

00574
4277



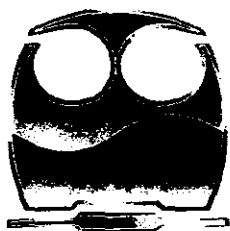
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

APLICACIÓN DEL ANÁLISIS TÉRMICO
EN EL CONTROL MICROESTRUCTURAL
DE MATERIALES COMPUESTOS Al-Si/SiCp

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS
(METALURGIA)

P R E S E N T A:
I.Q.M. HERIBERTO TORRES GARCÍA



MÉXICO, D. F.

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

273664



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Julio Alberto Juárez Islas
Primer Vocal: M. en I. Bernardo Campillo Illanes
Secretario: M. en C. José Alejandro García Hinojosa
Primer Suplente: Dr. Manuel Guadalupe Amaya Malpica
Segundo Suplente: Dr. Enrique Martínez Martínez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, UNAM.
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Asesor del tema: _____
Dr. Carlos González Rivera.

Sustentante: _____
I.Q.M. Heriberto Torres García.

DEDICATORIA

Con cariño y agradecimiento a mis padres:

Eusebio Torres Hernández y Eulalia García de Torres.

y

Con amor a mis hermanos:

**Luis Alberto, Eusebio, Emanuel, Emma Annel,
Jeny, Francisco, Ana Lilia y Verónica.**

AGRADECIMIENTOS

Quiero extender un profundo agradecimiento a la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) por la beca otorgada para la realización de la Maestría en Ciencias Químicas (Metalurgia), durante el período comprendido del mes de diciembre de 1997 al mes de agosto de 1999.

Quiero agradecer también a mi asesor, el Dr. Carlos González Rivera, por su paciencia y apoyo incondicional para la realización de este trabajo de tesis.

Finalmente deseo agradecer al M en C. José Alejandro García Hinojosa, al I.Q.M. Juan Solórzano López, al I.Q.M. Ignacio Beltrán Piña, al I.Q.M. Marco Antonio Talavera Rosales y al C. Carlos Alberto Cortes Castillo, por su amistad y por la estrecha colaboración en el desarrollo de éste trabajo.

RESUMEN

Los Materiales Compuestos de Matriz Metálica (MMC's por sus siglas en inglés) han sobresalido en el mercado como materiales alternativos en sustitución de componentes fabricados con materiales convencionales como los aceros y hierros colados, esto gracias a la alta relación entre baja densidad y excelentes propiedades mecánicas y tribológicas. Lo anterior ha motivado la continua búsqueda de técnicas de control de proceso y de calidad microestructural, con el fin de garantizar su competitividad. Lo anterior motivó el presente trabajo de tesis donde se aplicó la técnica de análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora (CA-CCA por sus siglas en inglés), a materiales compuestos A356/SiCp con la finalidad de vincular los parámetros característicos de las curvas de enfriamiento con la cantidad del reforzante. Además, se integro e implemento en un programa de computo un macro-micro modelo para dar soporte a las tendencias experimentales encontradas.

El diseño experimental consistió de tres experimentos factoriales 2^1 , teniendo como variable cuantitativa el % en volumen de reforzante. Los niveles de reforzante bajo estudio fueron 0, 10 y 20 % en volumen de SiC, intervalo de interés comercial de estos materiales compuestos. Los resultados experimentales muestran que la velocidad de enfriamiento (T') y el tiempo de fin de solidificación (t_{FS}), pueden ser utilizados para cuantificar la cantidad de reforzante. A través del análisis factorial de los tres experimentos, se determinó que los cambios producidos en la T' y t_{FS} , como consecuencia del incremento de la cantidad de partículas de SiC en la aleación matriz A356, son estadísticamente significativos. Un incremento en la cantidad de reforzante, provoca que la T' aumente y que el t_{FS} disminuya. Estos cambios en los parámetros característicos se reflejan notoriamente en el aortamiento de las curvas de enfriamiento obtenidas experimentalmente así como del modelo elaborado. Lo anterior nos permite concluir que es resultado de una disminución de calor latente de solidificación (L) en proporción a la fracción volumen de partículas, evidencia soportada mediante el análisis de Newton y análisis térmico diferencial (DTA por sus siglas en inglés), y debido a propiedades termofísicas distintas entre el reforzante y aleación matriz. Finalmente, los resultados obtenidos del macro-micro modelo elaborado muestran una buena concordancia cualitativa y cuantitativa con respecto a los resultados experimentales.

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE	1
INTRODUCCIÓN	2
OBJETIVOS	4
CAPÍTULO I. GENERALIDADES	5
I.1 MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA (MMC'S)	6
I.2 ANÁLISIS TÉRMICO	16
I.3 MACRO-MICRO MODELADO DE LA SOLIDIFICACIÓN DE ALEACIONES METÁLICAS	32
CAPÍTULO II. MACRO-MICRO MODELADO DE LA SOLIDIFICACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO Al-Si/SiCp	43
II.1 FORMULACIÓN DEL MODELO	44
II.2 DESCRIPCIÓN DE LA SOLIDIFICACIÓN DE LA ALEACIÓN MATRIZ (ALEACIÓN A356)	47
II.3 DESARROLLO DEL MACRO-MICRO MODELO	49
II.4 RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN	58
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	66
III.1 DISEÑO EXPERIMENTAL	67
III.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	69
III.3 TÉCNICAS Y ANÁLISIS DE EVALUACIÓN	73
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	76
IV.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES	77
IV.2 COMPARACIÓN ENTRE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y SIMULADOS	89
CONCLUSIONES	95
RECOMENDACIONES	96
NOTACIÓN	97
REFERENCIAS	99
ANEXO A	104
ANEXO B	107

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha generado un gran interés por los Materiales Compuestos de Matriz Metálica (MMC's por sus siglas en inglés), debido a que presentan una serie de propiedades únicas con respecto a la de los materiales monolíticos convencionales. Los MMC's son obtenidos mediante la mezcla de dos o más materiales de los cuales uno es metálico, obteniéndose combinaciones que presentan nuevas e interesantes propiedades. Un material compuesto que ha tenido gran aceptación en la industria es Al-Si/SiCp, principalmente en aplicaciones que requieren una alta relación entre baja densidad y excelentes propiedades mecánicas y tribológicas, lo cual confiere a estos materiales compuestos una amplia gama de aplicaciones como materiales alternativos en sustitución de componentes actualmente fabricados en materiales convencionales como los aceros y hierros colados.

Sin embargo, actualmente las aplicaciones ingenieriles de los MMC's se han visto limitadas por la falta de técnicas confiables de control de proceso y calidad microestructural. Es así como los MMC's representan un desafío para la innovación de técnicas de control, ya que este tipo de materiales comúnmente presentan microestructuras complejas, por la presencia del reforzante, que algunas veces han llegado a ser difíciles de controlar. Mientras que las características tecnológicas de los MMC's pueden atribuirse principalmente a las propiedades que presentan sus componentes, aleación matriz y reforzante, aunado a la distribución de éste último en la aleación matriz, las propiedades de la aleación matriz solidificada sin reforzante, en materiales llamados monolíticos, dependen exclusivamente de la microestructura; influenciada por las condiciones de proceso de solidificación. De acuerdo a lo anterior, se puede mencionar que la solidificación de los MMC's puede depender no solo de factores únicamente atribuibles a la presencia del reforzante en el líquido, es decir a la interacción de la aleación matriz con el reforzante, sino también a los cambios en propiedades termofísicas que presenta el material compuesto. Es así como se puede señalar que las condiciones presentes durante la solidificación repercuten en gran medida en la microestructura y distribución del reforzante, características que afectan a las propiedades del material compuesto obtenido.

Desde 1989 se producen comercialmente piezas coladas de material compuesto Al-Si/SiCp empleando métodos de metalurgia en fase líquida, especialmente por el método de Vórtice. Las aplicaciones y el consumo de estas piezas crecen a gran velocidad en sectores estratégicos de nuestra economía, como lo es la industria automotriz, donde son empleados, por ejemplo, para la producción de pistones, discos para frenos y clutch, masas, tambores, etc., y las proyecciones a mediano y largo plazo indican que esta tendencia continuará. En México, el reducido número de empresas que producen piezas coladas en este material dependen tecnológicamente por completo del exterior, tanto en la adquisición de materia prima (lingotes prefabricados de material compuesto, producidos por Duralcan) como en el asesoramiento del proceso.

Ante esta situación y con el fin de desarrollar una tecnología propia, este trabajo de tesis, llevada a cabo en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, UNAM, busca crear una herramienta que permita vincular las condiciones de proceso con la calidad microestructural del material elaborado. Una de las formas mediante las cuales se puede realizar un control in situ, es decir durante la fabricación del material compuesto, es emplear técnicas de análisis térmico, en particular a través de la obtención y caracterización de curvas de enfriamiento asociadas al material compuesto, siendo que éste método ha sido utilizado con gran éxito en aleaciones monolíticas. Además, se piensa que esta técnica puede tener un gran potencial de aplicación en el campo de los MMC's, dado que se esperaría ver reflejada la presencia del reforzante en los parámetros característicos de una curva de enfriamiento, lo cual confiere a que ésta técnica pueda ser empleada para cuantificar la cantidad del reforzante presente en el material compuesto.

Actualmente la simulación del fenómeno de solidificación de piezas coladas por fundición ha sido posible con el desarrollo de modelos matemáticos, especialmente modelos pertenecientes al estado actual del conocimiento, macro-micro modelos o modelos MT-KT de solidificación, ya que éste tipo de modelos genera información térmica y cinética del material a solidificar. La información generada ha ayudado en el diseño de procesos de solidificación, control de calidad del producto y predicción de propiedades.

El macro-micro modelado ha sido empleado con gran éxito en aleaciones monolíticas. En éste trabajo de tesis se tiene el reto de simular las curvas de enfriamiento de los MMC's, siendo que hoy en día es escaso encontrar la aplicación de este tipo de modelos

a estos materiales. La finalidad de la elaboración y empleo de un macro-micro modelo es soportar evidencias del efecto del reforzante sobre la aleación matriz, y explorar, con la información generada por el modelo y la obtenida de las curvas de enfriamiento experimentales, las razones que expliquen las tendencias encontradas. De esta manera, la información proporcionada por el macro-micro modelo es analizada para alcanzar una mayor comprensión de lo que acontece en el material compuesto durante su solidificación. En vista de lo anterior el presente trabajo de tesis persigue los siguientes objetivos:

OBJETIVOS

1. Aplicar el método de análisis de curvas de enfriamiento, al enfriamiento y solidificación de materiales compuestos Al-Si/SiCp, y valorar su factibilidad como herramienta de control de proceso para la manufactura de Materiales Compuestos de Matriz Metálica (MMC's), obtenidos mediante métodos de fundición directa.
2. Evaluar el efecto de la presencia de partículas de SiC en una matriz metálica de aleación A356 sobre los parámetros característicos de la curva de enfriamiento.
3. Elaborar un macro-micro modelo y comparar las predicciones con resultados experimentales.
4. Analizar los resultados obtenidos para proponer una explicación de las tendencias encontradas.

a estos materiales. La finalidad de la elaboración y empleo de un macro-micro modelo es soportar evidencias del efecto del reforzante sobre la aleación matriz, y explorar, con la información generada por el modelo y la obtenida de las curvas de enfriamiento experimentales, las razones que expliquen las tendencias encontradas. De esta manera, la información proporcionada por el macro-micro modelo es analizada para alcanzar una mayor comprensión de lo que acontece en el material compuesto durante su solidificación. En vista de lo anterior el presente trabajo de tesis persigue los siguientes objetivos:

OBJETIVOS

1. Aplicar el método de análisis de curvas de enfriamiento, al enfriamiento y solidificación de materiales compuestos Al-Si/SiCp, y valorar su factibilidad como herramienta de control de proceso para la manufactura de Materiales Compuestos de Matriz Metálica (MMC's), obtenidos mediante métodos de fundición directa.
2. Evaluar el efecto de la presencia de partículas de SiC en una matriz metálica de aleación A356 sobre los parámetros característicos de la curva de enfriamiento.
3. Elaborar un macro-micro modelo y comparar las predicciones con resultados experimentales.
4. Analizar los resultados obtenidos para proponer una explicación de las tendencias encontradas.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

Este capítulo comprende tres apartados, cuya finalidad es describir de manera general el marco teórico de este trabajo de tesis.

En el primer apartado se trata el tema de los Materiales Compuestos de Matriz Metálica (MMC's), en donde se establece su origen, partes que lo forman, su importancia, rutas de fabricación más comunes y factores que intervienen en su solidificación. Toda esta información es enfocada hacia el sistema Al-Si/SiCp, siendo que este material compuesto es de gran importancia en el ámbito industrial por la gran diversidad de aplicación que se le ha dado. Actualmente los MMC's han visto limitado su potencial de aplicación por la falta de técnicas de control de proceso y calidad microestructural. Una alternativa de solución que se propone en este trabajo de tesis es el empleo de análisis térmico. Mas adelante en el segundo apartado se abarcan los aspectos más relevantes asociados al análisis térmico, principalmente el método de análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora (CA-CCA). Asimismo, se muestran las curvas de enfriamiento reales poniendo énfasis en las dos grandes diferencias que presentan con respecto a las curvas de enfriamiento ideales. También se muestra la información que puede ser obtenida de un material monolítico mediante la relación de los parámetros térmicos con la curva de enfriamiento y su primera derivada. Posteriormente se hace mención de los componentes que presenta un equipo de análisis térmico y finalmente se da un bosquejo general del uso que ha tenido esta técnica en materiales monolíticos y MMC's.

Por último, en el apartado 3, se menciona la importancia del macro-micro modelado basándose en la información cinética y térmica que puede ser obtenida de un material metálico. Además, se muestran las partes que forman un macro-micro modelo aunado a la resolución del mismo, enfocado principalmente a aleaciones monolíticas dado que hoy en día no hay información evidente que señale su uso en MMC's.

1.1 MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA (MMC's)

1.1.1 Introducción

Los materiales compuestos, también llamados compósitos, se conocen desde la antigüedad y se empezaron a desarrollar desde que el ser humano se dio cuenta de que al combinar diferentes materiales frecuentemente obtenía un producto superior en características mecánicas, físicas, etc. La obtención de un material compuesto surgió con la idea de crear un nuevo material que satisficiera la exigencia de una necesidad, un ejemplo sencillo es el adobe hecho de lodo reforzado con paja, hasta donde se sabe estos han sido fabricados cientos de años antes de Cristo.

Actualmente no existe una definición universal de lo que es un material compuesto o compósito, pero hoy en día como consecuencia del gran interés que han tenido, se han escrito una diversidad de definiciones de acuerdo a la aplicación deseada. Retomando información de las definiciones que se han propuesto, un *material compuesto* es cualquier material (*Matriz*) que sea capaz de contener, uno o más constituyentes (*Reforzante*), ver Figura 1. Combinando ambos materiales en condiciones apropiadas, se obtienen materiales con propiedades superiores a las de sus componentes individuales. Cabe señalar que algunos materiales compuestos no tienen matriz y son formados de uno ó más constituyentes consistiendo de dos o más materiales diferentes.

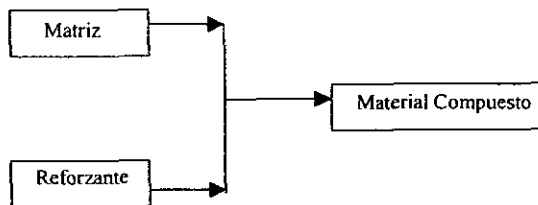


Figura 1. Principales componentes de un Material Compuesto.

Por definición⁽¹⁾ un material es llamado compósito si la cantidad de reforzante contenida en la matriz es mayor a 1 % en volumen y de un tamaño mayor a 1 μm . El reforzante, caracterizado como continuo o discontinuo, puede constituir desde 10 hasta

70 % en volumen del material compuesto. Un material compuesto con reforzante discontinuo⁽¹⁻³⁾ es más fácil de fabricar, los costos de producción son más bajos y produce propiedades isotrópicas, mientras que un material compuesto con reforzante continuo, se produce por rutas de fabricación no convencionales, los costos de fabricación son altos y produce propiedades anisotrópicas. Para conocer si el reforzante es continuo o discontinuo se tiene la relación de aspecto⁽¹⁾ (relación de longitud a diámetro del reforzante). Para reforzantes continuos la relación de aspecto adopta valores altos (50-100), mientras que para reforzantes discontinuos la relación de aspecto es pequeña (1-5).

Una gran cantidad de materiales⁽⁴⁾, incluyendo cerámicos, metales, polímeros, etc., han sido utilizados como matrices y reforzantes. Los Materiales Compuestos de Matriz Metálica (MMC's) están formados por dos componentes con propiedades muy diferentes entre sí. Siendo el primero un constituyente totalmente metálico (dúctil, suave y con elevado % de elongación), llamado *aleación matriz o monolítica* y, el segundo componente, un material cerámico (duro, frágil, temperatura de fusión alta y con alta resistencia al desgaste y a la abrasión), llamado *reforzante*.

El material compuesto Al-Si/SiCp consta de una aleación matriz de Al-Si, ya que este sistema ofrece gran flexibilidad para producir piezas por fundición directa, con propiedades tales como baja densidad, respuesta a tratamientos térmicos, bajo coeficiente de expansión térmica, habilidad para responder a tratamientos de refinación de grano y modificación del eutéctico Al-Si, etc. Esta serie de características⁽⁵⁾ hacen que el sistema Al-Si presente una gran variedad de propiedades mecánicas, que hacen que abarque el 85-90 % de piezas coladas de aluminio. Las únicas desventajas⁽⁵⁾ que presenta el sistema Al-Si son la carencia de características de soldabilidad y maquinabilidad. Como reforzante se tiene al SiC en forma de partículas, lo que hace que el material compuesto formado por reforzante discontinuo, tenga propiedades isotrópicas y sea más barata su producción. Combinando las partículas de SiC con la aleación matriz Al-Si en condiciones apropiadas, se produce el material compuesto Al-Si/SiCp, el cual ofrece un alto módulo de rigidez, alta resistencia al desgaste y a la abrasión, estabilidad térmica y química durante su producción, teniendo su uso en la fabricación de pistones, partes de frenos, contactos electromecánicos, estructuras resistentes al desgaste y a la abrasión y componentes de chasis.

1.1.2 Importancia de MMC's

En los últimos 40 años, el área de diseño de materiales se ha centrado en la búsqueda de nuevos materiales que presenten un bajo costo de producción, sean ligeros, sean compatibles con el medio ambiente y posean un alto rendimiento. Parte de esa búsqueda se ha enfocado en MMC's, ya que se pueden conseguir alteraciones⁽⁵⁾ en el comportamiento mecánico (resistencia a la compresión, tensión y desgaste) y en propiedades físicas (densidad, expansión térmica y difusividad térmica) mediante el manejo del reforzante. Cabe señalar que generalmente las limitaciones de estos materiales son la resistencia a la fatiga, la compatibilidad termoquímica, la tenacidad y la ductilidad.

La importancia que tienen los MMC's se debe a las ventajas que ofrecen en comparación con los materiales convencionales, encontrando su uso en aplicaciones aeroespaciales, industria automotriz y varias otras áreas de interés científico y comercial. La Tabla 1 muestra una lista de aplicaciones y ventajas⁽³⁾ que ofrecen estos materiales en comparación con las aleaciones monolíticas convencionales.

Área de aplicación	Ejemplos	Ventajas
Industria aeroespacial	Estructuras espaciales, antenas, turbo-cargadores, impulsores, propelas, estructuras de helicópteros y satélites, etc.	Alto módulo de rigidez, baja densidad, expansión térmica controlada, alta resistencia al desgaste, etc.
Industria automotriz	Pistones, disco de freno, masas, rotores, tambores, monoblocks, etc.	Alta resistencia al desgaste, bajo costo, baja densidad, elevada resistencia mecánica a alta temperatura, expansión térmica controlada, etc.
Industria electrónica	Substratos y envoltentes para micro-circuitos electrónicos, etc.	Alto módulo de rigidez, alta capacidad de disipación de calor, expansión térmica controlada, baja densidad, etc.
Industria deportiva	Raqueta de tenis, cuadro de bicicleta, etc.	Alto módulo de rigidez, baja densidad, alta resistencia a la fatiga, etc.

Tabla 1. Aplicaciones de MMC's.

1.1.3 Rutas de fabricación de MMC's

Actualmente los procesos de manufactura comerciales de los MMC's son metalurgia en fase líquida y metalurgia de polvos. Durante la producción de MMC's es importante considerar la interacción de la matriz con el reforzante, ya que repercute en gran medida en el rendimiento de la pieza fabricada cuando se encuentra en servicio.

A través de los años se han desarrollado nuevos métodos de fabricación⁽⁵⁾ de MMC's, aunque no han tenido tanto auge comercial como la metalurgia en fase líquida y la metalurgia de polvos, por lo que su empleo se ha limitado a nivel laboratorio por tratarse de procesos restringidos en lo económico, forma y tamaño de piezas, etc. Algunas de las rutas comúnmente usadas para la producción de MMC's reportadas por M. K. Surappa⁽³⁾, son presentadas en la Tabla 2, donde se hace además una evaluación comparativa de los diferentes procesos.

Método	Rango de formas y tamaños	Producción	Rango de % en volumen (%v) de reforzante	Daño al reforzante	Costo
Metalurgia en Fase Líquida	Amplio rango de formas, piezas largas de hasta 500 kg.	Muy alta (>90%)	Hasta 30 %v	No daños	Bajo
Squeeze Casting	Limitado a preformas, piezas de hasta 20 cm de altura	Bajo	Hasta 45 %v	Severos daños	Moderadamente bajo
Metalurgia de Polvos (PM)	Amplio rango, tamaño restringido.	Alto	Hasta 40 %v	Fractura del reforzante	Alto
Spray Casting	Formas limitadas.	Medio	-	-	Alto
Lanxide Technique	Limitado a preformas, tamaño restringido	-	30-70 %v	-	Alto

Tabla 2. Evaluación comparativa de las diferentes técnicas usadas para la producción de MMC's.

La metalurgia en fase líquida sobresale por ser la ruta económicamente más viable para la fabricación de MMC's, además de las ventajas que ofrece en comparación con otros

procesos, ver Tabla 2. En este trabajo de tesis se hace uso del método de Vórtice (metalurgia en fase líquida) para fabricar al material compuesto bajo estudio. El método consiste en la introducción del reforzante (SiCp) dentro de la aleación matriz (Al-Si), seguido por agitación para obtener una distribución uniforme y subsecuente colada y solidificación en un molde.

El método de metalurgia en fase líquida abarca más del 90 % de producción de MMC's, por lo que es de vital importancia para esta ruta de fabricación, buscar herramientas de control de proceso para favorecer el desarrollo de nuevos materiales, la generación de nuevos campos de aplicación y la creación de productos de calidad.

1.1.4 Solidificación de MMC's

Las propiedades de los MMC's se deben principalmente a las propiedades de la aleación matriz y del reforzante, también como de la distribución de este último en la aleación matriz. Asimismo, las propiedades de la aleación matriz dependen de su microestructura, la cual a su vez es dependiente de las condiciones de proceso. Sin embargo, se ha observado que la microestructura de la aleación matriz de los MMC's puede variar significativamente con respecto a la microestructura de la aleación matriz solidificada sin partículas, obtenida bajo las mismas condiciones de proceso.

La solidificación⁽⁶⁾ de MMC's puede depender únicamente de factores atribuibles a la presencia de partículas cerámicas en el líquido, es decir a la interacción de la aleación matriz con el reforzante. De acuerdo a Rohatgi⁽⁷⁾, ésta interacción puede ser visualizada en cuatro fenómenos: a) Nucleación (o ausencia) sobre partículas, b) Interacción de partículas con el frente de solidificación, c) Reacciones químicas entre el reforzante y la matriz y d) Asentamiento de partículas. A continuación se trata lo referente a la solidificación de MMC's, orientado preferentemente al material compuesto Al-Si/SiCp fabricado por el método de metalurgia en fase líquida, dado que es el material compuesto y la ruta de fabricación que nos compete.

a) Nucleación (o ausencia) sobre partículas

Se han hecho una gran cantidad de trabajos sobre este tema, en diversos sistemas de MMC's. Se ha encontrado que una de las razones por la que un reforzante puede actuar como sitio de nucleación, se debe a la existencia de compatibilidad de la estructura cristalina entre el reforzante y la fase a solidificar proveniente del metal líquido, ya que tal situación puede conducir a la formación de una interfase de baja energía.

Las posibles combinaciones de interfases en el material compuesto Al-Si/SiC se puede dar entre la fase $\alpha(\text{Al})$ y el reforzante, entre el Si primario y el reforzante, o entre el eutéctico Al-Si y el reforzante. Estas diferentes interfases han sido observadas experimentalmente, a excepción de la interfase formada entre la fase $\alpha(\text{Al})$ y el SiC^(3,8,9,10). La ausencia de nucleación⁽⁹⁾ de $\alpha(\text{Al})$ sobre reforzantes (SiC, C_g y Al_2O_3) ha sido atribuida a (1) la presencia de campos térmicos y (2) a una alta energía interfacial y superficial entre el reforzante y metal líquido, ya que $\gamma_{ps} > \gamma_{pl}$, donde γ es la energía interfacial entre las fases marcadas, fase primaria (s), reforzante (p) y metal líquido (l).

Los efectos de la refinación de grano y de la modificación del eutéctico Al-Si por presencia de partículas es un tema que aún esta en discusión. Diversos investigadores^(3,11) han encontrado que aún sin evidencia clara de que las partículas actúen como sitios de nucleación, una estructura de grano fino en MMC's puede ser obtenida como resultado de una disminución de la convección durante la solidificación y/o a la inhibición del crecimiento de grano debido a la presencia de las partículas de SiC. Se ha observado^(3,12) que la modificación del Si eutéctico ocurre como resultado de la posible nucleación heterogénea del Si sobre las partículas de SiC, aunado a la inhibición de su crecimiento por la presencia de las partículas. Los materiales compuestos Al-Si/SiC, al igual que las aleaciones monolíticas Al-Si, son susceptibles a tratamientos de refinación de grano y modificación del Si eutéctico^(12,13).

b) Interacción de partículas con el frente de solidificación

La interacción de partículas con el frente de solidificación esta determinada principalmente por la velocidad de solidificación y por la morfología de la estructura de solidificación, las cuales pueden dirigir la captura de partículas por el frente de solidificación en algunos casos y al rechazo en otros.

Este fenómeno ha sido tema de estudio por diversos investigadores^(14,15), los cuales han desarrollado numerosos modelos de predicción de captura o rechazo de partículas por el frente de solidificación, considerando diferentes sistemas y condiciones de solidificación. En principio, estos modelos podrían facilitar la fabricación de MMC's obteniendo la distribución de reforzante deseada, mediante la selección apropiada de las condiciones de solidificación. La mayoría de estos modelos se basan principalmente en el control de la velocidad crítica del frente de solidificación, obtenida mediante un balance de fuerzas atractivas y repulsivas actuando sobre la partícula. Si la velocidad del frente de solidificación es menor a la velocidad crítica, se esperaría que las partículas fueran rechazadas por el frente de solidificación, en caso contrario, se esperaría que las partículas fueran capturadas por el frente de solidificación. Las fuerzas atractivas y repulsivas se calculan a partir de las diferentes propiedades fisicoquímicas de los materiales.

Los modelos anteriores se tornan mas complicados cuando se estudian sistemas que solidifican con morfología dendrítica. No obstante, la capacidad de predecir y controlar la distribución de partículas en la aleación matriz se ha visto delimitada principalmente por dos factores: (1) falta de modelos rigurosos de solidificación y (2) falta de datos (propiedades fisicoquímicas) de los sistemas aleación matriz/reforzante, lo cual se refleja en la discrepancia de los resultados obtenidos experimentalmente con respecto a los de los modelos propuestos

El efecto resultante de la interacción de las partículas con el frente de solidificación puede ser de dos tipos^(3,16): captura y rechazo, en la cual la partícula puede ser atrapada o empujada, ver Figura 2. Las partículas empujadas por el frente de solidificación a regiones donde ocurre la última solidificación del metal líquido producen macrosegregación. Esta característica se ha observado en la morfología del frente de solidificación (planar, celular o dendrítica), en materiales compuestos solidificados uni-direccionalmente. Se dice que una partícula es capturada cuando es rodeada completamente por la fase primaria de la aleación matriz, resultando en una distribución uniforme de partículas para cada morfología del frente de crecimiento, este tipo de distribución es la más deseada. Para un frente planar, únicamente la partícula puede ser capturada o empujada. Sin embargo, en el caso de los frentes celular y dendrítico, la partícula puede ser capturada, atrapada o empujada. Las partículas pueden ser empujadas hacia fronteras dendríticas/celulares y

permanecer mecánicamente atrapadas en aquellas posiciones. La segregación en regiones intercelulares e interdendríticas se conoce como microsegregación.

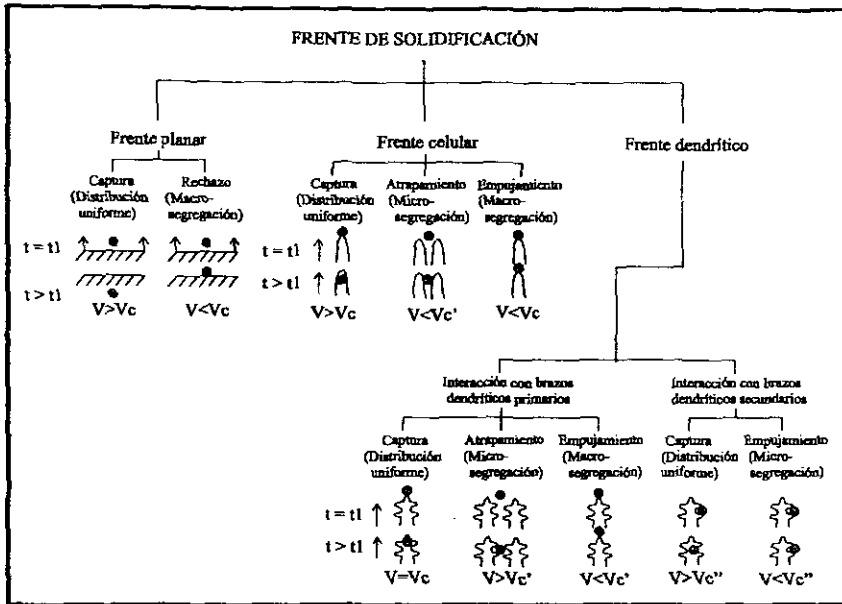


Figura 2. Representación gráfica de los frentes de solidificación y las posibles microestructuras en MMC's.

I. Jin y D. J Lloyd⁽¹⁰⁾ estudiaron la interacción entre partículas de SiC y el frente de solidificación en aleaciones Al-Si, encontraron que el rechazo o captura del reforzante esta determinada por el contenido de Si. En aleaciones hipoeutécticas donde las dendritas de $\alpha(\text{Al})$ solidifican primero, la distribución de partículas después de la solidificación es dependiente de la velocidad de enfriamiento. A bajas velocidades de enfriamiento, donde el espaciamiento interdendrítico secundario (DAS) es más grande que el tamaño de partícula (TP), las partículas son segregadas a regiones interdendríticas. A altas velocidades de enfriamiento, donde el DAS es menor al TP, las partículas llegan a "inmovilizarse" y la solidificación no induce segregación, produciéndose así una matriz con partículas distribuidas homogéneamente. En aleaciones hipereutécticas o eutécticas donde ocurre el frente de crecimiento eutéctico Al-Si y/o cristales de Si primario, las partículas no son rechazadas por el frente de solidificación y no importa la velocidad de enfriamiento. Lo

mencionado anteriormente indicaría que la condición de captura o rechazo por el frente de solidificación esta íntimamente relacionado a la condición de nucleación heterogénea, comentado previamente en el inciso a).

c) Reacciones químicas entre el reforzante y la aleación matriz

En general, en MMC's la humectación entre el reforzante y la aleación matriz es pobre, por lo que se requiere de una fuerza motriz externa para disminuir la energía interfacial entre el reforzante y el metal líquido. Esta fuerza⁽⁵⁾ puede ser adquirida sometiendo a tratamientos de adaptación (mecánicos, térmicos o fisicoquímicos) al reforzante. Mediante medios mecánicos, la fuerza motriz puede ser suministrada por agitación del líquido mediante una propela o por agitación electromagnética; además la agitación ayuda a distribuir homogéneamente al reforzante en la aleación matriz. Por otra parte, la adaptación térmica, incluye el calentamiento del reforzante para alterar sus características superficiales, previo a la adición de éste en el metal líquido. Finalmente los tratamientos fisicoquímicos incluyen reacciones químicas interfaciales entre el reforzante y la aleación matriz, las cuales generalmente mejoran la humectación y unión entre los dos componentes a través de la disminución de la energía interfacial entre ellos, especialmente cuando los productos de reacción de tipo espinela se forman en la interfase. Estudios^(5,7) previos revelan que Mg promueve la humectación entre el reforzante y el metal líquido, además de disminuir la porosidad por gases y contracción en el material compuesto. Así, en materiales compuestos Al-Mg/Al₂O₃, la región interfacial consiste de MgAl₂O₄, MgO, etc., lo cual ayuda a que la partícula actúe como sitio de nucleación heterogénea.

Cuando las partículas de SiC están en contacto con un metal líquido (aleación matriz base Al) es posible que ocurra una reacción entre el reforzante y Al. El contacto inicial entre SiC y Al provoca la disolución del SiC de acuerdo a la reacción: $4(Al) + 3<SiC> = <Al_4C_3> + 3(Si)$, cuya reacción química depende de los parámetros de fabricación tales como la temperatura de proceso, tipo de atmosfera y la composición química de la aleación matriz y del reforzante. Mientras que los cristales Al₄C₃ precipitan en la periferia del SiC, la cantidad de Si generada por la reacción se combina con la aleación matriz. Ya que los precipitados Al₄C₃ son cristales que degradan las propiedades mecánicas y físicas del material compuesto, se han propuesto como soluciones a este

problema: aumentar el contenido del Si en la aleación matriz, disminuir la temperatura del metal líquido y minimizar los tiempos de permanencia durante la fabricación del material compuesto, condiciones que limitan a su vez la formación de Al_4C_3 ^(1,2,17,18)

d) Asentamiento de partículas

Uno de los problemas encontrados durante la fabricación de MMC's, debido a diferencias de densidades entre el reforzante y el metal líquido, es el asentamiento de partículas reforzantes durante tiempos de permanencia en el horno y/o durante la colada del material. Este problema se ha solucionado promoviendo la agitación del material compuesto; ya que ésta ayuda a obtener una distribución homogénea del reforzante en la aleación matriz.

El asentamiento de partículas podría formar zonas ricas de reforzante que contribuirían a producir variaciones espaciales en la microestructura de la aleación matriz, y por consiguiente variaciones en las propiedades.

Los métodos de solidificación rápida, como la fundición a presión, garantizan la obtención de una distribución homogénea de partículas en la estructura solidificada, ya que se obtiene un tamaño de dendrita muy fino y un mínimo asentamiento de partículas. Lo anterior debido a la disminución del tiempo de solidificación del material compuesto y a la alta velocidad de enfriamiento. Gran cantidad de trabajos en MMC's han revelado que el espaciamiento interdendrítico secundario (DAS) decrece, con un incremento en la velocidad de enfriamiento, de una manera similar a aleaciones monolíticas⁽⁷⁾. Actualmente el efecto del reforzante sobre el DAS es ambiguo, dado que no ha habido concordancia entre los resultados reportados por investigadores.

Estudios⁽¹⁹⁾ previos del efecto de asentamiento de partículas para el material compuesto Al-7Si/SiC, mostraron que existe un límite de asentamiento, más allá del cual poco ocurre o no existe, dicho límite se encuentra entre 15 y 20 % en volumen de SiC para el sistema mencionado. También se encontró que el asentamiento del reforzante se incrementa con una disminución de la cantidad del reforzante en el material compuesto. Aparentemente ciertos resultados indicarían que la distribución de partículas llega a ser menos uniforme con una disminución en la cantidad de reforzante.

Por el gran impacto que produce el fenómeno de asentamiento de partículas en las propiedades finales de los materiales compuestos, se han desarrollado modelos que

consideren dicho fenómeno. A partir de un modelo⁽²⁰⁾ que describe la sedimentación de partículas en el material compuesto A356/SiC, se determinó que un incremento en la cantidad de reforzante provoca una disminución en la velocidad de asentamiento. Tales resultados concuerdan muy bien con los resultados experimentales.

1.2 ANÁLISIS TÉRMICO

1.2.1 Introducción

En el ámbito comercial el aluminio ha sido uno de los metales más importantes, especialmente el sistema Al-Si, por presentar una serie de características que hacen que exhiba una gran variedad de propiedades mecánicas, por lo que este sistema abarca el 85-90 % de piezas coladas de aluminio⁽⁵⁾. Dentro de esas características se tienen los tratamientos de metal líquido, refinación de grano y modificación del eutéctico Al-Si, que ejercen un fuerte efecto en la microestructura de colada. Por la importancia que representa la estructura final aunado a un estricto control de calidad del producto de fundición, se han desarrollado técnicas de control microestructural, tales como el análisis térmico, la resistividad y la conductividad eléctrica, etc., donde los tratamientos de metal líquido han sido tema de estudio para muchos investigadores^(21,22), quienes han manifestado las múltiples ventajas que ofrece el análisis térmico sobre otras técnicas alternativas.

Actualmente, las aplicaciones ingenieriles de MMC's han sido limitadas por la falta de técnicas confiables de control de calidad microestructural. En particular, los MMC's ofrecen un significativo desafío para el desarrollo de técnicas de control de calidad, ya que estos materiales presentan comúnmente microestructuras complejas, debido a la presencia del reforzante que algunas veces han llegado a ser difíciles de controlar. Pocos son los trabajos reportados al respecto, entre las técnicas reportadas además de análisis metalográfico, sobresalen la resistividad y la conductividad eléctrica, el ultrasonido, el análisis térmico, etc.

Con la técnica de ultrasonido se han podido determinar propiedades tensiles, cantidad de reforzante, formación de conglomerados de partículas, etc. Entre las desventajas que ofrece esta técnica se encuentran la atenuación de los resultados con el

incremento de porosidad en las muestras a evaluar, por lo que se recomienda su uso solo en muestras con niveles menores a 1 % de porosidad^(23,24). Por otra parte, con las técnicas de conductividad y resistividad eléctrica se ha podido determinar el tamaño y cantidad del reforzante, compuestos intermetálicos, etc. Esta técnica es sensitiva a la porosidad, impurezas y dimensiones de la muestra a evaluar⁽²⁴⁾. El análisis térmico es una técnica que ha enfocado su uso más ampliamente en la caracterización microestructural de MMC's, orientando su aplicación principalmente a sistemas A356/SiC, donde se ha investigado la captura o rechazo del reforzante, distribución del reforzante en la matriz, efecto del reforzante en la transición columnar-equiaxial, precipitación de compuestos, efecto del reforzante en el grado de sobreenfriamiento del líquido y eutéctico, etc. Como se mencionó anteriormente, el análisis térmico se ha usado generalmente como medio alternativo en la investigación, sin embargo, no existen estudios particulares donde se explote su potencial como herramienta de control microestructural, por lo que su aplicación es uno de los objetivos de este trabajo de tesis.

El análisis térmico es una técnica no destructiva que puede ofrecer mayor información microestructural, tanto en aleaciones monolíticas como en MMC's, además de proveer una rápida evaluación in situ de la calidad del metal líquido antes de colar. Cabe señalar que análisis metalográfico ofrece mucho más información que el análisis térmico, solo que esta es una técnica ex situ, destructiva, lenta, dependiente del que la realiza, etc., lo cual es más costoso. A continuación se presenta más información correspondiente a análisis térmico, dado que es la técnica empleada en este trabajo de tesis para verificar su potencial como herramienta de control de proceso de MMC's.

1.2.2 Métodos de análisis térmico

El análisis térmico es una herramienta muy útil en la investigación de los eventos térmicos que toman lugar cuando un material es enfriado o calentado. En el caso de la solidificación de un material (cambio de fase del estado líquido a sólido) ésta puede ser analizada y registrada en curvas de enfriamiento, de tal forma que la información generada puede ser usada cualitativamente o cuantitativamente para comprender el fenómeno de la solidificación. Los métodos de análisis térmico comúnmente usados son⁽²⁵⁾: a) Análisis

térmico diferencial (DTA por sus siglas en inglés), b) Calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) y c) Análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora (CA-CCA por sus siglas en inglés).

a) *Análisis térmico diferencial (DTA)*

Es una técnica en donde la temperatura de la muestra de interés es comparada con la muestra de un material inerte de referencia durante un cambio programado de temperatura. La evolución de la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia es sumamente sensible a los fenómenos físicos (fusión, ebullición, etc.) y químicos (reacciones de deshidratación, calcinación, etc.) que sufre la muestra durante su enfriamiento o calentamiento. La temperatura de la muestra y de referencia son las mismas hasta que ocurre un evento térmico en la muestra, tal como la fusión, descomposición o cambio de una estructura cristalina, etc. Si la temperatura de la muestra con respecto al de referencia sufre una disminución, el cambio es endotérmico, o si sufre un aumento, el cambio es exotérmico. Así, se obtiene un *gráfico de diferencias de temperatura (muestra - referencia) vs tiempo o temperatura de referencia*.

b) *Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*

El método DSC utiliza un principio similar al de DTA, éste también incluye una fuente de calor que es usado para balancear la temperatura de la muestra y de referencia. De esta manera, el calor liberado o absorbido por la muestra de interés puede ser determinado. La curva obtenida es un *registro de flujo de calor vs temperatura de referencia*, donde se observan manifestaciones que producen cambios endotérmicos o exotérmicos, de igual manera que en DTA.

Dentro de las aplicaciones más comunes de DSC y DTA se tiene la determinación de calor de transición, capacidad calorífica, etc. La cinética de procesos químicos y físicos es otro de los problemas que es posible abordar mediante el uso de estas dos técnicas, en el caso de la solidificación de aleaciones es necesario un análisis que considere la transferencia de calor. Por otra parte, en el caso de la solidificación de metales y aleaciones, la técnica DSC es poco aplicable ya que el rango de operación de la mayoría de los equipos tiene como límite máximo una temperatura de aplicación de 600 °C, mientras que el rango

de estudio de las aleaciones comerciales más importantes se ubica entre los 550 a 1600 °C. Las condiciones de aplicación de estas dos técnicas presentan el inconveniente de ser muy restringidas en aspectos de muestreo, instrumentación, etc., lo que reduce y limita su empleo en plantas industriales.

c) Análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora (CA-CCA)

A pesar de que el uso de las curvas de enfriamiento data de hace muchos años, hoy en día el uso de ésta técnica ha cobrado auge debido al desarrollo y perfeccionamiento del equipo electrónico. Esta técnica consiste en registrar la temperatura de una muestra representativa de metal líquido, mientras se enfría desde un estado líquido, pasando por un proceso de solidificación, hasta llegar a un estado completamente sólido. La curva de enfriamiento obtenida es una *gráfica de temperatura vs tiempo*, cuya forma dependerá de las fases que sean producidas durante el proceso de solidificación. Mediante el uso de la curva de enfriamiento y su primera derivada es posible la determinación de parámetros característicos que pueden ser correlacionados con la microestructura y, por ende, con las propiedades mecánicas de la pieza fabricada por fundición.

El análisis térmico es una técnica de rutina que se usa generalmente en la industria de la fundición de aluminio y hierro colado para evaluar la calidad del metal a colar. La evaluación se basa principalmente en correlacionar ciertos parámetros característicos de la curva de enfriamiento con la observación microscópica. Particularmente en la industria del aluminio, esta técnica se ha empleado principalmente como medida de control de los tratamientos de metal líquido, refinación de grano y modificación del eutéctico Al-Si, así como en la medición del DAS, dado que los parámetros característicos cambian significativamente con la velocidad de enfriamiento o con la adición de agentes refinantes y modificantes. En la Figura 3 se muestran los parámetros característicos de una curva de enfriamiento típica de una aleación hipoeutéctica Al-Si^(28,29).

El tamaño de grano de un producto de fundición ha sido relacionado con la magnitud del sobreenfriamiento del metal líquido (ΔT_L) y el tiempo de sobreenfriamiento del líquido (t_l). Conforme la magnitud de ΔT_L se incrementa, el nivel de nucleación en el líquido disminuye; favoreciendo que el tamaño de grano se incremente. Conforme t_l aumenta, el nivel de nucleación en el líquido disminuye.

La modificación del eutéctico Al-Si puede ser relacionada a parámetros de análisis térmico. Cuando una aleación es modificada, tres características de la curva de enfriamiento pueden cambiar: la temperatura eutéctica (T_E), el sobreenfriamiento requerido para empezar la reacción eutéctica (ΔT_E) y el tiempo de duración del sobreenfriamiento del eutéctico (t_e). Mediante modificación del eutéctico, la temperatura eutéctica (T_E) es abatida, el sobreenfriamiento para la nucleación del eutéctico es incrementado (ΔT_E) y el periodo de tiempo de este sobreenfriamiento (t_e) es prolongado.

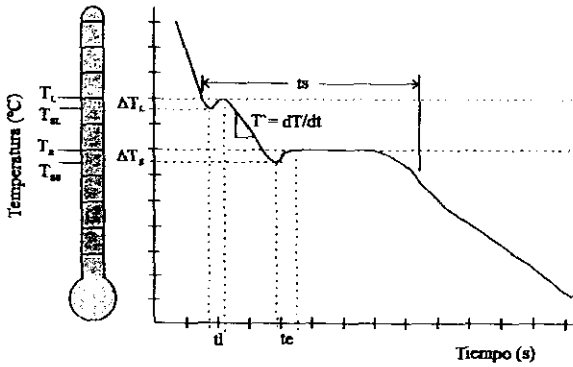
El tiempo de solidificación total (t_s) es definido como el intervalo de tiempo entre el inicio de la solidificación y el final de la reacción eutéctica. Frecuentemente, el tiempo inicial y final del proceso de solidificación son determinados de la primera derivada de la curva de enfriamiento.

La velocidad de enfriamiento ($T' = dT/dt$) es definida como la pendiente de la curva de enfriamiento justo en la zona "pastosa", perteneciente a la solidificación de la fase primaria.

La velocidad de enfriamiento (T') y el tiempo de solidificación total (t_s) no son parámetros típicos de análisis térmico usados para relacionar algún tratamiento o propiedades, más bien son información vital, como datos de un sistema en particular, para la resolución de modelos de solidificación.

Una indicación mucho más clara de los puntos de inflexión presentes en la curva de enfriamiento puede ser obtenida al tomar la primera derivada de la curva de enfriamiento. Un punto de inflexión o punto de cambio de pendiente, que aparece como un pico en la curva derivada, es identificado como la formación de una fase cristalina. El gráfico dT/dt vs tiempo es una herramienta muy poderosa en el uso del análisis térmico, asimismo se pueden tener usos adicionales para obtener el tiempo de solidificación total (t_s), además, de que también provee información cualitativa de la refinación de grano y modificación del microconstituyente eutéctico en aleaciones Al-Si⁽³⁰⁾.

La primera derivada de la curva de enfriamiento de la aleación A356, presentada en la Figura 3, se muestra en la Figura 4. En esta curva se puede observar que el punto de nucleación de fase primaria es el pico 1; la nucleación del microconstituyente eutéctico es el pico 2; y la formación de la fase ternaria Al-Mg₂Si-Si es el pico 3.



- donde: T_L = Temperatura de líquidus
 T_{SL} = Temperatura de sobreenfriamiento del metal líquido
 ΔT_L = Sobreenfriamiento del metal líquido
 T_E = Temperatura del eutéctico
 T_{SE} = Temperatura de sobreenfriamiento del eutéctico
 ΔT_E = Sobreenfriamiento del eutéctico
 t_l = Tiempo de sobreenfriamiento del líquidus
 t_e = Tiempo de sobreenfriamiento del eutéctico
 T' = Velocidad de enfriamiento
 t_s = Tiempo de solidificación total

Figura 3. Curva de enfriamiento típica para una aleación hipoeutéctica Al-Si, en la cual se indican los principales parámetros característicos.

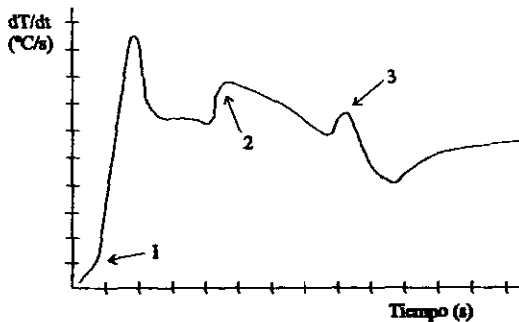


Figura 4. Primera derivada de la curva de enfriamiento de la aleación A356, mostrada en la Figura 3.

La importancia que representa la obtención de un producto de calidad, ha hecho posible que parte de la investigación se enfoque en la búsqueda de herramientas de control de proceso, encontrado una alternativa en el desarrollo de modelos matemáticos. Este tipo de modelos tiene la característica de acoplar la cinética de solidificación con la transferencia de calor. Es así como se logró desarrollar la técnica CA-CCA, la cual se basa en hacer una analogía al método DTA, lo cual implica el planteamiento de una serie de suposiciones con el propósito de simular la referencia presente en este sistema, es decir un cuerpo inerte de referencia que no se encuentra sometido a la solidificación. Ese cuerpo neutro lo constituye el metal mismo considerando que no sufre transformación de fase alguna, lo que permite generar una línea base destinada a contabilizar las desviaciones por parte de la muestra por el efecto de la generación de calor. A continuación se describen los métodos de Newton y de Fourier, en donde se plantean las suposiciones hechas para obtener la línea base para obtener información cuantitativa de la cinética de solidificación.

1. Método de Newton

Este método⁽²⁶⁾ hace la suposición de que el metal no presenta gradientes térmicos en su interior, es decir todo el metal se encuentra a la misma temperatura. Con la suposición anterior es posible conocer la evolución térmica del metal mediante un balance global de energía, la cual es expresada con la ecuación:

$$Q_{SL} + Q_{TR} = Q_{AC} \quad (1)$$

donde: Q_{SU} = Flujo de calor que abandona el metal hacia los alrededores

Q_{TR} = Flujo de calor que se genera en el metal debido a la solidificación

Q_{AC} = Flujo de calor que se acumula en el metal

Si se asume que la convección es el mecanismo controlante de transferencia de calor, la ecuación (1) adopta la siguiente expresión:

$$-h_0 A(T - T_0) + \frac{dQ_{TR}}{dt} = V\rho C_p \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

donde: V es el volumen del metal, ρ es la densidad del metal, C_p es el calor específico del metal, T es la temperatura, t es el tiempo, h_0 es el coeficiente de transferencia de calor por convección, A es el área de transferencia de calor y T_0 es la temperatura ambiente.

Rearreglando la ecuación (2) para determinar la ecuación que rige la curva de enfriamiento, se tiene:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{V\rho C_p} \left[\frac{dQ_{TR}}{dt} - h_0 A (T - T_0) \right] \quad (3)$$

La ecuación (3) es válida cuando el metal sufre transformación de fase. en caso de que no existiese ésta, la ecuación (3) se reduce a:

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{h_0 A (T - T_0)}{V\rho C_p} \quad (4)$$

La ecuación (4) representa la curva de enfriamiento sin transformación. también llamada curva cero. Usando la siguiente notación de subíndices: cc para la curva de enfriamiento y zc para la curva cero, y restando la ecuación (4) de (3), se obtiene la expresión para calcular el flujo de calor liberado durante la solidificación como:

$$\frac{dQ_{TR}}{dt} = V\rho C_p \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{zc} \right] \quad (5)$$

Integrando la ecuación (5), se obtiene:

$$Q_{TR} = V\rho C_p \int_0^{ts} \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{zc} \right] dt \quad (6)$$

$$\Delta H_f = \frac{Q_{TR}}{V\rho} \quad (7)$$

donde: ΔH_f es la entalpía de fusión por unidad de masa y ts es el tiempo de solidificación. La fracción sólida (f_s) a un tiempo (t) se calcula del cociente entre el área instantánea y el área total calculada anteriormente.

$$f_s = \frac{\int_0^1 \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{CC} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{ZC} \right]}{\int_0^{T_s} \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{CC} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{ZC} \right]} = \frac{C_p}{L} \int_0^1 \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{CC} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{ZC} \right] dt \quad (8)$$

En base a información obtenida del procesamiento de la curva de enfriamiento es posible obtener información de la fracción sólida en función del tiempo y temperatura, $f_s(t, T)$. Esta información puede ser usada en la simulación de la cinética de la solidificación en lugar de leyes semiempíricas de nucleación y crecimiento. Otra aplicación es la estimación de la cantidad de fases de un producto de fundición, cuya evaluación se torna difícil por técnicas metalográficas.

2. Método de Fourier

Este método⁽²⁵⁾ considera que en el metal presenta gradientes térmicos en su interior y además asume que el mecanismo controlante de transferencia de calor es conducción. La ecuación general de conducción de calor que representa al sistema en coordenadas cartesianas es:

$$K \nabla^2 T + Q_{TR} = V \rho C_p \frac{\delta T}{\delta t} \quad (9)$$

La expresión (9) puede ser descrita en términos de flujo de calor generado durante la solidificación como:

$$Q_{TR} = C_v \frac{\delta T}{\delta t} - \alpha C_v \nabla^2 T \quad (10)$$

$$Q_{TR} = C_v \left(\frac{\delta T}{\delta t} - Z_f \right) \quad (11)$$

donde: C_v es la capacidad calorífica a volumen constante (ρC_p), α es la difusividad térmica ($K/\rho C_p$) y Z_f es la curva cero de Fourier ($\alpha \nabla^2 T$).

Rearreglando la ecuación (10) para determinar la ecuación que rige la curva de enfriamiento, se tiene:

$$\left(\frac{\delta T}{\delta t} \right)_{cc} = \frac{\delta T}{\delta t} = \alpha \nabla^2 T + \frac{Q_{IR}}{Cv} \quad (12)$$

La ecuación (12) es válida cuando el metal sufre transformación de fase, en caso de que no existiese ésta, la ecuación se reduce a:

$$\left(\frac{\delta T}{\delta t} \right)_{cc} = \frac{\delta T}{\delta t} = \alpha \nabla^2 T \quad (13)$$

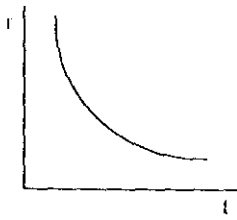
Se utiliza una metodología similar a la del método de Newton para calcular la evolución del calor latente y de la fracción sólida con respecto al tiempo.

Cabe mencionar que el método de Newton ha tenido gran aplicación tanto en el ámbito industrial como en el laboratorio, mientras que el método de Fourier se ha limitado solo a nivel laboratorio y su uso ha sido para la determinación del calor latente, así como para la estimación de la difusividad térmica de las fases sólida y líquida.

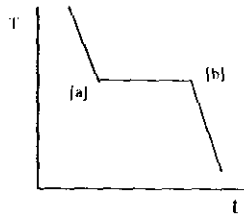
1.2.3 Curvas de enfriamiento ideales

Las curvas de enfriamiento típicas de análisis térmico *son gráficos de temperatura vs tiempo*. La forma de esta curva de enfriamiento dependerá de las fases que sean producidas durante el proceso de solidificación. Siempre que una fase sólida se forme durante el enfriamiento de un metal se libera calor, y por lo tanto, la velocidad de enfriamiento se ve disminuida. En algunos casos, por ejemplo, durante el enfriamiento de metales puros o de composición eutéctica, la velocidad de enfriamiento llega a ser nula hasta que el proceso de solidificación termina. Si esto ocurre, será evidente una meseta en la curva de enfriamiento. A continuación se mencionan algunos ejemplos de curvas de enfriamiento ideales⁽²⁷⁾, ver Figura 5.

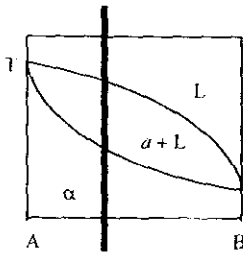
- (a) *Enfriamiento de un metal sólido.* En este sistema no ocurre proceso de solidificación, solo es un proceso de enfriamiento. Suponiendo que éste se enfría por convección (enfriamiento newtoniano), se observaría una disminución de la temperatura muy pronunciada al inicio y después un poco modular al final. La temperatura se aproxima gradualmente a la temperatura ambiente sin que se observen cambios bruscos en la velocidad de enfriamiento.
- (b) *Metal puro.* Un ejemplo es el aluminio puro, cuyo proceso de solidificación ocurre a una temperatura única (temperatura de fusión), y su curva de enfriamiento se caracteriza por una meseta. La solidificación comienza en [a] y termina en [b]. El enfriamiento del metal en estado sólido y líquido es representado por la curva de enfriamiento ideal descrita en (a).
- (c) *Aleación de solución sólida.* Un ejemplo es la aleación A-B, la cual solidifica en un rango de temperatura. Al inicio del proceso de solidificación [a] (temperatura del líquidus), la curva de enfriamiento cambia de pendiente debido a la liberación de calor latente de solidificación; obedeciendo una misma trayectoria hasta que termina el proceso de solidificación [b] (temperatura del solidus).
- (d) *Aleación eutéctica.* A pesar de que las aleaciones eutécticas contienen más de una fase sólida, ellas exhiben una curva de enfriamiento similar a la de un metal puro. La reacción eutéctica empieza en [a] y termina en [b]. La temperatura de la meseta es la temperatura eutéctica.
- (e) *Aleaciones hipo o hipereutécticas.* Estas exhiben solidificación de fase primaria sobre un rango de temperatura, seguido por la solidificación eutéctica a temperatura eutéctica. Sus curvas de enfriamiento se consideran como la combinación de las curvas de enfriamiento correspondientes al de una aleación de solución sólida (c) y aleación eutéctica (d). Solidificación de la fase primaria inicia a la temperatura del líquidus [a] y continua hasta la meseta de la fase eutéctica [b-c], terminando la solidificación en [c].



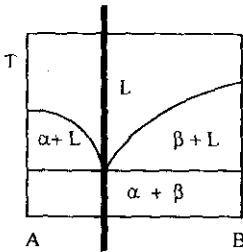
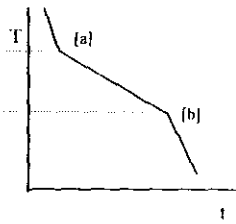
a) Enfriamiento de un metal sólido



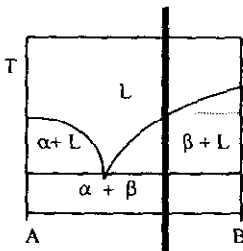
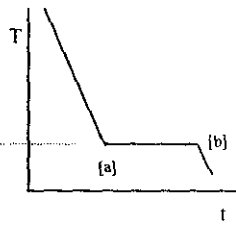
b) Metal puro



c) Aleación que presenta solubilidad total



d) Aleación Eutéctica



e) Aleación hipo o hipereutéctica

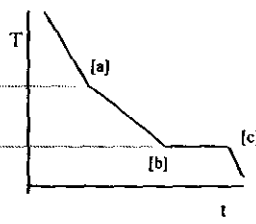


Figura 5. Curvas de enfriamiento ideales.

1.2.4 Curvas de enfriamiento reales

Mientras que la forma general de una curva de enfriamiento ideal es típica de aquella encontrada para una aleación real, ésta posee dos importantes diferencias cuando se consideran materiales reales. A continuación se presentan esas diferencias⁽²⁷⁾:

- I. La primera diferencia se debe a que el proceso de solidificación usualmente requiere de un sobreenfriamiento, fuerza motriz termodinámica, para que de inicio el proceso de nucleación y crecimiento. Este sobreenfriamiento aparece en la curva de enfriamiento como una disminución de temperatura por debajo de la temperatura de equilibrio (temperatura del líquidus [T_L] o temperatura eutéctica [T_E]). Una vez que la solidificación empieza, se libera calor latente de solidificación y la temperatura se eleva hasta un valor cercano a la temperatura de equilibrio, posteriormente continua el proceso de solidificación, este proceso se conoce como recalcancia. Un sobreenfriamiento acompañado de recalcancia esta usualmente asociado con la solidificación de fases primarias y eutécticas. En la Figura 6 se presenta la curva de enfriamiento típica de una aleación hipoeutéctica Al-Si, donde se muestra la existencia del sobreenfriamiento asociado con la formación de la fase primaria (a) y el sobreenfriamiento asociado con el inicio de la reacción eutéctica (b). La magnitud de dichos sobreenfriamientos es importante en la evaluación de la microestructura de colada.

- II. La segunda diferencia radica en la complejidad química de las aleaciones comerciales actuales. Las curvas de enfriamiento ideales mostradas en la Figura 3 (incisos *c*, *d* y *e*) representan únicamente a aleaciones binarias. Muchos sistemas se componen de aleaciones multicomponentes y contienen varias fases sólidas, las cuales pueden tener un cierto efecto en la forma de la curva de enfriamiento. En la Figura 6 se muestra una curva de enfriamiento de una aleación A356 con composición: 6.7 %Si, 0.44 %Fe, 0.3 %Mn, 0.35 %Mg y 0.01 %Ti. Esta aleación es hipoeutéctica, la curva de enfriamiento mostrada refleja la forma general de la aleación. Sin embargo, existe un cambio sutil en la pendiente de la curva en el punto (c) a una temperatura de 550 °C, lo que corresponde a la formación de la fase ternaria Al-Mg₂Si-Si.

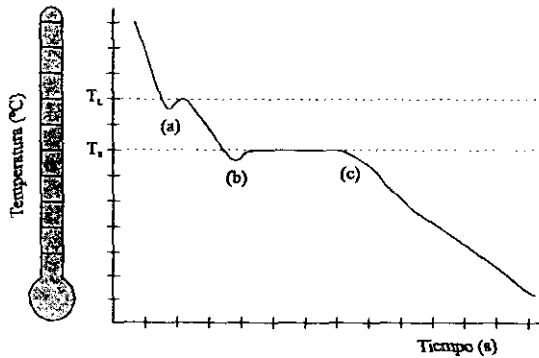


Figura 6. Curva de enfriamiento típica para una aleación hipocutéctica Al-Si (A356).

1.2.5 Equipo de análisis térmico

Existen distintos equipos de análisis térmico comerciales, los cuales consisten de tres partes fundamentales⁽²⁷⁾: 1) molde, 2) termopar y 3) una computadora con apropiado hardware y software para adquisición de datos y análisis, ver Figura 7.

El molde es de un diseño simple y esta construido de arena, metal, o de cualquier otro material dependiendo del medio de interés en el que se desee solidificar al metal bajo estudio, generalmente los moldes son cilíndricos de diámetro (1 plg) y longitud (2 plg). Un termopar se fija en el centro del molde para registrar la temperatura de la muestra; y para garantizar resultados reproducibles, el termopar debe ser colocado siempre en la misma posición. El análisis de la curva de enfriamiento se lleva a cabo automáticamente en la computadora, si es que cuenta con el apropiado software o programas de computación integrados.

Importantes desarrollos en análisis térmico involucran el uso de segundas y hasta terceras derivadas de la curva de enfriamiento, sin que se tenga aún potencial aplicación en el ámbito industrial. Otro tipo de desarrollos contemplan el empleo de dos o más termopares en el molde, con la finalidad de observar posibles variaciones de temperatura en la muestra⁽³¹⁾.

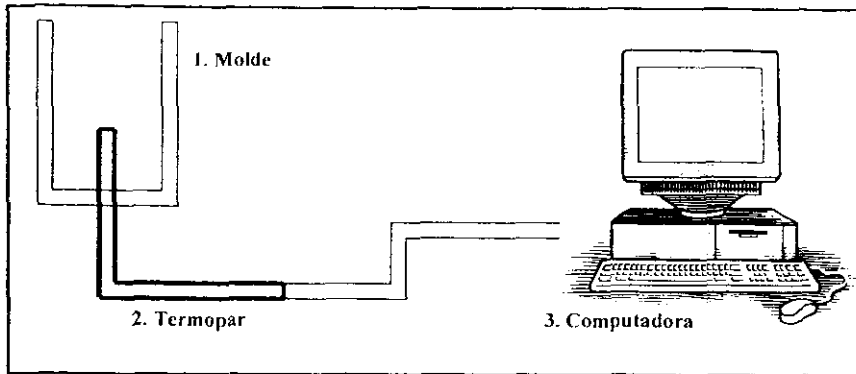


Figura 7. Equipo de análisis térmico.

I.2.6 Aplicaciones

El análisis térmico tuvo sus inicios en la industria del acero y hierros colados, y actualmente preserva su uso en la industria de hierro colados, teniendo gran auge principalmente en la industria del aluminio (aleaciones Al-Si) y, hoy en día empieza su aplicación en el campo de los MMC's.

Los antecedentes que existen para establecer el control microestructural de MMC's, revelan que normalmente se utilizan técnicas de evaluación después de que el material compuesto ha solidificado, e incluyen métodos de evaluación metalográfica en donde el material compuesto se prepara para observarse al microscopio para evaluar características tales como: cantidad de reforzante en la matriz, tamaño de grano, identificación de fases microestructurales en la matriz, disolución del reforzante, características interfaciales matriz-cerámico, etc. Existen otro tipo de técnicas como conductividad y resistividad eléctrica, ultrasonido, etc. las cuales son métodos que no se pueden aplicar in situ, sino después de haber fabricado al MMC's.

Con relación al análisis térmico aplicado a la caracterización estructural de MMC's, sin el uso de análisis metalográfico, se han realizado algunos estudios como los reportados por Rohatgi P. K. y Pasciak⁽³²⁾. Su trabajo se dirigió al estudio de la aleación matriz A356 reforzada con 10, 15 y 20% de SiC, cuya solidificación ocurre direccionalmente, llegando a la conclusión de que la presencia del cerámico altera las curvas de enfriamiento, los

gradientes de temperatura y la velocidad de crecimiento del frente de avance, cuando se compara en condiciones similares de solidificación con una aleación monolítica A356.

Otros estudios realizados por Labid A. et al.⁽³³⁾ indican que las propiedades de un material compuesto de colada son controladas fundamentalmente por la velocidad de solidificación. Las altas velocidades de solidificación promueven la distribución homogénea del SiC. En otro trabajo realizado por Kolsgaard A. et al.⁽³⁴⁾, se estudia por solidificación direccional el efecto que tiene el tamaño y volumen de SiCp en la distribución del cerámico en una matriz Al-7Si-Mg, para lo cual someten a ensayo tres tamaños de partícula de SiC (9, 13 y 23 μm) con niveles de refuerzo de 0 a 20%. Los resultados obtenidos indican que la homogeneidad en la distribución de las partículas está influenciada principalmente por la velocidad de solidificación y el tamaño de las partículas de SiC, encontrándose que la distribución más homogénea se alcanza cuando el tamaño de la dendrita es igual o más pequeña que el diámetro promedio de la partícula reforzante.

También Guo X. y Stefanescu D. M.⁽³⁵⁾, estudiaron por solidificación direccional al material compuesto de matriz Al-5Cu reforzado con 5% en vol. de SiCp, concluyendo que la presencia de cerámico no tiene efecto alguno sobre la transición columnar-equiaxial, pero las partículas de SiC pueden ser atrapadas en las últimas regiones de solidificación provocando la segregación localizada de las mismas, cuando no se alcanza la velocidad de solidificación crítica.

Finalmente, en otro trabajo realizado por Gowri S. y Samuels F. H.⁽²⁹⁾, ellos observaron una marcada diferencia en los parámetros de solidificación de una matriz monolítica con la de un material compuesto en función de la velocidad de enfriamiento, en el rango de 0.3 a 20 $^{\circ}\text{K/s}$, para el caso del material compuesto con matriz Al-7Si, reforzada con 10 y 20% de SiCp. También se hace la observación de que la precipitación de la fase Mg_2Si es suprimida por la presencia del SiC en la matriz, así como la presencia de un decremento en la cantidad de calor liberado durante la formación de la fase α proeutéctica y la formación de la fase eutéctica. Adicionalmente la depresión en la temperatura de transformación eutéctica fue del orden de 27 $^{\circ}\text{K}$ para la aleación matriz y del orden de 17 $^{\circ}\text{K}$ para el material compuesto bajo estudio. Ellos utilizaron para la evaluación de estos parámetros el método de análisis térmico.

1.3 MACRO-MICRO MODELADO DE LA SOLIDIFICACIÓN DE ALEACIONES METÁLICAS

1.3.1 Introducción

El modelado de la solidificación ha surgido como una necesidad de desarrollar a través de la comprensión del fenómeno de solidificación, modelos matemáticos que simulen la influencia de parámetros de proceso sobre la calidad del producto de fundición, lo cual resulte en una disminución de costos y tiempo en la búsqueda de mejoras en la industria de la fundición. Es así como se han desarrollado y tenido gran aceptación una cantidad de software's de computadora para la industria de la fundición, radicando su uso primordialmente en el diseño de proceso, control de calidad y predicción de propiedades.

El propósito del modelado de la solidificación de piezas coladas por fundición es generar una descripción espacial (posición) y temporal (tiempo) del movimiento del frente de solidificación o interfase sólido-líquido, ya que repercute directamente en las características estructurales del producto final obtenido por métodos de fundición directa. La descripción del frente de solidificación se puede realizar en tres niveles⁽³⁶⁾:

- (1) Nivel macroscópico (macroestructural): comprende del orden de mm a m. Las características estructurales presentes a este nivel son la contracción del metal, la macrosegregación, las grietas, la porosidad, la calidad superficial, etc., las cuales influyen directamente en las propiedades y en la calidad del producto de fundición. Generalmente, es a este nivel donde se determina la aceptación o rechazo del producto final en la industria de la fundición.
- (2) Nivel microscópico (microestructural): comprende del orden de μm a mm. Las características estructurales presentes a este nivel son la microsegregación, el tamaño de grano, la morfología del grano (equiaxial o columnar), la modificación del microconstituyente eutéctico en aleaciones Al-Si, el espaciamiento dendrítico (primario y secundario), la cantidad de inclusiones, la microporosidad, etc., las cuales influyen principalmente en las propiedades mecánicas del producto de fundición.

- (3) Nivel atómico (nanoestructural): comprende del orden de nm. Las características estructurales presentes a este nivel son los defectos lineales, los puntuales y de superficie (vacancias, átomos intersticiales y sustitucionales, dislocaciones, límites de grano, maclas, etc.), las cuales influyen principalmente en propiedades eléctricas y mecánicas del producto de fundición.

Basándose en la anterior clasificación, los modelos que buscan simular la solidificación pueden ser ubicados dentro de tres generaciones, de acuerdo al estado pasado, actual y futuro del conocimiento. En la primera generación de los modelos de solidificación, la descripción cuantitativa del frente de solidificación se realiza a través de la solución numérica de los fenómenos macroscópicos de transporte. La mayor parte de los esfuerzos realizados en las últimas tres décadas pertenecen a esta generación. La segunda generación de modelos de solidificación esta constituida por los modelos que acoplan la descripción cuantitativa (a escala macroscópica) de los fenómenos de transporte, con la descripción microscópica de la solidificación mediante la introducción de la cinética de formación de los microconstituyentes. Este tipo de modelos se les ha denominado macro-micro modelos y su aparición se dio formalmente hasta mediados de la década de los ochenta. La tercera generación de modelos de solidificación son aquellos que además de considerar aspectos macroscópicos y microscópicos en la descripción del frente de solidificación, como en la segunda generación, toman en cuenta la evolución del sistema a escala atómica. Actualmente, estos modelos son escasos como consecuencia de la necesidad de tecnología de punta en el ámbito de la computación, ya que para poder simular 1 mm^3 de metal se requieren de al menos 10^{11} átomos, por lo que se esperaría que en un futuro no muy lejano, considerando como ha avanzado la tecnología, aumente el desarrollo de este tipo de modelos.

Una vez mencionado lo anterior y tomando en cuenta el estado actual del conocimiento, un modelo que pretenda describir en su totalidad a la solidificación y al enfriamiento de una pieza colada por fundición directa, debe considerar lo que acontece en el sistema tanto a escala macroscópica como microscópica, es decir, contemplar tres aspectos fenomenológicos fundamentales: 1) Fenómenos de transporte, 2) Cinética de transformaciones de fase y 3) Mecánica del estado sólido. No obstante, la construcción de

un modelo general que acople los aspectos mencionados aún no es posible, dado que dicha implementación dista mucho de ser algo trivial, aunque es importante señalar que se han logrado notables avances en la simulación aislada o acoplada de estos aspectos, como es la elaboración de un macro-micro modelo de solidificación.

Un macro-micro modelo o modelo MT-TK de solidificación^(37,38), es aquel que acopla al micromodelo de solidificación de la cinética de transformación de fase (TK) con el macromodelo de transferencia de calor con cambio de fase (MT). Para la elaboración de macro-micro modelos de solidificación, la metodología que ha sido planteada en los últimos años puede ser clasificada⁽³⁶⁾ en dos corrientes principales: macro-micro modelado determinístico y macro-micro modelado determinístico-probabilístico. La idea básica que se muestra en el desarrollo de los modelos determinísticos radica en la incorporación de los aspectos de la cinética de solidificación y de transferencia de calor, relacionados con la aleación y el sistema metal/molde bajo estudio, dentro de las ecuaciones obtenidas al aplicar el principio de conservación de energía, asumiendo que el principal mecanismo de transferencia de calor es la conducción. El acoplamiento entre el modelo macroscópico de transferencia de calor y el modelo microscópico de cinética de solidificación se realiza a través del término de generación de calor latente de solidificación, Q_{TR} , presente en la ecuación de conservación de energía. Esta incorporación se puede realizar una vez que se conoce la dependencia funcional de la fracción sólida con respecto a la posición y al tiempo, $f_S(x,t)$, la cual puede ser obtenida a partir del análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora o por leyes de nucleación y crecimiento. La principal limitación de los modelos determinísticos es que ignoran los aspectos discretos y cristalográficos asociados al crecimiento dendrítico. Otra ruta alternativa para predecir la evolución microestructural es a través de cálculos probabilísticos, aunque estos se han visto limitados a causa de la falta de capacidad de equipo de computo existente, ya que se requieren realizar cálculos a escala atómica para poder simular la solidificación. Los modelos probabilísticos tienen la ventaja de que los granos individuales están identificados y por ende la evolución de su forma y tamaño puede ser realizada a lo largo del proceso; asimismo, toda la información microestructural puede ser desplegada gráficamente como morfología de grano, dirección cristalografica del crecimiento del grano, zona de transición columnar-equiaxial, etc. Sin embargo, aún los modelos probabilísticos presentan

dificultades para proporcionar información precisa de la evolución, en el tiempo y el espacio, de la temperatura, de la fracción sólida y de la magnitud de las diferentes características microestructurales de interés. Por lo anterior, y ya que cualquier esfuerzo dirigido a la predicción de la microestructura parte del enfoque determinístico, toda la información que a continuación se presenta y es relevante para la elaboración del macro-micro modelo en este trabajo de tesis, recae en lo que es un macro-micro modelo determinístico.

1.3.2 Macromodelado de la transferencia de calor con cambio de fase (MT)

En el ámbito macroscópico se requiere resolver la ecuación de transferencia de calor, y generalmente se asume que el mecanismo controlante es la conducción y se incorpora el efecto de calor latente, siendo la expresión a resolver la siguiente:

$$\nabla[K(T)\nabla T(x, t)] + Q_{TR} = \rho C_p(T) \frac{\delta T}{\delta t} \quad \text{con} \quad Q_{TR} = L \frac{\delta f_s(x, t)}{\delta t} \quad (14)$$

donde $T(x, t)$ es el perfil de temperaturas, t es el tiempo, $K(T)$ es la conductividad térmica, ρ es la densidad, $C_p(T)$ es la capacidad calorífica, Q_{TR} es el flujo de calor que se genera en el metal debido a la solidificación, L es el calor latente de fusión por unidad de volumen y $f_s(x, t)$ es la fracción sólida. La ecuación (14) es válida cuando el metal sufre transformación de fase, en caso de que no existiese ésta, el término Q_{TR} es nulo.

Para resolver la ecuación (14) es necesario definir las condiciones de frontera e iniciales de interés, y además conocer la evolución de la fracción sólida como una función de la posición y el tiempo. Para conocer la historia térmica del sistema se recurre a la siguiente simplificación: $f_s(x, t) \rightarrow f_s(T)$ y, posteriormente se emplea un modelo de microsegregación, el cual describe la manera en que se efectúa la distribución del soluto entre las fases sólida y líquida conforme transcurre la solidificación. El modelo más simple es proporcionado por la regla de la palanca, que resulta de asumir una difusión total de soluto en el sólido y un mezclado perfecto en el líquido remanente durante la solidificación. En orden de complejidad, el siguiente modelo de microsegregación es el modelo de Scheil, el cual considera una difusión nula de soluto en la fase sólida y un mezclado perfecto en el

líquido. No obstante que se han desarrollado diversos modelos de microsegregación mucho más complejos, tal como el de Brody Flemings, Clyne y Kurz, Ogilvy y Kirkwood y Kobayashi, no es posible predecir adecuadamente la historia térmica del sistema, específicamente la recalcancia, ni aspectos microestructurales asociados a microestructuras equiaxiales, como el tamaño de grano, los espaciamientos dendrítico y eutéctico, las fracciones volumen de cada fase o la morfología de los productos de solidificación.

Lo anterior se debe a que la cinética de solidificación juega un papel muy importante en la evolución térmica y microestructural de las fases presentes durante la solidificación de una aleación metálica, por lo cual, para mejorar la precisión de las predicciones de modelos enfocados a predecir lo que ocurre durante la transformación de fase, es necesario resolver la ecuación (14) a partir del conocimiento de la evolución de la fracción sólida en función del tiempo y la posición, $f_s(x,t)$.

Las técnicas numéricas más comúnmente usadas para resolver la ecuación de conducción de calor con cambio de fase son⁽³⁹⁾: (1) el método de intercara móvil, (2) el método de calor específico modificado y (3) el método de entalpía.

- (1) Método de intercara móvil. Este método resuelve en secuencia las ecuaciones de energía en la fase sólida y fase líquida, y posteriormente resuelve la condición de balance de energía en la interfase, punto en el cual se considera el calor latente para mover la interfase. Se recomienda su uso cuando se tiene una interface sólido-líquido distinguible (metales puros), mientras que para la solidificación de aleaciones el método no es recomendable. Además, éste método es difícil de extender a problemas de solidificación multi-dimensional.
- (2) Método de calor específico modificado. Este método ha sido muy popular para resolver la solidificación con cambio de fase usando métodos de diferencias finitas o elemento finito. A pesar de que este método usa formulas que involucran la temperatura, únicamente se usa una ecuación de energía para ambas fases sólido y líquido. Este método modifica el calor específico en la ecuación de energía para tomar en cuenta el efecto de calor latente⁽⁴⁰⁾.

(3) Método de entalpía. Es la técnica más popular, sólo se emplea una ecuación de energía, en términos de entalpía, para ambas fases sólido y líquido. El calor latente y calor sensible son combinados para llegar a ser el término entalpía. Recientemente, éste método ha extendido su uso para resolver ecuaciones que comprenden el fenómeno de solidificación con flujo de fluidos^(41,42).

1.3.3 Micromodelado de la solidificación de la cinética de transformación de fase (KT)

Como se habrá notado en el desarrollo del macromodelo de transferencia de calor con cambio de fase (MT), la fracción sólida (f_s), que es función de la posición y el tiempo, se asume que depende de la temperatura y se utiliza un modelo de microsegregación. Basándose en una aproximación del micromodelado de la solidificación de la cinética de transformación de fase (KT), es posible determinar la fracción sólida en función del tiempo y la posición, $f_s(x,t)$. Al menos dos caminos son posibles⁽⁴³⁾: (1) a partir del método de análisis térmico: Análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora (CACCA) y (2) a partir de leyes de nucleación y crecimiento.

(1) Método de análisis térmico: Análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora (CACCA).

Este método se apoya en el método de Newton y calcula la evolución de la f_s durante la solidificación a partir del procesamiento numérico de las curvas de enfriamiento obtenidas experimentalmente. Mediante este método de análisis térmico se obtiene la f_s como una función de la temperatura y tiempo $f_s(T,t)$ y no solamente en función de la temperatura $f_s(T)$, como es el caso de los modelos de microsegregación, lo cual confiere una solución más precisa a la simulación de la solidificación. Mediante la interpolación de datos experimentales de la curva de enfriamiento, se puede obtener una expresión de la forma⁽⁴³⁾:

$$\frac{df_s}{dt} = at + b \quad (15)$$

donde a y b son funciones de dT/dt y son constantes para una única curva de enfriamiento dada. Es así como se obtiene una expresión de df_s/dt necesaria para la ecuación (14). La principal limitación de este método reside en que las características microestructurales del producto de fundición no pueden ser predichas directamente⁽⁴³⁾.

(2) Leyes de nucleación y crecimiento

La obtención de $f_s(x,t)$, a través de modelos determinísticos, se basa en la solución de la ecuación de continuidad sobre un elemento de volumen. Primero la pieza a solidificar es dividida en elementos de macrovolumen, dentro de los cuales se asume que la temperatura es uniforme. Cada uno de esos elementos es subdividido en microvolúmenes, típicamente esféricos, basándose en una ley de nucleación. Dentro de cada uno de esos elementos de microvolumen, se considera que un solo grano esférico está creciendo a una velocidad determinada por consideraciones cinéticas⁽³⁶⁾.

Para la simulación de la evolución de la fracción sólida durante la solidificación equiaxial dendrítica o eutéctica, se parte de tres suposiciones básicas: (1) todos los granos que han nucleado permanecen hasta el final del proceso (se desprecia la coalescencia y la disolución de granos en crecimiento), (2) una vez nucleados, los granos permanecen en posiciones fijas (la velocidad de la fase sólida es nula) y (3) los granos que crecen adoptan una geometría esférica. Bajo estas condiciones, en un elemento de macrovolumen dado, ubicado dentro de la pieza metálica y durante la solidificación, la fracción sólida local promedio es:

$$f_s(x,t) = N(x,t) \frac{4}{3} \pi R^3(x,t) \quad (16)$$

donde $N(x,t)$ es el número de granos por unidad de volumen y $R(x,t)$ es el radio promedio de los granos presentes en ese elemento de macrovolumen.

La ecuación (16) es exclusivamente válida al inicio de la solidificación, ya que a medida que la fracción sólida se incrementa, existe un efecto de retardo en el crecimiento de los granos a consecuencia de la interacción entre granos en crecimiento. Este efecto es conocido como interbloqueo entre granos en crecimiento ó empalmamiento. Uno de los

tratamientos que con más frecuencia se incluye en los modelos microscópicos de cinética de solidificación reside en considerar que el área efectiva entre granos sólidos y el líquido remanente es ponderada por el término $(1-f_S)$. Con lo anterior, la ecuación (14) se modifica y la fracción sólida promedio presente en dicho elemento de macrovolumen, tomando en cuenta el interbloqueo entre granos en crecimiento, esta dado por la ecuación de Johnson Mehl o Avrami⁽⁴⁴⁾, ecuación (17).

$$f_S(x, t) = 1 - \exp\left[-N(x, t) \frac{4}{3} \pi R^3(x, t)\right] \quad (17)$$

El cálculo de N y R se realiza empleando, respectivamente, modelos de nucleación y crecimiento.

NUCLEACIÓN

Dentro del micromodelado de la solidificación de la cinética de transformación de fase (KT), la evaluación de las leyes de nucleación para calcular la densidad de granos es el punto menos evolucionado. Se han desarrollado dos modelos basándose en la teoría de la nucleación heterogénea, nucleación continua y instantánea, aunque ellos son empíricos en esencia y recaen en la experimentación. El modelo de nucleación continua asume una dependencia continua de N , número de núcleos activos por unidad de volumen de metal, con respecto a la temperatura del líquido sobreenfriado. Adicionalmente, se supone que la nucleación termina en el momento en que el líquido remanente alcanza su máximo sobreenfriamiento. Por otra parte, el modelo de nucleación instantánea asume una saturación instantánea de sitios de nucleación, es decir, todos los núcleos se generan al momento en el que el líquido sobreenfriado alcanza la temperatura de nucleación, T_N . Se han propuesto diferentes relaciones matemáticas para describir esta dependencia que correlaciona la velocidad de nucleación, dN/dt , con el sobreenfriamiento, velocidad de enfriamiento o la temperatura. En la Tabla 3 se presenta un resumen⁽³⁶⁾ de las ecuaciones

básicas y de los parámetros que tienen que ser experimentalmente evaluados o asumidos, obsérvese que todos los modelos poseen dos o tres parámetros de ajuste.

Modelo	Tipo	Ecuación básica	Parámetros de ajuste
Oldfield	Continuo	$\frac{\partial N}{\partial t} = nK_1(\Delta T)^{n-1} \frac{\partial T}{\partial t}$	N, K_1
Maxwell and Hellawell	Continuo	$\frac{dN}{dt} = (N_s - N_i)\mu_2 \exp\left[-\frac{f(\theta)}{\Delta T^2(T_p - \Delta T)}\right]$	N_s, θ
Thevoz et al.	Continuo (estadístico)	$\frac{\partial N}{\partial(\Delta T)} = \frac{N_s}{2\pi\Delta T_\sigma} \exp\left[-\frac{(\Delta T - \Delta T_N)^2}{2(\Delta T_\sigma)^2}\right]$	$N_s, \Delta T_N, \Delta T_\sigma$
Goetsch and Dantzig	Continuo (estadístico)	$N(r) = \frac{3N_s}{(R_{max} - R_{min})^3} (R_{max} - r)^2$	N_s, R_{max}, R_{min}
Stefanescu et al.	Instantáneo	$\frac{dN}{dt} = (N_s - N_i)\mu_2 \exp\left[-\frac{\mu_3}{\Delta T^2}\right]$	$N_s(dT/dt)$
Fras	Continuo	$N = \Psi\Delta T^\eta$	Ψ, η

Tabla 3. Modelos de nucleación.

Todos los modelos mostrados en la Tabla 3 se ajustan adecuadamente con los datos experimentales obtenidos, ya que los parámetros de ajuste que presentan se calculan precisamente buscando una concordancia entre lo predicho y lo observado experimentalmente. Considerando lo anterior y tomando como referencia al cociente de efectividad de predicción/complejidad de cálculo, un primer parámetro de selección es la maximización de dicho cociente, lo cual inclina la balanza a favor de las aproximaciones que presenta dos parámetros de ajuste.

Para ambos modelos de nucleación, instantánea y continuo, la medición de conteo de granos se lleva a cabo en muestras enfriadas a temperatura ambiente y se asume que los valores obtenidos corresponden al mismo número de granos al final de la solidificación. Sin embargo, se ha encontrado que la evaluación de leyes de nucleación considerando lo anterior, puede resultar en datos inexactos porque la coalescencia de granos juega un papel muy importante.

En todos los modelos de nucleación se asume que el crecimiento de grano, por nucleación heterogénea, ocurre sobre substratos previamente presentes en el baño metálico. Esto se puede justificar si se adiciona al baño metálico agentes nucleantes, de tal manera que se promueva una solidificación equiaxial. Sin embargo, en muchos casos no se adiciona tal refinador al metal líquido y aún la formación de grano equiaxial toma lugar a pequeños sobreenfriamientos. Para explicar lo anterior existen algunas propuestas. Resumiendo estas propuestas, se dice que dicha nucleación es el resultado de la introducción de fragmentos sólidos en el seno del metal líquido, los cuales, en función de su tamaño y del grado de sobrecalentamiento del metal circundante, pueden disolverse o actuar como agentes de nucleación. Es así como se ha buscado contemplar en los modelos de nucleación los núcleos inherentes, más sin embargo, la complejidad matemática de dicho planteamiento es considerable. Por ésta y diversas razones, no ha sido logrado hasta la fecha ningún modelo que contemplen tal fenómeno, o bien se encuentran en la etapa de planteamiento e implementación.

CRECIMIENTO

Cuando se intenta describir matemáticamente la evolución microestructural de aleaciones coladas por fundición, se tiene que modelar el crecimiento de la fase primaria, eutécticos regulares, irregulares, carburos, fases intermetálicas, etc., dependiendo de la aleación a solidificar. Se necesitan modelos de crecimiento dentro del componente microscópico para el macro-micro modelado. Debido a que gran cantidad de aleaciones solidifican bajo estructuras equiaxial dendrítica y equiaxial eutéctica, además de ser los dos tipos de crecimiento ocurrentes del sistema bajo estudio para la elaboración del macro-micro modelado en este trabajo de tesis, toda la información que a continuación se presenta pertenece a dichos crecimientos.

Uno de los aspectos que caracteriza al crecimiento equiaxial eutéctico radica en que los granos de este microconstituyente son totalmente sólidos, mientras que para el crecimiento equiaxial dendrítico, los granos en crecimiento son parcialmente sólidos, esto

conlleva a que el planteamiento de modelos que describan su evolución sean más complicados.

Para modelar el crecimiento equiaxial eutéctico se debe considerar que dicho crecimiento es controlado fundamentalmente por difusión solutal, ya que las fases que forman el eutéctico crecen de una manera cooperativa y por efectos capilares, además de que en la interfase existente entre las dos soluciones sólidas y el líquido, las tensiones interfaciales deben estar balanceadas para alcanzar el equilibrio mecánico.

Para modelar el crecimiento equiaxial dendrítico se requieren de dos elementos básicos: 1) El conocimiento de la velocidad a la que se desplaza la punta de la dendrita a partir de relaciones que ligan a la velocidad de desplazamiento de la punta dendrítica con el sobreenfriamiento presente en el líquido en contacto con la punta y el radio de la punta bajo esas condiciones de crecimiento, y 2) un modelo de microsegregación que permita establecer la evolución de la fracción sólida en el grano semisólido en crecimiento y que garantice la conservación de soluto dentro del sistema. El modelo de microsegregación, aunado al modelo de crecimiento, es empleado para dos fines principales: 1) Establecer el reparto de soluto en el sistema, permitiendo con esto cuantificar el efecto de los cambios de concentración en el líquido remanente asociados al reparto de soluto entre las fases sólidas y líquida. Lo anterior se requiere para efectuar el seguimiento cuantitativo del avance de la punta dendrítica, y 2) Calcular la evolución de la fracción sólida en el grano durante el proceso de solidificación.

Las suposiciones y aspectos más relevantes, incluyendo las ecuaciones asociadas a los diferentes modelos de crecimiento dendrítico y eutéctico, se encuentran reportados en la literatura reciente^(36,37,38).

CAPÍTULO II

MACRO-MICRO MODELADO DE LA SOLIDIFICACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO Al-Si/SiCp

En el presente capítulo se describe la metodología adoptada para desarrollar e implementar en un programa de computo un modelo matemático que acople la transferencia de calor y solidificación, mediante una aproximación global, de una aleación hipoeutéctica Al-Si reforzada con SiC en forma de partículas. Dentro del mismo se presenta la formulación del modelo; así como su desarrollo guiado por las etapas de enfriamiento y solidificación de la aleación matriz. Además se da una descripción detallada de las leyes de nucleación y crecimiento empleadas para modelar la cinética de solidificación de la fase primaria $\alpha(\text{Al})$ y del microconstituyente eutéctico Al-Si. Por último, se muestran curvas de enfriamiento simuladas, así como información térmica y cinética de solidificación que puede proporcionar el programa de computo elaborado.

II.1 Formulación del modelo

El macro-micro modelo o modelo MT-KT de solidificación a elaborar para el caso aleación hipoeutéctica Al-Si reforzada con SiC en forma de partículas, material compuesto A356/SiCp, considera el acoplamiento del micromodelo de solidificación de la cinética de transformación (KT) con el macromodelo de transferencia de calor con cambio de fase (MT), a través del término de generación de calor latente de solidificación. Así mismo, dicha incorporación se realiza mediante el término de fracción sólida a partir de leyes de nucleación y crecimiento.

El sistema bajo estudio es una pieza cilíndrica de composición A356/SiCp en un molde de arena ($\text{Na}_2\text{SiO}_4\text{-CO}_2$). Inicialmente el material compuesto esta a una temperatura mayor a la temperatura del líquidus de la aleación matriz, posteriormente este se enfría hasta temperatura ambiente, pasando por un proceso de enfriamiento y solidificación, ver Figura 8.

Se consideraron las siguientes suposiciones generales para formular el modelo matemático:

- (a) El material compuesto, reforzante y aleación matriz, se considera como un medio continuo.
- (b) No existen gradientes térmicos dentro del material compuesto, lo cual implica que a cualquier tiempo la temperatura es uniforme en todo el dominio del material compuesto.
- (c) Las propiedades termofísicas del material compuesto son independientes de la temperatura. Estas se relacionan con las propiedades de los constituyentes individuales, reforzante y aleación matriz, con la regla de las mezclas. Esta relación se fundamenta en la suma de los productos de las propiedades individuales y sus fracciones volumen respectivos.
- (d) El flujo de calor que abandona el material compuesto hacia los alrededores es por convección y se considera un coeficiente de transferencia de calor por convección (h_0).
- (e) Durante la solidificación no hay cambios de volumen.
- (f) Se establece un equilibrio térmico rápido entre el reforzante y el líquido que lo rodea.

(g) Se considera el reforzante un material inerte, de tal manera que no ocurre reacción química entre el reforzante y aleación matriz.

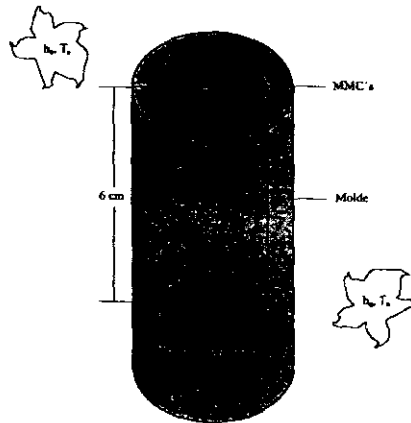


Figura 8. Representación gráfica del sistema bajo estudio.

El problema planteado puede resolverse a partir de dos aproximaciones^(38,45): 1) global (considera ausencia de gradientes térmicos) y 2) infinitesimal (considera presencia de gradientes térmicos). En este trabajo el modelo elaborado considera aproximación global, suposición (b), tomando en cuenta que la información térmica y microestructural que puede ser obtenida a partir del modelo, es suficiente para satisfacer los objetivos propuestos.

El planteamiento macroscópico del sistema bajo estudio, resolviendo únicamente para transporte de energía de los fenómenos de transporte, consiste en definir un balance global de energía aplicado al material compuesto de volumen V (m^3), en contacto con el material de moldeo a través de una interfase molde-metal de área A (m^2), suposición (a), definido por la ecuación (18). En esta aproximación se asume la ausencia de gradientes de temperatura dentro del dominio del material compuesto, suposición (b), lo cual conduce a la obtención de una respuesta promedio desde el punto de vista térmico y microestructural del sistema bajo estudio. El efecto del reforzante en la aleación matriz, suposición (c), es realizado mediante el uso de propiedades termofísicas efectivas⁽⁴⁶⁾. Así la densidad efectiva, calor específico efectivo y calor latente de solidificación efectivo son definidos como: $\rho_E = [f_S \rho_S + f_L \rho_L](1-f_R) + f_R \rho_R$, $C_{PE} = [f_S C_{PS} + f_L C_{PL}](1-f_R) + f_R C_{PR}$ y $\Delta H_E =$

$\Delta H_f(1-f_R)$, donde ρ es la densidad (kg/m^3), C_p es el calor específico ($\text{J/kg}^\circ\text{C}$), ΔH es el calor latente de fusión por unidad de masa (J/kg), f es la fracción volumen, y los subíndices S, L, y R denotan la fase sólida, líquida y el reforzante respectivamente.

$$A \frac{dq}{dt} + L \frac{df_s}{dt} = \rho_E C_{pE} V \frac{dT}{dt} \quad (18)$$

$$[Q_{SU}] + [Q_{TR}] = [Q_{AC}]$$

donde: Q_{SU} = Flujo de calor que abandona el material compuesto hacia los alrededores

Q_{TR} = Flujo de calor que se genera en la aleación matriz debido a la solidificación

Q_{AC} = Flujo de calor que se acumula en el material compuesto

Cuando es colado el material compuesto A356/SiCp dentro de un molde de arena ($\text{Na}_2\text{SiO}_4\text{-CO}_2$) de cavidad cilíndrica y espesor de pared delgado, la capacidad calorífica del molde es pequeña comparada con la masa de la muestra. En este caso puede ser asumido que durante el proceso de enfriamiento y solidificación del material compuesto, el principal mecanismo de transferencia de calor es por convección y que los otros mecanismos pueden ser despreciados. Por consiguiente, de acuerdo a la suposición (d), el flujo de calor por unidad de área de contacto metal-molde que es extraído del material compuesto hacia los alrededores es por convección, siendo definido el flux de calor mediante la ley de enfriamiento de Newton, ecuación (19).

$$\frac{dq}{dt} = -h_0(T - T_0) \quad (19)$$

donde: h_0 es el coeficiente de transferencia de calor por convección ($\text{W/m}^2\text{°C}$), T es la temperatura del material compuesto a un tiempo t ($^\circ\text{C}$) y T_0 es la temperatura del medio ambiente ($^\circ\text{C}$).

El término de generación de calor latente de solidificación, Q_{TR} , es proporcionado por el modelo microscópico de cinética de solidificación y es no nulo exclusivamente cuando hay cambio de fase en la aleación matriz.

Para desarrollar el micromodelo de solidificación de la cinética de transformación (KT) del material compuesto, es de vital importancia conocer cualitativamente los eventos microestructurales de la aleación matriz que acontecen durante la solidificación. En este

trabajo de tesis se emplea como aleación matriz la aleación A356 (aleación hipoeutéctica Al-Si), por lo que a continuación se hará una breve descripción de la cinética de solidificación, información necesaria que da soporte a las leyes de nucleación y crecimiento a emplear en el modelo.

II.2 Descripción de la solidificación de la aleación matriz (aleación A356)

En este trabajo se hace la consideración, para el micromodelo, que la aleación matriz A356 presenta solidificación equiaxial dendrítica y eutéctica. Tal circunstancia es motivada por el hecho de que las aleaciones Al-Si generalmente solidifican en esa estructura, en condiciones de enfriamiento y composición comercial, situación que ha acarreado gran diversidad de investigación a esta aleación monolítica.

La descripción de la solidificación de la aleación matriz, aleación hipoeutéctica Al-Si, puede ser ejemplificada por la aleación A356. El proceso de enfriamiento y solidificación se efectúa en cinco etapas, ver Figura 9, las cuales son las siguientes:

- [I] **Enfriamiento de la fase líquida.** Esta etapa comprende los siguientes intervalos de tiempo y temperatura, $0 \leq t \leq t_{1S}$ y $T_L \leq T \leq T_C$. En esta etapa no hay solidificación, solo es un proceso de enfriamiento, en donde la aleación transfiere calor sensible hacia sus alrededores hasta alcanzar la temperatura del líquidus.
- [II] **Solidificación de la fase primaria proeutéctica $\alpha(\text{Al})$.** Esta etapa comprende los siguientes intervalos de tiempo y temperatura, $t_{1S} \leq t \leq t_{1PE}$ y $T_E \leq T \leq T_L$. En esta etapa ocurre la solidificación de la fase primaria, es decir, la nucleación y crecimiento de los granos equiaxiales dendríticos de fase $\alpha(\text{Al})$. El crecimiento de dendritas de aluminio continúa hasta que éstas ocupan la totalidad del metal, lo que constituye el punto de coherencia, definiéndose así el tamaño de grano. El interbloqueo de dendritas en la red repercute en la formación de microporosidad y problemas de contracción, provocando acumulación de esfuerzos que pueden ocasionar la ruptura de la pieza. Una vez que las dendritas han ocupado la totalidad

del metal, su crecimiento solo puede ocurrir lateralmente, es decir las dendritas tienden a engrosarse.

- [III] **Solidificación simultánea de $\alpha(\text{Al})$ y eutéctico Al-Si.** Esta etapa comprende los siguientes intervalos de tiempo y temperatura, $t_{\text{IPE}} \leq t \leq t_{\text{FPE}}$ y $T_{\text{SE}} \leq T \leq T_{\text{E}}$. En esta etapa ocurre la solidificación simultánea de la fase primaria $\alpha(\text{Al})$ y del microconstituyente eutéctico Al-Si, cuyo final es dado cuando se alcanza la temperatura de máximo sobreenfriamiento, T_{SE} . Cuando el metal alcanza la temperatura eutéctica, T_{E} , inicia la nucleación del microconstituyente eutéctico Al-Si, teniendo como sitios de nucleación a los brazos interdendriticos de aluminio.
- [IV] **Solidificación del microconstituyente eutéctico Al-Si.** Esta etapa comprende los siguientes intervalos de tiempo y temperatura, $t_{\text{FPE}} \leq t \leq t_{\text{FS}}$ y $T_{\text{SE}} \leq T \leq T_{\text{E}}$. En esta etapa se asume que únicamente ocurre la solidificación del eutéctico Al-Si proveniente del líquido remanente, finalizando cuando la fracción sólida alcanza la unidad.
- [V] **Enfriamiento de la fase sólida.** Esta etapa comprende los siguientes intervalos de tiempo y temperatura, $t_{\text{FS}} \leq t$ y $T_0 \leq T \leq T_{\text{E}}$. En esta etapa se lleva el enfriamiento de la aleación hasta alcanzar la temperatura ambiente.

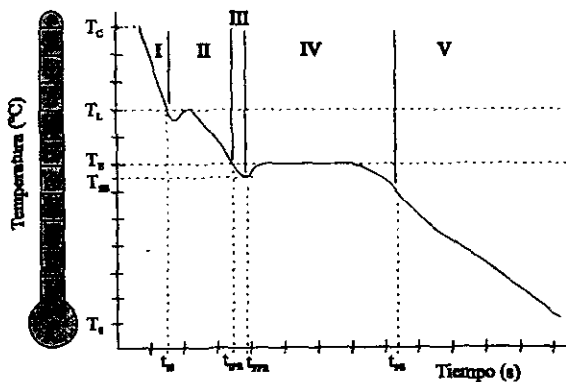


Figura 9. Curva de enfriamiento típica de la aleación matriz A356, en donde se muestra el proceso de enfriamiento y solidificación.

II.3 Desarrollo del Macro-Micro Modelo

II.3.1 Macromodelado de la transferencia de calor con cambio de fase (MT)

El balance global debe ser aplicado de manera secuencial obedeciendo la analogía del proceso de enfriamiento y solidificación de la aleación matriz. Basándose en la descripción de la solidificación de la aleación A356 vista anteriormente, etapas I-V, a continuación se presenta la formulación del modelo.

Etapa I. Enfriamiento de la fase líquida

El balance global de energía para esta etapa queda expresada por la ecuación (20). Esta ecuación diferencial es aplicable para las condiciones de tiempo y temperatura presentadas previamente y para $f_s = 0$.

$$A \frac{dq}{dt} = \rho_E C_{pE} V \frac{dT}{dt} \quad (20)$$

$$[Q_{SU}] = [Q_{AC}]$$

$$\text{donde : } \frac{dq}{dt} = -h_0(T - T_0)$$

La solución de la ecuación (20) se lleva a cabo despejando (dT/dt) , ecuación (21), y empleando el método de Euler, definido por la ecuación (22).

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{h_0 A (T - T_0)}{\rho_E C_{pE} V} \quad (21)$$

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left(\frac{dT}{dt} \right) \cdot \Delta t \quad (22)$$

donde $T^{t+\Delta t}$ representa la temperatura futura, T^t es la temperatura presente, (dT/dt) es la velocidad de enfriamiento definida por la ecuación (21) y Δt representa el incremento de tiempo.

Etapa II. Solidificación de la fase primaria proeutéctica $\alpha(\text{Al})$

El balance global de energía para esta etapa queda expresada por la ecuación (23). Esta ecuación diferencial es aplicable para las condiciones de tiempo y temperatura especificadas previamente. En esta etapa ocurre la solidificación de la fase primaria $\alpha(\text{Al})$, razón por la que se considera el término de generación de calor latente de solidificación, Q_{TR} , donde f_{SP} es la fracción sólida de la fase proeutéctica.

$$A \frac{dq}{dt} + L \frac{df_{SP}}{dt} = \rho_E C_{pE} V \frac{dT}{dt} \quad (23)$$

$$[Q_{SU}] + [Q_{TR}] = [Q_{AC}]$$

donde :

$$\frac{dq}{dt} = -h_0(T - T_0)$$

$$L = V\rho_E\Delta H_E$$

Para conocer la historia térmica del sistema durante esta segunda etapa, se despeja (dT/dt) de la ecuación (23), ecuación (24), y se emplea el micromodelo a considerar. solidificación equiaxial dendrítica, para describir la evolución de la fracción sólida de la fase proeutéctica, f_{SP} . Considerando las relaciones $[df_{SP}/dt]$ proporcionadas por el modelo cinético aunado a la ecuación (24), y empleando el metodo de Euler, definido por la ecuación (22), se obtiene la solución de la ecuación (23). Toda la información relacionada al micromodelo es presentada más adelante.

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{h_0 A (T - T_0)}{\rho_E C_{pE} V} + \frac{\Delta H_E}{C_{pE}} \frac{df_{SP}}{dt} \quad (24)$$

$$\frac{df_{SP}}{dt} \cong \frac{\Delta f_{SP}}{\Delta t} = \left[\frac{f_{SP}^{i+1} - f_{SP}^i}{\delta t} \right]$$

Etapa III. Solidificación simultánea de $\alpha(\text{Al})$ y eutéctico Al-Si

Cuando el sistema alcanza la temperatura eutéctica, T_E , inicia la etapa III que corresponde a la solidificación simultanea de la fase proeutéctica $\alpha(\text{Al})$ y del microconstituyente eutéctico Al-Si, la cual finaliza cuando se llega a la temperatura de máximo

sobreenfriamiento eutéctico, T_{SE} . El balance global de energía para esta etapa queda representada por la ecuación (25). En esta etapa ocurre cambio de fase, razón por la que se considera el término de generación de calor latente de solidificación, Q_{LR} , donde f_{SPE} es la suma de las contribuciones de la fracción sólida de la fase proeutéctica, f_{SP} , y fracción sólida del eutéctico Al-Si, f_{SE} .

$$A \frac{dq}{dt} + L \frac{df_{SPE}}{dt} = \rho_E C_{PE} V \frac{dT}{dt} \quad (25)$$

$$[Q_{SE}] + [Q_{LR}] = [Q_{AC}]$$

donde:

$$\frac{dq}{dt} = -h_0(T - T_0)$$

$$L = V\rho_E \Delta H_E$$

Para conocer la historia térmica del sistema durante esta tercera etapa, se despeja (dT/dt) de la ecuación (25), ecuación (26), y se emplea el micromodelo a considerar para las dos fases, solidificación equiaxial dendrítica y solidificación equiaxial eutéctica, para describir la evolución de la fracción sólida de la fase proeutéctica y del eutéctico, f_{SPE} . Considerando las relaciones $[df_{SPE}/dt]$ proporcionadas por el modelo cinético aunado a la ecuación (26), y empleando el metodo de Euler, definido por la ecuación (22), se obtiene la solución de la ecuación (25). Toda la información relacionada al micromodelo es presentada más adelante.

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{h_0 A (T - T_0)}{\rho_E C_{PE} V} + \frac{\Delta H_E}{C_{PE}} \frac{df_{SPE}}{dt} \quad (26)$$

$$\frac{df_{SPE}}{dt} \cong \frac{\Delta f_{SPE}}{\Delta t} = \left[\frac{f_{SPE}^{i+1} - f_{SPE}^i}{\delta t} \right]$$

Etapa IV. Solidificación del microconstituyente eutéctico Al-Si

Cuando el sistema alcanza la temperatura de máximo sobreenfriamiento eutéctico, T_{SE} , inicia la etapa IV que corresponde a la solidificación del eutéctico Al-Si, la cual finaliza cuando la fracción sólida alcanza un valor unitario. El balance global de energía para esta etapa queda expresada por la ecuación (27). En esta etapa ocurre cambio de fase, razón

por la que se considera el término de generación de calor latente de solidificación, Q_{TR} , donde f_{SE} es la fracción sólida de la fase eutéctica.

$$A \frac{dq}{dt} + L \frac{df_{SE}}{dt} = \rho_E C_{PE} V \frac{dT}{dt} \quad (27)$$

$$[Q_{SU}] + [Q_{TR}] = [Q_{AC}]$$

donde:

$$\frac{dq}{dt} = -h_0(T - T_0)$$

$$L = V \rho_E \Delta H_E$$

Para conocer la historia térmica del sistema durante esta cuarta etapa, se despeja (dT/dt) de la ecuación (27), ecuación (28), y se emplea el micromodelo a considerar, solidificación equiaxial eutéctica, para describir la evolución de la fracción sólida de la fase eutéctica, f_{SE} . Considerando las relaciones $[df_{SE}/dt]$ proporcionadas por el modelo cinético unido a la ecuación (28), y empleando el método de Euler, definido por la Ecuación (22), se obtiene la solución de la ecuación (27). Toda la información relacionada al micromodelo es presentada más adelante.

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{h_0 A (T - T_0)}{\rho_E C_{PE} V} + \frac{\Delta H_E}{C_{PE}} \frac{df_{SE}}{dt} \quad (28)$$

$$\frac{df_{SE}}{dt} \cong \frac{\Delta f_{SE}}{\Delta t} = \left[\frac{f_{SE}^{i+1} - f_{SE}^i}{\delta t} \right]$$

Etapa V. Enfriamiento de la fase sólida

Por último, el balance global de energía para esta etapa queda expresada por la ecuación (29). Esta ecuación diferencial es aplicable para las condiciones de tiempo y temperatura establecidas anteriormente, y para $f_S = 1$, dado que el sistema ya solidificó en su totalidad.

$$A \frac{dq}{dt} = \rho_E C_{PE} V \frac{dT}{dt} \quad (29)$$

$$[Q_{SU}] = [Q_{AC}]$$

La solución de la ecuación (29) se lleva a cabo despejando (dT/dt) , ecuación (30), y empleando el método de Euler, definido por la ecuación (22).

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{h_0 A (T - T_0)}{\rho_E C_{pE} V} \quad (30)$$

A continuación se describen los aspectos más importantes asociados a los micromodelos que fueron considerados para describir a la cinética de la solidificación equiaxial dendrítica y equiaxial eutéctica.

II.3.2 Micromodelo de solidificación de la cinética de transformación (KT)

Una aproximación del micromodelado de la solidificación de la cinética de transformación (KT) que hace posible la simulación de la cinética de la solidificación equiaxial dendrítica y equiaxial eutéctica es a través de modelos determinísticos, siendo los componentes principales un modelo de nucleación y un modelo de crecimiento que contabiliza la interacción entre granos al final de la solidificación. Todo lo referente a lo que es un modelo determinístico aunado a las suposiciones adoptadas en el micromodelado fue tratado en el capítulo I.

II.3.2.1 Cinética de la solidificación equiaxial dendrítica

En este trabajo se asume que la fase proeutéctica $\alpha(Al)$, participante en el macro-micro modelado durante las etapas II y III, solidifica bajo una estructura equiaxial dendrítica. Para tal efecto se considera un modelo de nucleación instantánea, cuya suposición es que la totalidad de sitios de nucleación presentes por unidad de volumen de metal líquido nuclean instantáneamente a la temperatura crítica de nucleación y posteriormente crecen adoptando una forma esférica.

La densidad de núcleos activos es un parámetro, cuyo valor depende del potencial de nucleación (refinamiento de grano) y de la velocidad de enfriamiento. Con respecto a este último aspecto, en la literatura⁽²⁵⁾ se reportan valores experimentales de conteo de

granos dendríticos como una función de la velocidad de enfriamiento, los cuales se pueden procesar en ecuaciones de la forma:

$$N_1 = a \cdot \left(\frac{dT}{dt} \right)^b \quad (31)$$

donde: N_1 es el número de núcleos por unidad de volumen (m^{-3}) y (dT/dt) es la velocidad de enfriamiento del metal al inicio de la solidificación. Los valores de los parámetros a y b para aleaciones hipoeutécticas Al-Si son una función del contenido de Si presente en la aleación y se obtienen experimentalmente.

La dependencia del número de núcleos a partir del cual se desarrollan los granos equiaxiales dendríticos, N_d , es expresada por la ecuación (32), reportada en la literatura⁽³⁸⁾ para cilindros de aleación hipoeutéctica Al-Si, solidificados en condiciones similares a las del presente trabajo, a partir de resultados experimentales de conteo de granos bajo diferentes condiciones de enfriamiento.

$$N_d = 3.748 \times 10^9 + 2.313 \times 10^7 \left(\frac{dT}{dt} \right)_{T=T_L}^2 \quad (32)$$

El modelo de crecimiento⁽³⁷⁾ empleado en este trabajo que nos permite modelar la cinética de crecimiento de los granos equiaxiales dendríticos es el que a continuación se presenta junto con las suposiciones adoptadas.

- 1) La dendrita crece dentro de una esfera de radio R_1 conocido y fijado por una ley de nucleación.
- 2) Si bien, durante su desarrollo, la dendrita es parcialmente sólida y con radio instantáneo R_g , establecido por la posición de la punta de la dendrita en crecimiento, esta dendrita es sustituida por una esfera sólida equivalente, de radio R_s que contiene la misma cantidad de sólido.
- 3) El crecimiento de esta esfera equivalente se debe a la sobresaturación, indicada por el número de Peclet solutal, y su velocidad de crecimiento esta dada por la siguiente expresión:

$$\left(\frac{dR_s}{dt} \right)_i = M_d (C^* - C_a)^2 \quad (33)$$

$$M_d = \frac{Dm_L}{\pi^2 \Gamma (k_0 - 1) C_0}$$

donde M_d es la constante de crecimiento ($m/s\%wt^2$), D es el coeficiente de difusión en el líquido (m^2/s), Γ es el coeficiente de Gibbs Thomson (mK), k_0 es el coeficiente de partición, C_0 es la concentración inicial de soluto en la aleación ($\%wt$), m_L es la pendiente de la línea del liquidus ($^{\circ}C/\%wt$), C^* es la concentración de soluto en la interfase sólido-líquido ($\%wt$) y C_a es la concentración de soluto promedio en el líquido remanente ($\%wt$).

- 4) C^* se calcula basándose en el balance térmico dentro de la envoltura del volumen de grano. En este trabajo C^* se obtuvo empleando la ecuación lineal que describe a la línea del liquidus:

$$C^* = \frac{T_i - T_f}{m_L} \quad (34)$$

donde: T_f es la temperatura de fusión del metal puro ($^{\circ}C$) y T_i es la temperatura calculada en el paso de calculo inmediato anterior ($^{\circ}C$)

- 5) La interfase sólido-líquido de la esfera equivalente es en todo momento una superficie de isoconcentración, que presenta precisamente la concentración de equilibrio C^* .
- 6) Durante la solidificación de la esfera equivalente, se considera difusión nula de soluto en el sólido y mezclado perfecto en el líquido, de donde se calcula C_a partiendo de la fracción sólida previa y de la ecuación de Sheil-Gulliver⁽³⁶⁾ como:

$$C_a = C_0 (1 - f_{SP}^i)^{(k_0-1)} \quad (35)$$

donde f_{SP}^i es la fracción sólida calculada en el paso de calculo inmediato anterior.

Para tomar en cuenta el efecto del interbloqueo entre granos en crecimiento, la nueva fracción sólida, asociada al nuevo radio de esfera sólida equivalente, se calcula utilizando la ecuación de Jhonson Mehl⁽⁴⁴⁾, definida como:

$$\begin{aligned}
 f_{SP}^{i+1} &= 1 - \exp(-f_{Sd}^{Ex}) & (36) \\
 f_{Sd}^{Ex} &= \frac{4}{3} \pi N_d (R_S^{i+1})^3 \\
 R_S^{i+1} &= R_S^i + \left(\frac{dR_S}{dt} \right)_i \cdot \Delta t
 \end{aligned}$$

donde R_S es el radio de la esfera sólida equivalente (m) y f_{Sd}^{Ex} es la fracción sólida extendida, asociada al sólido de la fase primaria $\alpha(Al)$.

Durante la etapa II el sistema evoluciona disminuyendo su temperatura hasta alcanzar la temperatura eutéctica, T_E , momento en el cual es necesario contabilizar la fracción sólida del eutéctico Al-Si, f_{SE} .

II.3.2.2 Cinética de la solidificación equiaxial eutéctica

En este trabajo se asume que el microconstituyente eutéctico Al-Si, participante en el macro-micro modelado durante las etapas III y IV, solidifica bajo una estructura equiaxial. Para tal efecto se considera un modelo de nucleación instantánea.

La dependencia del número de núcleos a partir del cual se desarrollan los granos equiaxiales eutécticos, N_E , es expresada por la ecuación (37), reportada en la literatura⁽³⁸⁾ para cilindros de aleación eutéctica Al-Si, solidificados en condiciones similares a las del presente trabajo, a partir de resultados experimentales de conteo de granos bajo diferentes condiciones de enfriamiento.

$$N_E = 5.21 \times 10^8 + 3.56 \times 10^6 \left(\frac{dT}{dt} \right)_{T=TE}^2 \quad (37)$$

El modelo de crecimiento⁽³⁷⁾ empleado en este trabajo que nos permite modelar la cinética de crecimiento de los granos equiaxiales eutécticos es expresada por la velocidad de crecimiento de la esfera sólida equivalente, dR_E/dt , dada por la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{dR_E}{dt} \right)_i &= \mu_E (\Delta T_E^i)^2 & (38) \\
 \Delta T_E^i &= (T_E - T_M^i)
 \end{aligned}$$

donde: μ_E es el coeficiente de crecimiento del microconstituyente eutéctico ($m/s^{\circ}C^2$) y T_M es la temperatura del líquido remanente calculada en el paso de cálculo inmediato anterior ($^{\circ}C$). El valor del coeficiente de crecimiento del eutéctico Al-Si empleado en el presente trabajo es el valor inferido de los datos reportados por Magnin⁽⁴⁷⁾, siendo $\mu_E = 5E-6 m/s^{\circ}C^2$.

Para tomar en cuenta el efecto del interbloqueo entre granos en crecimiento, la nueva fracción sólida, asociada al nuevo radio de esfera sólida equivalente, se calcula utilizando la ecuación de Johnson Mehl⁽⁴⁴⁾, definida como:

$$f_{SE} = 1 - \exp(-f_{SE}^{Ex}) \quad (39)$$

$$f_{SE}^{Ex} = \frac{4}{3} \pi N_E (R_E^{i+1})^3$$

$$R_E^{i+1} = R_E^i + \left(\frac{dR_E}{dt} \right)_i \cdot \Delta t$$

donde: R_E es el radio de la esfera sólida equivalente (m) y f_{SE}^{Ex} es la fracción sólida extendida, asociada al sólido del eutéctico Al-Si.

Durante la etapa IV el sistema evoluciona incrementado la fracción sólida hasta alcanzar la unidad, momento en el cual se agota el líquido remanente y finaliza la solidificación.

II.3.2.3 Cinética de la solidificación simultánea de solidificación equiaxial dendrítica y equiaxial eutéctica

Esta parte es de gran importancia para modelar la solidificación simultánea de la fase proeutéctica y del microconstituyente eutéctico, presentes durante la etapa III. Durante esta etapa, el sólido presente en el dominio del metal es representado por un conjunto de esferas sólidas de dos tipos diferentes: (i) esferas sólidas de fase primaria $\alpha(Al)$ y (ii) esferas sólidas de eutéctico Al-Si.

En esta etapa se considera que viene ocurriendo el crecimiento de la fase proeutéctica, adoptando un valor de fracción sólida extendida asociada al sólido de la fase primaria, $f_{S\alpha}^{Ex}$, cuando el sistema alcanza la temperatura eutéctica, T_E . Inmediatamente después ocurre la solidificación de la fase eutéctica, caracterizado por la aparición de la

fracción sólida extendida asociada al sólido eutéctico Al-Si, f_{SE}^{Ex} . El cálculo de las fracciones sólidas extendidas se realiza de la misma manera como se vio anteriormente.

Para considerar el efecto del interbloqueo entre granos de crecimiento de la fase proeutéctica y del microconstituyente eutéctico, la nueva fracción sólida, f_{SPE} , asociada al nuevo radio de esfera sólida equivalente se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$f_{SPE} = 1 - \exp\left(-f_{Sd}^{Ex} - f_{SE}^{Ex}\right) \quad (40)$$

La etapa III finaliza cuando el sistema alcanza la temperatura de máximo sobreenfriamiento eutéctico, T_{SE} , dando inicio posteriormente la etapa IV, en donde el incremento de la fracción sólida se ve incrementada únicamente por el crecimiento de los granos del microconstituyente eutéctico, f_{SE} , finalizando la solidificación cuando la fracción sólida alcanza un valor de 0.999.

II.4 Resultados de la simulación

El modelo global, anteriormente descrito en sus cinco etapas, fue traducido en programa de computo; utilizando lenguaje Visual Basic Versión 5.0. En el anexo A se muestra el algoritmo del programa de computo elaborado, en donde se muestra el acoplamiento de los modelos durante la solidificación. El sistema bajo estudio es una pieza cilíndrica de composición A356/SiCp en un molde de arena ($Na_2SiO_4-CO_2$), cuyas dimensiones estandarizadas son 3 cm de diámetro y 6 cm de altura. La Tabla 4 muestra las propiedades termofísicas⁽⁶⁾ y parámetros considerados en el modelo.

Como se ha citado, las propiedades termofísicas del material compuesto son independientes de la temperatura. Estas se relacionan con las propiedades de los constituyentes individuales, reforzante y aleación matriz, con la regla de las mezclas. Además, durante la solidificación se asume un promedio ponderado de las propiedades termofísicas de la aleación matriz en estado líquido y sólido, siendo el término de ponderación la fracción sólida. Así, las propiedades termofísicas empleadas en el macro-micro modelo son definidas como propiedades termofísicas efectivas.

Propiedades termofísicas y parámetros	Aleación matriz (A356)		Reforzante (SiCp)
	Sólido	Líquido	
ρ (kg/m ³)	2700	2400	3200
C_p (J/kg°C)	1084	963	1300
ΔH_f (J/kg)	389000		-
T_L (°C)	615		-
T_E (°C)	577		-
C_0 (%wt)	7		-
m_L (°C/%wt)	-6.587		-
T_f (°C)	660		-
Γ (mK)	0.9E-7		-
D (m ² /s)	3E-9		-
k_0	0.117		-
T_0 (°C)	25		-
T_C (°C)	750		-
Δt (s)	0.01		-

Tabla 4. Propiedades termofísicas y parámetros considerados en el modelo.

La temperatura del líquidus (T_L) reportada en la literatura⁽⁶⁾ para aleaciones A356 es 615 °C. Para aleaciones hipoeutécticas Al-Si, esta temperatura puede ser calculada mediante la ecuación (41), la cual fue obtenida del diagrama de fase binario Al-Si y es función de la cantidad de Si. El programa de computo calcula la temperatura del líquidus a través del conocimiento de la concentración inicial de soluto (C_0), la cual es definida por la composición de Si en la aleación matriz.

$$T_L = T_f + m_L C_0 \quad (41)$$

donde T_f es la temperatura de fusión del solvente (°C), m_L es la pendiente de la línea del líquidus (°C/%wt) y C_0 es la concentración inicial de soluto (%wt).

La temperatura eutéctica de aleaciones Al-Si, determinada del diagrama de fase binario Al-Si, es reportada generalmente en la literatura como 577 °C. Sin embargo esta temperatura suele ser significativamente más pequeña por la presencia de impurezas como Cu, Mg, Fe, y Ni. De acuerdo a lo anterior, el programa de computo maneja a

consideración del usuario, el cálculo de la temperatura eutéctica basándose en la composición química de la aleación matriz. En aleaciones A356 y similares como A355, A357, A359 y A360, se ha reportado una fórmula empírica⁽²⁷⁾, la cual es la siguiente:

$$T_E(^{\circ}\text{C}) = 577 - \left(\frac{12.5}{\text{Si}} \right) [4.43(\text{Mg}) + 1.43(\text{Fe}) + 1.93(\text{Cu}) + 1.7(\text{Zn}) + 3.0(\text{Mn}) + 4.0(\text{Ni})] \quad (42)$$

donde la concentración es expresada en por ciento en peso (%wt).

El coeficiente de transferencia de calor por convección (h_0) empleado en el macro-micro modelo fue obtenido a partir de realizar un procesamiento numérico a la curva de *enfriamiento experimental de la aleación matriz A356 sin reforzar, obtenida bajo las condiciones específicas de estudio*. Cabe señalar que esta expresión fue la empleada en el macro-micro modelo del material compuesto, tomando en cuenta un coeficiente de corrección, obtenido en función de la cantidad de reforzante, ver anexo B. La ecuación obtenida fue la siguiente:

$$h_0 = \left(11.068849 + \frac{(170.42904)(19.757189)}{19.757189 + t} \right) \otimes (1 + 4.0710147 * F_R^{1.9107327}) \quad (43)$$

donde t es el tiempo (s).

La curva de enfriamiento proporcionada por el modelo, considerando las dimensiones estandarizadas del molde, propiedades termofísicas efectivas y parámetros ya citados, es mostrada en la Figura 10, ésta corresponde al de la aleación matriz A356 sin reforzar. Las curvas de enfriamiento de MMC's son mostradas en la Figura 11.

Además del perfil de temperatura respecto al tiempo del material compuesto bajo estudio, ver Figuras 10 y 11, el programa de computo despliega información adicional como es el tiempo de inicio de solidificación de la fase primaria $\alpha(\text{Al})$ (t_{IS}), el tiempo de fin de la solidificación del microconstituyente eutéctico Al-Si (t_{FS}) y el tiempo total de solidificación, t_s , definido como el tiempo transcurrido desde el inicio de la solidificación de la fase proeutéctica hasta el final de la solidificación del eutéctico.

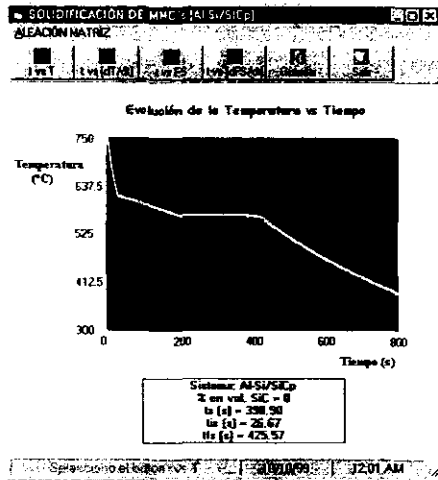
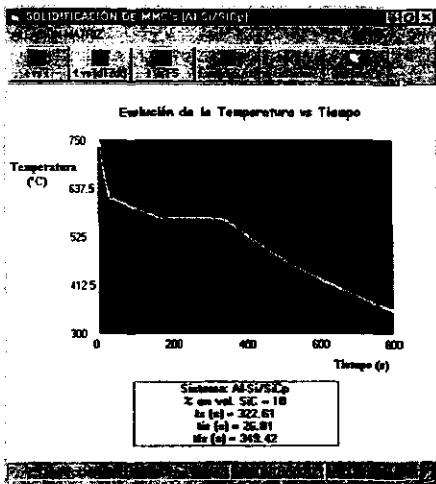
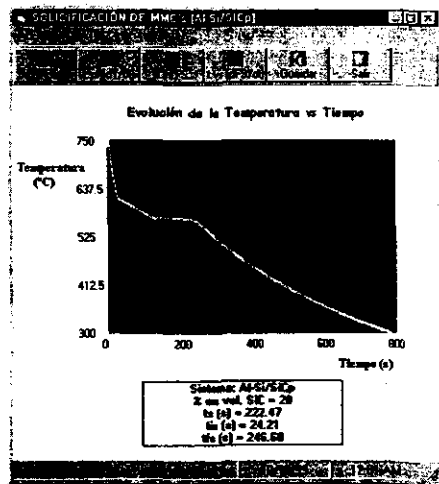


Figura 10. Curva de enfriamiento para la aleación matriz A356 sin reforzar.



(a)



(b)

Figura 11. Curvas de enfriamiento de MMC's. (a) Aleación matriz A356 reforzada con 18 % en vol. SiC, (b) Aleación matriz A356 reforzada con 20 % en vol. SiC.

Dentro del programa es posible obtener el gráfico de la primera derivada de la temperatura respecto al tiempo, la cual representa físicamente la velocidad de enfriamiento. La Figura 12 representa la primera derivada de la curva de enfriamiento de la aleación monolítica, mostrada en la Figura 10 y la Figura 13 muestra las de MMC's, dadas en la Figura 11.

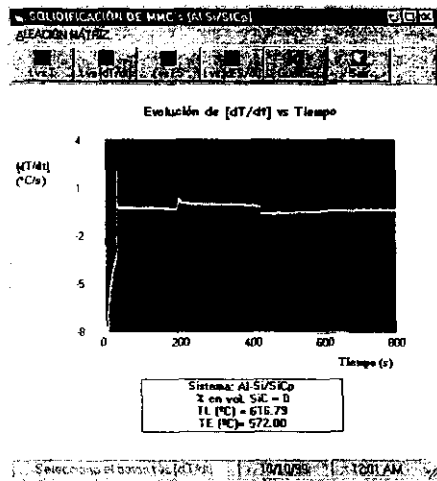
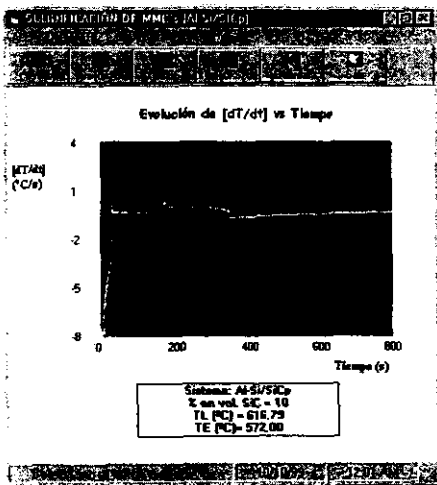
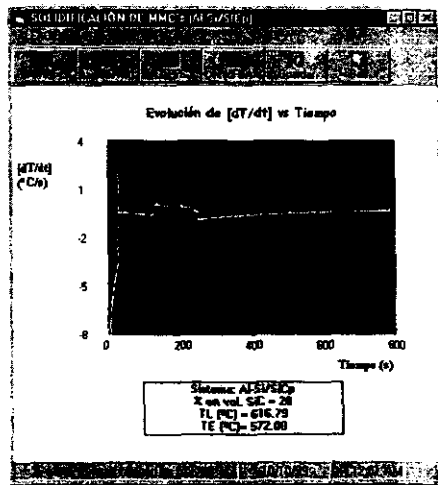


Figura 12. Primera derivada de la curva de enfriamiento para la aleación matriz sin reforzar.



(a)



(b)

Figura 13. Primera derivada de la curva de enfriamiento para MMC's.

(a) Aleación matriz A356 reforzada con 10 % en vol. SiC,

(b) Aleación matriz A356 reforzada con 20 % en vol. SiC.

También el programa de computo es capaz de mostrar la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo, obtenida ésta mediante leyes de nucleación y crecimiento, como fue mostrado en el desarrollo del macro-micro modelo, ver Figuras 14 y 15.

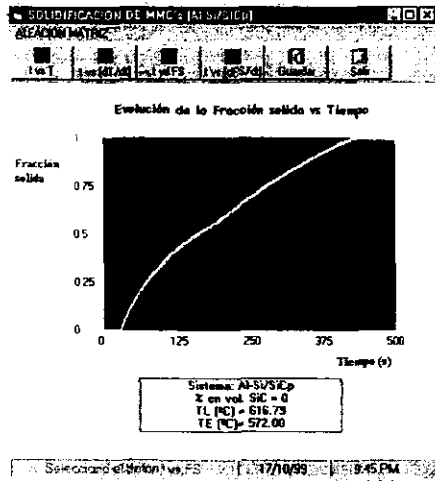
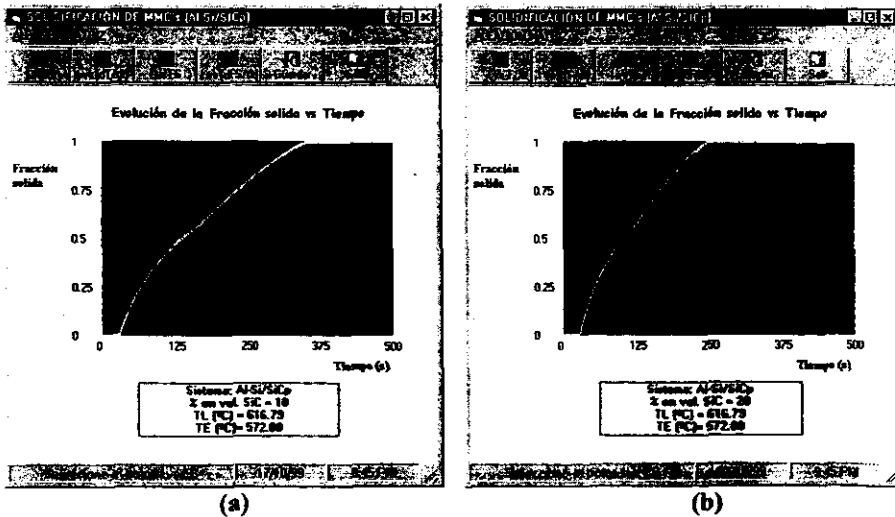


Figura 14. Evolución de la fracción sólida en función del tiempo para la aleación matriz A356 sin reforzar.



(a)

(b)

Figura 15. Evolución de la fracción sólida en función del tiempo para MMC's.
 (a) Aleación matriz A356 reforzada con 10 % en vol. SiC,
 (b) Aleación matriz A356 reforzada con 20 % en vol. SiC.

Por último, también el programa de computo arroja resultados asociados a la velocidad de solidificación, df_s/dt , obtenida ésta mediante leyes de nucleación y crecimiento, como se mostró en el desarrollo del macro-micro modelo, ver Figuras 16 y 17.

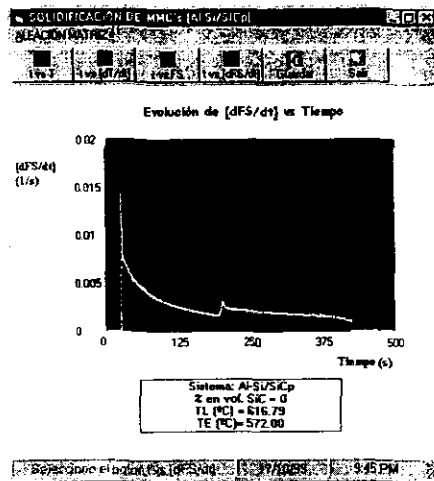
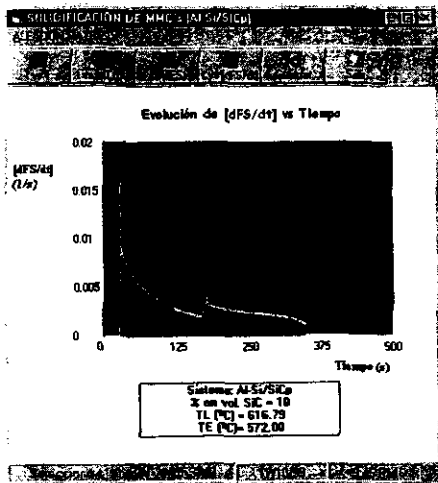
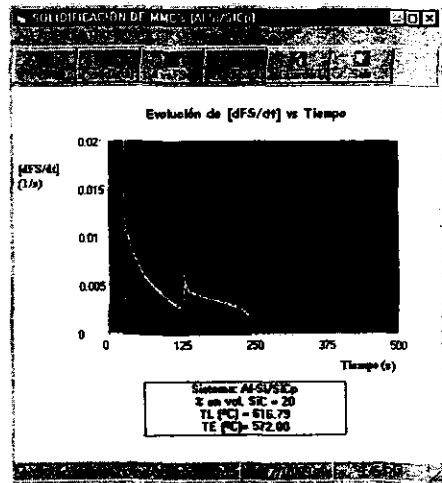


Figura 16. Evolución de la velocidad de solidificación, df_s/dt , en función del tiempo para la aleación matriz A356 sin reforzar.



(a)



(b)

Figura 17. Evolución de df_s/dt en función del tiempo para MMC's.
 (a) Aleación matriz A356 reforzada con 10 % en vol. SiC,
 (b) Aleación matriz A356 reforzada con 20 % en vol. SiC.

La temperatura del liquidus y la temperatura eutéctica fueron obtenidas a partir de las ecuaciones (41) y (42), considerando la composición química de la aleación matriz A356 con la que se trabajó en la parte experimental. Esta información es desplegada en la pantalla al solicitar la evolución de $[dT/dt]$ vs tiempo, o la evolución de la fracción sólida vs tiempo, o la evolución de dF_s/dt vs tiempo.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este capítulo está subdividido en tres partes, la primera parte trata lo relacionado al diseño experimental, donde se hace alusión a los tres experimentos factoriales 2^1 propuestos para explorar el efecto del reforzante, además se muestra el arreglo experimental adoptado para contemplar las condiciones supuestas en la elaboración del macro-micro modelo.

La segunda parte, llamada procedimiento experimental, se presentan los materiales utilizados, equipo empleado y la metodología adoptada para la obtención de las muestras indicadas en el rubro de diseño experimental, correspondiendo éstas a los tres experimentos factoriales.

La última parte, bajo el nombre de técnicas y análisis de evaluación, se muestra la metodología de evaluación de los parámetros característicos de las curvas de enfriamiento, los cuáles nos permitirán explorar el efecto del reforzante, así como validar y/o comparar las tendencias encontradas con los resultados obtenidos del macro-micro modelo elaborado, y así, poder discernir una explicación.

III.1 Diseño experimental

De acuerdo con los objetivos planteados para este trabajo de tesis, el diseño experimental fue concebido con el fin de establecer el efecto de diferentes porcentajes de partículas de SiC en una matriz metálica de aleación A356, sobre los parámetros característicos de curvas de enfriamiento obtenidas en condiciones estandarizadas.

Para tal efecto se adoptaron diseños factoriales a dos niveles, 2^1 , teniendo como variable cuantitativa el % en volumen de reforzante. Los niveles de reforzante considerados en este trabajo son 0, 10 y 20 con el fin de cubrir el intervalo comúnmente presente, en porcentaje en volumen de reforzante asociado a materiales compuestos A356/SiCp de interés comercial, en piezas obtenidas por fundición. Como un experimento factorial 2^1 solo considera 2 niveles, nivel bajo y nivel alto, el efecto de la variable de interés se analizó mediante la combinación de los tres niveles, es decir, primero se verificó el cambio en la respuesta al ir del nivel 0 a 10, después 0 a 20 y por último 10 a 20. Por respuesta se entiende los efectos producidos en los parámetros característicos de la curva de enfriamiento y de su primera derivada. Lo anterior significó emplear tres experimentos factoriales 2^1 , como se puede observar en la Tabla 5, donde se muestra la matriz de diseño correspondiente a cada experimento.

Experimento factorial 1		Experimento factorial 2		Experimento factorial 3	
Experimento	% en vol. SiC	Experimento	% en vol. SiC	Experimento	% en vol. SiC
1	0	1	0	2	10
2	10	3	20	3	20

Tabla 5. Matriz de diseño para los tres experimentos factoriales 2^1 .

Como se puede notar en la Tabla 5, únicamente se requieren de tres experimentos elementales para poder hacer el análisis factorial y así, discernir el efecto de la variable. En este trabajo se realizaron 15 experimentos elementales replicados, es decir, 5 réplicas para cada nivel (0, 10 y 20). Para garantizar que las réplicas fuesen genuinas se consideraron los siguientes aspectos: i) el orden de los experimentos se efectuó aleatoriamente y ii) el

procedimiento y las condiciones para cada experimento se mantuvieron rigurosamente iguales.

El análisis factorial asociado a cada experimento factorial es obtenido siguiendo el tratamiento estadístico propuesto por Box G. et al⁽⁴⁸⁾, a continuación se muestra como se obtiene la estimación del efecto y su correspondiente desviación típica, necesarios para discernir si son estadísticamente significativos los cambios producidos en los parámetros característicos de la curva de enfriamiento, al aumentar la cantidad de partículas de SiC en una matriz metálica de aleación A356.

La estimación del efecto se calcula como la diferencia entre las dos medias aritméticas del cambio asociado a las 5 réplicas correspondiente a cada nivel, es decir, Estimación = $y_+ - y_-$, donde los signos + y - representan nivel de reforzante alto y bajo respectivamente.

El calculo de la desviación típica se obtiene realizando lo siguiente: primeramente se estima la varianza muestral, s^2 , definida por la ecuación (44), posteriormente se evalúa la media de las varianzas estimadas, σ^2 , representada por la ecuación (45). después se determina la varianza estimada por efecto, VE^2 , dada por la ecuación (46), finalmente la desviación típica por efecto viene dada por VE.

$$s^2 = \frac{\sum (y - \bar{y})^2}{(n - 1)} \quad (44)$$

$$\sigma^2 = \sum s^2 / v \quad (45)$$

$$VE^2 = 4\sigma^2 / N \quad (46)$$

donde: n es el número de réplicas; siendo 5 en todos los casos, v son los grados de libertad; siendo 2 en todos lo casos y N es el número de experimentos elementales replicados; siendo 10 para todos los casos.

Con el fin de realizar la experimentación en condiciones cercanas a las consideradas en la elaboración del macro-micro modelo, se dispuso del arreglo experimental mostrado en la Figura 18, que consiste de un molde receptor de cavidad cilíndrica, con dimensiones internas de 3 cm de diámetro y 6 cm de altura y con un espesor de 0.7 cm. La aleación o material compuesto líquido es vaciado dentro de esta cavidad con

el fin de registrar la historia térmica, es decir la evolución de la temperatura durante el enfriamiento y solidificación de la muestra.

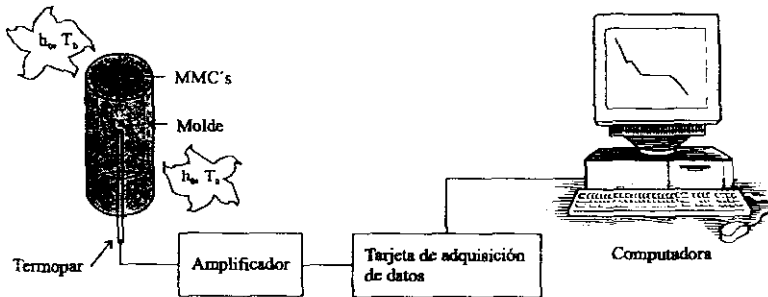


Figura 18. Representación esquemática del arreglo experimental.

Para obtener la historia térmica de la aleación matriz sin reforzar y del material compuesto, se fijó en el centro geométrico del molde, a una altura igual a la mitad de la altura de la muestra, ver Figura 18, un termopar tipo K (chromel-alumel) recubierto por una funda bifilar de alúmina con la punta en contacto directo con el material vaciado. El termopar se conectó a un sistema de adquisición y procesamiento de datos acoplado a una computadora personal. La calibración de las señales provenientes del termopar se realizó empleando como referencia a aluminio puro grado electrolítico (99.99 %).

III.2 Procedimiento experimental

Dentro de este apartado se presentan los materiales utilizados, equipo empleado y la metodología adoptada para la obtención de las muestras indicadas en el rubro de diseño experimental, correspondiendo éstas a los tres experimentos factoriales.

III.2.1 Materiales

a) Aleación matriz

La aleación matriz utilizada fue una aleación comercial base Al-Si de composición hipoeutéctica, llamada A356, cuya composición química es presentada en la Tabla 5.

Elemento	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ni	Sr	Si	Al
%wt	0.50	0.10	0.10	0.23	0.083	0.01	0.03	6.56	balance

Tabla 6. Composición química de la aleación matriz.

La composición de la aleación matriz se determinó por Espectrometría de Emisión, con un espectrómetro Spectrolab LAVWA 18B. Esta aleación matriz fue la que se usó para fabricar el material compuesto. Como se puede observar en la Tabla 6, la aleación matriz contiene una cantidad significativa de Sr residual, cuyo propósito es incrementar la fluidez y promover una mayor humectación entre SiCp y la matriz, dado que la obtención de la curva de enfriamiento se hizo a través de la refusión del material compuesto fabricado.

b) Material compuesto A356/SiCp

Se fabricó material compuesto A356/SiCp, con 10 y 20% en volumen de reforzante, empleando el método de Vórtice. Los materiales utilizados fueron: como matriz metálica la aleación A356 teniendo como composición química la mostrada en la Tabla 6, y como material reforzante partículas de SiC en forma angular y malla 320, equivalente a un tamaño promedio de 38 μm .

La fabricación del material compuesto se realizó de acuerdo a lo siguiente: se fundieron cargas de aproximadamente 1 kg de aleación matriz A356 en un horno eléctrico de resistencia con crisol de carburo de silicio, manteniéndose a una temperatura máxima de trabajo de 780-790 $^{\circ}\text{C}$, al metal líquido se le adicionó la cantidad correspondiente de SiC previamente precalentada a 450 $^{\circ}\text{C}$. Mientras se hacía la adición del reforzante al baño metálico, éste se agitaba continuamente con una flecha metálica recubierta con material refractario, a una velocidad de 1100 rpm durante 8-10 minutos. Posteriormente, se realizó una desgasificación a bajos flujos de gas Argón durante 1 minuto, para finalmente colar a moldes metálicos, mediante el cual se obtenían lingotes cilíndricos de 2.5 cm de diámetro por 20 cm de longitud.

c) Material de moldeo

Para la elaboración del molde se utilizó arena sílica aglutinada mediante el proceso $\text{Na}_2\text{SiO}_4\text{-CO}_2$, ya que ésta posee mejores propiedades en comparación con una arena de

moldeo en verde. Para la preparación de la mezcla de arena para corazones se empleó la siguiente metodología: se adicionó la cantidad preestablecida de arena sílica de tamaño AFS 80-90 al molino y enseguida el silicato de sodio (5% de Na_2SiO_4), luego se mezcló mecánicamente durante 5 minutos, posteriormente se descargó la mezcla a un recipiente hermético para ser utilizada. Finalmente, para la obtención del molde, se adicionó la cantidad suficiente de mezcla en un molde de madera diseñado para tal efecto e inmediatamente se endureció el molde en verde mediante la impregnación de CO_2 . Mediciones de dureza superficial fueron realizadas con la finalidad de garantizar que las condiciones de compactación del molde fueran siempre las mismas.

III.2.2 Equipo

El equipo utilizado en la fabricación del material compuesto se muestra en la Figura 19, el cual consta de las siguientes partes:

1. Dispositivo de dosificación de partículas de SiC y agitación del baño metálico.
 - Vibrador
 - Horno eléctrico de resistencia con temperatura de trabajo de 25-850 °C (para precalentamiento de SiCp)
 - Llave de paso.
 - Sistema de agitación.
 - Taladro de velocidad variable.
 - Flecha de acero 1018, recubierta con pintura refractaria de zircón.
 - Taladro manual para agitación adicional.
2. Sistema de calentamiento
 - Horno eléctrico de resistencia con controlador de temperatura de rango de 200-1200 °C y tapa de refractario moldeable comercial con una mirilla de vidrio pyrex. (Usado para la fusión de la aleación matriz)
3. Registrador de temperaturas de 15 canales para hornos y crisoles.
4. Controladores de temperatura para los hornos eléctricos de resistencia.

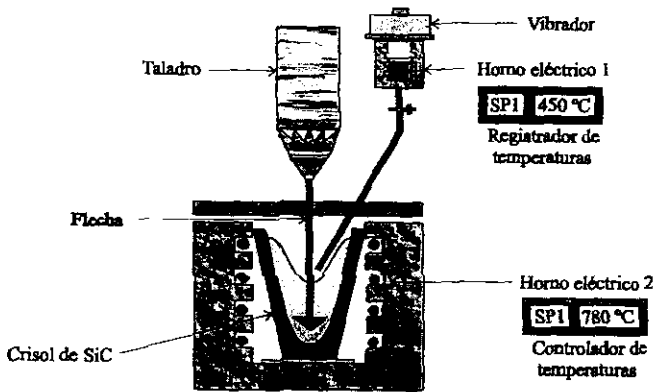


Figura 19. Equipo para la fabricación del material compuesto A356/SiCp por el método de Vórtice.

III.2.3 Procedimiento de fusión

a) Aleación matriz

Para la aleación matriz sin reforzar, se fundieron cargas de 150 g, correspondiente a la pieza cilíndrica estandarizada, de aleación A356 en un horno eléctrico de resistencia con crisol de carburo de silicio, manteniéndose a una temperatura máxima de trabajo de 780 °C. El metal fundido fue desgasificado durante 5 min con una corriente de gas Argón, con el propósito de eliminar la porosidad. Las cargas desgasificadas y desescorificadas a la temperatura de colada, 750 °C, se vaciaron en moldes cilíndricos de 3 cm de diámetro por 6 cm de altura, en los cuales se ubicó al centro del molde un termopar tipo K, para registrar la historia térmica durante el enfriamiento y solidificación de esta aleación.

b) Material compuesto A356/SiCp

Para el material compuesto A356/SiCp, con 10 y 20 % en volumen de reforzante, se fundieron cargas de 150 g, correspondiente a la pieza cilíndrica estandarizada, de material compuesto prefabricado en un horno eléctrico de resistencia con crisol de carburo de silicio, manteniéndose a una temperatura máxima de trabajo de 780 °C. El metal fundido fue desgasificado con gas Argón. Las cargas desescorificadas a la temperatura de colada, 750

°C. se vaciaron en moldes cilíndricos de 3 cm de diámetro por 6 cm de altura, en los cuales se ubicó al centro del molde un termopar tipo K, para registrar la historia térmica durante en enfriamiento y solidificación de este material.

III.3 Técnicas y análisis de evaluación

Esta parte comprende lo referente al análisis de las curvas de enfriamiento, aunado a la obtención de sus parámetros característicos.

Actualmente el método de análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora es usado como una herramienta de control de proceso y de calidad microestructural en la industria del aluminio, principalmente para el sistema Al-Si. Esta técnica ha tenido gran éxito como consecuencia de los cambios que sufren los parámetros característicos de una curva de enfriamiento, debido a la variación de la velocidad de enfriamiento y a la adición de agentes refinantes y modificantes. Basándose en la información anterior, uno de los objetivos de este trabajo de tesis, es demostrar que análisis térmico puede servir como una herramienta de control de proceso y de calidad microestructural en la manufactura de materiales compuestos de matriz metálica, obtenidos mediante métodos de metalurgia en fase líquida (fundición). Para tal efecto la evaluación cuantitativa de los parámetros característicos obtenidos de las curvas de enfriamiento (t vs T) y de las curvas de la velocidad de enfriamiento (t vs dT/dt), asociadas a la aleación A356 sin reforzar y del material compuesto A356/SiCp con 10 y 20 % en volumen de reforzante, se realizó obedeciendo la definición propuesta por el comité⁽⁴⁹⁾ de análisis térmico de la American Foundrymen's Society (AFS), cuya metodología a continuación se presenta para cada parámetro respectivamente, ver Figuras 20 y 21.

- (a) **Temperatura de liquidus (T_L).** Es la temperatura que corresponde a la temperatura máxima durante la recalescencia al inicio de la solidificación de la fase primaria $\alpha(Al)$, como se indica en la Figura 20.
- (b) **Sobreenfriamiento del metal líquido (ΔT_L).** Se considera como la diferencia de temperatura entre la temperatura de liquidus, ver inciso (a), y la temperatura que

corresponde al *sobreenfriamiento máximo alcanzado durante el inicio de la solidificación de la fase primaria $\alpha(\text{Al})$* , ver Figura 20, definido como $\Delta T_I = T_I - T_{SI}$.

- (c) **Temperatura de crecimiento eutéctico (T_E)**. Es la temperatura asociada a la máxima *recalescencia que se presenta durante la solidificación del microconstituyente eutéctico Al-Si*, como se indica en la Figura 20.
- (d) **Sobreenfriamiento del eutéctico (ΔT_E)**. Se considera como la diferencia de temperatura entre la temperatura de crecimiento eutéctico, ver inciso (c), y la temperatura asociada al máximo sobreenfriamiento que se presenta al inicio de la solidificación del eutéctico, ver Figura 20, definido como $\Delta T_E = T_E - T_{SE}$.
- (e) **Velocidad de enfriamiento ($T' = dT/dt$)**. Es definida como la pendiente de la curva de enfriamiento justo en la zona pastosa, perteneciente a la solidificación de la fase primaria $\alpha(\text{Al})$. Su determinación, ver Figura 20, consistió en acotar dicha parte de la curva de enfriamiento y realizar una regresión lineal; el valor de la pendiente de la línea recta corresponde a dicho parámetro.

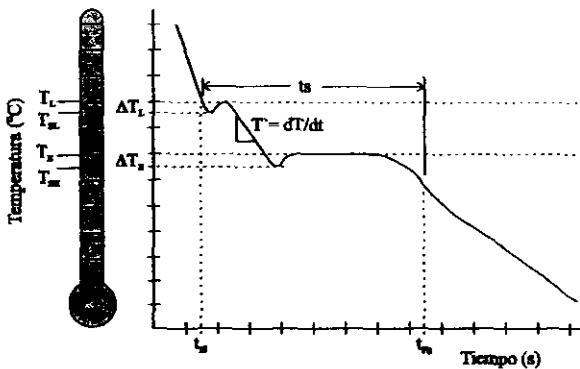


Figura 20. Parámetros característicos obtenidos de las curvas de enfriamiento.

- (f) **Tiempo de inicio de solidificación (t_{SI})**. Es el tiempo correspondiente al inicio de la solidificación de la fase primaria $\alpha(\text{Al})$ y se determinó empleando la primera derivada de la curva de enfriamiento, tal y como se indica en la Figura 21.
- (g) **Tiempo de fin de solidificación (t_{FS})**. Es el tiempo correspondiente al final de la solidificación del microconstituyente eutéctico Al-Si. En el presente trabajo t_{IS} y t_{FS}

fueron determinados de la primera derivada de la curva de enfriamiento, a partir de los puntos de inflexión, como se puede observar en la Figura 21. El t_{IS} se establece como el cambio de pendiente al inicio de la solidificación y el t_{FS} , se obtiene a través del trazado de dos líneas rectas en la región donde se presenta una tendencia distinta de velocidad de enfriamiento, la intersección de ambas líneas establecen dicho tiempo.

(h) **Tiempo total de solidificación (t_s).** Es el intervalo de tiempo comprendido entre el inicio de la solidificación de la fase primaria $\alpha(Al)$ y el final de la reacción eutéctica Al-Si, ver Figura 20, definido como $t_s = t_{FS} - t_{IS}$.

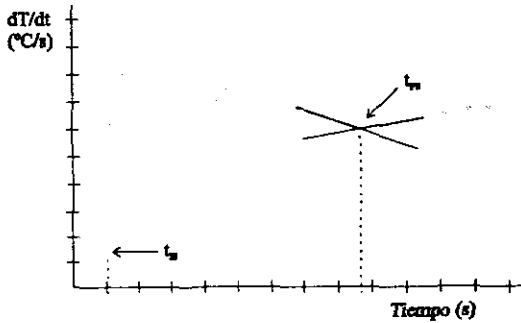


Figura 21. Determinación de t_{IS} y t_{FS} .

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados experimentales asociados a los tres experimentos factoriales. Asimismo se muestran y analizan las tendencias que presentan los parámetros característicos de las curvas de enfriamiento, de donde se seleccionan los parámetros que pueden fungir como criterio de evaluación de la cantidad de partículas de SiC en una matriz metálica de aleación A356. Además, para cada experimento factorial se muestra su análisis factorial asociado, donde se analizan los resultados basándose en la comparación de la estimación del efecto con la desviación típica obtenida.

Por último, se hace una comparación de los resultados experimentales con los obtenidos del macro-micro modelo. Esta comparación se establece a través de información térmica y cinética de solidificación. Los resultados arrojados por el macro-micro modelo muestran una buena concordancia cualitativa y cuantitativa con respecto a los resultados experimentales.

IV.1 Resultados experimentales

El procedimiento experimental presentado en el capítulo anterior fue propuesto con el fin de identificar, entre los parámetros térmicos más comúnmente empleados en el análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora (CA-CCA), aquellos parámetros que por su comportamiento bajo diferentes contenidos de SiCp, pueden ser considerados como referencia para cuantificar el contenido de reforzante en materiales compuestos Al-Si/SiCp.

En las Figuras 22 y 23 se muestran las curvas de enfriamiento experimentales, asociadas a los casos de interés, indicando los tiempos t_{IS} , t_{PE} y t_{FS} que definen respectivamente al inicio de la solidificación de la fase primaria $\alpha(Al)$, al sobreenfriamiento máximo presente durante el inicio de la reacción eutéctica y al fin de la solidificación.

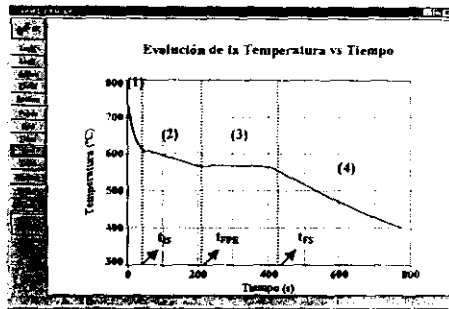


Figura 22. Curva de enfriamiento de la aleación matriz A356 sin reforzar.

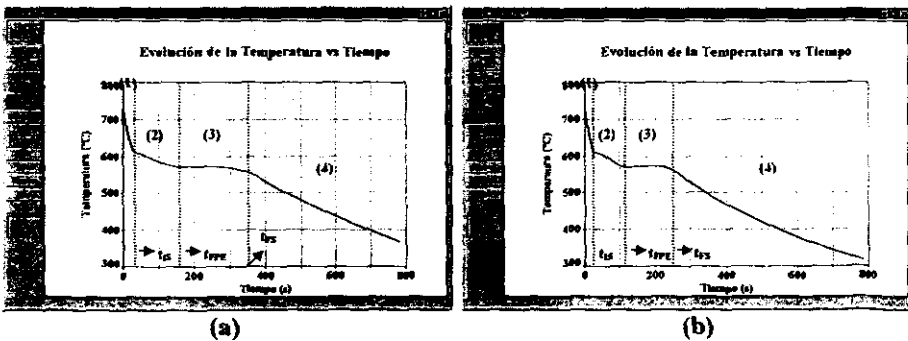


Figura 23. Curvas de enfriamiento de MMC's. (a) Aleación matriz A356 reforzada con 10% en vol. SiC, (b) Aleación matriz A356 reforzada con 20% en vol. SiC.

Se puede observar en estas figuras, que las curvas de enfriamiento muestran, de acuerdo con una apreciación muy general cuatro etapas: (1) $t < t_{LS}$, esta etapa corresponde a la transferencia de calor sensible del material compuesto hacia los alrededores, el cual representa al enfriamiento del material compuesto líquido hasta alcanzar la temperatura de liquidus; (2) $t_{LS} \rightarrow t_{FPE}$, este intervalo de tiempo corresponde a la solidificación de la fase primaria proeutéctica $\alpha(\text{Al})$; (3) $t_{FPE} \rightarrow t_{FS}$, en esta etapa se asume que en dicho intervalo de tiempo únicamente ocurre la solidificación del microconstituyente eutéctico Al-Si, y (4) $t > t_{FS}$, esta etapa corresponde al enfriamiento del material compuesto sólido hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Comparando las Figuras 22 y 23, se puede constatar que un incremento en el contenido de partículas de SiC presente en la aleación matriz A356 produce un acortamiento de las curvas de enfriamiento. Lo anterior se observa claramente al comparar los tiempos t_{LS} , t_{FPE} y t_{FS} asociados a cada uno de los casos de interés. Por ejemplo, comparando las Figuras 22 y 23(b), se tiene que la aleación A356 sin reforzar presenta los siguientes tiempos: $t_{LS} \cong 30$ s, $t_{FPE} \cong 216$ s y $t_{FS} \cong 426$ s, mientras que para la aleación A356 reforzada con 20 % en volumen de SiC se tienen tiempos de 25, 120 y 247 s respectivamente. Además, es de notar que este acortamiento no sigue un comportamiento lineal. Este resultado corresponde con las tendencias reportadas por G. S. Hanumanth y G. A. Irons⁽⁶⁾, S. Gowri y F. H. Samuel⁽²⁹⁾ y también por L. Kurian y R. Sasikumar⁽⁴⁶⁾. Estos autores han propuesto que dicho acortamiento está asociado con la reducción del calor latente liberado durante la solidificación, conforme se incrementa el contenido de partículas de SiC. Sin embargo, en estas referencias no se presenta evidencia experimental que soporte tal afirmación. En una parte posterior de este capítulo se retomará y discutirá este aspecto.

Con la finalidad de establecer un análisis más detallado del efecto del contenido de partículas de SiC sobre las curvas de enfriamiento asociadas a los casos bajo estudio, se evaluaron cuantitativamente los parámetros característicos de análisis térmico siguientes: T_L , temperatura del liquidus; ΔT_L , sobreenfriamiento del metal líquido; T_E , temperatura de crecimiento eutéctico; ΔT_E , sobreenfriamiento del eutéctico; T' , velocidad de enfriamiento; t_{LS} , tiempo de inicio de solidificación; t_{FS} , tiempo de fin de solidificación; y t_s , tiempo total de solidificación. La evaluación de los parámetros térmicos se realizó de acuerdo a la

metodología descrita en el capítulo III. Los resultados obtenidos son presentados en la Tabla 7, donde para cada parámetro térmico se muestra el valor promedio obtenido junto con su desviación estándar asociada, correspondiendo a un intervalo de confianza del 95%.

Parámetros característicos	0 % en vol. SiC	10 % en vol. SiC	20 % en vol. SiC
T_L (°C)	610.14 ± 1.22	610.90 ± 1.15	608.56 ± 1.86
ΔT_L (°C)	0.53 ± 0.12	0.36 ± 0.08	0.26 ± 0.10
T_E (°C)	568.41 ± 1.52	573.71 ± 1.48	574.36 ± 2.02
ΔT_E (°C)	1.99 ± 0.36	1.37 ± 0.23	1.90 ± 1.62
T' (°C/s)	0.297 ± 0.010	0.412 ± 0.015	0.590 ± 0.072
t_{IS} (s)	30.0 ± 2.07	24.6 ± 3.21	25.0 ± 1.44
t_{FS} (s)	426.3 ± 7.4	348.3 ± 10.44	246.8 ± 1.74
t_s (s)	396.3 ± 8.76	323.7 ± 9.72	220.5 ± 0.74

Tabla 7. Resultados de la evaluación de los parámetros característicos de las curvas de enfriamiento experimentales, asociadas a los tres niveles de reforzante bajo estudio.

En la Figura 24(a-h) se grafican los valores de los parámetros térmicos bajo estudio, mostrando su correspondiente dispersión, para los tres niveles de contenido de SiCp de interés. En estos gráficos se observa que el efecto del contenido de SiCp sobre los parámetros: T_L , ΔT_L , T_E , ΔT_E y t_{IS} no son significativos desde el punto de vista estadístico. Lo anterior se puede notar en sus correspondientes figuras, si consideramos que el límite de incertidumbre del parámetro característico asociado a un nivel de reforzante dado, se traslapa cuando se compara con un distinto nivel de contenido de SiCp. Por ejemplo, para el parámetro T_L , Figura 24(a), sería difícil de discernir si una temperatura de 610 °C corresponde a un material compuesto, considerando que también podría pertenecer a la de la aleación matriz sin reforzar. Mientras que para los parámetros restantes: T' , t_{FS} y t_s se observa una relación clara entre el contenido de SiCp y parámetro sin temor a equivocarse. También se aprecia en la Figura 24, asociada a estos últimos parámetros, que un incremento en el contenido de SiC en la aleación matriz A356 produce un incremento en el valor de la T' y una disminución en los tiempos t_{FS} y t_s .

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA UNIVERSIDAD**

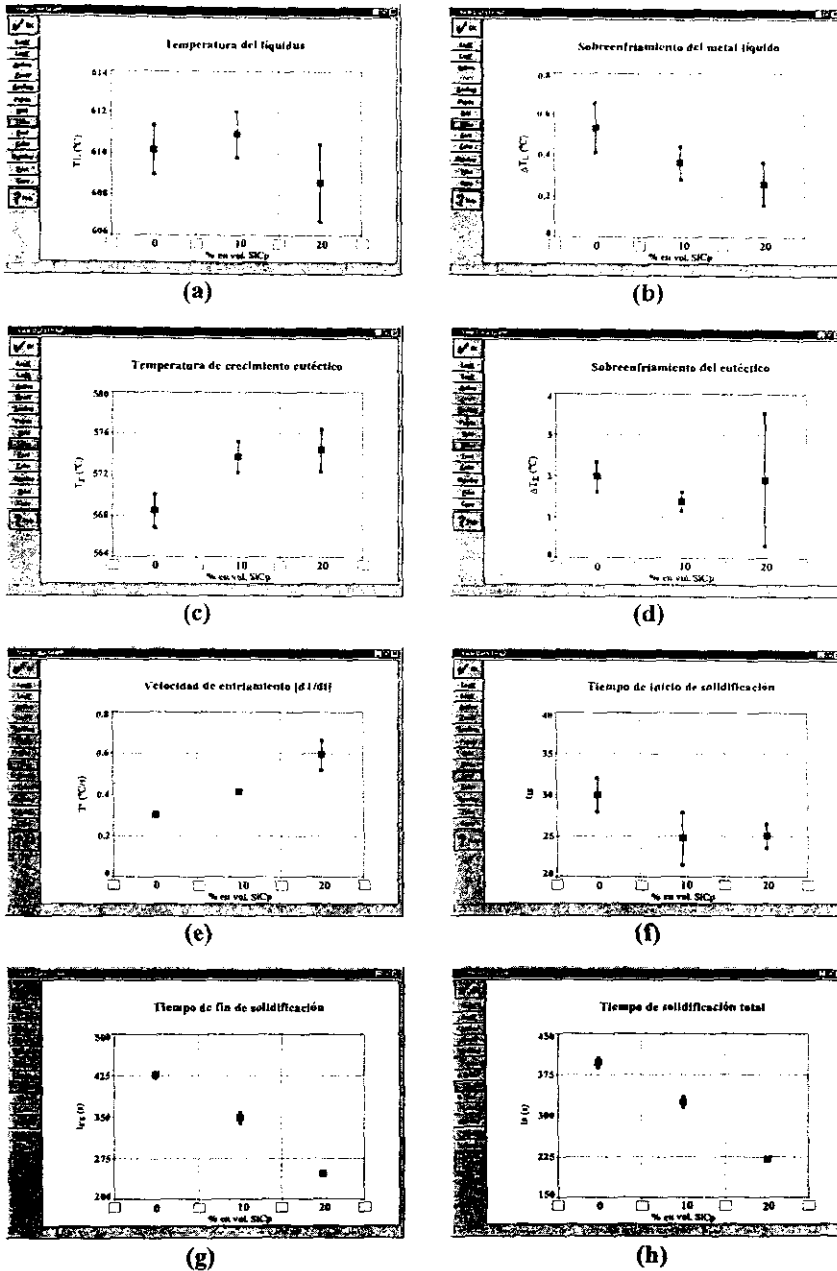


Figura 24. Gráficas de parámetros característicos de análisis térmico vs. contenido de SiC en la aleación matriz A356, en donde se muestra el límite de incertidumbre para cada parámetro térmico.

En resumen, bajo la perspectiva de no solo conocer las historias térmicas de la aleación matriz sin reforzar y del material compuesto, sino de poder establecer una comparación con los resultados del modelo matemático elaborado, para discernir el efecto del reforzante, se optó por seleccionar, basados en la clasificación convencional de parámetros característicos comúnmente empleada en el análisis térmico de curvas de enfriamiento^(28,29,49,50), parámetros que fueran fácilmente discernibles y que permitieran una rápida y efectiva comparación entre las curvas de enfriamiento asociadas a los casos bajo estudio. Para esta selección se realizó un análisis cuantitativo de los parámetros característicos de las curvas de enfriamiento obtenidas con y sin reforzante, ver Tabla 7 y Figura 24(a-h), y se encontró que los parámetros que muestran claramente cambios en sus valores, producidos por el reforzante, son el tiempo total de solidificación (t_s), el tiempo de fin de solidificación (t_{FS}) y la velocidad de enfriamiento (T'). Considerando que el t_s es obtenido del t_s y del t_{FS} , se decidió únicamente emplear el t_{FS} para cuantificar la cantidad de reforzante, así los parámetros característicos T' y t_{FS} son las respuestas empleadas para establecer el efecto del reforzante a través de un tratamiento estadístico.

Como conclusión del análisis térmico de las curvas de enfriamiento asociadas a los casos bajo estudio se tiene que la T' y el t_{FS} pueden ser utilizados para cuantificar el % en volumen de partículas de SiC presente en la aleación matriz A356. En la Tabla 8 se muestran los resultados obtenidos de estos parámetros en función de la cantidad de reforzante.

% en vol. SiC	T' (°C/s)	t_{FS} (s)
0	0.297 ± 0.010	426.3 ± 7.40
10	0.412 ± 0.015	348.3 ± 10.44
20	0.590 ± 0.072	246.8 ± 1.74

Tabla 8. Efectos calculados para los tres experimentos factoriales.

Con el fin de confirmar las tendencias encontradas hasta el momento, se procedió a analizar la información experimental de los parámetros de interés, T' y t_{FS} . La exploración del efecto de la presencia de partículas de SiC en la aleación matriz A356 se hizo a través del análisis factorial de los tres experimentos. Los resultados asociados a los experimentos

factoriales 1, 2 y 3 se muestran en las Tablas 9, 10 y 11 respectivamente, el tratamiento estadístico aplicado para obtener el análisis factorial correspondiente fue el propuesto por Box G. et al. ⁽⁴⁸⁾ cuya metodología de cálculo se mostró en el capítulo III.

Efectos	% en vol. SiC	Réplicas					s ²	y
		1	2	3	4	5		
T' (°C/s)	0	0.3035	0.2923	0.2904	0.2844	0.3148	1.45E-04	0.297
	10	0.4322	0.4139	0.3898	0.4025	0.4256	2.94E-04	0.412
	$\Sigma s^2 = 4.39E-04$		$VE^2 = 8.79E-05$		Estimación ± Desviación típica			
	$\sigma^2 = 2.20E-04$		$VE = 9.38E-03$		0.115 ± 0.0093			
T _{FS} (s)	0	420.0	431.0	417.0	437.5	426.0	68.45	426.3
	10	333.0	351.5	362.0	340.0	355.0	136.45	348.3
	$\Sigma s^2 = 204.90$		$VE^2 = 40.98$		Estimación ± Desviación típica			
	$\sigma^2 = 102.45$		$VE = 6.40$		-78.0 ± 6.40			

Tabla 9. Efectos calculados para el experimento factorial 1.

Efectos	% en vol. SiC	Réplicas					s ²	y
		1	2	3	4	5		
T' (°C/s)	0	0.3035	0.2923	0.2904	0.2844	0.3148	1.45E-04	0.297
	20	0.5885	0.5328	0.6215	0.5004	0.7080	6.55E-03	0.590
	$\Sigma s^2 = 6.70E-03$		$VE^2 = 1.34E-03$		Estimación ± Desviación típica			
	$\sigma^2 = 3.35E-03$		$VE = 3.66E-02$		0.293 ± 0.0366			
t _{FS} (s)	0	420.0	431.0	417.0	437.5	426.0	68.45	426.3
	20	245.0	246.5	247.0	245.5	250.0	3.82	246.8
	$\Sigma s^2 = 72.27$		$VE^2 = 14.45$		Estimación ± Desviación típica			
	$\sigma^2 = 36.13$		$VE = 3.80$		-179.5 ± 3.80			

Tabla 10. Efectos calculados para el experimento factorial 2.

En las Tablas 9, 10 y 11 se puede constatar que los cambios producidos en los parámetros característicos, T' y t_{FS}, debido a incrementos considerados de % en volumen de partículas de SiC en la aleación matriz A356 son estadísticamente significativos, esto al comparar la magnitud de la estimación del efecto con la desviación típica asociada. En la Tabla 9 se puede observar, por ejemplo, que un incremento de 0 a 10 % en volumen de partículas de SiC en la aleación matriz A356, provoca que la velocidad de enfriamiento (T')

aumento 0.115 °C/s y que el tiempo de fin de solidificación (t_{FS}) disminuya 78 s. Bajo el mismo razonamiento, los resultados en las Tablas 10 y 11 sugieren que un incremento de 0 a 20 % en volumen de partículas de SiC en la aleación matriz A356, provoca que la T' aumente 0.293 °C/s y que el t_{FS} disminuya 179.5 s, y que incremento de 10 a 20 % en volumen de SiC provoca que la T' aumente 0.177 °C/s y que el t_{FS} disminuya 101.5 s.

Efectos	% en vol. SiC	Réplicas					s^2	Y
		1	2	3	4	5		
T' (°C/s)	10	0.4322	0.4139	0.3898	0.4025	0.4256	2.94E-04	0.412
	20	0.5885	0.5328	0.6215	0.5004	0.7080	6.55E-03	0.590
	$\Sigma s^2 = 6.84E-03$		$VE^2 = 1.36E-03$		Estimación ± Desviación típica -0.177 ± 0.0370			
	$\sigma^2 = 3.42E-03$		$VE = 3.70E-02$					
t_{FS} (s)	10	333.0	351.5	362.0	340.0	355.0	136.45	348.3
	20	245.0	246.5	247.0	245.5	250.0	3.82	246.8
	$\Sigma s^2 = 140.27$		$VE^2 = 28.05$		Estimación ± Desviación típica -101.5 ± 5.29			
	$\sigma^2 = 70.13$		$VE = 5.29$					

Tabla 11. Efectos calculados para el experimento factorial 3.

Es importante recalcar que una explicación que se propone a las tendencias obtenidas de la T' y del t_{FS} , esta íntimamente relacionado al acortamiento de las curvas de enfriamiento como consecuencia de incrementar el contenido de SiCp en la aleación matriz A356. Los resultados experimentales obtenidos en éste trabajo soportan lo encontrado por otros investigadores^(6, 29, 46), donde señalan que los cambios observados en el comportamiento térmico de materiales compuestos Al-Si/SiCp de diferentes contenidos de partículas de SiC dependen principalmente de la fracción volumen del reforzante presente, dado que repercute en la cantidad de aleación matriz a solidificar, lo cual se ve reflejado notoriamente en la cantidad de calor latente que se libera durante el proceso de solidificación. Con el propósito de soportar lo mencionado, las curvas de enfriamiento experimentales bajo estudio se procesaron numéricamente, haciendo uso del método de Newton⁽³⁸⁾, para obtener el calor latente de solidificación (L) y información cinética; como la curva de la velocidad de solidificación (t vs dFS/dt). El calor latente de solidificación, obtenido de la aplicación del método de newton a curvas de enfriamiento experimentales, para la aleación matriz A356 sin reforzar fue $9.75E+08$ J/m³, que comparada con el

reportado en la literatura^(6 y 51), $9.5E+08 \text{ J/m}^3$, representa un error absoluto de 3%. En la Tabla 12 se muestran los valores de L obtenidos.

% en vol. SiC	0	10	20
L (J/m ³)	9.75E+08±0.13E+08	8.77E+08±0.18E+08	7.47E+08±0.15E+08

Tabla 12. Calores latentes de solidificación para los tres experimentos factoriales obtenidos mediante el método de Newton.

Con base en lo anterior se decidió encontrar evidencia experimental complementaria de la reducción de L como resultado de la presencia de partículas, por lo que se analizaron los tres casos bajo estudio mediante la técnica DTA (Differential Thermal Analysis). Para tal efecto se sometieron a dicho análisis 15 muestras, 5 para cada nivel de reforzante (0, 10 y 20 % en vol. SiC), tomadas de las muestras coladas obtenidas. Las condiciones a las cuáles se llevaron a cabo estas determinaciones en el equipo de DTA fueron las siguientes: velocidad de calentamiento: 10 °C/s, atmósfera: N₂ y una masa de 0.002 g. En las Figuras 25 y 26 se muestran las gráficas de diferencia de temperatura (sistema - referencia) vs. temperatura del sistema.

El área señalada en cada figura representa las desviaciones provocadas por la presencia del calor latente asociado al cambio de fase y la magnitud de esta área esta directamente relacionada con la cantidad de calor latente involucrado. Como se puede observar, al comparar estas figuras, el área señalada disminuye conforme se incrementa la cantidad de reforzante presente, lo cual indica que el calor latente de solidificación del material compuesto disminuye debido a la presencia del reforzante, lo cual constituye una evidencia que soporta la tendencia mostrada por el análisis de Newton de las curvas de enfriamiento experimentales, ver Tabla 12.

Los resultados mostrados en las Figuras 25 y 26, así como los señalados en la Tabla 12 muestran evidencia que puede ser usada para explicar el acortamiento de las curvas de enfriamiento como resultado de un incremento en la cantidad del reforzante. Lo anterior puede ser fundamentado de la siguiente manera: la cantidad de aleación matriz A356 a ser solidificada y por consiguiente, la cantidad de calor latente a ser liberado, se ve disminuida conforme se incrementa el % en volumen de partículas de SiC incorporado. Este cambio en

las curvas de enfriamiento, como se vio anteriormente al hacer un análisis de los parámetros característicos, se refleja notoriamente en la velocidad de enfriamiento (T') y el tiempo de fin de solidificación (t_{FS}).

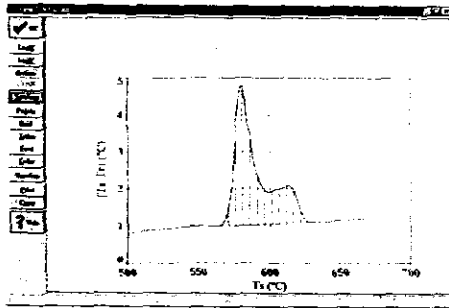


Figura 25. Curva de DTA para la aleación matriz A356 sin reforzar.

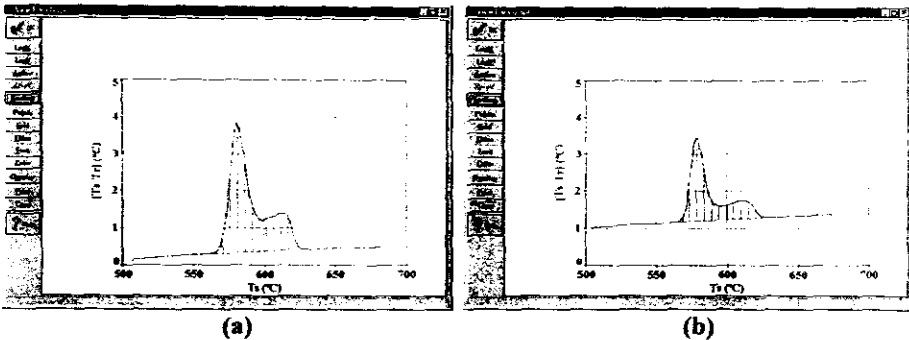


Figura 26. Curvas de DTA de MMC's. (a) Aleación matriz A356 reforzada con 10 % en vol. SiC, (b) Aleación matriz A356 reforzada con 20 % en vol. SiC.

En la Figura 27 se muestra la evolución de la velocidad de solidificación de la aleación matriz A356 sin reforzar, obtenida de la aplicación del método de Newton a los datos experimentales, mientras que en la Figura 28 son presentadas las curvas de la velocidad de solidificación de la aleación matriz A356, reforzada con 10 y 20 % en volumen de SiCp.

En las Figuras 27 y 28 se puede observar que existen dos máximos, m_1 y m_2 , y un punto de inflexión, P, que divide en dos regiones el área bajo la curva. La primer región, que comienza en el tiempo de inicio de solidificación, t_{IS} , y termina en el punto de inflexión, P, antes de m_2 , está asociada con la solidificación de la fase primaria $\alpha(Al)$ y la

segunda región, que inicia en P y termina en el tiempo de fin de solidificación, t_{FS} , está relacionada con la solidificación del microconstituyente eutéctico Al-Si.

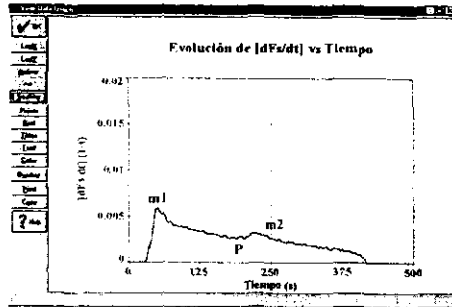


Figura 27. Evolución de la velocidad de solidificación de la aleación matriz A356 sin reforzar.

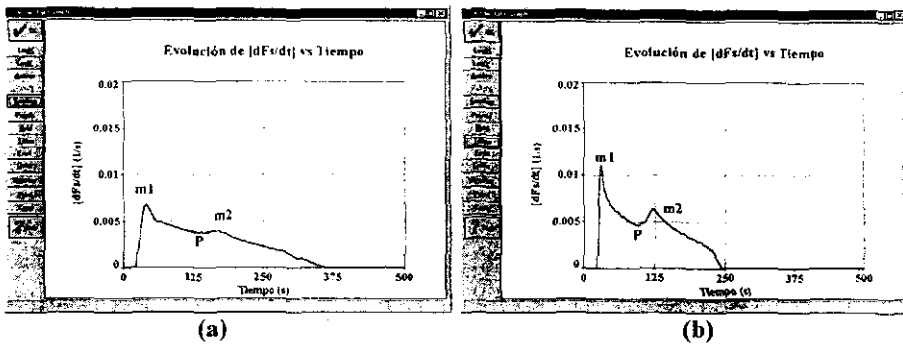


Figura 28. Evolución de la velocidad de solidificación de MMC's. (a) Aleación matriz A356 reforzada con 10 % en volumen de SiCp, (b) Aleación matriz A356 reforzada con 20 % en volumen de SiCp.

Asimismo, se puede notar que las mayores velocidades de solidificación se alcanzan en los primeros instantes de la solidificación, durante la solidificación de la fase primaria $\alpha(Al)$, y se observa que conforme progresa el proceso de solidificación, éste continúa de una manera cada vez más lento. Un análisis de estas curvas indica que las mayores velocidades de solidificación se obtienen a medida que se incrementa la cantidad de reforzante en la aleación matriz, lo cual favorece que el proceso de solidificación sea más rápido, esto aparentemente es el resultado de la reducción del calor latente conforme se incrementa el contenido de SiCp, como se discutió anteriormente.

Las consecuencias microestructurales de todo lo discutido anteriormente, consistiría en un refinamiento de las características microestructurales de la matriz metálica. De hecho se ha encontrado que un incremento en el contenido de SiC en la aleación matriz A356 produce una disminución en el espaciamiento interdendrítico secundario (DAS)^(7, 29, 32, 34, 46), un refinamiento de grano^(3, 11, 12) y una ligera modificación del Si eutéctico^(3, 12).

Considerando los parámetros térmicos, analizados para los tres casos de interés, que relacionan los tratamientos de refinación de grano (ΔT_L) y modificación (T_E y ΔT_E) para aleaciones monolíticas^(27, 28), ver Tabla 12 y Figura 24, se puede apreciar una disminución del sobreenfriamiento del metal líquido (ΔT_L) conforme se incrementa el contenido de SiCp, lo cual aparentemente confiere a una disminución del tamaño de grano, mientras que los valores de T_E y ΔT_E , no ofrecen una tendencia similar a la encontrada en materiales monolíticos, como para relacionar la modificación del Si eutéctico con el contenido de SiCp. Más sin embargo, se encontró que la temperatura de crecimiento eutéctico (T_E) es mayor cuando la aleación matriz A356 solidifica con partículas de SiC, similar a lo reportado por S. Gowri y F. H. Samuel⁽²⁹⁾, situación que podría ser relacionada según R. Trivedi y W. Kurz⁽⁵²⁾, a una posible nucleación del eutéctico Al-Si sobre las partículas de SiC. Por otro lado, una disminución en el DAS por la presencia del reforzante esta íntimamente relacionado a una velocidad de enfriamiento alta (T') y a un tiempo de solidificación total menor (t_s), tendencias obtenidas en este trabajo de tesis, ver Tabla 7 y Figura 24, los cuáles afectan en el crecimiento de las dendritas debido a la disminución del tiempo disponible para el engrosamiento de las mismas^(29 y 46), además de tener una restricción de crecimiento libre como consecuencia de la presencia del reforzante⁽³²⁾.

Las muestras obtenidas de moldes de cavidad cilíndrica fueron seccionadas transversalmente a la altura de la mitad del cilindro y se prepararon por técnicas metalográficas convencionales. En las Figuras 29 y 30 se muestran las microestructuras típicas asociadas a cada uno de los niveles de reforzante bajo estudio. En la Figura 29, aleación monolítica, se observan las dendritas de fase proeutéctica $\alpha(\text{Al})$, partes claras, teniendo en las regiones interdendríticas al microconstituyente eutéctico Al-Si, partes oscuras, que corresponde al líquido remanente que solidifica en la parte última del proceso de solidificación. Asimismo se puede notar una ligera modificación del Si eutéctico, dado que aún persiste gran cantidad de partículas de Si en forma acicular y laminar, como

consecuencia de la acción conjunta de la presencia de partículas de $\text{SiC}^{(3 \text{ y } 12)}$ y al efecto modificante que provoca el Sr. En la Figura 30, material compuesto, se observa la microestructura de la aleación matriz A356, descrita anteriormente, conteniendo partículas de SiC. En esta figura podemos observar la incorporación y distribución del reforzante. Haciendo una comparación de las Figuras 29 y 30, aparentemente se observa una reducción en el tamaño del DAS, concordando con lo señalado anteriormente.

Es importante señalar que es necesario realizar un estudio microestructural profundo de las muestras bajo estudio, así como evaluaciones cuantitativas de las características microestructurales, con el propósito de vislumbrar todo lo expuesto anteriormente.



Figura 29. Microestructura de la aleación matriz A356 sin reforzar.

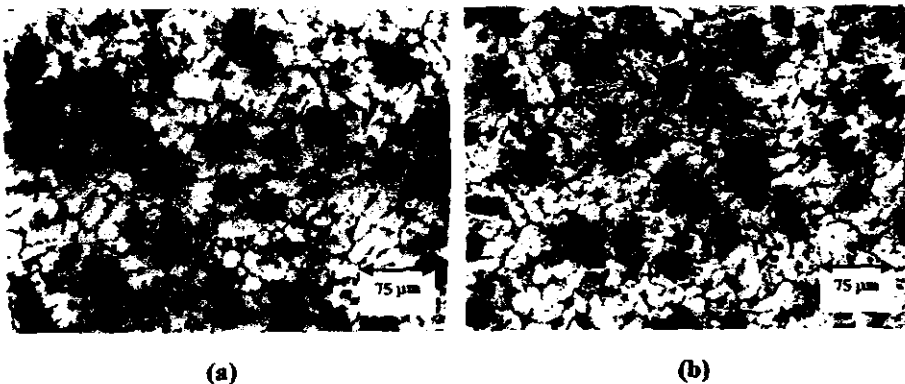


Figura 30. Microestructuras de MMC's. (a) Aleación matriz A356 reforzada con 10 % en vol. SiC, (b) Aleación matriz A356 reforzada con 20 % en vol. SiC.

IV.2 Comparación entre resultados experimentales y simulados

Se elaboró un macro-micro modelo con el fin de comparar información térmica y cinética de solidificación que se desprende de la realidad experimental y de esta manera, colaborar junto con resultados experimentales en establecer una propuesta que explique las tendencias observadas de la presencia de partículas de SiC en una matriz metálica de aleación A356. Para tal efecto se trató de reproducir las condiciones experimentales con las condiciones supuestas en el modelo.

El aspecto térmico-cinético incluye a las evoluciones, en función del tiempo (t), de la temperatura (T), velocidad de enfriamiento (dT/dt), fracción sólida (F_s) y velocidad de solidificación (dF_s/dt).

Las curvas de enfriamiento, tanto experimentales como simuladas, de la aleación matriz A356 sin reforzar, aleación matriz A356 reforzada con 10 y 20 % en volumen de SiC son mostradas en la Figura 31.

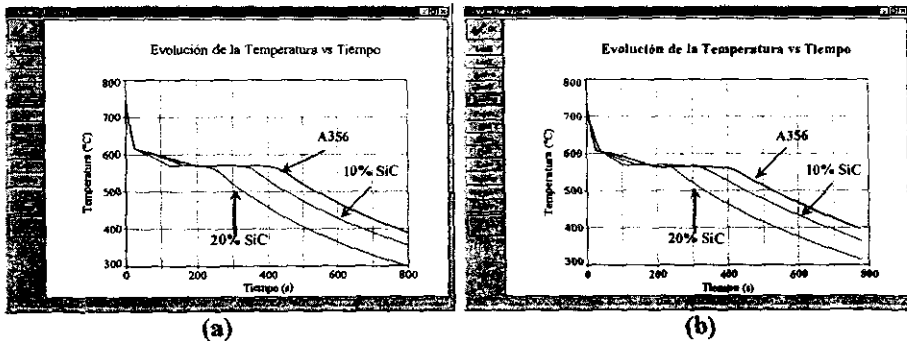


Figura 31. Curvas de enfriamiento de la aleación matriz A356 sin reforzar, aleación matriz A356 reforzada con 10 y 20 % en volumen de SiCp. (a) Simuladas, (b) Experimentales.

En las Figuras 32, 33 y 34 se muestran las curvas arrojadas por la experimentación y por el modelo elaborado, correspondiendo éstas a información térmica-cinética. Cabe señalar que las curvas experimentales fueron procesadas numéricamente a través de la aplicación del método de Newton⁽³⁸⁾.

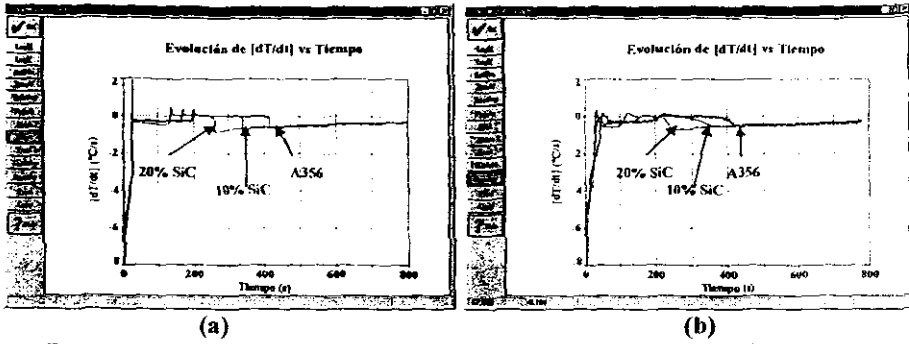


Figura 32. Curvas de velocidad de enfriamiento de la aleación matriz A356 sin reforzar, aleación matriz A356 reforzada con 10 y 20 % en volumen de SiCp. (a) Simuladas, (b) Experimentales.

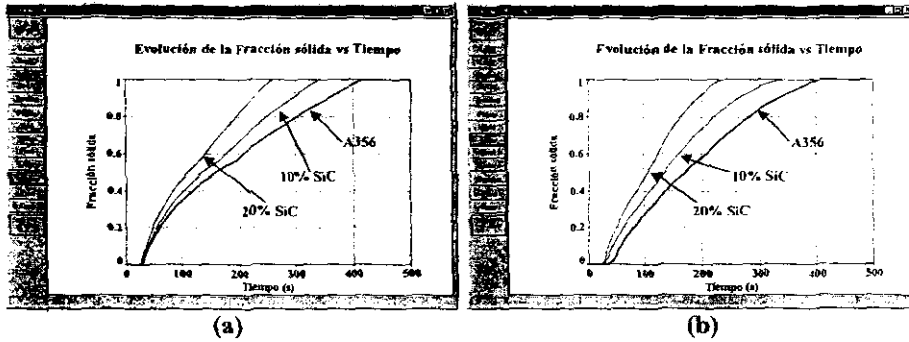


Figura 33. Curvas de la evolución de la fracción sólida de la aleación matriz A356 sin reforzar, aleación matriz A356 reforzada con 10 y 20 % en volumen de SiCp. (a) Simuladas, (b) Experimentales.

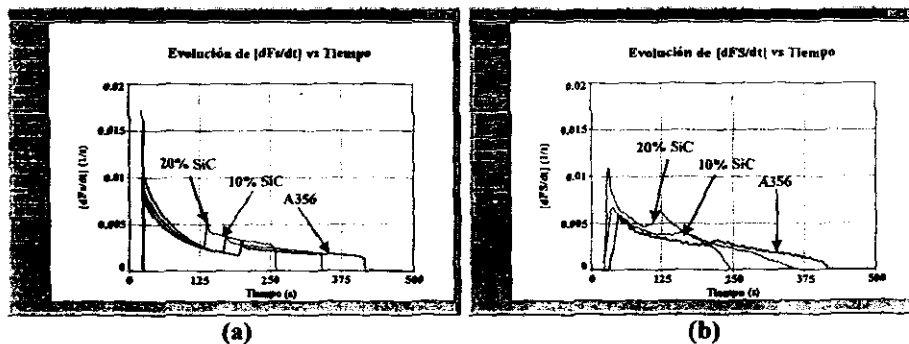


Figura 34. Curvas de velocidad de solidificación de la aleación matriz A356 sin reforzar, aleación matriz A356 reforzada con 10 y 20 % en volumen de SiCp. (a) Simuladas, (b) Experimentales.

En la Figura 31(b) se muestran las curvas de enfriamiento simuladas por el macro-micro modelo elaborado en el capítulo II, asociadas a los tres niveles de reforzante bajo estudio, en donde se puede observar que efectivamente las curvas de enfriamiento se acortan conforme se incrementa el contenido de SiCp en la aleación matriz A356, concordando con lo obtenido experimentalmente, ver Figura 31(a). Este acortamiento, fundamentado anteriormente mediante el método de Newton y análisis térmico diferencial (DTA), es consecuencia de la cantidad de calor latente que se libera durante el proceso de solidificación.

Las Figuras 32, 33, y 34 muestran el efecto que tiene la presencia de SiCp sobre las curvas que muestran información térmica-cinética. En la Figura 32, que muestra la evolución de la velocidad de enfriamiento vs. tiempo, se puede observar que se tienen mayores velocidades de enfriamiento conforme se incrementa el contenido de SiCp. esto al comparar la primera meseta, la cual ésta asociada a la solidificación de la fase primaria proeutéctica $\alpha(\text{Al})$. Además, podemos notar que cuando finaliza la solidificación del microconstituyente eutéctico Al-Si, segunda meseta, sin importar el contenido de SiCp; el material sólido obedece una misma línea de enfriamiento, esto aparentemente es indicativo de la poca influencia que ejerce la presencia del reforzante (propiedades termofísicas) en la aleación matriz durante el proceso de enfriamiento. En la Figura 33, se muestra la evolución de la fracción sólida vs. tiempo, se puede observar que inicialmente la fracción sólida asociada a la fase primaria proeutéctica $\alpha(\text{Al})$ incrementa a un velocidad alta, y posteriormente disminuye hasta alcanzar un punto de inflexión, denotando el inicio de la fracción sólida asociada al microconstituyente eutéctico Al-Si, la cual obedece un comportamiento similar a la fase primaria, con la diferencia de que la velocidad de formación del sólido ocurre más lentamente. Asimismo podemos observar que la fracción sólida incrementa más rápido cuando se tiene la presencia de partículas de SiCp, esto al comparar las pendientes asociadas a la fase primaria y al eutéctico. En la Figura 34, se muestra la evolución de la velocidad de solidificación vs. tiempo, y se puede observar que se tienen mayores velocidades de solidificación para la fase primaria en comparación con la del eutéctico. Además, es de notarse que se alcanzan mayores velocidades de solidificación cuando se incrementa el contenido de partículas de SiCp en la aleación matriz A356.

Un análisis muy general de las figuras anteriores, nos lleva a la existencia de discrepancias cuantitativas, principalmente al inicio y final del proceso de solidificación. De acuerdo a resultados experimentales, el tiempo de inicio de solidificación (t_{fs}) disminuye conforme incrementa la cantidad de reforzante, de igual manera, el modelo predice esa misma tendencia con la diferencia de que dicho cambio de este parámetro característico es mucho menos pronunciado. Estas discrepancias están asociadas a las suposiciones simplificadoras empleadas en el modelo, así como al limitado conocimiento de las propiedades termofísicas del sistema bajo estudio.

En la Tabla 13 se muestran las predicciones de T^* , t_{fs} y L con respecto a la cantidad de reforzante, proporcionadas por el modelo. Estos resultados muestran buena concordancia cualitativa y cuantitativa con los obtenidos experimentalmente, ver Tablas 8 y 13. Ligeras discrepancias surgen cuando aumenta la cantidad de reforzante, no obstante, el modelo predice satisfactoriamente las curvas de enfriamiento de materiales compuestos.

% en vol. SiC	T^* (°C/s)	t_{fs} (s)	L (J/m ³)
0	0.2724	425.56	9.23E+08
10	0.3314	349.42	8.49E+08
20	0.4705	246.68	6.85E+08

Tabla 13. Predicciones de los efectos proporcionados por el modelo.

Basándose en la concordancia cualitativa encontrada entre los resultados obtenidos experimentalmente y los arrojados por el macro-micro modelo, se puede afirmar que si bien el modelo es susceptible de mejoras, principalmente en lo que se refiere a las suposiciones y simplificaciones adoptadas, propiedades termofísicas de la materia prima empleada, principalmente en el coeficiente de transferencia de calor por convección (h_0), así como con respecto a las constantes empleadas, ya sea obtenidas de la literatura o de condiciones experimentales, en el micromodelado de la fase primaria $\alpha(\text{Al})$ y del microconstituyente eutéctico Al-Si, el modelo elaborado en este trabajo de tesis es capaz de predecir los aspectos térmicos y cinéticos más importantes que se desprenden de los resultados experimentales, cuando estos son procesados numéricamente mediante el método de Newton.

Con base a lo anterior, resulta interesante emplear el modelo elaborado para establecer la factibilidad de aplicación del análisis térmico a la determinación de la cantidad de partículas reforzantes en el material compuesto, así como tener una idea de la capacidad de éste método para discernir entre dos porcentajes diferentes. Para tal efecto, se efectuó la simulación de las curvas de enfriamiento asociadas a materiales compuestos con diferentes contenidos de reforzante. La Tabla 14 muestra los valores simulados de la T' y del t_{FS} para materiales compuestos con contenidos de 0 a 20 % en volumen de reforzante, con un avance unitario. Las curvas asociadas a 0, 5, 10, 15 y 20 % en volumen de SiC se muestran en la Figura 35.

% en vol. SiC	T' (°C/s)	t_{FS} (s)
0	0.2724	425.57
1	0.2762	420.94
2	0.2796	415.16
3	0.2839	408.90
4	0.2887	402.01
5	0.2923	394.32
6	0.2995	386.17
7	0.3063	377.61
8	0.3148	368.61
9	0.3223	359.12
10	0.3314	349.42
11	0.3420	339.42
12	0.3519	329.30
13	0.3637	318.92
14	0.3766	308.56
15	0.3909	298.15
16	0.4033	287.67
17	0.4178	277.28
18	0.4367	266.96
19	0.4518	256.72
20	0.4705	246.68

Tabla 14. Resultados de T' y t_{FS} , obtenidos del macro-micro modelo elaborado, para contenidos de SiCp de 0 a 20 % en volumen.

Considerando las desviaciones estándar de la T' y del t_{FS} encontradas experimentalmente, así como los cambios de estos parámetros obtenidos del modelo, ver Tablas 8 y 14, se infiere que es posible discernir hasta $\pm 2\%$ en volumen con respecto a la cantidad de reforzante requerido. Por ejemplo, para un material compuesto A356/SiCp con 10% en volumen de reforzante, las desviaciones estándar de la T' y del t_{FS} son 0.015 y 10.44 respectivamente, ver Tabla 8, que situándolas en el valor obtenido del modelo para un 10% en volumen de reforzante, ver Tabla 14, se sugiere que la cantidad de reforzante del material compuesto será de $10 \pm 2\%$ en volumen. Obedeciendo el mismo razonamiento, se puede notar que el t_{FS} ofrece una mejor capacidad de discernimiento en comparación con la T' . Lo anterior nos permite afirmar que la aplicación de análisis térmico (CA-CCA) a la determinación de la cantidad de reforzante es factible.

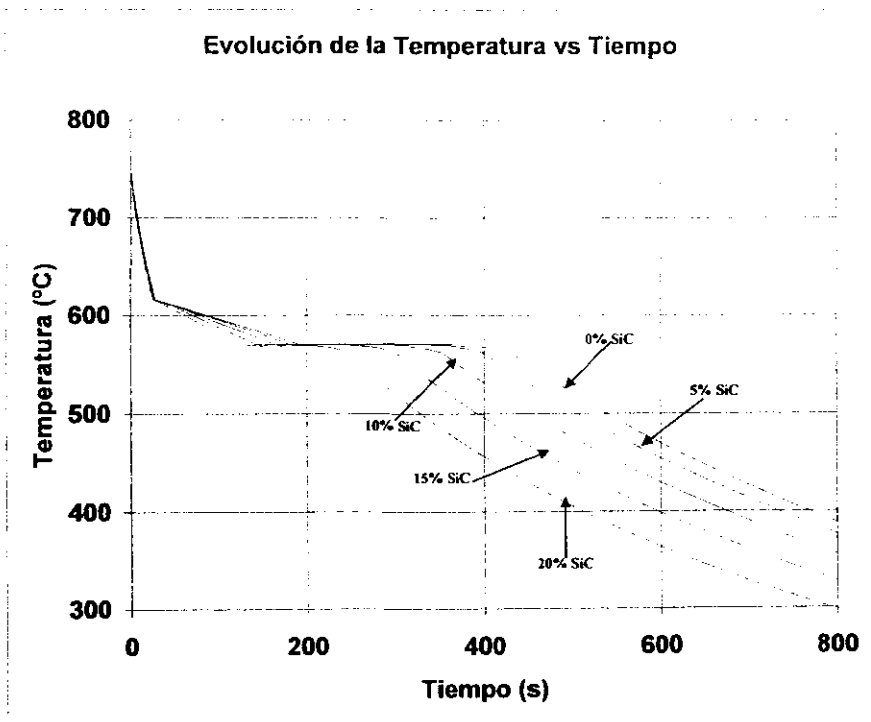


Figura 35. Curvas de enfriamiento de MMC's, 0-20% en vol. SiC, obtenidas del macro-micro modelo elaborado.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de este trabajo de tesis permiten concluir que:

- 1) A través de la aplicación del método de análisis de curvas de enfriamiento a materiales compuestos Al-Si/SiCp, se determinó que es factible su uso como herramienta de control de proceso, dado que se identificó que los parámetros característicos que pueden fungir como criterio de evaluación del contenido de partículas de SiC en una matriz metálica de aleación A356, son la velocidad de enfriamiento (T') y el tiempo de fin de solidificación (t_{FS}).
- 2) La presencia de partículas de SiC en la aleación matriz A356 modifica la curva de enfriamiento, consistiendo básicamente en un acortamiento a medida que la cantidad de reforzante aumenta, ese cambio se ve reflejado en un incremento del valor de la velocidad de enfriamiento (T') y en una disminución del valor del tiempo de fin de solidificación (t_{FS}).
- 3) Se integro e implemento un modelo matemático que acopló la transferencia de calor y solidificación, macro-micro modelo o modelo MT-KT, de una aleación hipoeutéctica Al-Si reforzada con partículas de SiC. Los resultados arrojados por el modelo muestran buena concordancia cualitativa y cuantitativa con respecto a resultados experimentales.
- 4) Los cambios que sufre la curva de enfriamiento se pudieron atribuir a:
 - i) la cantidad de aleación matriz A356 a ser solidificada y por consiguiente, la cantidad de calor latente a ser liberado, que se ve disminuida en proporción a la fracción volumen de partículas de SiC y,
 - ii) a las propiedades termofísicas distintas entre el reforzante y aleación matriz.

RECOMENDACIONES

Este trabajo de tesis es complemento del entorno de investigación de materiales compuestos, por lo que es necesario continuar trabajando sobre esta línea. Algunas sugerencias que se proponen para trabajos posteriores, pensando que lo realizado es soporte para futuras aproximaciones, serían explorar los efectos de una disminución en las dimensiones del modelo sobre la capacidad de discernimiento de la técnica, empleando diferentes tamaños de partícula, así como la magnitud y los efectos que produce el asentamiento de partículas, para diferentes dimensiones del molde, sobre la capacidad de la técnica propuesta en este trabajo para la cuantificación del contenido de partículas en materiales compuestos colados Al-Si/SiCp.

NOTACIÓN

A	Área de transferencia de calor	(m ²)
C _a	Concentración de soluto promedio en el líquido remanente	(%wt)
C _p	Capacidad calorífica	(J/kg°C)
C ₀	Concentración inicial de soluto	(%wt)
C*	Concentración de soluto en la interfase sólido-líquido	(%wt)
D	Coefficiente de difusión en el líquido	(m ² /s)
DAS	Espaciamiento interdendrítico secundario	(μm)
f	Fracción volumen	----
f _{SE}	Fracción sólida asociada al microconstituyente eutéctico	----
f _{SP}	Fracción sólida asociada a la fase primaria	----
f _{SPE}	Fracción sólida asociada a la fase primaria y al eutéctico	----
h ₀	Coefficiente de transferencia de calor por convección	(W/m°C)
k ₀	Coefficiente de partición	----
K	Conductividad térmica	(W/m°C)
L	Calor latente de solidificación	(J/m ³)
m _L	Pendiente del líquidus	(°C/%wt)
N _d	Densidad de núcleos asociada a la fase primaria	(m ⁻³)
N _E	Densidad de núcleos asociada al eutéctico	(m ⁻³)
Q _{AC}	Flujo de calor que se acumula en el material	(W)
Q _{SU}	Flujo de calor que abandona el material hacia los alrededores	(W)
Q _{TR}	Flujo de calor que se genera en el metal debido a la solidificación	(W)
R _S	Radio de la esfera sólida equivalente de la fase primaria	(m)
R _E	Radio de la esfera sólida equivalente del eutéctico	(m)
t _e	Tiempo de sobreenfriamiento del eutéctico	(s)
t _l	Tiempo de sobreenfriamiento del líquidus	(s)
t _{FS}	Tiempo de fin de solidificación	(s)
t _{FPE}	Tiempo de inicio de solidificación simultánea de las fase primaria y del microconstituyente eutéctico	(s)
t _{FPE}	Tiempo de fin de solidificación simultánea de las fase primaria y del microconstituyente eutéctico	(s)
t _S	Tiempo de solidificación total	(s)
t _{IS}	Tiempo de inicio de solidificación	(s)
T _C	Temperatura de colada	(°C)
T _E	Temperatura eutéctica	(°C)
T _f	Temperatura de fusión del metal puro	(°C)
T _L	Temperatura del líquidus	(°C)
T ₀	Temperatura ambiente	(°C)
T _{SE}	Temperatura de sobreenfriamiento del eutéctico	(°C)
T _{SL}	Temperatura de sobreenfriamiento del metal líquido	(°C)
T'	Velocidad de enfriamiento [dT/dt]	(°C/s)
V	Volumen del material	(m ³)
α	Difusividad térmica [K/ρCp]	(m ² /s)
μ _E	Coefficiente de crecimiento equiaxial eutéctica	(m/s°C ²)

ρ	Densidad	(kg/m ³)
Γ	Coefficiente de Gibbs Thomson	(m ² C)
ΔH_f	Entalpia de fusión por unidad de masa	(J/kg)
Δt	Intervalo de tiempo	(s)
ΔT_E	<i>Sobreenfriamiento del eutéctico</i>	(°C)
ΔT_L	Sobreenfriamiento del liquidus	(°C)

Subíndices y superíndices

L	Líquido
S	Sólido
R	<i>Reforzante</i>
E	Efectiva
Ex	Extendida

REFERENCIAS

- [1] Metals Handbook, "Aluminum-Matrix Composites", Aluminum and Aluminum Alloys, Third Edition, ASM International, 1994, p160-179
- [2] Skibo M., Morris P. L. and Lloyd D. J., "Structure and Properties of Liquid Metal Processed SiC Reinforced Aluminum", Cast Reinforced Metal Composites, Edited by S. G. Fishman and A. K. Dhingra, ASM International, 1988, p 257-261
- [3] Surappa M. K., "Microstructure Evolution During Solidification of DRMMC's (Discontinuously Reinforced Metal Matrix Composites): State of Art", Journal of Materials Processing Technology 63, 1997, p 325-333
- [4] Weeton W. J., Dean M.P. and Karin L. T., "Section 1: Introduction to Composite Materials", Engineers' Guide to Composite Materials, American Society for Metals, 1990, p 1.1-1.4
- [5] Ejirofor J. U. and Reddy R. G., "Developments in the Processing and Properties of Particulate Al-Si Composites", Journal of Metals, V. 49, 1997, p 31-37
- [6] Hanumanth G. S. and Irons G. A., "Solidification of Particle-Reinforced Metal-Matrix Composites", Metallurgical and Materials Transactions B, V. 27B, 1996, p 663-671
- [7] Rohatgi P. and Asthana R., "The solidification of Metal-Matrix Particulate Composites", Journal of Metals, 1991, p 35-41
- [8] Rohatgi P. K., Ray S., Asthana R. and Narendranath C. S., "Interfaces in Cast Metal-Matrix Composites", Materials Science and Engineering, V. A162, 1993, p 163-174
- [9] Rohatgi P. K., Narendranath C. S., Ray S. and Asthana R., "Nucleation of Phases during Solidification Processing of Metal Matrix Composites", Microstructure Formation During Solidification of Metal Matrix Composites, Edited by P. K. Rohatgi, TMS, 1993, p 1-9
- [10] Jin I. and Lloyd D. J., "Solidification of SiC Particulate Reinforced Al-Si Alloy Composites", Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, Edited by J. Massonave and F. G. Hamer, ASM International, 1990, p 47-52
- [11] Inem B., "The Development of Cast Metal Matrix Silicon Carbide Particle Reinforced Composites", Inorganic Matrix Composites, Edited by M. K. Surappa, TMS, 1996, p 41-57
- [12] Torres G. H., "Tratamiento de Refinación de Grano de Compósitos Al-Si/SiCp con Sales Base Ti y Aleaciones Maestra Al-6Ti y Al-5Ti-1B", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM., 1997.

- [13] Amaro V. A M. y Yamamoto A. D., "Modificación y Refinación de un Compósito Base Aluminio A356/5%SiCp", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM., 1994.
- [14] Rohatgi P. K., Yarandi F. M. and Liu Y., "Influence of Solidification Conditions on Segregation of Aluminum-Silicon Carbide Particle Composites", Cast Reinforced Metal Composites, Edited by S. G. Fishman and A. K. Dhingra, ASM International, 1988, p 249-255
- [15] Asthana R., Rohatgi P. K. and Tewari S. N., "Pushing of Particles by a Solidification Front Theory, Experiments and Relevance to Cast MMC's", Microstructure Formation During Solidification of Metal Matrix Composites, Edited by P. K. Rohatgi, TMS, 1993, p 11-28
- [16] Dutta B., Mannikar S. and Surappa M. K., "Solidification Studies in Aluminium Matrix Composites", Inorganic Matrix Composites, Edited by M. K. Surappa, TMS, 1996, p 15-30
- [17] Lloyd D. J. and Chamberlain B., "Properties of Shape Cast Al-SiC Metal Matrix Composites", Cast Reinforced Metal Composites, Edited by S. G. Fishman and A. K. Dhingra, ASM International, 1988, p 263-269
- [18] Wang W., Zenggo Z., Chen Y. and Li X., "SiC Particle Reinforced Aluminum Composites", Fabrication of Particulates Reinforced Metal Composites, Edited by J. Massonave and F. G. Hamer, ASM, 1990, p 203-207
- [19] Setargew N., Parker B. A. and Couper M. J., "The Settling of reinforcement Particles During the Casting of Aluminium-Silicon Base MMC's", Advanced Composites '93, Edited by T. Chandra and A. K. Dhingra, TMS, 1993, p 1021-2027
- [20] Hanumanth G. S, Irons G. A. and Lafreniere S., "Particle Sedimentation During Processing of Liquid Metal Matrix Composites", Metallurgical Transactions B, V. 23B, 1992, p 753-763
- [21] Oger H., Closset B. and Gruzleski J. E., "Characterization of the Eutectic Microstructure in Al-Si Foundry Alloys by Electrical Resistivity", AFS Transactions, V. 91, 1983, p 17-20
- [22] Closset B., Pirie K. and Gruzleski J. E., "Comparison of Thermal Analysis and Electrical Resistivity in Microstructure Evaluation of Al-Si Foundry Alloys", AFS Transactions, V. 92, 1984, p 123-133
- [23] Rohatgi P. K., Raman S., Majumdar B. S. and Benerjee A., "Ultrasonic Techniques in Evaluation of Metal Matrix Particulate Composites", Cast Reinforced Metal Composites, Edited by S. G. Fishman and A. K. Dhingra, ASM International, 1988, p 341-345

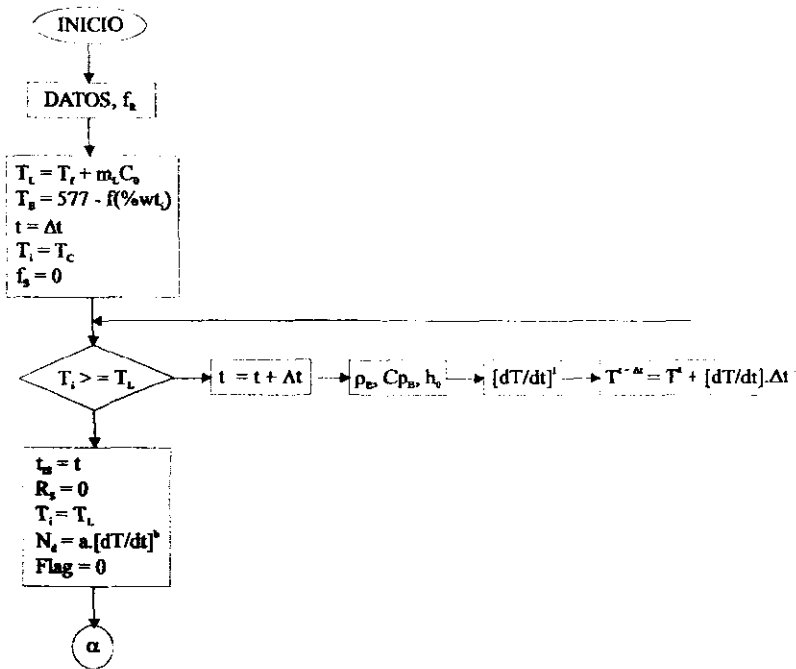
- [24] Liaw P. K., Shannon R. E., Clark W. G. and Harrigan W. C., "Nondestructive Characterization for Metal-Matrix Composite Fabrication", Cyclic Deformation, Fracture and Nondestructive Evaluation of Advanced Materials, Edited by Mitchell/Buck, ASTM, 1992, p 251-277
- [25] Fras E., Kapturkiewicz W., Burbielko A. and Lopez H. F., "A New Concept in Thermal Analysis of Castings", AFS Transactions, V. 101, 1993, p 505-510
- [26] Upadhy K. G., Stefanescu D. M., Lieu K. and Yeager D. P., "Computer-Aided Cooling Curve Analysis: Principles and Applications in Metal Casting", AFS Transactions, V. 97, 1989, p 61-66
- [27] Gruzleski J. E. and Closset B. M., "Non-Destructive Microstructure Control", The Treatment of Liquid Aluminium-Silicon Alloys, Chapter 13, AFS, 1990, p 213-230
- [28] Gowri S., "Comparison of Thermal Analysis Parameters of 356 and 359 Alloys", AFS Transactions, V. 102, 1994, p 503-508
- [29] Gowri S. and Samuel F. H., "Effect of Cooling Rate on the Solidification Behavior of Al-7 Pct Si-SiCp Metal-Matrix Composites", Metallurgical Transactions A, V. 23A, 1992, p 3369-3376
- [30] Argyropoulos S., Closset B., Gruzleski J. E. and Oger H., "The Quantitative Control of Modification in Al-Si Foundry Alloys Using Thermal Analysis Technique", AFS Transactions, V. 91, 1983, p 351-358
- [31] Backerud S. L. and Sigworth G. K., "Recent Developments in Thermal Analysis of Aluminum Casting Alloys", AFS Transactions, V. 97, 1989, p 459-464
- [32] Rohatgi P. K., Pasciak K., Narendranath C. S., Ray S. and Sachdev A., "Evolution of Microstructure and Local Thermal Conditions During Directional Solidification of A356-SiC Particle Composites", Journal of Materials Science, V. 29, 1994, p 5357-5366
- [33] Labib A., Liu H. and Samuel F. H., "Effect of Solidification Rate ($0.1-100\text{ }^{\circ}\text{C/s}^{-1}$) on the Microstructure, Mechanical Properties and Fractography of Two Al-Si-10vol. %SiC Particle Composite Castings", Materials Science and Engineering, V. A160, 1993, p 81-90
- [34] Kolsgaard A., Arnberg L. and Brusethaug S., "Solidification Microstructures of AlSi7Mg-SiC Particulate Composite", Materials Science and Engineering, V. A173, 1993, p 243-250
- [35] Guo X. and Stefanescu D. M., "Directional Solidification of Al-Base/SiC Particle Metal Matrix Composite Castings", AFS Transactions, V. 100, 1992, p 273-279

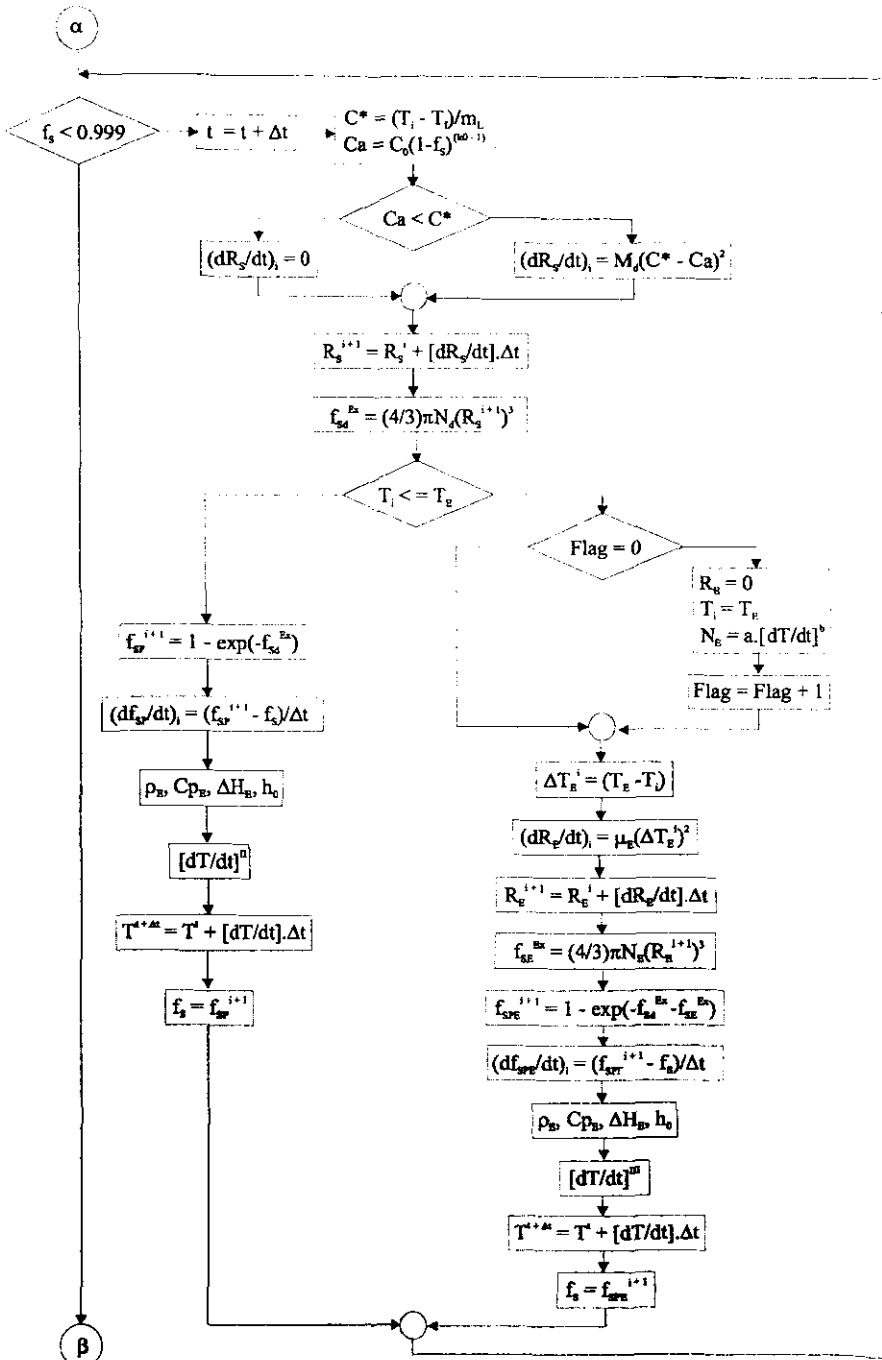
- [36] Stefanescu D. M., "Methodologies for Modeling of Solidification Microstructure and Their Capabilities", *ISIJ International*, V. 35, 1995, 6, p 637-650
- [37] Kanetkar C. S. and Stefanescu D. M., "Macro-Micro Modeling of Solidification of Hypoeutectic and Eutectic Al-Si Alloys", *AFS Transactions*, V. 96, 1988, p 591-598
- [38] González R. C., "Simulación de La Transferencia de Calor y de la Cinética de Solidificación de Aleaciones Hipoeutécticas y Eutéctica Al-Si Colada en Moldes de Arena", Tesis de Doctorado, Facultad de Química, UNAM, 1998.
- [39] Chen J. H. and Tsai H. L., "An Efficient and Accurate Numerical Algorithm for Multi-Dimensional Modeling of Casting Solidification, Part I: Control Volume Method", *AFS Transactions*, V. 98, 1990, p 527-537
- [40] Jong S. H. and Hwang W. S., "Study of Functional Relationship of Fraction of Solid With Temperature in Mushy Range A356 Al Alloy", *AFS Transactions*, V. 100, 1992, p 939-946
- [41] Swaminathan C. R. and Voller V. R., "A General Enthalpy Method for Modeling Solidification Processes", *Metallurgical Transactions B*, V. 23B, 1992, p 651-664
- [42] Chen J. H. and Tsai H. L., "Comparison on Different Modes of Latent Heat Release for Modeling Casting Solidification", *AFS Transactions*, V. 98, 1990, p 539-546
- [43] Stefanescu D. M., Upadhyaya G. and Bandyopadhyay D., "Heat Transfer-Solidification Kinetics Modeling of Solidification of Castings", *Metallurgical Transactions A*, V. 21A, 1990, p 997-1005
- [44] Johnson W. A., Mehl F., *Trans. AIME*, 135, 1939, 416.
- [45] Cruz M H., "Análisis de la Cinética de Solidificación Equiaxial a partir de los Métodos de Newton y Fourier", Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, 1997.
- [46] Kurian L. and Sasikumar R., "Computer Simulation of Solidification and Microsegregation in Presence of Particles", *Materials Science and Technology*, V. 12, 1996, p 1053-1056
- [47] Magnin P., "Growth of irregular eutectics and the Al-Si system". *Acta Metall. Mater*, V. 39, 1991, p 481-486
- [48] Box E. P. G., Hunter G. W. and Hunter S. J., "Statistics for Experimenters. An introduction to Design, Data Analysis, and Model Building", Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1984.

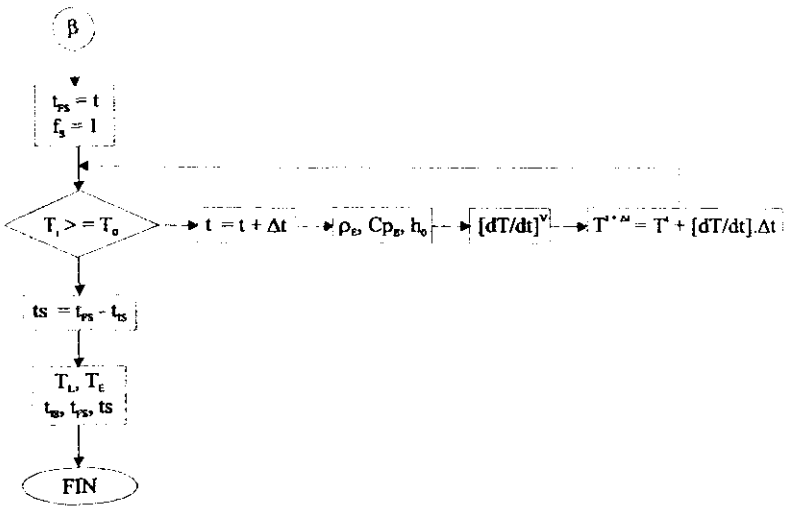
- [49] Ananthanarayanan L. and Samuel F. H., "Thermal Analysis Studies on the Effect of Cooling Rate on the Microstructure of 319 Aluminum Alloy", AFS Transactions, V. 100, 1992, p 383-391
- [50] Tenekejiev N. and Gruzleski J. E., "Thermal Analysis of Strontium Treated Hypoeutectic and Eutectic Aluminum-Silicon Alloys", AFS Transactions, V. 99, 1991, p 1-6
- [51] Metals Handbook, ASM International, V. 1, 1986, p 4-9.
- [52] Trivedi R. and Kurz W., Acta Metall. Mater, 42(1)(1994) 15.

ANEXO A

ALGORITMO DEL PROGRAMA DE COMPUTO (VISUAL BASIC, V. 5.0)







ANEXO B

OBTENCIÓN DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR POR CONVECCIÓN (h_0)

El coeficiente de transferencia de calor global por convección (h_0), empleado en el macro-micro modelo fue obtenido a partir de realizar un procesamiento numérico a la curva de enfriamiento experimental de la aleación matriz A356 sin reforzar, obtenida bajo las condiciones específicas de estudio.

En base a las suposiciones hechas en el desarrollo del modelo, el mecanismo de transferencia de calor es por convección, condición que se trató de conseguir al proponerse el desarrollo experimental, ver capítulo III. De acuerdo a lo anterior, se asume que el enfriamiento del metal líquido y sólido obedece la ley de enfriamiento de Newton, condición que permite calcular el coeficiente de transferencia de calor a través de la ecuación (A1), mediante el procesamiento numérico de la curva de enfriamiento experimental.

$$h_0 = - \frac{\left(\frac{V}{A} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) \rho \cdot C_p}{(T - T_0)} \quad (A1)$$

La variación de h_0 con respecto al tiempo puede ser dividida dentro de tres etapas: i) enfriamiento del líquido, ii) solidificación y iii) enfriamiento del sólido, ver Figura A1. Dado que la variación de h_0 en la etapa de solidificación dista mucho de enfriamiento newtoniano, ya que ocurre transformación de fase, esa parte no se consideró en la obtención de la ecuación. La aproximación de h_0 como una función del tiempo, determinada experimentalmente a través del procesamiento numérico de la curva de enfriamiento experimental, fue obtenida mediante regresión numérica, ecuación (A2), con un coeficiente de correlación de 0.972, ver Figura A1.

$$h_0 = \left(11.068849 + \frac{(170.42904)(19.757189)}{19.757189 + t} \right) \quad (A2)$$

donde: h_0 es el coeficiente de transferencia de calor por convección (W/m^2s) y t es el tiempo (s).

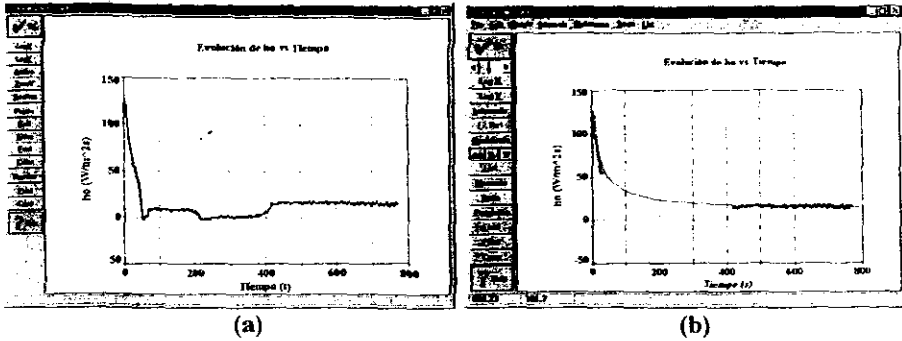


Figura A1. (a) Evolución de h_0 vs tiempo, en donde se muestran las etapas de enfriamiento y solidificación, **(b)** Gráfico que muestra la obtención de la regresión numérica, no considerando la solidificación.

Cabe señalar que la expresión de h_0 obtenida a partir de información térmica de la aleación matriz sin reforzante fue la empleada en el macro-micro modelo del material compuesto A356/SiCp, tomando en cuenta que h_0 no sufría cambios significativos al considerar el efecto del reforzante, sin embargo, los resultados obtenidos no concordaban con la realidad experimental. Entonces se planteo la necesidad de un factor de corrección que estuviera en función de la fracción del reforzante. Así, la ecuación empleada fue la siguiente:

$$h_0 = \left(11.068849 + \frac{(170.42904)(19.757189)}{19.757189 + t} \right) \otimes \left(1 + 4.0710147 * F_R^{1.9107327} \right) \quad (A3)$$

Es importante hacer notar que éste factor de corrección no obedece un comportamiento lineal y que es indicativo de la influencia que tiene el reforzante sobre la aleación matriz, dado que modifican el flujo de calor que se libera del material hacia los alrededores.