

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

"ANÁLISIS DE LAS VARIABLES QUE AFECTAN EL PUNTO DE COHERENCIA DENDRÍTICA"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

I.Q.M. OSCAR CABRERA GARAY

Tutor : Dr. Carlos González Rivera



México, D.F.

2006



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.

Agradecimientos

- A la Universidad Nacional Autónoma de México por abrigarme en sus brazos y ser el más grande centro de cultura y aprendizaje.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales por abrirme sus puertas
- Al **CONACYT** por el apoyo económico durante mis estudios de Maestria.
- Al Dr. Carlos González Rivera por su amistad y sus valiosas aportaciones científicas al desarrollo de esta investigación.

Dedicatorias

- A mi madre y a mi padre por su amor e infinita paciencia.
- A mis hermanos: Julián, Toño, Maricela, Carlos, Amadeo por sus consejos y su cariño eterno.
- A Elisa y a mis sobrinos: Alexis y Axel.
- A Gaby, Nelly, Flora, Oscar, Marco, Juan, Erving, Fernando, Jorge, Enrique por ser en todo momento mis mejores amigos dandóme su amistad incondicional.
- A Claudia, Bárbara, Hugo por los buenos momentos que pasamos y su valiosa amistad.
- A Karla D. por su cariño y por ser una mujer que lucha por conquistar sus sueños.

Índice general

1.	Intr	roducción 1			
	1.1.	Objetivo	2		
2.	Ant	secedentes	3		
	2.1.	Proceso de cristalización	3		
		2.1.1. La aleación monolítica A356	4		
	2.2.	Evaluación teórica de la coherencia			
		dendrítica	5		
		2.2.1. Nucleación	5		
		2.2.2. Crecimiento dendrítico	9		
		2.2.3. Coherencia dendrítica 1	.1		
	2.3.	Coherencia dendrítica en aleaciones de aluminio			
		2.3.1. Efecto de la composición química sobre la coherencia dendrítica			
		2.3.2. Velocidad de crecimiento dendrítico y tamaño de grano 1	.6		
		2.3.3. Coherencia dendrítica	.8		
		2.3.4. Efecto del refinador de grano sobre la coherencia dendrítica 2	20		
		2.3.5. Efecto del refinador sobre el tamaño de grano 2	21		
		2.3.6. Efecto de los modificadores sobre la coherencia dendrítica 2	25		
	2.4.	Efecto del Sr, Na, Ti y B sobre la coherencia dendrítica en aleaciones			
		comerciales de Al-Si	29		

		2.4.1.	Temperatura de nucleación e intervalo de crecimiento dendrítico	29	
		2.4.2.	Tamaño de grano y velocidad de crecimiento	30	
	2.5.	Efecto	de la velocidad de enfriamiento en la coherencia dendrítica	31	
		2.5.1.	Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre el tamaño de grano	32	
	2.6.	Cohere	encia dendrítica en materiales compuestos	35	
	2.7.	Análisi	s térmico	38	
		2.7.1.	Análisis de las curvas de enfriamiento	38	
		2.7.2.	Análisis de las curvas de enfriamiento mediante el método de		
			los dos termopares	41	
	2.8.	Análisi	s Térmico de Fourier	46	
3.	Dise	eño de	experimentos, materiales y procedimiento	50	
	3.1.	Análisi	s térmico	50	
	3.2.	Diseño	de experimentos	51	
	3.3.	Proced	limiento	52	
		3.3.1.	Implementación del Método de Fourier	54	
		3.3.2.	Determinación del punto de coherencia dendrítica	56	
4.	Res	ultados	s y Discusión	58	
	4.1.	Efecto	del refinador de grano	60	
	4.2.	Efecto	de la concentración de soluto	68	
	4.3.	Efecto	de las partículas reforzantes de SiC	72	
	4.4.	Efecto	de la velocidad de enfriamiento	78	
5.	Con	clusior	les	84	
Bi	Bibliografía 8				

Índice de figuras

2.1.	Representación esquemática del crecimiento dendrítico equiaxial, \mathbf{R}_g	
	es el radio del grano a un tiempo t , \mathbf{R}_f es el radio del grano en el	
	punto de coherencia dendrítica, el cual es igual al tamaño de grano	
	final	7
2.2.	Efecto de los elementos aleantes y la concentración de soluto sobre la	
	fracción sólida coherente f_s^* , en aleaciones binarias, $\frac{dT}{dt} = 1 \frac{\circ C}{s}$	13
2.3.	Fracción de volumen sólida interna \mathbf{f}_i ó fracción de volumen de grano	
	$\mathbf{f}_g,$ contra la temperatura en la punta de la dendrita en los sistemas	
	Al-Si, Al-Cu y Al-Fe a $\frac{dT}{dt} = 1 \frac{\circ C}{s}$. El punto de coherencia dendrítica	
	se indica en los círculos	14
2.4.	Relación entre la fracción sólida coherente $\mathbf{f}_s{}^*$ y el tiempo de coheren-	
	cia t [*] en aleaciones base aluminio, $\frac{dT}{dt} = 1 \frac{\circ C}{s} \dots \dots \dots \dots$	15
2.5.	Relación entre la fracción sólida coherente \mathbf{f}_{s}^{*} y $\frac{d}{V_{a}}$ en aleaciones bi-	
	narias de aluminio, $\frac{dT}{dt} = 1\frac{\circ C}{s}, d$ es el tamaño de grano y V_a es la	
	velocidad de crecimiento dendrítico promedio	16
2.6.	Efecto de la concentración de Si sobre la velocidad de crecimiento	
	dendrítico promedio V_a y el tamaño de grano d , en aleaciones binarias	
	Al-Si, $\frac{dT}{dt} = 1 \frac{\circ C}{s}$	17

2.7.	Fracción de volumen sólida interna \mathbf{f}_i ó fracción de volumen de grano			
	$\mathbf{f}_g,$ contra la temperatura en la punta de la dendrita, muestran el efecto			
	de la concentración de Si sobre el punto de coherencia dendrítica en			
	el sistema Al-Si, $\frac{dT}{dt} = 1\frac{\circ C}{s}$. Los puntos de coherencia dendrítica se			
	muestran en los círculos	19		
2.8.	El efecto de la concentración de soluto sobre la fracción sólida cohe-			
	rente en el sistema Al-Si con 0.01% wt de Ti y el sistema Al-Cu con			
	0.05% wt de Ti, $\frac{dT}{dt} = 1 \frac{\circ C}{s}$	20		
2.9.	Perfiles de temperatura al frente de un cristal esférico en una aleación			
	de aluminio con alto contenido de Ti, \mathbf{T}_b es la temperatura del seno			
	del fluido, T_L es la temperatura <i>liquidus</i>	22		
2.10	. Efectos del refinador de grano sobre el tamaño de grano en la aleación			
	binaria Al-5 % wt Si, $\frac{dT}{dt} = 1\frac{\circ C}{s}$, donde (A) $I_o = 10^8 cm^3 s^{-1}$, $V = 10\frac{\mu m}{s}$,			
	(B) $I_o = 10^{10} cm^3 s^{-1}, V = 10 \frac{\mu m}{s}, (C) I_o = 10^{12} cm^3 s^{-1}, V = 10 \frac{\mu m}{s}, (D)$			
	$I_o = 10^{10} cm^3 s^{-1}, V = 7 \frac{\mu m}{s}, (E) I_o = 10^{10} cm^3 s^{-1}, V = 5 \frac{\mu m}{s} \dots \dots$	23		
2.11	. Fracción de volumen sólida interna \mathbf{f}_i ó fracción de volumen de grano			
	$\mathbf{f}_g,$ contra la temperatura en la punta de la dendrita muestran el efec-			
	to de la adición de Ti sobre el punto de coherencia dendrítica de la			
	aleación Al-4%Cu, $\frac{dT}{dt} = 1\frac{\circ C}{s}$. Los puntos de coherencia dendrítica se			
	muestran en los círculos.	24		
2.12	. Efecto de la adición de Ti sobre la fracción sólida coherente $\mathbf{f}_s{}^*$ en la			
	aleación Al-4 $\%$ wt Cu. Esta aleación fue enfriada a diferentes veloci-			
	dades de enfriamiento	25		

- 2.14. Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre el tamaño de grano en la aleación Al-5 %wt Si, $I_o = 10^8 cm^3 s^{-1}$, (A) $\frac{dT}{dt} = 1\frac{^\circ C}{s}$, $V = 10\frac{\mu m}{s}$, (B) $\frac{dT}{dt} = 5\frac{^\circ C}{s}$, $V = 10\frac{\mu m}{s}$, (C) $\frac{dT}{dt} = 5\frac{^\circ C}{s}$, $V = 40\frac{\mu m}{s}$, (D) $\frac{dT}{dt} = 5\frac{^\circ C}{s}$, $V = 80\frac{\mu m}{s}$ 33
- 2.15. Fracción de volumen sólida interna f_i ó fracción de volumen de grano f_g , contra la temperatura en la punta de la dendrita nos muestran el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre el punto de coherencia dendrítica en la aleación binaria Al-1 %wt, $d = 3 * 10^{-4} m$, y $\frac{dT}{dt} = 1 \frac{°C}{s}$. Los puntos de coherencia dendrítica se indican en los círculos. . . .

34

2.16. Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre $\frac{d}{V_a}$ en la aleación binaria Al-5 % wt Si, $\frac{dT}{dt} = 1\frac{\circ C}{s}, V = 10\frac{\mu m}{s}$, (...) calculados, $I_o = 10^{10} cm^3 s^{-1}$, (\cdots) calculados, $I_o = 10^8 cm^3 s^{-1}$, (o) medidas experimentales 352.17. Curva de enfriamiento continuo en el centro de la muestra bajo estudio 39 2.18. Primera derivada de la curva de enfriamiento 402.19. Curvas de enfriamiento en el centro y en la orilla de la muestra . . . 42442.21. Etapas de las curvas de enfriamiento 442.22. Choque de los brazos dendríticos secundarios 453.1.51Determinación del punto de coherencia dendrítica mediante la gráfica 3.2. ΔT ó (T_c-T_w) vs. fracción sólida, con una fracción sólida coherente

3.3.	Determinación del punto de coherencia dendrítica mediante la gráfica	
	Temperatura del centro T_c y en la pared T_w y ΔT ó $(T_w - T_c)$ vs.	
	tiempo	57
4.1.	Macroestructura con tamaño de grano 12.5 ASTM (diámetro de grano	
	d=400 μm). Experimento elemental 2	62
4.2.	Macroestructura con tamaño de grano 7.5 ASTM (diámetro de grano	
	d=2200 μm). Experimento elemental 1	63
4.3.	ΔT ó (T_c-T_w) vs. fracción sólida, con una fracción sólida coherente	
	$f_{sc} = 0,135.$ Experimento elemental 1	63
4.4.	Temperatura del centro T_c y en la pared T_w y ΔT ó $(T_w - T_c)$ vs.	
	tiempo. Experimento elemental 1	64
4.5.	ΔT ó (T_c-T_w) vs. fracción sólida, con una fracción sólida coherente	
	$f_{sc} = 0,246.$ Experimento elemental 6	64
4.6.	Temperatura del centro T_c y en la pared T_w y ΔT ó $(T_w - T_c)$ vs.	
	tiempo. Experimento elemental 6	65
4.7.	Microestructura del experimento elemental 2. Se observa que la mi-	
	croestructura corresponde a una morfología de grano más esférica $\ .$.	66
4.8.	Microestructura del experimento elemental 3. Se observa que la micro-	
	estructura corresponde a una morfología de grano dendrítico ortogonal	67
4.9.	ΔT ó (T_c-T_w) vs. fracción sólida, con una fracción sólida coherente	
	$f_{sc} = 0,195.$ Experimento elemental 2	69
4.10	. Temperatura del centro T_c y en la pared T_w y ΔT ó $(T_w - T_c)$ vs.	
	tiempo. Experimento elemental 2	70
4.11	. ΔT ó $(T_c - T_w)$ vs. fracción sólida, con una fracción sólida coherente	
	$f_{sc} = 0,150.$ Experimento elemental 5	70
4.12	. Temperatura del centro T_c y en la pared T_w y ΔT ó $(T_w - T_c)$ vs.	
	tiempo. Experimento elemental 5	71

4.13. Temperatura del centro T_c y en la pared T_w y ΔT ó $(T_w - T_c)$ vs.	
tiempo. Experimento elemental 3	74
4.14. ΔT ó (T_c-T_w) vs. fracción sólida, con una fracción sólida coherente	
$f_{sc} = 0,159$. Experimento elemental 7	74
4.15. Temperatura del centro T _c y en la pared T _w y ΔT ó $(T_w - T_c)$ vs.	
tiempo. Experimento elemental 7	75
4.16. Velocidad de la fracción sólida máxima	77
4.17. Macroestructura con tamaño de grano 11.5 ASTM (diámetro de grano	
d=600 μm). Experimento elemental 4	79
$4.18.$ Macroestructura con tamaño de grano $7.5~\mathrm{ASTM}$ (diámetro de grano	
d=2200 μm). Experimento elemental 3	80
4.19. ΔT ó (T_c-T_w) vs. fracción sólida, con una fracción sólida coherente	
$f_{sc} = 0,166.$ Experimento elemental 8	80
4.20. Temperatura del centro T _c y en la pared T _w y ΔT ó $(T_w - T_c)$ vs.	
tiempo. Experimento elemental 8	81
4.21. (T_c-T_w) ó ΔT vs. fracción sólida, con una fracción sólida coherente	
$f_{sc} = 0,208$. Experimento elemental 4	81
4.22. Temperatura del centro T _c y en la pared T _w y ΔT ó $(T_w - T_c)$ vs.	
tiempo. Experimento elemental 4	82

Índice de Tablas

- 2.1. Reacciones principales en estado sólido de la aleación monolítica A356 5
- 2.2. Valores del coeficiente de distribución de soluto k, la pendiente de la línea *liquidus m* y el factor m(k-1) para varias aleaciones de aluminio. 12
- 2.3. Efecto de la modificación de los cristales de Si sobre la temperatura de nucleación de los cristales de aluminio T_n , en el intervalo de temperatura de crecimiento dendrítico ΔT_e , tamaño de grano d y velocidad de crecimiento dendrítico V_a en el sistema Al-7Si-0.015Sr-0.01Ti. . . . 26
- 2.4. Efecto de la modificación de los cristales de Si sobre la temperatura de nucleación de los cristales de aluminio T_n , en el intervalo de temperatura de crecimiento dendrítico ΔT_e , tamaño de grano y velocidad de crecimiento dendrítico V_a en el sistema Al-11Si-0.02Sr-0.01Ti. . . . 26

2.7.	Efecto de la adición de Sr, Na, Ti o B sobre la temperatura de nu-		
	cleación $\mathbf{T}_n,$ temperatura eutéctica $\mathbf{T}_e,$ intervalo de temperatura de		
	crecimiento dendrítico $\Delta T_e,$ tamaño de grano d y velocidad de creci		
	miento dendrítico V_a para la aleación 413	31	
2.8.	Propiedades termofísicas de la matriz metálica y del cerámico reforzante.	49	
3.1.	Nivel de las variables	51	
3.2.	Matriz de diseño	52	
3.3.	Composición química de la aleación (en %wt.) $\ . \ . \ . \ . \ . \ .$	53	
4.1.	Matriz de diseño y fracción sólida coherente $f_s c$, velocidad de creci-		
	miento dendrítico promedio $\frac{\mu m}{s}$ y tamaño de grano μm	58	
4.2.	Efectos principales e interacciones	59	
4.3.	Velocidad máxima de fracción sólida	76	

Abstract

In order to explore the effect of several variables on dendritic coherency during solidification of Al-Si based metallic alloys and Al-Si-SiCp metal matrix composites, it was implemented a factorial fractional two levels experimental design allowing identification of the main effects of the variables: particle content, silicon content, grain refinement and cooling rate on the fraction solid at coherency and the average dendritic growth rate. These solidification parameters were determined for Al-3wt. %Si and Al-7 %Si alloys and Al-3 %Si/SiCp and Al-7 %Si/SiCp metal matrix composites. The cooling process during solidification was monitored by performing cooling curve measurements at two radial locations within samples poured into cylindrical molds at two cooling rates. The experimental cooling curves were numerically processed by the Fourier thermal analysis method to know the fraction solid evolution as a function of time. The effect of grain size was included using samples with or without grain size refinement. The grain refinement was obtained by adding predetermined quantities of TiAlB master alloy. The effect of the grain refiner is to increase the solid fraction at dendritic point. The effect of the silicon content is to dicrease the solid fraction at dendritic point. It was found that presence of SiC particles affect the coherency point of the metal matrix composites increasing the solid fraction at coherency. However this effect is relatively small when compared to the effect of grain refinement, cooling rate and Si content on dendritic coherency of experimental probes.

Capítulo 1

Introducción

Durante el proceso de solidificación de los materiales metálicos, así como de los materiales compuestos de matriz metálica por lo general existe una etapa durante la cual las puntas de las dendritas de la fase primaria α están en contacto unas con otras formando un esqueleto sólido. La fracción sólida de la fase primaria en esta etapa del proceso define el punto de coherencia dendrítica.

En esta etapa, la morfología del sólido en la región semisólida puede ser concebida como un *esqueleto* interconectado a través del volumen solidificado. La fracción de volumen de sólido en este punto es llamada fracción sólida coherente f_{sc} .

La fracción sólida coherente f_{sc} es considerada como el punto que marca el inicio de la alimentación de metal líquido a través de las regiones interdendríticas para compensar la contracción que sufre la aleación durante la solidificación. Después del punto de coherencia dendrítica, las restricciones impuestas al flujo del metal líquido y el desarrollo de contracciones generan esfuerzos en la red continua sólida del esqueleto, lo que tiene como consecuencia que se presenten defectos como macrosegregación, fractura en caliente, contracción y porosidades por gas.

El punto de coherencia dendrítica a menudo se le relaciona con la caracterización de la solidificación de las aleaciones de aluminio junto con parámetros tales como la temperatura *liquidus*, la temperatura *solidus* y los eventos de precipitación. En las últimas dos décadas se han desarrollado dos técnicas para determinar el punto de coherencia dendrítica que han tenido gran aceptación. Backerud et. al. desarrollaron el método del análisis térmico mediante dos termopares para evaluar el proceso de solidificación. En este método el punto de coherencia dendrítica corresponde a un incremento discontinuo de la conductividad térmica en la región semisólida. Chai et. al. desarrollaron el método reológico para identificar el punto de coherencia dendrítica mediante cambios de esfuerzos mecánicos que sufre el material semisólido.

Por lo anterior es de vital importancia generar información científica que permita comprender mediante la fenomenología de la solidificación la coherencia dendrítica para controlar la formación de estos defectos en los materiales metálicos y en materiales compuestos.

1.1. Objetivo

Efectuar un recorrido experimental analizando todas las variables que han sido identificadas como relevantes para establecer el punto de coherencia dendrítica. Lo anterior se llevará a cabo estableciendo mediante un diseño estadístico los efectos de la refinación de grano, de la concentración de soluto y de la velocidad de enfriamiento sobre la coherencia dendrítica en aleaciones monolíticas base Al-Si. Adicionalmente, como aportación original de este trabajo se buscará establecer y explicar fenomenológicamente el efecto de la presencia de partículas cerámicas reforzantes sobre la coherencia dendrítica en compuestos A356/SiCp.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Proceso de cristalización

El proceso de cristalización de las aleaciones de aluminio comienza con la formación de un esqueleto sólido dendrítico de la fase primaria α , seguida de la precipitación de varios microconstituyentes intermetálicos o de una o de varias reacciones eutécticas, hasta que finalmente la aleación solidifica completamente.

La cristalización inicia con la nucleación y crecimiento de pequeños cristales dendríticos equiaxiales, los cuales evolucionan de manera independiente uno del otro moviéndose libremente en el metal líquido [1]. Debido a que estos pequeños cristales dendríticos continuan creciendo producto del enfriamiento de la aleación, llega un momento en el cual los cristales dendríticos comienzan a chocar unos con otros formándose una red sólida continua que se extiende en todo el volumen hasta que las dendritas de la fase primaria α de aluminio son coherentes. En este punto, el sistema comienza a ser menos líquido y se parece más a un sólido. Durante esta etapa de transición líquido-sólido en la que las puntas de las dendritas están en contacto, las propiedades mecánicas y termofísicas tales como el esfuerzo cortante, la conductividad térmica y el flujo de masa comienzan a sufrir cambios drásticos en sus magnitudes. Por consistencia, a esta etapa en el proceso de solidificación se le llama punto de coherencia dendrítica. La temperatura, el tiempo y la fracción sólida en este punto son llamados temperatura de coherencia, tiempo de coherencia y fracción sólida coherente, respectivamente. Cuando las dendritas son coherentes, ocurren una serie de procesos de manera simultánea en la región semisólida (mushy zone), ya que se da un intercambio de esfuerzos entre las dendritas que forman el esqueleto sólido. Como el enfriamiento del sistema es continuo, la red dendrítica está sujeta a esfuerzos debidos a la contracción térmica. Cuando existe un gran esfuerzo en una región local del sistema, las uniones entre los brazos de las dendritas se rompen y abren fisuras en caliente (hot tears) que pueden desarrollarse si no existe suficiente metal líquido para llenar ese espacio.

Por otra parte la solidificación interdendrítica origina la macrosegregación, ya que durante esta etapa, el enfriamiento ocasiona que la red dendrítica coherente se deforme debido a la densificación o dilatación a relativamente altas fracciones de sólido. Si la alimentación de metal líquido en la región interdendrítica no es suficiente se forman poros debido a la contracción. Después de que las dendritas de la fase primaria α son coherentes se generan celdas interdendríticas. El engrosamiento de la red dendrítica está acompañada del incremento del esfuerzo cortante debido al aumento del ancho de la pared. El soluto sucesivamente comienza a concentrarse en el líquido remanente hasta que la concentración y la temperatura son tales que evoluciona hacia una nueva fase [2].

2.1.1. La aleación monolítica A356

La A356 es la versión de alta pureza de la conocida aleación 356, la cual mediante tratamientos térmicos, puede adquirir una combinación de propiedades mecánicas y físicas que la hacen de gran interés para múltiples aplicaciones, asimismo posee una baja concentración de Fe como impureza por lo que la aleación es muy dúctil.

La nucleación de la fase primaria α comienza a los 610 °C. En esta etapa de la

solidificación, pequeños cristales dendríticos equiaxiales comienzan a crecer inmediatamente a una velocidad promedio de 17 $\frac{\mu m}{s}$. Las dendritas son coherentes a los 604 °C. La fracción sólida en el punto de coherencia es de 19%, asimismo el intervalo de temperatura entre la nucleación y el punto de coherencia dendrítica es de 6 °C. Tabla 2.1

Reacciones en estado sólido	Temperatura (°C)	f _s
1. Inicio de la solidificación y formación de $\alpha - Al$	610	10
*Punto de coherencia dendrítica	604	19
2.Inicio de la reacción eutéctica principal	568	51
Liq→Al+Si		
0		
$Liq \rightarrow Al + Si + Al_5 FeSi$		
*Punto de rígidez	566	63
3. Precipitación de Mg_2Si	557	96
$Liq \rightarrow Al + Si + Mg_2Si$		
4.Precipitación del eutéctico complejo	550	99
$Liq \rightarrow Al+Si+Mg_2Si+Al_8Mg_3FeSi_6$		
5. Fin de la solidificación	543	100

Tabla 2.1: Reacciones principales en estado sólido de la aleación monolítica A356

2.2. Evaluación teórica de la coherencia

dendrítica

2.2.1. Nucleación

La nucleación heterogénea es común en las aleaciones, especialmente en aquellas que contienen refinadores de grano. La velocidad de nucleación heterogénea puede ser calculada por la teoría clásica de nucleación homogénea, más un factor $f(\theta)$. La forma simplificada se presenta a continuación [3]:

$$I = I_o exp\left(\frac{-16\pi\sigma^3}{3\Delta S^2 K_B T \Delta T^2} f(\theta)\right)$$
(2.2.1)

Donde I_o es una constante que depende de la cantidad de partículas nucleantes en el metal líquido, S es la tensión superficial en la interfase sólido-líquido, K_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura local, ΔT es el subenfriamiento y $f(\theta)$ está en función del ángulo de contacto entre el líquido y las partículas nucleantes: $f(\theta) = \frac{(2-3\cos\theta+\cos\theta)}{4}$. ΔS es la entropía molar, en las aleaciones binarias está comprendida como ΔS_f para componentes puros y la entropía de mezcla ΔS_m de los elementos. ΔS_m puede ser calculada como [4]:

$$\Delta S_m = R \left[M_1^S ln \left(\frac{M_1^L}{M_1^S} \right) + M_2^S ln \left(\frac{M_2^L}{M_2^S} \right) \right]$$
(2.2.2)

En esta ecuación R es la constante de los gases y M son las fracciones molares, los subíndices 1 y 2 se refieren a los componentes y los subíndices S y L se refieren a la fase sólida y líquida respectivamente. Para la aleación Al-5Si, el ΔS_m tiene un valor de 100 $\frac{J}{m^3 K}$ que es muy pequeño si se compara con el valor de la entropía de fusión del aluminio puro $106 \frac{J}{m^3 K}$.

El número total de núcleos o cristales presentes en el metal líquido durante la solidificación puede ser calculado teóricamente mediante la suma de los granos formados durante cada paso de tiempo, que es obtenido multiplicando la velocidad de crecimiento por el incremento de tiempo y el volumen en el que la nucleación es posible.

Si se ignora el efecto de la convección, la solidificación de la aleación está controlada principalmente por la difusión de calor de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$q_e = \left(\frac{A_o}{V_o}\right) = C_p \frac{dT}{dt} + \Delta h_f \frac{df_s}{dt}$$
(2.2.3)

 q_e es la rapidez de transferencia de calor hacia los alrededores, A_o es el área de sección transversal y V_o es el volumen del sistema, Δh_f es el calor latente de solidificación y C_p es el calor específico por unidad de volumen; $\frac{dT}{dt}$ es la velocidad de enfriamiento y $\frac{df_s}{dt}$ es la velocidad de evolución de la fracción sólida. Si el calor transferido es



Figura 2.1: Representación esquemática del crecimiento dendrítico equiaxial, R_g es el radio del grano a un tiempo t, R_f es el radio del grano en el punto de coherencia dendrítica, el cual es igual al tamaño de grano final.

constante, la temperatura en el sistema puede calcularse de la siguiente forma:

$$T = T_o - \frac{dT}{dt}\Delta t - \frac{\Delta h_f}{C_p} \frac{df_s}{dt}\Delta t$$
(2.2.4)

En esta ecuación T_o y T se refieren a la temperatura *liquidus* en la aleación con concentración C_o y la temperatura del seno del fluido a cierto tiempo, respectivamente, y Δt es el paso de tiempo.

La figura 2.1 muestra un elemento de volumen esférico para el crecimiento equiaxial dendrítico.

 R_f es el radio de grano cuando las dendritas son coherentes, esto es igual al tamaño de grano. R_g es el radio del grano dado a un tiempo. La fracción sólida en las primeras etapas de la solidificación puede ser calculada por:

$$f_s = \frac{4\pi R_g^3 N}{3V_o} f_i \tag{2.2.5}$$

$$\frac{df_s}{dt} = \frac{4\pi R_g^2}{3V_o} \left[3Nf_i \frac{dR_g}{dt} + R_g f_i \frac{dN}{dt} + NR_g \frac{df_i}{dt} \right]$$
(2.2.6)

donde N es el número total de granos en el sistema a cierto tiempo y f_i [5] es la fracción de volumen sólido interno. De acuerdo con el modelo de Rappaz y Thevoz [6]:

$$f_s = \frac{f_s}{f_g} = \Omega_g(Pe) = \Omega\left(1 + \frac{3}{2Pe} + \frac{1}{Pe^2} + \frac{1}{4Pe^3}\right)$$
(2.2.7)

donde

$$\Omega = \frac{C^* - C_o}{C^*(1-k)}$$
$$= \frac{T_o - T^*}{(T_m - T^*)(1-k)}$$
(2.2.8)

$$Pe = \frac{VR_g}{2D_L} \tag{2.2.9}$$

Pe es el número de Peclet de los granos dendríticos, Ω es la supersaturación, T_m es la temperatura de fusión del metal puro y C^* y T^* son la concentración de soluto y la temperatura en la interfase sólido-líquido. Despreciando la derivada $\frac{d_g(Pe)}{dt}$, la derivada $\frac{d(f_i)}{dt}$ puede ser calculada por:

$$\frac{d(f_i)}{dt} = \frac{g(P_e)}{mC_o(k-1)}$$
(2.2.10)

Sustituyendo las ecuaciones (2.2.6) y (2.2.10) en la ecuación (2.2.4) la temperatura del seno del fluido a un tiempo dado está expresada por:

$$\approx T_o - \frac{dT}{dt}\Delta t - \frac{\Delta h_f}{C_p} \frac{4\pi Rg^2 f_i}{3V_o} \left[(3NV + RgI) \,\Delta t + NR_g \right]$$
(2.2.11)

Durante el crecimiento dendrítico el soluto es rechazado al frente de la interfase. La acumulación de soluto en el líquido remanente puede cambiar la temperatura *liquidus*. Si se supone que el soluto se difunde completamente en el metal fundido, pero no en el sólido, la concentración de soluto en el líquido remanente puede ser calculado por la ecuación de Scheil:

$$\frac{C_L}{C_o} = C_o (1 - f_s)^{k-1} \tag{2.2.12}$$

De acuerdo con el diagrama de fases, la temperatura *liquidus* T_L está dada por:

$$T_L = T_m - (T_m - T_o)(1 - f_s)^{k-1}$$
(2.2.13)

sustituyendo la ecuación (2.2.5) por f_s en la ecuación (2.2.13) la temperatura liquidus es:

$$T_L = T_m - (T_m - T_o) \left[1 - \frac{4\pi N R^3}{3V_o} f_i \right]^{k-1}$$
(2.2.14)

2.2.2. Crecimiento dendrítico

Al inicio de la solidificación los núcleos son esféricos pero después crecen en forma de dendritas. La fuerza motriz para el crecimiento dendrítico es el subenfriamiento ΔT en la punta de la dendrita. Este subenfriamiento consiste de tres contribuciones: subenfriamiento térmico ΔT_t , subenfriamiento solutal ΔT_c y subenfriamiento de curvatura ΔT_r :

$$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_c + \Delta_r \tag{2.2.15}$$

$$\Delta T = \Omega_c m C^*(k-1) + \frac{\Omega_t \Delta h_f}{Cp} + \frac{2\Gamma}{r}$$
(2.2.16)

donde Ω_c y Ω_t son la supersaturación solutal y térmica respectivamente y r es el radio de la punta de la dendrita. Si se asume que la punta de la dendrita tiene una forma parabólica, las supersaturaciones anteriores pueden relacionarse directamente con los números de Peclet solutal y térmico, respectivamente, mediante el número de Ivantsov [7]:

$$\Omega_c = P_c = \frac{V_r}{2D_L}$$

$$\Omega_t = P_t = \frac{V_r}{2a_L} \tag{2.2.17}$$

 P_c es el número de Peclet solutal y P_t es el Peclet térmico; a_L es la difusividad térmica del líquido. El radio de la punta de la dendrita puede obtenerse mediante el criterio de estabilidad propuesto por Trivedi [8], Kurz y Fisher [9]:

$$r = \left[\frac{\Gamma}{\sigma^*(mG_c - G)}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(2.2.18)

donde $\sigma^* = (2\pi)^{-2}$ y G_c y G son los gradientes de concentración y temperatura en la interfase. Esos gradientes pueden determinarse si se consideran los flujos de masa y calor en toda la punta de la dendrita [10]:

$$mG_c \frac{\Delta T_c}{r}$$

$$G = -\frac{\Delta T_t}{r}$$
(2.2.19)

sustituyendo ΔT_c y ΔT_t de la ecuación (2.2.16) y (2.2.19) en la ecuación (2.2.20), el radio de la punta de la dendrita queda expresado como:

$$r = \frac{\Gamma}{\sigma^* \left(\frac{P_t \Delta h_f}{C_p} + P_c m C^* (k-1)\right)}$$
(2.2.20)

de las ecuaciones (2.2.16),(2.2.17) y (2.2.20) la velocidad de crecimiento dendrítico se expresa:

$$V \approx \frac{2\sigma^* \Delta T^2}{\Gamma(1+2\sigma^*)^2} \left(\frac{mC_o(k-1)}{D_L} + \frac{\Delta h_f}{a_L C_p}\right) - 1$$
(2.2.21)

2.2.3. Coherencia dendrítica

La fracción de volumen de grano f_g que se obtiene del crecimiento de granos equiaxiales dendríticos de la figura 2.1 se expresa como:

$$f_g = \left(\frac{R_g}{R_f}\right)^3 \tag{2.2.22}$$

El radio del grano equiaxial R_g se calcula como:

$$R_g = \int_0^t V dt \tag{2.2.23}$$

V es la velocidad de crecimiento dendrítico dada en la ecuación (2.2.21). Si se supone que el gradiente de temperatura en el frente de la punta de la dendrita es constante y que el crecimiento dendrítico es en estado estable a ciertas condiciones de subenfriamiento, $\frac{dT}{dt}$ puede sustituirse por $\frac{d(\Delta T)}{dt}$ [11]. Así que $dt = \frac{dT}{\frac{d(\Delta T)}{dt}}$. Si sustituimos Vy dt la ecuación (2.2.23) es ahora:

$$R_g = \frac{2\sigma^* (\Delta T)^3}{3(1+2\sigma^*)^2 \Gamma \left(\frac{mC^*(k-1)}{D_L} + \frac{\Delta h_f}{a_L C_p}\right) \frac{dT}{dt}}$$
(2.2.24)

Sustituyendo la ecuación (2.2.24) en (2.2.22), la fracción de volumen de grano es:

$$f_g = \left[\frac{2\sigma^*(\Delta T)^3}{3R_f \left(1 + 2\sigma^*\right)^2 \Gamma\left(\frac{mC^*(k-1)}{D_L} + \frac{\Delta h_f}{a_L C_p}\right) \frac{dT}{dt}}\right]^3$$
(2.2.25)

Para los sistemas con varios componentes, la velocidad de crecimiento dendrítico es:

$$V = \frac{2\sigma^{*}(\Delta T)^{2}}{\left(1 + 2\sigma^{*}\right)^{2}\Gamma\left(\frac{\sum m_{i}C_{i}^{*}(k_{i}-1)}{D_{L}} + \frac{\Delta h_{f}}{a_{L}C_{p}}\right)\frac{dT}{dt}}$$
(2.2.26)

El radio del grano a cierto tiempo está dado por:

$$R_{g} = \frac{2\sigma^{*}(\Delta T)^{3}}{3\left(1+2\sigma^{*}\right)^{2}\Gamma\left(\frac{\sum m_{i}C_{i}^{*}(k_{i}-1)}{D_{L}} + \frac{\Delta h_{f}}{a_{L}C_{p}}\right)\frac{dT}{dt}}$$
(2.2.27)

La fracción de volumen interna de sólido, f_i , puede calcularse resolviendo las ecuaciones (2.2.7),(2.2.8),(2.2.21) y (2.2.24). La fracción de volumen de grano f_g , puede obtenerse de la ecuación (2.2.25). Si se combinan las dos curvas correspondientes se puede determinar el punto de coherencia dendrítica. La fracción sólida coherente f_s , es igual al valor de f_i cuando $f_g = 1$.

2.3. Coherencia dendrítica en aleaciones de aluminio

2.3.1. Efecto de la composición química sobre la coherencia dendrítica

Flemings et. al. [12] encontraron que la coherencia dendrítica depende de la estructura del grano de la aleación. Las aleaciones con una fina estructura de grano tienen una alta fracción sólida coherente. La estructura de grano en la aleación es en gran medida afectada por los constituyentes y la concentración de soluto. La figura 2.2 muestra el efecto de los constituyentes y la concentración de soluto sobre la fracción sólida coherente en algunas aleaciones binarias de aluminio.

Elemento	k	$m(\frac{\circ C}{\% wt})$	$m(k-1)(\frac{\circ C}{\% wt})$
Mn	0.82	-1.21	0.22
Cu	0.17	-3.43	2.84
Fe	0.03	-2.95	2.86
Si	0.13	-6.6	5.74
Ti	9	30.7	245.6

Tabla 2.2: Valores del coeficiente de distribución de soluto k, la pendiente de la línea liquidus m y el factor m(k-1) para varias aleaciones de aluminio.

Los valores teóricos de la figura 2.3 muestran que para una aleación con un valor de pendiente pequeño (sistema Al-Fe), la fracción de volumen de sólido interna es menor que en otras aleaciones (sistema Al-Cu). Por otra parte debido a la alta



Figura 2.2: Efecto de los elementos aleantes y la concentración de soluto sobre la fracción sólida coherente f_s^* , en aleaciones binarias, $\frac{dT}{dt} = 1\frac{\circ C}{s}$.

velocidad de crecimiento, la fracción de volumen de grano se incrementa rápidamente y el intervalo de temperatura para la coherencia dendrítica es pequeño, lo que resulta en una baja fracción sólida coherente. Para la aleación que tiene un valor grande de pendiente (sistema Al-Si) la fracción sólida interna del sólido se incrementa lentamente. Sin embargo, debido a la baja velocidad de crecimiento la fracción de volumen del sólido se incrementa lentamente en la etapa inicial de la solidificación y el intervalo de temperatura para la coherencia dendrítica se incrementa sustancialmente. Las dendritas se vuelven coherentes a una alta fracción de sólido. Estas consideraciones teóricas indican que la coherencia dendrítica es una consecuencia entre la competencia de la velocidad de solidificación y la velocidad de crecimiento dendrítico.

La velocidad de crecimiento dendrítico y el tamaño de grano son inversamente proporcionales al factor de restricción de crecimiento $mC_o(k-1)$. A bajas velocidades



Figura 2.3: Fracción de volumen sólida interna f_i ó fracción de volumen de grano f_g, contra la temperatura en la punta de la dendrita en los sistemas Al-Si, Al-Cu y Al-Fe a $\frac{dT}{dt} = 1 \frac{^{\circ}C}{s}$. El punto de coherencia dendrítica se indica en los círculos

de crecimiento implica gran tiempo para que las dendritas lleguen a ser coherentes. Por otra parte un tamaño de grano pequeño corresponde a una corta distancia para que las dendritas lleguen a ser coherentes. Si cambian las condiciones de solidificación (velocidad de crecimiento dendrítico) y disminuye rápidamente el tamaño de grano, las dendritas llegan a ser coherentes más tarde y viceversa. Cuando las dendritas son coherentes, se forman los granos y la fracción de volumen del grano es igual a la unidad:

$$f_g = \left(\frac{R_g}{R_f}\right)^3 = 1 \tag{2.3.28}$$

 ${\cal R}_g$ es el punto de coherencia dendrítica:

$$R_g = \int_0^{t^*} V dt$$
 (2.3.29)



Figura 2.4: Relación entre la fracción sólida coherente f_s^* y el tiempo de coherencia t^{*} en aleaciones base aluminio, $\frac{dT}{dt} = 1 \frac{^{\circ}C}{s}$.

Si V es considerada como la velocidad de crecimiento dendrítico promedio:

$$\frac{R_f}{V_a} = t^*$$
 (2.3.30)

Los resultados experimentales de la figura 2.4 muestran que la fracción sólida coherente f_s^* es proporcional al tiempo de coherencia t^* .

Por lo tanto la ecuación (2.3.30) puede relacionarse con f_s^\ast por:

$$\frac{R_f}{V_a} = \eta' f_s^* \tag{2.3.31}$$

$$\frac{d}{V_a} = \eta f_s^* \tag{2.3.32}$$

Aquí d se refiere al tamaño de grano y $\eta = 2\eta'$ se consideran constantes. Las ecuaciones (2.3.31) y (2.3.32) muestran la relación entre la razón $\frac{d}{V_a}$ y los parámetros de coherencia. Valores altos de $\frac{d}{V_a}$ corresponden tiempos grandes de coherencia o a



Figura 2.5: Relación entre la fracción sólida coherente $f_s * y \frac{d}{V_a}$ en aleaciones binarias de aluminio, $\frac{dT}{dt} = 1 \frac{\circ C}{s}$, d es el tamaño de grano y V_a es la velocidad de crecimiento dendrítico promedio.

altas fracciones de sólido. La figura 2.5 muestra la relación entre $\frac{d}{V_a}$ y la fracción sólida en varias aleaciones binarias de aluminio.

2.3.2. Velocidad de crecimiento dendrítico y tamaño de grano

Generalmente se cree que el tamaño de grano es inversamente proporcional a la concentración de soluto. Esto sólo es válido cuando la concentración de soluto es menor al límite de solubilidad del sólido. Abdel-Reihim et. al. [13] encontraron que el tamaño de grano en los sistemas Pb-Sb y Al-Si disminuye con el incremento de la concentración a bajas concentraciones de soluto. Se obtiene un tamaño de grano pequeño a una concentración cerca del límite de solubilidad del sólido. Con un nuevo incremento en la concentración del soluto despues de este punto, el tamaño de grano cambia ligeramente hasta que se incrementa rápidamente de forma lineal a altas concentraciones, dando como resultado la forma de U en la curva de tamaño de



Figura 2.6: Efecto de la concentración de Si sobre la velocidad de crecimiento dendrítico promedio V_a y el tamaño de grano d, en aleaciones binarias Al-Si, $\frac{dT}{dt} = 1\frac{°C}{s}$.

grano contra contenido de Si. Chai et. al.([14], [15]) encontraron un comportamiento similar del tamaño de grano en los sistemas del Al-Si y Al-Cu. Encontraron que la velocidad de crecimiento dendrítico está en función de la concentración de soluto lo que origina la forma de U en la curva de la figura 2.6. Chai [16] sugiere que el cambio en el mecanismo de crecimiento con la concentración de soluto es la causa de la forma de la curva.

A muy bajas concentraciones de soluto, el crecimiento de los cristales está controlado por las condiciones térmicas y el cristal crece rápido. Con el incremento de la concentración de soluto, el gradiente de soluto frente a la punta de la dendrita se incrementa y por lo tanto el soluto comienza a afectar el crecimiento y se vuelve un factor predominante. Esto disminuye la velocidad de crecimiento dendrítico, sin embargo el incremento de la concentración del soluto también disminuye el radio de la punta de la dendrita, contrarrestando el efecto del soluto, e incrementando los efectos capilares en la punta de la dendrita. El efecto en el radio de la punta de la dendrita es eventualmente predominante y la velocidad de crecimiento dendrítico otra vez se incrementa. A altas concentraciones de soluto, el radio de la punta de la dendrita es pequeño por lo que el crecimiento de los cristales está controlado por efectos térmicos y capilares y la velocidad de crecimiento es alta.

Los tamaños de grano obtenidos de ambos cálculos de acuerdo con las ecuaciones (2.2.1,2.2.11 y 2.2.14) y de las observaciones experimentales, muestran que el tamaño de grano es proporcional a la velocidad de crecimiento dendrítico promedio [16]. Por lo tanto se espera que la relación entre el tamaño de grano y la concentración de soluto sea como la curva con forma de U. A bajas concentraciones, un incremento en la concentración de soluto disminuye drásticamente la velocidad de crecimiento. Esto incrementa el subenfriamiento en la aleación y provoca que se alargue su periodo de nucleación. Si aumentamos el número de partículas nucleantes volvemos a activar el mecanismo de disminución del tamaño de grano. A altas concentraciones la alta velocidad de crecimiento da como resultado un pequeño subenfriamiento y una rápida recalescencia y así los periodos de nucleación llegan a ser muy cortos. Solo pocas partículas nucleantes son activas. Por consecuencia el tamaño de grano es grande. En el rango de concentración medio, la velocidad de crecimiento no cambia mucho con la concentración de soluto y ninguno de los dos al tamaño de grano.

2.3.3. Coherencia dendrítica

Los efectos de la concentración de soluto sobre la velocidad de crecimiento y el tamaño de grano muestran la misma tendencia. La coherencia dendrítica depende de la competición de estas dos contribuciones. La figura 2.7 muestra el efecto de la concentración de Si en la fracción de volumen sólida interna f_i y la fracción de volumen de grano f_g en algunas aleaciones de Al-Si. Cuando la concentración de Si en la fracción de volumen de grano se incrementa rápidamente



Figura 2.7: Fracción de volumen sólida interna f_i ó fracción de volumen de grano f_g, contra la temperatura en la punta de la dendrita, muestran el efecto de la concentración de Si sobre el punto de coherencia dendrítica en el sistema Al-Si, $\frac{dT}{dt} = 1\frac{\circ C}{s}$. Los puntos de coherencia dendrítica se muestran en los círculos

y el intervalo de temperatura para la coherencia dendrítica es corto. Sin embargo la fracción de volumen sólida interna en la aleación es mucho más alta que en las aleaciones con alta concentración de Si. La fracción sólida coherente es alta. Con el incremento en la concentración de soluto, el intervalo de temperatura para la coherencia dendrítica se incrementa, pero la fracción de volumen sólida interna disminuye sustancialmente, resultando en una baja fracción sólida coherente.

La figura 2.8 muestra el efecto de la concentración de soluto sobre la fracción sólida coherente en los sistemas Al-Si y Al-Cu. En ambos casos, la fracción sólida coherente disminuye con el incremento de la concentración de soluto. La adición de Ti puede cambiar esta fracción pero no con la misma tendencia.

Como se muestra en la figura 2.6 un incremento en la concentración de soluto ocasiona en la velocidad de crecimiento y en el tamaño de grano una disminución a bajas concentraciones y un aumento a altas concentraciones. Sin embargo la fracción sólida



Figura 2.8: El efecto de la concentración de soluto sobre la fracción sólida coherente en el sistema Al-Si con 0.01 % w
t de Ti y el sistema Al-Cu con 0.05 %
w
t de Ti, $\frac{dT}{dt} = 1\frac{\circ_C}{s}$

coherente en las aleaciones despues del punto de transición continúa disminuyendo con el incremento de la concentración de soluto. Esto significa que en una aleación con una baja concentración de soluto el tamaño de grano disminuye más rápido que la velocidad de crecimiento. La razón $\frac{d}{V_a}$ disminuye y por lo tanto la fracción sólida coherente también. En una aleación con alta concentración de soluto, la velocidad de crecimiento dendrítica aumenta más rápido que el tamaño de grano, pero $\frac{d}{V_a}$ continúa disminuyendo. Las dendritas por lo tanto se vuelven coherentes tempranamente. Se espera que en un rango medio de concentración de soluto el tamaño de grano y la velocidad de crecimiento pueda cambiar, pero la razón $\frac{d}{V_a}$ continúa disminuyendo.

2.3.4. Efecto del refinador de grano sobre la coherencia dendrítica

La adición de la aleación maestra de Ti y B en las aleaciones de aluminio promueve la de transición columnar a equiaxial (CET). Los refinadores de grano dan dos contribuciones al CET. Una de ellas es proporcionar numerosas partículas para iniciar la nucleación heterogénea de los cristales de aluminio.

El sistema Al-Ti tiene altos valores de m(k-1), (Tabla 2.2), por lo que la adición de Ti disminuye drásticamente la velocidad de crecimiento dendrítico. Esto ocasiona que más partículas nucleantes se vuelvan activas. El crecimiento de numerosos cristales equiaxiados finalmente suprime el crecimiento columnar. El refinador de grano como se ha reportado no afecta el espaciamiento interdendrítico, pero la adición de grandes cantidades de refinador de grano suprime el crecimiento dendrítico y promueve la formación de granos no dendríticos. Un ejemplo conocido es el refinamiento de grano de aleaciones de Mg con Zr. Se puede obtener una estructura fina equiaxiada no dendrítica en las aleaciones de Al-Cu con la adición de grandes cantidades de Ti. La adición de Ti incrementa la temperatura de nucleación [14]. Si la temperatura de nucleación es más alta que la temperatura *liquidus* en el seno del metal líquido, el crecimiento del cristal es limitado a un rango donde el Ti es segregado por lo que los cristales crecerán de forma esférica [17].

A una alta concentración de Ti, la segregación del Ti puede ocasionar que la aleación se comporte como el sistema Al-Ti en las primeras etapas de la solidificación. El perfil de temperatura cerca del núcleo se ilustra en la figura 2.9. Aquí no se muestra un subenfriamiento en el frente de la interfase. Además la adición de Ti disminuye la velocidad de crecimiento significativamente. Si la velocidad de crecimiento es lenta como en el frente de crecimiento, no se alcanzará el subenfriamiento, y por lo tanto los granos serán esféricos.

2.3.5. Efecto del refinador sobre el tamaño de grano

Maxwell y Hellawell [18] dan una detallada discusión de la influencia del refinador de grano sobre el tamaño de grano. Encontraron que el número de granos NG, es proporcional al número de partículas nucleantes adicionales NP, y que alcanzan un valor



Figura 2.9: Perfiles de temperatura al frente de un cristal esférico en una aleación de aluminio con alto contenido de Ti, T_b es la temperatura del seno del fluido, T_L es la temperatura *liquidus*.

constante a altos valores de NP. También encontraron que la proporción de partículas nucleantes se vuelven activas y sensibles al factor de restrición de crecimiento $mC_o(k-1)$ de la aleación. Conocemos que la velocidad de crecimiento dendrítico es inversamente proporcional a $mC_o(k-1)$ y Chai encontró que la velocidad de crecimiento dendrítico afecta el tamaño de grano mucho más que el número de partículas nucleantes (figura 2.10) [16]. Un incremento en el NP aumenta la velocidad de nucleación pero ocasiona que la recalescencia ocurra mucho antes. El número total de granos NG, se incrementa, pero no en gran medida (curvas A,B y C). Si la adición del refinador de grano puede introducir numerosas partículas nucleantes y simultáneamente disminuir la velocidad de crecimiento, el tamaño disminuye dramáticamente (curvas A,D y E). A bajas velocidades de crecimiento el subenfriamiento del sistema y el periodo de nucleación es largo. Esto resulta en un gran número de partículas nucleantes que se vuelven activas y el número de granos se incrementa sustancialmente.


Figura 2.10: Efectos del refinador de grano sobre el tamaño de grano en la aleación binaria Al-5 %wt Si, $\frac{dT}{dt} = 1\frac{\circ C}{s}, \text{ donde (A) } I_o = 10^8 cm^3 s^{-1}, V = 10\frac{\mu m}{s}, \text{ (B) } I_o = 10^{10} cm^3 s^{-1}, V = 10\frac{\mu m}{s}, \text{ (C) } I_o = 10^{12} cm^3 s^{-1}, V = 10\frac{\mu m}{s}, \text{ (D) } I_o = 10^{10} cm^3 s^{-1}, V = 7\frac{\mu m}{s}, \text{ (E) } I_o = 10^{10} cm^3 s^{-1}, V = 5\frac{\mu m}{s}$

Por lo tanto, un buen refinador de grano debe proporcionar numerosas partículas nucleantes y suprimir eficientemente a la velocidad de crecimiento. Este último es un factor importante.

Las aleaciones de Al-Ti-B producen componentes como Al_3Ti y TiB_2 los cuales generan un gran número de partículas nucleantes para los cristales de Al y pueden suprimir la velocidad de crecimiento dramáticamente [15].

La figura 2.11 muestra la influencia de la concentración de Ti sobre la fracción de volumen de sólido interna y la fracción de volumen de grano en una aleación Al-4 %wt Cu. En una aleación con baja concentración de Ti, la velocidad de crecimiento dendrítico es alta. La fracción de volumen de grano se incrementa rápidamente en el proceso de solidificación y el intervalo de temperatura para la coherencia es corto. La fracción sólida coherente es baja, debido a la baja fracción de volumen de sólido interna. Un incremento en la concentración de Ti aumenta la fracción de vo-



Figura 2.11: Fracción de volumen sólida interna f_i ó fracción de volumen de grano f_g , contra la temperatura en la punta de la dendrita muestran el efecto de la adición de Ti sobre el punto de coherencia dendrítica de la aleación Al-4 %Cu, $\frac{dT}{dt} = 1\frac{\circ C}{s}$. Los puntos de coherencia dendrítica se muestran en los círculos.

lumen sólido interno y este valor mínimo nos indica que el crecimiento dendrítico es suprimido.

Por otra parte, un incremento en la concentración de Ti disminuye significativamente la velocidad de crecimiento y la fracción de volumen del grano se incrementa muy lentamente, se aprecia un incremento en el intervalo de temperatura para la coherencia dendrítica. Por lo tanto la fracción sólida coherente aumenta con el incremento de la concentración de Ti, lo cual es confirmado por los resultados experimentales figura 2.12.

Comparado con el efecto del soluto, la adición de refinadores de grano disminuye el tamaño de grano y la velocidad de crecimiento dendrítico. Sin embargo, la adición de refinadores de grano causa que la velocidad de crecimiento disminuya más rápido que el tamaño de grano y por consecuencia la razón $\frac{d}{V_a}$ y que por lo tanto la fracción sólida coherente aumente.



Figura 2.12: Efecto de la adición de Ti sobre la fracción sólida coherente f_s^* en la aleación Al-4 % wt Cu. Esta aleación fue enfriada a diferentes velocidades de enfriamiento

2.3.6. Efecto de los modificadores sobre la coherencia dendrítica

Las aleaciones de aluminio basadas en el sistema de Al-Si son de gran importancia debido a que tienen excelentes propiedades mecánicas y buena resistencia a la corrosión. Sin embargo estas aleaciones contienen hojuelas largas y frágiles de cristales de silicio eutéctico, lo que ocasiona una pobre ductilidad. Las aplicaciones comerciales de estas aleaciones dependen a menudo de la modificación de los cristales de silicio eutéctico lo cual se lleva a cabo con la adición mínima de una cantidad de elementos como el Na y el Sr. La modificación de los cristales de Si resulta en la formación de una frontera de grano eutéctico en aleaciones con alto contenido de Si. La formación de una visible frontera de grano eutéctica es debida a la reprecipitación de la red dendrítica durante la reacción eutéctica [19].

El Sr es el elemento más usado en la práctica por que puede ser manejado y controlado fácilmente. La cantidad de Sr que debe ser adicionada para dar una

combinación de una estructura de Si bien modificada y una alta resistencia mecánica está en el rango de 0.01-0.02 %wt. Sin embargo, debido a que el Sr se oxida facilmente en el aire, el tiempo máximo de exposición es de 90 minutos, más allá de este tiempo comienza a disminuir su actividad.

La modificación de los cristales de silicio por el Sr disminuye la temperatura eutéctica, pero no tiene un efecto significativo sobre la temperatura de nucleación, el tamaño de grano o sobre el espaciamiento interdendrítico (DAS) de la fase primaria de Al. Sin embargo, si la aleación contiene un refinador de grano, la adición de Sr aumenta la temperatura de nucleación y disminuye el tamaño de grano de los cristales de Al. (Tablas 2.3 y 2.4)

tiempo (min)	DM	$T_n(^{\circ}\mathrm{C})$	$\Delta T_e(^{\circ}\mathrm{C})$	d (μm)	$V_a(\frac{\mu m}{s})$
0	1	616.6	39.5	501	15
180	3-4	617.2	41.6	509	14
120	5-6	617.9	45.3	425	11
30	6	618.4	46.4	420	11

Tabla 2.3: Efecto de la modificación de los cristales de Si sobre la temperatura de nucleación de los cristales de aluminio T_n , en el intervalo de temperatura de crecimiento dendrítico ΔT_e , tamaño de grano d y velocidad de crecimiento dendrítico V_a en el sistema Al-7Si-0.015Sr-0.01Ti.

- *DM* : Grado de modificación (1-6):(1-2)-sin modificar,(3-4)-parcialmente modificado, (5)modificado y (6)-bien modificado.
- ΔT_e : Diferencia de temperatura entre la temperatura de nucleación de los cristales de aluminio y la reacción eutéctica.

tiempo (min)	DM	$T_n(^{\circ}\mathrm{C})$	$\Delta T_e(^{\circ}\mathrm{C})$	d (μm)	$V_a(\frac{\mu m}{s})$
0	1	587.0	9.8	714	33
180	4-5	588.5	15.5	706	30
120	6	589.4	16.7	657	23
30	6	590.6	17	561	17

Tabla 2.4: Efecto de la modificación de los cristales de Si sobre la temperatura de nucleación de los cristales de aluminio T_n , en el intervalo de temperatura de crecimiento dendrítico ΔT_e , tamaño de grano y velocidad de crecimiento dendrítico V_a en el sistema Al-11Si-0.02Sr-0.01Ti.

Las aleaciones con alto contenido de Si son difíciles de refinar con la adición de Ti como refinador. El mecanismo real no es claro todavía. Existe la posibilidad de que el Ti sea consumido por una reacción química entre el Ti y el metal fundido para

Tiempo(min)	Al-7Si-0.015Sr-0.01Ti($fs^*(\%)$)	Al-11Si-0.02Sr-0.01Ti($fs^*(\%)$)
0	14	8-9
180	14-15	10-11
120	16-17	12-13
30	17-18	14

Tabla 2.5: Efecto de la modificación de los cristales de Silicio por Sr sobre la fracción sólida coherente f_s^* en aleaciones Al-Si que contienen refinador de grano.

formar compuestos del tipo AlTiSi. Cuando el Sr es adicionado puede reaccionar con estos compuestos y reducir al Ti. Chai et. al. [20] encontró trazas de Sr en algunas partículas de AlTiSi. Así que la cantidad de Ti libre se incrementó. Esto resulta en un aumento en la temperatura de nucleación y una disminución en el tamaño de grano.

La influencia de la modificación de cristales de silicio sobre la coherencia dendrítica se muestra en la Tabla 2.5. La fracción sólida coherente aumenta si incrementamos el grado de modificación. Como se comparó con los datos experimentales con un error del $\pm 2\%$, el cambio en la fracción sólida coherente con la modificación es pequeña, pero la tendencia es obvia. Un fenómeno similar se observa en un número de aleaciones comerciales de Al-Si [21], algunas son discutidas posteriormente.

Dado que el valor de m(k-1) para el sistema Al-Sr es muy pequeño, una pequeña adición de Sr no afecta demasiado la velocidad de crecimiento dendrítico. Sin embargo el incremento del intervalo de crecimiento dendrítico por la modificación (Tabla 2.3 y 2.4) puede disminuir la velocidad de crecimiento dendrítico de acuerdo con la ecuación (2.2.21). Esto puede ocasionar que la coherencia dendrítica ocurra después.

Si la aleación contiene refinador de grano, el incremento del crecimiento dendrítico puede ocasionar que aumente el potencial activo del número de partículas nucleantes [13]. Por otra parte, el incremento de la temperatura de nucleación corresponde a una disminución del subenfriamiento. La figura 2.13 muestra el efecto del subenfriamiento sobre la coherencia dendrítica. Con un gran subenfriamiento, los cristales de aluminio en la aleación se vuelven más dendríticos y la fracción de volumen sóli-



Figura 2.13: Fracción de volumen sólida interna f_i ó fracción de volumen de grano f_g contra la temperatura en la punta de la dendrita muestran el efecto del subenfriamiento sobre el punto de coherencia dendrítica en la aleación Al-1 % wt Si, $d = 3 * 10^{-4} m$ y $\frac{dT}{dt} = 1 \frac{°C}{s}$. Los puntos de coherencia dendrítica se muestran en los círculos

do interno es menor. La fracción de volumen de grano, sin embargo, se incrementa rápidamente, debido a la alta velocidad de crecimiento dendrítico. La fracción sólida coherente es baja. Con un pequeño subenfriamiento, el desarrollo de las dendritas está restringido y corresponde a una alta fracción de volumen sólida interna. Por otra parte la fracción de volumen de grano disminuye lentamente, debido a la baja velocidad de crecimiento. Por lo tanto la fracción sólida coherente se incrementa si aumenta la temperatura de nucleación. La disminución del tamaño de grano puede contrarrestar este efecto (Tabla 2.3 y 2.4) pero $\frac{d}{V_a}$ aumenta con el incremento de la temperatura de nucleación. De esta forma el incremento en la temperatura de nucleación puede ocasionar que la velocidad de crecimiento dendrítico disminuya más rápido que el tamaño de grano y por lo tanto tenga como consecuencia que la coherencia dendrítica suceda a tiempos mayores.

2.4. Efecto del Sr, Na, Ti y B sobre la coherencia dendrítica en aleaciones comerciales de Al-Si

Además del silicio, las aleaciones comerciales de Al-Si contienen una gran cantidad de otros elementos aleantes, tales como el Cu, Mg, Zn, Mn y el Fe como impureza. El Sr y el Na son adicionados para modificar el silicio eutéctico y el Ti y el B son adicionados para refinar los granos dendríticos de aluminio. Se ha reportado que el B es el refinador más eficiente en las aleaciones de Al-Si. La adición de Sr, Na, Ti y B también afectan la precipitación del Fe pre-eutéctico que contiene fases intermetálicas. La adición de Ti promueve la precipitación de partículas largas de Al₁₅(FeMn)₃Si₂, y el B promueve la precipitación de partículas largas de Al₅FeSi. La adición de Ti y Sr juntos, promueve la precipitación de partículas de Al₈Fe₂Si.

2.4.1. Temperatura de nucleación e intervalo de crecimiento dendrítico

El sistema Al-Ti tiene una reacción peritéctica a bajas concentraciones de Ti. Si se incrementa la concentración de Ti, aumenta la temperatura de *liquidus*. Aunque el sistema Al-B tiene una reacción eutéctica, la concentración de B en el punto eutéctico es de alrededor de 0.025 %*wt*. Para una aleación hipereutéctica la temperatura *liquidus* aumenta rápidamente con el incremento de la concentración de B [22]. Por lo tanto, la adición de Ti o B en las aleaciones de aluminio incrementará la temperatura *liquidus*. Sin embargo la situación real es más compleja. El Ti o el B generalmente están presentes en la aleación líquida como partículas de Al₃Ti o AlB₂. Estas partículas no se disuelven totalmente en la aleación líquida [23]. Los otros elementos pueden afectar la temperatura de nucleación. La temperatura real de nucleación es mucho más baja que la temperatura *liquidus* de los sistemas Al-Ti y Al-B. Como se discutió en la sección anterior, el Sr y el Na afectan la temperatura de nucleación sólo cuando la aleación contiene un refinador de grano. Por lo tanto cuando el Sr o el Na y el Ti o el B son adicionados juntos, la temperatura de nucleación y el intervalo de crecimiento dendrítico se incrementará nuevamente.

Las tablas 2.6 y 2.7 muestran el efecto de la adición de pequeñas cantidades de Sr, Na, Ti ó B sobre la temperatura de nucleación, la temperatura eutéctica y el intervalo de crecimiento dendrítico de las aleaciones Al-Si. Se aprecia que la adición de cada elemento incrementa de forma diferente el intervalo de crecimiento dendrítico. La adición de Sr o Na cambia la temperatura de nucleación ligeramente, pero suprime significativamente la temperatura eutéctica. Con la adición de Ti o B sucede lo contrario, se incrementa la temperatura de nucleación pero no afecta la temperatura eutéctica. Cuando se adiciona Sr y Ti o Na y B juntos, el intervalo de crecimiento dendrítico se incrementa más, pero no en forma aditiva.

2.4.2. Tamaño de grano y velocidad de crecimiento

El intervalo de crecimiento dendrítico es importante para el tamaño de grano porque el intervalo de crecimiento dendrítico es proporcional al tiempo, que es una característica crítica del potencial de las partículas nucleantes para que estás se activen. Sin embargo el intervalo de crecimiento dendrítico no es el único factor que afecta la velocidad de crecimiento dendrítico y el tamaño de grano. Como se observa en la tablas 2.6 y 2.7, el intervalo de crecimiento dendrítico es más grande en la aleación que se adicionó Sr que en la aleación en la que se adicionó Ti o B, pero la velocidad de crecimiento y el tamaño de grano en la que se mencionó primero es más grande que en esta última.

Elemento	$T_n^{\circ} C$	T_e	$\Delta T_e^{\circ} C$	d m	$V_a \frac{\mu m}{s}$
0	575.6	566.3	9.3	3141	73
$0.02 \mathrm{Sr}$	576.9	555.9	21	2513	49
$0.1 \mathrm{Ti}$	581	566.4	14.6	823	14
0.1B	583.8	564.7	19.1	482	6
0.02 Sr + 0.1 Ti	582.2	557.9	24.3	652	8
0.1 Na + 0.1 B	586.4	553.3	33.1	443	4

Tabla 2.6: Efecto de la adición de Sr, Na, Ti o B sobre la temperatura de nucleación T_n , temperatura eutéctica T_e , intervalo de temperatura de crecimiento dendrítico ΔT_e , tamaño de grano d y velocidad de crecimiento dendrítico V_a para la aleación A380

$T_n^{\circ}C$	T_e	$\Delta T_e^{\circ} C$	d m	$V_a \frac{\mu m}{s}$
576.6	575	1.6	4636	105
578.8	568.9	9.9	3573	62
580.4	574.2	6.2	2034	48
589.2	573.5	15.7	355	3
581.9	568.2	17	1721	29
	$\begin{array}{c} T_n ^{\circ} C \\ 576.6 \\ 578.8 \\ 580.4 \\ 589.2 \\ 581.9 \end{array}$	$\begin{array}{c c c} T_n {}^\circ \mathrm{C} & T_e \\ \hline 576.6 & 575 \\ \hline 578.8 & 568.9 \\ \hline 580.4 & 574.2 \\ \hline 589.2 & 573.5 \\ \hline 581.9 & 568.2 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c cccc} T_{n} \ ^{\circ}\mathrm{C} & T_{e} & \Delta T_{e} \ ^{\circ}\mathrm{C} \\ \hline 576.6 & 575 & 1.6 \\ \hline 578.8 & 568.9 & 9.9 \\ \hline 580.4 & 574.2 & 6.2 \\ \hline 589.2 & 573.5 & 15.7 \\ \hline 581.9 & 568.2 & 17 \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{c cccc} T_{e} & \Delta T_{e} ^{\circ} \mathrm{C} & \mathrm{d} \ m \\ \hline 576.6 & 575 & 1.6 & 4636 \\ \hline 578.8 & 568.9 & 9.9 & 3573 \\ \hline 580.4 & 574.2 & 6.2 & 2034 \\ \hline 589.2 & 573.5 & 15.7 & 355 \\ \hline 581.9 & 568.2 & 17 & 1721 \\ \hline \end{array}$

Tabla 2.7: Efecto de la adición de Sr, Na, Ti o B sobre la temperatura de nucleación T_n , temperatura eutéctica T_e , intervalo de temperatura de crecimiento dendrítico ΔT_e , tamaño de grano d y velocidad de crecimiento dendrítico V_a para la aleación 413

2.5. Efecto de la velocidad de enfriamiento en la coherencia dendrítica

Las propiedades de las aleaciones son afectadas considerablemente por las condiciones de enfriamiento. A altas velocidades de enfriamiento se refina la microestructura, se amplia la solubilidad del sólido para incorporar otros elementos químicos y se forman nuevas fases metaestables en los materiales. Las propiedades mecánicas mejoran considerablemente [24].

A velocidades de enfriamiento bajas, el calor latente de solidificación liberado compensa el calor extraído por el enfriamiento. Con el aumento de la velocidad de enfriamiento, la velocidad de transferencia de calor puede exceder el calor latente de solidificación liberado. El metal fundido comienza a solidificar a una temperatura menor que la temperatura *liquidus*. Esta diferencia de temperatura es llamada subenfriamiento del sistema. Backerud [23] experimentó con determinadas relaciones entre el subenfriamiento del sistema y las velocidades de enfriamiento (0-100 $\frac{\circ C}{s}$) y encontró que:

$$(\Delta T)^2 = A\left(\frac{1-k}{k}\right)\frac{dT}{dt}$$
(2.5.33)

donde A es una constante que depende de la concentración de soluto C_o

2.5.1. Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre el tamaño de grano

Generalmente a altas velocidades de enfriamiento, resulta en un tamaño de grano pequeño. Sin embargo, Mondolfo [25] encontró que la disminución del tamaño de grano con el incremento de la velocidad de enfriamiento no es uniforme. Backerud et. al. [26] también encontró en algunas aleaciones de aluminio que el tamaño de grano producido por un velocidad de enfriamiento de 5 $\frac{\circ C}{s}$ era similar al que se obtiene con una velocidad de enfriamiento de 1 $\frac{\circ C}{s}$, pero la velocidad de crecimiento dendrítico es ocho veces más grande en tiempo. De las evaluaciones teóricas de las ecuaciones (2.2.1,2.2.11 y 2.2.14) el incremento en la velocidad de enfriamiento resulta en tres estructuras de regiones de grano [16]. La figura 2.14 muestra la influencia de la velocidad de enfriamiento sobre el tamaño de grano en la aleación Al-5Si. Si se incrementa la velocidad de enfriamiento no afecta demasiado la velocidad de crecimiento pero aumenta el subenfriamiento del sistema grandemente, la velocidad de nucleación aumenta sustancialmente y el número total de granos (curva B). En este caso la velocidad de enfriamiento es alta.

El crecimiento del cristal es restringido, debido a la dificultad de difusión del soluto. Para bajas velocidades de enfriamiento, un incremento en la velocidad de enfriamiento usualmente incrementa la velocidad de crecimiento dendrítico. Si no aumenta considerablemente, el proceso de nucleación es todavía dominante. El tamaño de grano continúa disminuyendo con el aumento de la velocidad de enfriamiento (curva C). Sin embargo, si la velocidad de crecimiento aumenta sustancialmente con el



Figura 2.14: Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre el tamaño de grano en la aleación Al-5 % wt Si, $I_o = 10^8 cm^3 s^{-1}$, (A) $\frac{dT}{dt} = 1\frac{^{\circ}C}{s}$, $V = 10\frac{\mu m}{s}$, (B) $\frac{dT}{dt} = 5\frac{^{\circ}C}{s}$, $V = 10\frac{\mu m}{s}$, (C) $\frac{dT}{dt} = 5\frac{^{\circ}C}{s}$, $V = 40\frac{\mu m}{s}$, (D) $\frac{dT}{dt} = 5\frac{^{\circ}C}{s}$, $V = 80\frac{\mu m}{s}$

incremento de la velocidad de enfriamiento, el calor latente de solidificación liberado del crecimiento de los cristales puede exceder el calor transferido por el enfriamiento y por lo tanto el fenómeno de la recalesencia ocurre antes. Por lo tanto, la influencia de la velocidad de enfriamiento sobre el tamaño de grano depende de la velocidad de enfriamiento sobre la velocidad de crecimiento.

La influencia de la velocidad de enfriamiento sobre la coherencia dendrítica se presenta en la figura 2.15. La temperatura de nucleación y la fracción de volumen sólida interna disminuyen con el aumento de la velocidad de enfriamiento. Por otra parte la fracción de volumen de grano se incrementa rápidamente, así que el intervalo de temperatura para la coherencia dendrítica es corto y la fracción sólida coherente disminuye.

Como se discutió anteriormente si se incrementa la velocidad de enfriamiento puede disminuir el tamaño de grano pero se reduce la velocidad de crecimiento dendrítico.



Figura 2.15: Fracción de volumen sólida interna f_i ó fracción de volumen de grano f_g, contra la temperatura en la punta de la dendrita nos muestran el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre el punto de coherencia dendrítica en la aleación binaria Al-1 %wt, $d = 3 * 10^{-4} m$, y $\frac{dT}{dt} = 1 \frac{°C}{s}$. Los puntos de coherencia dendrítica se indican en los círculos.



Figura 2.16: Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre $\frac{d}{V_a}$ en la aleación binaria Al-5% wt Si, $\frac{dT}{dt} = 1\frac{{}^{\circ}C}{s}, V = 10\frac{\mu m}{s}, (...)$ calculados, $I_o = 10^{10} cm^3 s^{-1}, (...)$ calculados, $I_o = 10^8 cm^3 s^{-1}, (o)$ medidas experimentales

En este caso los cambios de tamaño de grano y velocidad de crecimiento tienen la misma contribución negativa en la coherencia dendrítica.

Esta doble contribución ocasiona que las dendritas lleguen a ser coherentes antes de tiempo (figura 2.12). La figura 2.16 muestra el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre $\frac{d}{V_a}$ en la aleación Al-5Si. El incremento de la velocidad de enfriamiento disminuye $\frac{d}{V_a}$ y por lo tanto la fracción sólida coherente.

2.6. Coherencia dendrítica en materiales compuestos

Los materiales compuestos de matriz metálica son producidos por varias técnicas y muchos procesos de síntesis que involucran la presencia de la aleación en estado líquido en contacto con el medio reforzante [27]. Las propiedades del material compuesto que se presentan durante su vida de uso están intrínsicamente ligadas con la naturaleza de los microconstituyentes presentes en el compuesto sólido. Las características microestructurales presentes en el material compuesto solidificado están determinadas por la interacción fisicoquímica dentro del metal líquido y el reforzante durante el proceso y por la cinética de transformación de fase de la matriz metálica que ocurren durante la solidificación y el enfriamiento. Así que es de gran importancia entender el efecto del cerámico reforzante sobre la cinética de solidificación y las características microestructurales de la matriz metálica.

Durante la producción del material compuesto de matriz metálica, el papel de las partículas reforzantes sobre las características microestructurales finales aun no ha sido comprendido suficientemente. Se espera que dependiendo de la naturaleza de la partícula reforzante y la matriz metálica, puedan ser los efectos sobre la cinética de solidificación (nucleación y crecimiento) de la matriz metálica. También las reacciones químicas entre las partículas reforzantes y la matriz metálica producen microconstituyentes que afectan el comportamiento del material compuesto. Finalmente, debido al hecho de que la mayoría de las partículas reforzantes no presentan transformaciones de fase durante el proceso de elaboración del material compuesto, esto ocasiona que el calor latente liberado durante la solidificación del material compuesto disminuya, si se compara con lo que sucede en la matriz metálica de la aleación monolítica.

Se ha encontrado que la presencia de las partículas de carburo de silicio (SiCp) reforzando las aleaciones de Al-Si producen una marcada diferencia en los parámetros del análisis térmico entre materiales no reforzados y reforzados. En trabajos anteriores se ha encontrado que un incremento en el contenido de SiCp produce estadísticamente un incremento significativo en la temperatura máxima eutéctica durante la recalescencia T_e , y una disminución en el tiempo local de solidificación, ts. La disminución del ts se explica como una disminución del calor latente de solidificación liberado cuando el contenido de SiCp es incrementado, como lo indican los datos de calor latente procesados de las curvas de enfriamiento mediante análisis térmico por el método de Newton. Se sugiere que un incremento en la T_e puede ser asociado con el fenómeno de la nucleación del eutéctico Si sobre SiCp. Bajo ésta consideración Braszcynski y Zysca [28] encontraron que el SiCp acelera la solidificación eutéctica. La nucleación sobre partículas cerámicas en los materiales compuestos ha sido analizado por Kim y Rohatgi [29].

En años recientes se han visto importantes avances en las técnicas de análisis térmico que han permitido un estudio sistemático de la cinética de solidificación de las aleaciones monolíticas. El uso de estás técnicas en el estudio de los materiales compuestos pueden contribuir a tener un mayor comprensión de la influencia de los cerámicos reforzantes sobre la solidificación y la microestructura de la matriz metálica.

El punto de coherencia dendrítica se define como la fracción sólida en la que las puntas de las dendritas están en contacto unas con otras en toda la pieza fundida formando un esqueleto que marca el punto de transición de alimentación de metal líquido a las regiones interdendríticas. La diferencia de temperatura entre los termopares interno y externo es usada para evaluar la coherencia dendrítica debido a la alta conductividad térmica del sólido, la coherencia dendrítica puede ser identificada como un máximo en el Δ T, la diferencia de temperatura de los termopares colocado en la aleación se gráfica contra la fracción sólida calculada por el Método de Fourier.

Se espera que debido a la presencia de SiCp se tenga un efecto sobre la velocidad de crecimiento dendrítico promedio, por el incremento en la velocidad de enfriamiento asociado con la disminución del calor latente de solidificación liberado y también por las interacciones entre las puntas de las dendritas en crecimiento y las partículas y por la presencia del fenómeno de empujamiento de partículas, dicho fenómeno puede colocar las partículas preferentemente en las regiones intergranulares e interdendríticas. Se espera que la coherencia dendrítica de la fase primaria por la presencia de SiCp sea diferente que la asociada con la aleación monolítica.

2.7. Análisis térmico

Para caracterizar la precipitación de una nueva fase sólida a partir de un líquido, es necesario definir los siguientes aspectos: el perfil térmico, el diagrama de equilibrio de fases, y el comportamiento de los eventos de nucleación y crecimiento del sólido formado. Esto se alcanza a través de la técnica de los dos termopares, los cuales son empleados para monitorear la historia térmica continua del enfriamiento y de la solidificación de una muestra a partir de su estado líquido hasta que alcanza su estado sólido.

El procesamiento matemático de los datos experimentales, permite cuantificar los siguientes eventos: la velocidad de enfriamiento, las condiciones de inicio de la solidificación, el tiempo de evolución de la fracción sólida y también la velocidad promedio de crecimiento dendrítico promedio. La evidencia de estos eventos pueden ser directamente correlacionados con los rasgos microestructurales presentes en la muestra ensayada o en una muestra paralela producida exactamente bajo las mismas condiciones de enfriamiento.

2.7.1. Análisis de las curvas de enfriamiento

En la figura 2.17 se muestra la curva de enfriamiento continuo en el centro de la pieza bajo estudio para una aleación de base aluminio 356. En ella se muestra la relación tiempo/temperatura en ese punto de la pieza. (1) indica el inicio del proceso de solidificación, es decir donde se genera el desarrollo de la red dendrítica; y (2) corresponde a la reacción eutéctica [26].

En esencia, las curvas de enfriamiento continuo describen el balance que existe entre el calor generado por la masa de material que solidifica y su transporte hacia el medio que rodea a la pieza; por lo tanto, la derivada puntual en cada instante es



Figura 2.17: Curva de enfriamiento continuo en el centro de la muestra bajo estudio

numéricamente igual a la velocidad de enfriamiento durante las distintas etapas del proceso.

En la figura 2.18, que corresponde a la derivada de la curva de enfriamiento de la figura 2.17, la derivada en cada punto de la curva es numéricamente igual a la pendiente de la curva de enfriamiento, y por lo tanto representa la velocidad de enfriamiento del metal en la muestra que está solidificando [26]. Normalmente, la derivada se utiliza para determinar con precisión tanto las temperaturas como el tiempo que tarda en formarse una fase durante el proceso de solidificación [30]. Cuando la derivada aumenta, significa que algo está sucediendo para que produzca un descenso de la velocidad de enfriamiento, lo cual puede ser la aparición de una nueva fase que libera su calor latente [26]. En la figura 2.18, la línea punteada representa la línea base de la curva de enfriamiento de la muestra, la cual está gobernada por radiación y por convección natural hacia los alrededores, para el caso de enfriamiento en arena o en moldes sin enfriamiento forzado. La línea base de la curva de enfriamiento es función de la diferencia de temperaturas entre la muestra y sus alrededores, de tal



Figura 2.18: Primera derivada de la curva de enfriamiento

forma que la velocidad de enfriamiento en la derivada llega a ser más pequeña en valor absoluto a medida que avanza el tiempo de enfriamiento.

En el punto 1 de la derivada de la figura 2.18, hay una repentina desviación de la línea base y la derivada asciende rápidamente hasta un máximo y luego desciende; lo que significa que en el máximo de la derivada, la muestra está siendo calentada a dicha velocidad. Esta rápida liberación de calor es ocasionada por la nucleación repentina de la fase primaria α en la muestra. A medida que avanza el tiempo, la velocidad de nucleación disminuye para que ocurra el crecimiento frontal de las dendritas hacia el centro de la muestra para llenarla toda con el tiempo a partir de las paredes que están ligeramente más frías, como se señala en la región 2 de dicha curva. En la región 3 de la curva de la figura 2.18, ocurre el engrosamiento dendrítico mediante el crecimiento lateral de las dendritas.

El hecho de que la curva derivada aún esté por encima de la línea base de enfriamiento es una evidencia de que se está liberando calor latente a consecuencia del crecimiento continuo de los cristales de la fase primaria α . En la región 4, existe un rápido incremento de la derivada, correspondiente a la repentina nucleación del eutéctico a partir del líquido remanente interdendrítico; en la región 5 de la curva, se produce el crecimiento continuo del eutéctico formado. Finalmente en el punto 6 aparece una segunda fase, cuya presencia es muy difícil de detectar en la curva de enfriamiento original; sin embargo, aquí su detección es muy marcada. Cuando se completa la solidificación en la zona 7, la curva desciende a valores menores a los de la línea base, en la que el pico hacia abajo de la curva se debe a que el termopar está en el centro de la pieza, al final de la solidificación, hay una repentina interrupción del calor producido por la cristalización para producir un equilibrio de temperatura durante una etapa transitoria en la que ocurre de forma rápida la normalización del gradiente de temperaturas en la muestra que se está enfriando.

2.7.2. Análisis de las curvas de enfriamiento mediante el método de los dos termopares

Uno de los más importantes desarrollos del análisis térmico es el uso de la técnica de los dos termopares, en la cual uno de ellos se coloca cerca de la pared del molde y el otro en el centro de la pieza cuya geometría es cilíndrica con un diámetro generalmente menor a 50 mm . De esta manera, es posible ver las ondas de calor producidas al crearse nuevas fases. En otras palabras, la nueva fase se genera o nuclea en la superficie del molde y luego crece (el calor generado por la transformación se mueve) hacia el centro de la pieza.

En la figura 2.19 se muestra el comportamiento de la aleación Al-5.7Si-1Cu-0.5Fe, enfriada a una velocidad de 1.25 $\frac{\circ C}{s}$. Al utilizar dos termopares, uno cercano a las paredes y el otro en el centro de la pieza, durante el enfriamiento es posible ver las ondas de calor producidas al formarse nuevas fases. Esto se muestra en la figura 2.19, donde T_c es el termopar ubicado en el centro y T_w ó T_p corresponde al termopar colocado en las cercanías de las paredes del molde [30]. De esta manera es



Figura 2.19: Curvas de enfriamiento en el centro y en la orilla de la muestra

posible ver el inicio de la solidificación, es decir, la nucleación que sucede sobre la superficie del molde; el sólido formado progresa en su crecimiento hacia el centro de la pieza. Durante el crecimiento se muestra la evolución continua del calor latente de solidificación; por estas razones, se dice que es posible ver las ondas de calor al formarse nuevas fases; la figura 2.19 también presenta la derivada para la curva de enfriamiento registrada por el termopar ubicado en el centro de la pieza.

La figura 2.20 muestra la magnitud de la diferencia de temperaturas $(T_w - T_c)$; y se observa que la nucleación de la fase sólida primaria α en la región 1, produce un calentamiento de la superficie para crear un incremento en la curva de diferencia de temperaturas vs tiempo [26]. Dado que se considera que las conductividades térmicas del aluminio en sus estados líquido y sólido son similares, los gradientes térmicos antes y después de la solidificación establecidos en la pequeña pieza bajo estudio son aproximadamente los mismos, y producen una diferencia de temperaturas del orden de 2 °C. A medida que ocurren la nucleación y el crecimiento de fases dentro de la pieza, hay mayor generación de calor en el centro que en la pared, lo que produce un descenso en la curva de diferencia de temperaturas, región 2 de la curva, donde se produce el llenado dendrítico de la red. En la región 3 se produce el crecimiento lateral o engrosamiento de todo el entramado dendrítico existente en la pieza. Durante el engrosamiento, el punto mínimo del pico entre las regiones 2 y 3 corresponde al punto de coherencia.

Se puede ver en la figura 2.20 que corresponde a la diferencia de temperaturas entre los dos termopares, la curva no regresa a su tendencia inicial; se aprecia que la zona designada como 3a corresponde a una reacción en las regiones interdendríticas, no detectable ni en la curva de enfriamiento ni en la derivada de la curva cuando se usa un termopar; por lo tanto, desde las zonas 4 a la 7 se describe una secuencia de reacciones en la región interdendrítica que son explicadas con los mismos argumentos dados en la figura 2.18. Es importante tomar en cuenta que la magnitud en la diferencia de temperaturas entre la pared y el centro, debe ser lo suficientemente pequeña para que las reacciones que se producen durante la solidificación puedan separarse; eso quiere decir, que si la velocidad de enfriamiento es muy rápida y produce una diferencia de temperaturas de 50 °C, las diferentes fases que simultáneamente se están produciendo son difíciles o imposibles de analizar [26].

Los resultados del análisis siguiendo lo establecido anteriormente se resumen en la figura 2.21 para una velocidad de enfriamiento de 0.6 $\frac{\circ C}{s}$ al final de la solidificación [26]. En la figura 2.21, las áreas sombreadas indican el tiempo que duran las reacciones en estado sólido de la aleación 356.

El punto o temperatura de coherencia dendrítica es un término utilizado para describir el fenómeno del choque entre los brazos dendríticos secundarios que van creciendo y corresponde al punto en donde se establece la red o el entramado continuo de fase sólida en la pieza como conjunto; este punto es característico para cada aleación [26].

La figura 2.22 esquematiza el choque entre los brazos dendríticos secundarios



Figura 2.20: Gráfica de tiempo de solidificación vs. (T_w-T_c)



Figura 2.21: Etapas de las curvas de enfriamiento



Figura 2.22: Choque de los brazos dendríticos secundarios

que crecen para formar el entramado sólido de los granos; esto puede ocurrir (a) durante las primeras etapas de la solidificación para una baja fracción de volumen de sólido, como es el caso de aleaciones no refinadas, o (b) en las últimas etapas de su solidificación cuando la fracción volumen de sólido es alta, como sucede cuando hay adiciones de refinadores de grano [31].

Es importante conocer los valores de la temperatura, el tiempo, y la fracción sólida a la que sucede la coherencia dendrítica, porque en la región semi-sólida existe gran influencia de estos valores sobre cómo se produce la alimentación de metal a través de todo ese entramado sólido, en el que hay cierto grado de rigidez debido al continuo entrelazado de la red dendrítica. A partir del momento en el que se establece el punto de coherencia dendrítica, comienzan a desarrollarse de manera simultánea defectos como macrosegregación, cavidades de rechupe, porosidades y agrietamiento en caliente. Se determina en la curva de diferencia de temperaturas como el punto o la temperatura donde ocurre el primer valor mínimo [32].

Cuando las dendritas son coherentes y el enfriamiento del sistema es continuo, la

red dendrítica se ve sometida a deformaciones debidas a la contracción térmica; si localmente hay altos valores de deformación, los enlaces entre los brazos dendríticos se pueden romper y producir agrietamiento en caliente si no hay suficiente fluído para llenar ese espacio. Por otro lado, la solidificación a través de los espacios interdendríticos produce microsegregación; si la alimentación interdendrítica no es suficiente se formarán porosidades.

El punto al cual ocurre la coherencia depende tanto de la densidad de granos por unidad de volumen, d, como de la velocidad de crecimiento dendrítico promedio, V_a ; el parámetro d es el inverso del tamaño de grano promedio [33]. La fracción sólida a la que ocurre la coherencia es proporcional a la relación $\frac{d}{V_a}$; eso quiere decir que cuando esta relación es alta, la coherencia dendrítica ocurre a tiempos y a fracciones sólidas más cercanos al final de la solidificación. Esta relación depende tanto de la composición de la aleación como de las condiciones del proceso de solidificación.

2.8. Análisis Térmico de Fourier

El método del Análisis Térmico de Fourier (FTA) [34] supone que el flujo de calor macroscópico que se presenta en el metal durante el enfriamiento y la solidificación está gobernado por la transferencia de calor por conducción y el calor latente de calor generado por la solidificación del metal. El balance de energía aplicado al metal durante la solidificación se expresa de la siguiente forma:

$$C_v \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + L_f \frac{\partial f_s}{\partial t}$$
(2.8.34)

donde $Cv(\frac{J}{m^3*^{\circ}C})$ es la capacidad calorífica volumétrica, $\frac{\partial T}{\partial t}(\frac{\circ C}{s})$ es la velocidad del cambio de temperatura del sistema en función del tiempo y $k(\frac{W}{m*^{\circ}C})$ es la conductividad térmica de la mezcla líquido-sólido. $\nabla^2 T$ es el Laplaciano de temperatura $(\frac{\circ C}{m^2})$, L_f es el calor latente de fusión volumétrico $(\frac{J}{m^3*^{\circ}C})$, f_s es la fracción de sólido y $\frac{\partial f_s}{\partial t}$

es la velocidad de formación del sólido. La ecuación (2.8.34) puede ser expresada en términos de los flujos de calor volumétricos instantáneos $\left(\frac{W}{m^3}\right)$ durante el proceso de solidificación del metal:

$$Q_a = Q_c + Q_s \tag{2.8.35}$$

donde Q_s es el flujo de calor volumétrico de calor asociado con la liberación de calor latente de solidificación, Q_c es el flujo de calor volumétrico que el sistema intercambia con el medio y Q_a es el flujo volumétrico acumulado dentro del sistema. El método FTA se utiliza principalmente en el proceso de solidificación, por lo tanto la ecuación (2.8.34) puede expresarse en términos de Q_s como:

$$Q_s = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} - \alpha \nabla^2 T\right) = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} - ZF\right) = 0 \qquad (2.8.36)$$

donde $\alpha = \frac{k}{C_v}$ es la difusividad térmica de la mezcla sólido-líquido $(\frac{m^2}{s})$, y ZF es la curva cero del método FTA, dada por el parámetro $\alpha \nabla^2 T$. De la ecuación (2.8.36) puede observarse que el flujo de calor volumétrico liberado como resultado de la solidificación puede encontrarse si se conocen los parámetros ZF, $\frac{\partial T}{\partial t}$ y C_v . Se ha propuesto que el Laplaciano de temperatura pueda obtenerse de un campo de temperaturas simétrico de acuerdo al eje vertical del sistema (que puede obtenerse de moldes cilindrícos térmicamente aislados en la parte superior e inferior) mediante la lectura de dos termopares localizados a una distancia R_1 y R_2 del eje de simetría, de acuerdo a:

$$\nabla^2 T = \frac{4 \left(T_2 - T_1 \right)}{R_2^2 - R_1^2} \tag{2.8.37}$$

Además en la ausencia de calor latente liberado $Q_s = 0$ la ecuación (2.8.36) muestra que la difusividad térmica α puede ser calculada del Laplaciano de temperatura de los datos de la velocidad de enfriamiento:

$$\alpha = \frac{\partial T / \partial t}{\nabla^2 T} \tag{2.8.38}$$

Por consecuencia, cuando $\frac{\partial T}{\partial t}$ y $\nabla^2 T$ se conocen antes y después de la solidificación, pueden encontrarse la difusividad térmica del líquido α_L , y la difusividad térmica del sólido α_S . La ecuación (2.8.36) muestra que antes y después de la solidificación $\frac{\partial T}{\partial t}$ y ZF son idénticos. Durante la solidificación el valor instantáneo de ZF y C_v de la mezcla sólido-líquido se calculan mediante las siguientes expresiones:

$$\alpha = \alpha_L \left(1 - f_S \right) + \alpha_S f_S \tag{2.8.39}$$

$$C_v = C_v L (1 - f_S) + C_v s f_S (2.8.40)$$

Utilizando los datos proporcionados por las ecuaciones (2.8.39) y (2.8.40) el calor latente liberado puede ser calculado de acuerdo a la ecuación (2.8.36). El calor latente volumétrico de solidificación se obtiene de la integración de Q_S , del tiempo de inicio de solidificación t_S al tiempo final de solidificación t_E :

$$L_f = \int_{t_S}^{t_E} Q_S dt \tag{2.8.41}$$

La fracción sólida instantánea al tiempo t, se puede calcular de:

$$f_S = \frac{1}{L_f} \int_{t_S}^t Q_S dt$$
 (2.8.42)

Debido al hecho de que la evolución de la fracción sólida es función del tiempo, no se conoce el inicio del proceso numérico de las curvas de enfriamiento por lo que se hace una aproximación de la evolución seguida de un procedimiento iterativo. El proceso numérico de las curvas de enfriamiento consiste en un proceso iterativo en el cual al principio se supone que la fracción sólida varía linealmente con respecto al tiempo inicial y final de solidificación. Las ecuaciones (2.8.39-42) se utilizan para calcular el ZF instantáneo, el flujo de calor volumétrico asociado con el calor latente liberado Q_S , el calor latente volumétrico liberado durante la solidificación del sistema L_f y la evolución de la fracción sólida en función del tiempo, de esta forma el procedimiento continúa hasta que se alcanza la convergencia. Es importante mencionar que solamente la capacidad calorifíca volumétrica del sistema durante el cambio de fase no se obtiene del procesado numérico de las curvas de enfriamiento experimentales. Aplicando el método FTA al material compuesto bajo estudio, las capacidad calorifícas volumétricas de interés en este trabajo son calculadas utilizando los datos de la Tabla 2.8 y las ecuaciones (2.8.43) y (2.8.44) donde f_P es la fracción de volumen de partículas reforzantes.

$$C_{vS} = f_P * \rho_P * Cp_P + (1 - f_P) \rho_{MS} * Cp_{MS}$$
(2.8.43)

$$C_{vL} = f_P * \rho_P * Cp_P + (1 - f_P) \rho_{ML} * Cp_{ML}$$
(2.8.44)

Parámetro	Descripción	Magnitud	Referencia
ρ_M	Densidad de la aleación A356 en estado líquido (l) Densidad de la aleación A356 en	$2430 \ \frac{Kg}{m^3}$	[34]
ρ_M	estado sólido (s)	$2680 \ \frac{Kg}{m^3}$	[34]
$ ho_p$	Densidad del SiC_p	$3200 \ \frac{Kg}{m^3}$	[34]
	Capacidad Calorífica de la alea-		[a,t]
C_p	ción A356 en estado líquido (l)	$1360 \frac{J}{Kg*K}$	[34]
	Capacidad Calorífica de la alea-	7	
C_p	ción A356 en estado sólido (s)	$1211 \frac{J}{Ka * K}$	[34]
C_p	Capacidad Calorífica del SiC_p	$690 \frac{J}{Kg*K}$	[34]

Tabla 2.8: Propiedades termofísicas de la matriz metálica y del cerámico reforzante.

Capítulo 3

Diseño de experimentos, materiales y procedimiento

3.1. Análisis térmico

De las técnicas de análisis térmico disponibles para evaluar el proceso de solidificación de las aleaciones, en esta investigación se utiliza el método modificado de los dos termopares desarrollado por Backerud para identificar el punto de coherencia dendrítica, a través de la implementación del método de Fourier para calcular la evolución de la fracción sólida.

1. Dispositivo

Con la finalidad de llevar a cabo el análisis térmico de las muestras en función del diseño experimental factorial fraccionado a dos niveles se construyó un dispositivo que permite la adquisición de la historia térmica de cada experimento elemental. El arreglo experimental incluye el empleo de dos termopares conectados a un adquisidor de datos en dos posiciones radiales en la muestra lo cual permite aplicar las ideas de Backerud y el método de Fourier para identificar el punto de coherencia dendrítica experimentalmente (Figura 3.1).



Figura 3.1: Dispositivo experimental

3.2. Diseño de experimentos

El diseño experimental se realizó en base a un arreglo estadístico factorial fraccional a dos niveles [35] de las principales variables involucradas en el fenómeno. La tabla 3.1 contiene a las variables codificadas y el valor del nivel empleado en los experimentos.

Variable	-	+
1 .Partículas reforzantes de SiC_p (% wt)	0	7.048
2 .Cantidad de Silicio (% wt)	3.3	6.57
3 .Refinador de grano (% wt)	0	0.15
4. Flujo de aire $\left(\frac{L}{min}\right)$	0	77

Tabla 3.1: Nivel de las variables

El diseño 2^{4-1} de la tabla 3.2 se construyó de la siguiente forma:

- 1. Se escribió un diseño 2^3 completo para las tres variables 1, 2 y 3.
- Se escribió la columna de signos para la interacción 123 y estos signos se utilizaron para definir los niveles de la varible 4. Se hizo 4=123.

Experimento	$\% SiC_p$	%Si	%Ti	V.E.
1	-	-	-	-
2	+	-	-	+
3	-	+	-	+
4	+	+	-	-
5	-	-	+	+
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	+

Tabla 3.2: Matriz de diseño

El diseño 2^{4-1} se dice que es de resolución IV. En general, un diseño de resolución R es aquél en el que ningún efecto de p factores está confundido con ningún otro efecto que contenga menos de R-p factores. La resolución de un diseño se denota por el número romano correspondiente situado como un subíndice. En este caso un diseño de resolución R = IV no confunde los efectos principales con las interacciones de dos factores, pero confunde las interacciones de dos factores entre sí. En cualquier media fracción el número de símbolos del segundo miembro de la relación de definición denota la resolución IV. En general, para construir un diseño factorial fraccional 2^{k-1} con la mayor resolución posible:

- 1. Se escribe un diseño factorial completo para las primeras k-1 variables.
- 2. Se asocia la variable k-ésima con + o la columna 123...(k-1)

3.3. Procedimiento

1. Matriz monolítica

Para evaluar el efecto de la concentración de soluto sobre el punto de coherencia dendrítica se utilizaron dos aleaciones de Al-Si, cuyas composiciones químicas se muestran en la tabla 3.3. Una de ellas es la aleación comercial A356. La aleación Al-3 %Si se elaboró mediante la fusión de la aleación A356, diluyendo la concentración de soluto con aluminio con pureza del 99 %, hasta conseguir la composición química deseada.

Aleación	%Si	%Fe	%Cu	%Mn	%Mg	%Zn	%Ti	%Al
A356	6.48	0.22	0.16	0.04	0.31	0.04	0.02	Balance
Al-3Si	3.34	0.48	0.16	0.09	0.16	0.21	0.02	Balance

Tabla 3.3: Composición química de la aleación (en %wt.)

2. Matriz monolítica reforzada con partículas de SiC_p

La matriz metálica monolítica de Aluminio reforzada con partículas de SiC_p con un tamaño de partícula de 38 ±8 µm correspondiente a un tamaño de malla de 400, fue elaborada mediante el método del vortex en un crisol de carburo de silicio colocado dentro de un horno de resistencia bajo una atmósfera de argón. El nivel determinado por el diseño de SiC_p que se incorporó fue mezclado dentro del metal líquido usando una lanza a 1000 rpm.

Una vez determinadas la cantidades de material compuesto y de matriz monolítica en sus respectivas cantidades de concentración de soluto a elaborar en el crisol, se adiciona el modificador Al-10Sr y se desgasifica durante 8 minutos para cada experimento elemental. La adición del nivel del refinador de grano Al-5Ti-1B (-0%wt. Al-5Ti-1B y + 0.15%wt. Al-5Ti-1B) así como la aplicación del flujo de aire para determinar el efecto de la velocidad de enfriamiento (- 0 $\frac{L}{min}$ + y 77 $\frac{L}{min}$) está en función de la matriz de diseño de la tabla 3.2. Con la finalidad de estudiar el efecto de la velocidad de enfriamiento se implementó alrededor del molde, un sistema de enfriamiento que consiste en un tubo de cobre perforado que permite la circulación de aire forzado.

Una vez determinado el orden de acuerdo a la matriz de diseño, los moldes de acero de bajo carbono (recomendado por la norma ASM [36]) de 0.035 m de diámetro interno y 0.05 m de altura (0.01 m de fibra refractaria como aislante en el fondo) son cubiertos con nitruro de boro para evitar la difusión del Fe en la aleación. Después son precalentados y sumergidos en el baño metálico en el orden establecido por el diseño experimental y se colocan en el dispositivo experimental de la figura 3.1 en el cual se encuentran insertados los termopares tipo K de 0.0015 m de diámetro y 0.02 m de altura con funda de alúmina para obtener la historia térmica de la aleación durante su enfriamiento. La respuesta del termopar fue registrada utilizando el sistema de adquisición de datos Iotech 56. El procedimiento de calibración de los termopares se realizó con aluminio al 99.99 % de pureza después de cada experimento. La ubicación de los termopares en el dispositivo está determinada de tal forma que sus posiciones experimentales están situadas en el centro y cerca de la pared a X \pm mm y Y \pm mm respectivamente (figura 3.1). Una vez colocadas las copas de acero de bajo carbono en el dispositivo se insertan los termopares dentro del metal líquido y se aisla la parte superior deslizando la tapa. De esta forma se aisla térmicamente la parte superior e inferior de la copa con la finalidad de que el flujo de calor sea radial.

Las barras cuyo peso en masa es de 87.464 \pm 3.870 g son cortadas a la mitad para verificar las posiciones de los termopares. Las superficies fueron preparadas metalográficamente para determinar el tamaño de grano. Los contenidos de SiC_p experimental fueron medidos utilizando el sistema de análisis de imágenes GlobalLab, lo que nos indica que el material compuesto en este trabajo tiene un contenido de 7.048 \pm 0.01% en volumen. Las pruebas fueron realizadas por triplicado.

Las curvas de enfriamiento son procesadas numéricamente utilizando el método de Fourier (FTA) y se obtuvo información de la cinética de solidificación en la región del metal cercana al eje de simetría.

3.3.1. Implementación del Método de Fourier

Las curvas de enfriamiento obtenidas de la experimentación son procesadas numéricamente utilizando el método de Fourier (FTA) y se obtuvo información de la cinética de solidificación en la región del metal cercana a los termopares. Dicho método se basa en el procesamiento digital de las curvas de enfriamiento de la aleación, empleando los datos provenientes de dos termopares, ubicados dentro del metal, a una distancia predeterminada entre ellos y toma en cuenta los gradientes térmicos durante el enfriamiento y la solidificación. Se realizó el programa de cómputo que permitió el empleo de ésta herramienta de análisis para cuantificar la evolución de la fracción sólida en función del tiempo y permitir con esto la determinación del punto de coherencia dendrítica. Los pasos anteriormente descritos, se realizan iterativamente de acuerdo al siguiente procedimiento:

- Inicialmente se supone una evolución lineal de la fracción sólida entre el tiempo de inicio y fin de la solidificación.
- 2. Calcular la difusividad térmica y capacidad calorífica por unidad de volumen del metal durante la solidificación en función del tiempo y de la fracción sólida estimada inicialmente tomando como base los valores de α obtenidos de la ecuación (3.3.1).

$$\alpha = \frac{\partial T/\partial t}{\nabla^2 T} \tag{3.3.1}$$

3. Establecer la curva cero de Fourier, mediante la ec. (3.3.2).

$$\nabla^2 T = \frac{4(T_2 - T_1)}{R_2^2 - R_1^2} \tag{3.3.2}$$

 Determinar el flujo volumétrico instantáneo de calor latente generado por la solidificación, a través de la ecuación (3.3.3).

$$Q_s = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} - \alpha \nabla^2 T\right) = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} - ZF\right) = 0$$
(3.3.3)

5. Calcular el calor latente de solidificación mediante la integración, desde el tiempo de inicio hasta el tiempo de fin de la solidificación, del flujo volumétrico instantáneo del calor latente, ecuación (3.3.4).

$$L_f = \int_{t_S}^{t_E} Q_S dt \tag{3.3.4}$$

 Estimar la evolución de la fracción sólida en función del tiempo mediante la siguiente ecuación:

$$f_S = \frac{1}{L_f} \int_{t_S}^t Q_S dt \tag{3.3.5}$$

7. Los pasos (2) a (6) anteriormente descritos, se repiten hasta que el cálculo alcanza la convergencia del calor latente actual y el calculado en el ciclo anterior.

3.3.2. Determinación del punto de coherencia dendrítica

Una vez obtenida la información térmica y cinética de la solidificación de los experimentos elementales mediante el procesamiento numérico de las curvas de enfriamiento experimentales por medio del Método de Fourier se determina el punto de coherencia dendrítica graficando el ΔT vs. fs. El punto de coherencia esta representado como el primer máximo de la curva de la figura 3.2, debido a que justo en el punto en que las dendritas forman la red sólida coherente se produce una discontinuidad en la conductividad térmica. La fracción sólida es calculada mediante el método de Fourier y la diferencia de temperaturas entre T_c y T_w , obtenidas mediante el método de los 2 termopares representa el gradiente térmico. Otra forma de obtener el punto de coherencia dendrítica es graficando el ΔT ó (T_w-T_c) vs. tiempo. A medida que ocurren la nucleación y el crecimiento dentro de la pieza, hay una mayor generación calor en el centro que en la pared, lo que produce un descenso en la curva de diferencia de temperaturas como se aprecia en la región 1 de la curva, donde se produce el llenado dendrítico. En la región 2 se produce el engrosamiento de todo el entramado dendrítico. Durante el engrosamiento, el primer mínimo entre las regiones 1 y 2 de la gráfica de la figura 3.3 corresponde al punto en el que las dendritas son coherentes.



Figura 3.2: Determinación del punto de coherencia dendrítica mediante la gráfica ΔT ó $(T_c - T_w)$ vs. fracción sólida, con una fracción sólida coherente $f_{sc} = 0,159$.



Figura 3.3: Determinación del punto de coherencia dendrítica mediante la gráfica Temperatura del centro T_c y en la pared T_w y ΔT ó $(T_w - T_c)$ vs. tiempo.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

La discusión y el análisis de los resultados se realiza de acuerdo al diseño experimental factorial fraccionado a dos niveles propuesto. Se utiliza la matriz de diseño de la tabla 4.1 con los valores de la fracción sólida coherente, velocidad de crecimiento dendrítico promedio y tamaño de grano obtenidos para cada experimento elemental. Es importante mencionar que el efecto individual de una variable debe ser interpretado individualmente sólo cuando no haya evidencia de que esta variable interacciona con otra. En función de los resultados obtenidos en la tabla 4.2 se observa que no existe evidencia significativa de la interacción entre dos variables, por lo que sólo se analiza el efecto individual de cada una de las 4 variables involucradas en esta

Experimento	%Ti	%Si	%SiCp	V.E.	$f_s c$	Velocidad de	Tamaño de
						crecimiento	grano μm
						dendrítico $\frac{\mu m}{s}$	
1	-	-	-	-	0.135 ± 0.017	$136.082{\pm}16{,}438$	$2200 \pm 133,487$
2	+	-	-	+	0.195 ± 0.017	$6.373{\pm}16{,}438$	$400 \pm 133,487$
3	-	+	-	+	0.106 ± 0.017	$97.052{\pm}16{,}438$	$2200 \pm 133,487$
4	+	+	-	-	0.208 ± 0.017	$21.739{\pm}16{,}438$	$600 \pm 133,487$
5	-	-	+	+	0.150 ± 0.017	$17.351{\pm}16,438$	$600 \pm 133,487$
6	+	-	+	-	0.246 ± 0.017	$6.513{\pm}16{,}438$	$225 \pm 133,487$
7	-	+	+	-	$0.159 {\pm} 0.017$	$13.888 \pm 16,438$	$1000 \pm 133,487$
8	+	+	+	+	0.166 ± 0.017	$6.461{\pm}16,438$	$800 \pm 133,487$

Tabla 4.1: Matriz de diseño y fracción sólida coherente f_sc , velocidad de crecimiento dendrítico promedio $\frac{\mu m}{s}$ y tamaño de grano μm
investigación.

Experimento	Efecto + Desviación Típica
Media	0.171 ± 0.0085
Efectos Principales	
Refinador de grano	$0.066 {\pm} 0,017$
% Si	-0.021 ± 0.017
% SiC	$0.019 {\pm} 0,017$
VE	$0.032 {\pm} 0,017$
Interacción de dos factores	
12	-0.011 ± 0.017
13	-0.014 ± 0.017
14	$0.013 {\pm} 0.017$
23	-0.013 ± 0.017
24	$0.014{\pm}0,017$
34	$0.011 {\pm} 0,017$

Tabla 4.2: Efectos principales e interacciones

De la tabla 4.1 se observa que el efecto principal para cada variable esta representada como la diferencia entre dos medias:

$$efecto\ principal = \overline{y}_{-} - \overline{y}_{+} \tag{4.0.1}$$

donde \overline{y}_+ es la respuesta media para el nivel más de la variable e \overline{y}_- es la respuesta media para el nivel menos. A continuación se muestra un ejemplo de como se llevó a cabo el cálculo del efecto principal del refinador de grano:

$$\%Ti = \frac{0,195 + 0,208 + 0,246 + 0,166}{4} - \frac{0,135 + 0,106 + 0,150 + 0,159}{4} = 0,066$$
(4.0.2)

A continuación se muestra el cálculo de la desviación típica de los efectos utilizando los experimentos replicados. Como todos los efectos principales e interacciones son estadísticos de la forma $\overline{y}_{+} - \overline{y}_{-}$, donde cada media contiene ocho observaciones, la varianza de cada efecto viene dada por:

$$V(efecto) = V(\bar{y}_{-} - \bar{y}_{+}) = \left(\frac{1}{8} + \frac{1}{8}\right) * \sigma^{2} = \frac{1}{4} * \sigma^{2}$$
(4.0.3)

donde σ^2 puede ser sustituida por s^2 :

$$s^2 = \sum \frac{d_i^2}{3*g} \tag{4.0.4}$$

donde g = 8 y d_i es la diferencia entre las observaciones triplicadas. Por lo tanto la desviación típica de un efecto es $\sqrt{0,000321787} = 0,017$, valor utilizado en la tabla 4.2

La velocidad de crecimiento dendrítico promedio V_a se obtiene de la siguiente relación:

$$V_a = \frac{R_g}{t*} \tag{4.0.5}$$

donde R_g es el radio del grano en μm , cuyas mediciones se muestran en la tabla 4.1 y t* en segundos es el tiempo de coherencia dendrítica definido como el intervalo de tiempo transcurrido desde el inicio de la solidificación hasta el tiempo asociado con la coherencia dendrítica.

4.1. Efecto del refinador de grano

El análisis estadístico de los resultados experimentales muestra que un incremento en la cantidad de refinador de grano del nivel menor al mayor utilizado en este trabajo reduce $55.822\pm16,438 \ \frac{\mu m}{s}$ la velocidad de crecimiento dendrítico promedio, como resultado de la segregación de soluto de Ti en la interfase sólido-líquido (la cual presenta un subenfriamiento constitucional) lo que limita el crecimiento del cristal e incrementa la temperatura de nucleación. Si se adiciona una gran cantidad de Ti, la segregación de este elemento puede ocasionar que la aleación se comporte en las primeras etapas de la solidificación como el sistema Al-Ti. Lo anterior se puede observar en la tabla 4.1.

Es importante mencionar que la adición del refinador tiene más efecto sobre el tamaño de grano que la disminución de la concentración de soluto de Si (a partir de una concentración mayor al 3 % de Si), ya que las partículas nucleantes que aporta el refinador son más activas a menores subenfriamientos (0.1-0.2 °C), en cambio para el caso de una aleación Al-Si con bajo contenido de soluto y sin refinador de grano se necesitaría un subenfriamiento de 3-4 °C para que se inicie la nucleación de la fase primaria α . Lo anterior se puede apreciar en la macroestructura de la figura 4.2 que corresponde al experimento elemental 1, en el cual no se adicionó el refinador de grano de 2200 μm . La figura 4.1 muestra el efecto del refinador de grano sobre el tamaño de grano del experimento elemental 2, obtiéndose un diámetro de grano de 400 μm .

La tabla 4.1 muestra que en los experimentos en los que se adicionó el agente refinador, la velocidad de crecimiento dendrítico promedio sufre una drástica reducción en comparación con los experimentos en los que no se adicionó.

Asimismo el efecto del refinador de grano reduce $908.333\pm133,487 \ \mu m$ el tamaño de grano debido a que la velocidad de crecimiento es la que determina el tamaño de grano de la aleación, estableciendose una disminución del tamaño de grano al reducirse la velocidad de crecimiento. La velocidad de crecimiento dendrítico promedio es inversamente proporcional al tamaño de grano y al factor de restricción de crecimiento mCo(k-1), el cual es una medida del efecto de la concentración de soluto sobre el crecimiento de la interfase sólido-líquido, donde m es la pendiente *liquidus*, Co es la concentración de soluto, y k es el coeficiente de partición. Cuando el factor de restricción tiene un valor alto, como en el caso del Ti que es de 31, la velocidad de crecimiento dendrítico promedio (así como el calor latente liberado) disminuyen, permitiendo que una gran cantidad de sustratos o partículas se activen y actúen como sitios de nucleación ocasionando que un gran número de cristales equiaxiales



Figura 4.1: Macro
estructura con tamaño de grano 12.5 ASTM (diámetro de grano d=400
 μm). Experimento elemental 2

crezcan suprimiendo el crecimiento columnar y se suprima eficientemente la velocidad de crecimiento dendrítico y que de esta forma el Ti sea un eficiente refinador de grano restringiendo el crecimiento del cristal de la fase primaria α de aluminio.

Es importante mencionar que la adición del agente refinador ocasiona que la velocidad de crecimiento dendrítico promedio disminuya más rápido que el tamaño de grano.

Los cristales de la fase primaria α de aluminio comienzan a crecer a una temperatura mayor a la temperatura del seno del fluido y el subenfriamiento constitucional establecido por el Ti y algunos intermetálicos de Fe es suficiente para que los cristales de aluminio formen la red dendrítica coherente.

La adición de la aleación maestra Al-5Ti-1B como refinador de grano de la matriz monolítica y del material compuesto favorece la transición de crecimiento columnar a equiaxial (CET) [2] proporcionando numerosas partículas nucleantes de Al₃Ti y TiB₂ dispersas en el metal líquido sobre las que se inicia el proceso de nucleación heterogénea de los cristales de fase primaria α de aluminio. El número de granos por unidad de volumen N_V^G se incrementa con el número de partículas por unidad de volumen N_V^P sólo hasta un valor crítico de saturación el cual depende fuertemente



Figura 4.2: Macroestructura con tamaño de grano 7.5 ASTM (diámetro de grano d=2200 μm). Experimento elemental 1



Figura 4.3: ΔT ó $(T_c - T_w)$ vs. fracción sólida, con una fracción sólida coherente $f_{sc} = 0,135$. Experimento elemental 1



Figura 4.4: Temperatura del centro \mathbf{T}_c y en la pared \mathbf{T}_w y ΔT ó (T_w-T_c) vs. tiempo. Experimento elemental 1



Figura 4.5: ΔT ó $(T_c - T_w)$ vs. fracción sólida, con una fracción sólida coherente $f_{sc} = 0,246$. Experimento elemental 6



Figura 4.6: Temperatura del centro T $_c$ y en la pared T $_w$ y ΔT ó (T_w-T_c) vs. tiempo. Experimento elemental 6

del factor de restricción de crecimiento dendrítico mCo(k-1), después de este punto las partículas adicionadas ya no actúan como sitios potenciales de nucleación [37]. Por consecuencia de la reducción de la velocidad de crecimiento, y del incremento del número de sitios de nucleación N_V^P , las estructuras dendríticas crecen lentamente, reduciéndose considerablemente la distancia entre unas y otras; incrementándose la fracción sólida de la fase primaria α por unidad de volumen hasta el punto en el que forman la red continua dendrítica, reduciéndose de forma considerable el tamaño de grano como se muestra en la tabla 4.1. Se observa que en el caso del experimento elemental 1 en el que no se adicionó el refinador de grano se tiene un tamaño de grano 7.5 ASTM (2200 μm) con una velocidad de crecimiento dendrítico promedio de 136.082±16,438 $\frac{\mu m}{s}$ y una fracción sólida coherente de 0.135±0,017, lo que nos indica que el punto de coherencia dendrítica ocurre durante las primeras etapas de la solidificación cuando la fracción de volumen sólido es baja. La figura 4.3 muestra el punto de coherencia dendrítica del experimento elemental 1 como el primer máximo



Figura 4.7: Microestructura del experimento elemental 2. Se observa que la microestructura corresponde a una morfología de grano más esférica

en la gráfica de ΔT ó $(T_c - T_w)$ contra la fracción sólida coherente. La figura 4.4 muestra el punto de coherencia dendrítica como un mínimo en la gráfica ΔT ó $(T_w - T_c)$. En el experimento 6 en el cual si se adicionó el refinador de grano el tamaño de grano, es 14.5 ASTM (225 μm) con una velocidad de crecimiento dendrítico promedio de 6.513±16,438 $\frac{\mu m}{s}$ y una fracción sólida coherente de 0.246±0,017, lo que nos indica que el punto de coherencia dendrítica ocurre cuando ha sido formada una mayor cantidad de sólido (figuras 4.5 y 4.6).

En términos de morfología dendrítica una alta fracción sólida coherente corresponde a una morfología de grano más esférica como se aprecia en la figura 4.7. En este caso se trata de la microestructura del experimento elemental 2 que contiene el refinador de grano, en la cual el choque de los brazos dendríticos que crecen para formar el entramado sólido de los granos ocurre una vez que la solidificación esta más avanzada, a mayores fracciones de sólido sugiriendo el crecimiento de granos semisólidos más masivos, mientras que una baja fracción sólida coherente corresponde a una morfología dendrítica de grano ortogonal (figura 4.8), en cuyo experimento



Figura 4.8: Microestructura del experimento elemental 3. Se observa que la microestructura corresponde a una morfología de grano dendrítico ortogonal

elemental 3, no se adicionó el agente refinador, en la cual el choque de los brazos dendríticos que crecen para formar el entramado sólido de los granos ocurre durante las primeras etapas de la solidificación para una baja fracción de volumen de sólido, lo que sugiere la formación de granos semisólidos más dispersos, menos masivos con menores cantidades de sólido al momento en que las dendritas de granos vecinos se tocan.

En el caso de los materiales compuestos se aprecia una disminución considerable de la velocidad de crecimiento dendrítico promedio. Si comparamos las magnitudes de esta variable con las obtenidas para los experimentos elementales correspondientes a la matriz monolítica, se aprecia una reducción debido a la presencia de las partículas cerámicas reforzantes de SiC.

Las partículas cerámicas de SiC no actúan como sitios de nucleación heterogénea de la fase primaria α de aluminio, pero la incorporación de un agente refinador como el Al-5Ti-1B reduce dramáticamente la velocidad de crecimiento dendrítico promedio como se aprecia en la tabla 4.1. De esta forma, en función de los valores de velocidad de crecimiento dendrítico promedio el efecto principal al cambiar de nivel de refinador de grano de - (0% wt. Al-B-Ti) a + (0.15% wt. Al-B-Ti) es incrementar en un $6.629\% \pm 0.017$ la fracción sólida coherente.

4.2. Efecto de la concentración de soluto

De acuerdo al factor de restricción de crecimiento mCo(k-1) se espera que al incrementar la concentración de soluto de 3.34 % wt Si a 6.45 % wt Si se reduzca la velocidad de crecimiento dendrítico promedio y que por lo tanto el choque de los brazos dendríticos ocurra durante las primeras etapas de la solidificación cuando la fracción de volumen sólido es baja, sin embargo, a bajas concentraciones de soluto de Si (0-3 % wt. Si) el crecimiento de los cristales es rápido ya que está controlado por condiciones térmicas. Al incrementar la concentración de Si, el gradiente de concentración de soluto al frente de la punta de la dendrita se incrementa y el soluto comienza a afectar el crecimiento volviéndose un factor importante que reduce la velocidad de crecimiento dendrítico promedio, sin embargo este fenómeno sólo ocurre en un rango de 0-3 % de la concentración de soluto para el sistema Al-Si.

El tamaño de grano es inversamente proporcional a la concentración de soluto sólo cuando ésta, es menor que el límite de solubilidad del sólido. Se observa una disminución del tamaño de grano cuando se incrementa la concentración de soluto cerca del límite de solubilidad (cercano al 3 % Si).

Por encima de este punto, un aumento de la concentración de soluto produce que el tamaño de grano cambie ligeramente hasta que se incrementa linealmente a altas concentraciones de Si. Se sugiere que existe un cambio de mecanismo de crecimiento dendrítico debido al aumento de la concentración de soluto. Backerud et. al. [38] sugieren que la transición de cristales de forma esférica a cristales dendríticos con brazos ortogonales en este punto origina la transición previamente mencionada (tran-



Figura 4.9: ΔT ó $(T_c - T_w)$ vs. fracción sólida, con una fracción sólida coherente $f_{sc} = 0,195$. Experimento elemental 2

sición celular-dendrítica en el crecimiento de los granos equiaxiales). Es importante mencionar que este fenómeno es más notable en las aleaciones Al-Si que no han sido refinadas.

A partir del 3% de Si el incremento de la concentración de soluto disminuye el radio de la punta de la dendrita contrarrestando el efecto del soluto e incrementando los efectos capilares en la punta de la dendrita. El efecto sobre el radio de la punta dendrítica eventualmente es predominante y la velocidad de crecimiento dendrítico se incrementa nuevamente.

En este trabajo se utilizaron concentraciones de soluto de 3.3 y 6.45 % wt. de Si, por lo que al incrementar la concentración de soluto se incrementa la velocidad de crecimiento dendrítico promedio mediante los mecanismos previamente explicados por lo que no se involucra la zona de transición.

La tabla 4.1 muestra que en los experimentos en los que se incrementó la concentración de soluto de 3.34% wt. Si a 6.48% wt. Si, la velocidad de crecimiento



Figura 4.10: Temperatura del centro \mathbf{T}_c y en la pared \mathbf{T}_w y ΔT ó (T_w-T_c) vs. tiempo. Experimento elemental 2



Figura 4.11: ΔT ó $(T_c - T_w)$ vs. fracción sólida, con una fracción sólida coherente $f_{sc} = 0,150$. Experimento elemental 5



Figura 4.12: Temperatura del centro T $_c$ y en la pared T $_w$ y ΔT ó (T_w-T_c) vs. tiempo. Experimento elemental 5

dendrítico promedio aumentó. De acuerdo al factor de restricción de crecimiento mCo(k-1) se espera que al incrementar la concentración de soluto se reduzca la velocidad de crecimiento dendrítico pero como ya se explicó previamente un cambio en el fenómeno de nucleación en el crecimiento de los cristales de la fase primaria α de aluminio en el 3% de concentración de soluto origina un cambio de morfología, lo que incrementa la velocidad de crecimiento dendrítico promedio. Por lo tanto, al disminuir el número de sitios activos de nucleación al incrementarse la concentración de soluto a partir de una concentración de 3% wt. Si, las estructuras dendríticas en crecimiento evolucionan a una velocidad de crecimiento mayor, ya que no encuentran barreras que les impidan continuar su camino hacia las direcciones cristalográficas de su preferencia, por lo que la distancia que tienen que recorrer para encontrarse unas con otras es mayor, lo que tiene como consecuencia un incremento en el tamaño de grano. Asimismo, el tiempo que necesitan las estructuras dendríticas para ser coherentes se reduce considerablemente, formándose largos y delgados brazos con una

baja fracción sólida. Lee Y.C. y A. Dahle [39] sugieren que la transición de velocidades de crecimiento en el 3% de Si no se debe a un cambio de morfología de celular a dendrítico. En el rango de 0-3% de Si existe un gran número de núcleos activos que originan una refinación de la estructura y provocan la disminución del tamaño de grano (existe un considerable subenfriamiento constitucional), al incrementar la concentración de soluto después del punto de transición se reduce dramáticamente el número de partículas activas y disminuye por lo tanto el número de sitios de nucleación por unidad de volumen lo que tiene como consecuencia que se incremente el tamaño de grano. El efecto principal del cambio de concentración de soluto es incrementar $208.333 \pm 133,487 \mu m$ el tamaño de grano. En los experimentos elementales 2 y 5 se aprecia esta relación. Se observa que en el caso del experimento elemental 2 en el que se tiene una baja concentración de soluto la velocidad de crecimiento dendrítico promedio es de 6.373±16,438 $\frac{\mu m}{s}$ y la fracción sólida coherente es de 0.195 ± 0.017 . La figura 4.9 nos muestra el punto de coherencia dendrítica del experimento elemental 2 como el primer máximo en la gráfica de ΔT ó $(T_c - T_w)$ contra la fracción sólida coherente. La figura 4.10 muestra el punto de coherencia dendrítica como un mínimo en la gráfica ΔT ó $(T_w - T_c)$. En el experimento 5 la velocidad de crecimiento dendrítico promedio es de 17.351±16,438 $\frac{\mu m}{s}$ y la fracción sólida coherente es de 0.150 ± 0.017 , (figuras 4.11 y 4.12).

De esta forma, en función de los términos explicados previamente, el efecto principal al cambiar de nivel de concentración de soluto de - (3.34% wt. Si) a + (6.48% wt. Si) disminuye en un 2.182% ±0,017 la fracción sólida coherente.

4.3. Efecto de las partículas reforzantes de SiC

Para estudiar el efecto de las partículas cerámicas reforzantes de SiC sobre la fracción sólida coherente es importante mencionar que las partículas no actúan como sitios de nucleación de la fase primaria α de aluminio debido a que su incorporación

al metal líquido no afecta el subenfriamiento de la aleación y a su vez la interfase Al/SiC tiene una elevada energía interfacial.

La baja conductividad térmica de las partículas reforzantes de SiC en comparación con la del aluminio líquido, ocasiona que las partículas retengan calor y que su temperatura sea mayor que la temperatura del líquido que la rodea durante la solidificación del compuesto [40]. Debido a que el Si puede nuclear a altas temperaturas en comparación con la fase primaria α de aluminio, las partículas reforzantes de SiC actúan favorablemente para que se efectúe la nucleación del Si sobre ellas, en el caso de matrices metálicas de aleaciones Al-Si hiper eutécticas y del microconstituyente eutéctico.

Un incremento en la fracción de volumen de SiC reduce el tamaño del eutéctico y cambia su morfología alterando el perfil térmico y de concentración (interrumpe la difusión de la concentración de soluto) lo que ocasiona una refinación del eutéctico.

Durante la solidificación del material compuesto de matriz metálica las partículas reforzantes suspendidas en el metal interactúan con la interfase líquido-sólido en crecimiento. Un balance de fuerzas repulsivas interfaciales y de atracción de arrastre viscoso determina si las partículas serán atrapadas por el sólido en crecimiento o si serán empujadas al frente de la interfase. El atrapamiento de las partículas por el sólido en crecimiento lleva a una distribución uniforme de las partículas en la matriz, mientras que si las partículas son empujadas por el sólido en crecimiento estas son segregadas a las regiones interdendríticas e intergranulares [41]. En los compuestos Al-Si/SiCp se ha encontrado que sucede rechazo y atrapamiento del SiC como resultado de la interacción entre la interfase sólido-líquido en crecimiento con las partículas. El rechazo o atrapamiento de las partículas depende de la velocidad de la interfase S/L En este trabajo, se aprecia un rechazo de partículas a las regiones interdendríticas.

El efecto de las partículas cerámicas disminuy
e $516.666\pm133,487~\frac{\mu m}{s}$ el tamaño



Figura 4.13: Temperatura del centro T $_c$ y en la pared T $_w$ y ΔT ó (T_w-T_c) vs. tiempo. Experimento elemental 3



Figura 4.14: ΔT ó $(T_c - T_w)$ vs. fracción sólida, con una fracción sólida coherente $f_{sc} = 0,159$. Experimento elemental 7



Figura 4.15: Temperatura del centro T $_c$ y en la pared T $_w$ y ΔT ó (T_w-T_c) vs. tiempo. Experimento elemental 7

de grano, el cual podria estar relacionado con la reducción en la velocidad de crecimiento dendrítico promedio que fue detectada como resultado de la presencia de las partículas cerámicas. Una menor velocidad de crecimiento dendrítico provocaría un retraso en la formación de sólido lo cual a su vez retrasaría la liberación de calor latente, teniendo como consecuencia mayores subenfriamientos en el líquido remanente en donde se podrían formar mas núcleos. Si se compara la morfología del material compuesto con la aleación monolítica, el compuesto tiene una gran tendencia a la solidificación columnar-dendrítica. La diferencia de conductividad térmica entre la partícula y el metal líquido altera el gradiente de temperatura, incrementándose la resistencia al flujo de calor. La combinación de estos dos efectos contribuye al cambio de morfología en la interfase. (columnar a dendrítico-equiaxial y celular-dendrítico).

La tabla 4.1 muestra que en los experimentos en los que se incrementó la cantidad de cerámico reforzante de 0% wt. SiCp a 7.048 % wt. SiCp, la velocidad de crecimiento dendrítico promedio disminuyó. El cerámico reforzante puede servir como una

barrera física para la difusión de soluto y de calor debido a que obstruye la difusión a través de la interfase lo que origina una acumulación de soluto entre el reforzante y las dendritas en crecimiento reduciendo el gradiente de concentración y restringiendo el crecimiento [42]. Lo anterior sugiere que la presencia de las partículas tiene un efecto significativo sobre la velocidad de crecimiento dendrítico promedio como se aprecia en la tabla 4.1. En el caso de la matriz monolítica se tiene una velocidad de crecimiento dendrítico promedio de 65.311±16,438 $\frac{\mu m}{s}$, mientras que la velocidad de crecimiento dendrítico promedio para el material compuesto de matriz metálica es de 11.053±16,438 $\frac{\mu m}{s}$.

En la figura 4.16 se muestra la gráfica de tiempo vs. $\frac{dfs}{dt}$ y se aprecia una repentina desviación de la curva antes de llegar al primer máximo. Esta rápida liberación de calor es ocasionada por la nucleación de la fase primaria α en la muestra. Por lo que al adicionar partículas reforzantes a la matriz monolítica disminuye $0.0171\pm0,0048$ $\frac{1}{s}$ la velocidad de la evolución de la fracción sólida $\frac{dfs}{dt}$, el cálculo del efecto de las partículas sobre el $\frac{dfs}{dt}$ se realizó en base a los resultados de la tabla 4.3. Por lo tanto, la presencia de las partículas reforzantes origina un cambio en la morfología de la interfase y en la distribución de soluto en la estructura retardando la precipitación de la fase primaria α [28] ocasionando cambios en el radio y en la temperatura de la punta dendrítica lo que tiene como consecuencia una reducción de la velocidad de crecimiento dendrítico promedio.

Experimento	$\frac{dfs}{dt}max$
1	0.0453 ± 0.0048
2	0.0074 ± 0.0048
3	0.0314 ± 0.0048
4	0.0372 ± 0.0048
5	0.0085 ± 0.0048
6	0.0194 ± 0.0048
7	0.0114 ± 0.0048
8	0.0131 ± 0.0048

Tabla 4.3: Velocidad máxima de fracción sólida



Figura 4.16: Velocidad de la fracción sólida máxima

El efecto principal del cerámico reforzante es disminuir $54.257\pm16,438~\frac{\mu m}{s}$ la velocidad de crecimiento dendrítico promedio. En los experimentos elementales 3 y 7 se aprecia esta relación. Se observa que en el caso del experimento elemental 3 en el que se tiene un nivel de 0% wt. de SiCp, la velocidad de crecimiento dendrítico promedio es de 97.052±16,438 $\frac{\mu m}{s}$ y la fracción sólida coherente es de 0.106±0,017 (no se cuenta con la gráfica de ΔT contra la f_s para este experimento elemental pero haciendo uso de la gráfica de la figura 4.13 se puede estimar la fracción sólida coherente), mientras que en el experimento 7 la velocidad de crecimiento dendrítico promedio es de 13.888±16,438 $\frac{\mu m}{s}$ y la fracción sólida coherente es de 0.159±0,017. La figura 4.14 muestra el punto de coherencia dendrítica del experimento elemental 7 como el primer máximo en la gráfica de ΔT ó $(T_c - T_w)$ contra la fracción sólida. La figura 4.15 muestra el punto de coherencia dendrítica como un mínimo en la gráfica

Debido a que la presencia del cerámico reforzante altera la cinética de solidifi-

cación incrementando el tiempo de solidificación de la fase primaria α de aluminio reduciendo la cantidad de calor latente por unidad de volumen [43], el efecto principal al cambiar de nivel de contenido de SiC de - (0% wt. SiCp) a + (7.048% wt. SiCp) es incrementar en un 1.92% ±0,017 la fracción sólida coherente.

Como aspecto más relevante asociado con este punto, los resultados experimentales muestran que la presencia de partículas cerámicas afecta tanto a la nucleación como al crecimiento de la fase primaria α lo cual también se refleja en cambios en el punto de coherencia dendrítica. Una posible explicación a los efectos observados de reducción en tamaño de grano y de reducción en velocidad de crecimiento dendrítico podría consistir en que la presencia de las partículas reforzantes y su interacción con las dendritas en crecimiento provoca una disminución en la velocidad de formación de sólido, lo cual a su vez disminuye la velocidad de liberación de calor latente de solidificación, provocando con esto que el líquido remanente alcance mayores subenfriamientos, permitiendo la activación de mas núcleos, lo que explicaría la refinación de grano detectada experimentalmente.

4.4. Efecto de la velocidad de enfriamiento

Es importante mencionar que en este trabajo, los moldes de acero fueron precalentados y sumergidos en el metal líquido para evitar el choque térmico. Asimismo fueron aislados térmicamente con fibra cerámica en la superficie superior e inferior con la finalidad de asegurar un flujo radial de calor y poder procesar las curvas de enfriamiento mediante el método de Fourier.

Al inicio de la solidificación de las muestras aparecen núcleos de la fase primaria α cercanos a la pared del molde de acero de bajo carbono debido a que en la interfase molde-metal la velocidad de enfriamiento es mayor. Por un lapso corto de tiempo, los núcleos incrementan su tamaño y forma para dar lugar a una zona equiaxial externa. Estos cristales (dendritas), crecen paralelas y opuestas al flujo de calor. Debido al



Figura 4.17: Macroestructura con tamaño de grano 11.5 ASTM (diámetro de grano d=600 $\mu m).$ Experimento elemental 4

crecimiento competitivo de estos cristales, tenderán a crecer desarrollando dentro del volumen de la pieza una zona columnar, hasta que en cierta etapa de su crecimiento, los brazos secundarios tenderán a desprenderse, creciendo independientemente y tenderán a tomar la forma equiaxial debido a que el calor latente que liberan es extraído radialmente a través del líquido subenfriado. La región que solidifica conteniendo a estos cristales se denomina la zona equiaxial interna.

De acuerdo a la cantidad de calor extraída del volumen será la morfología y las caraterísticas microestructurales. La figuras 4.17 y 4.18 muestran el efecto del incremento de la velocidad de enfriamiento sobre el tamaño de grano de los experimentos elementales 3 y 4 para una misma concentración de soluto sin partículas reforzantes. Se aprecia una disminución del tamaño de grano de 2200 a 600 μm al incrementar la velocidad de enfriamiento.

Es importante mencionar que en este caso (experimento elemental 8 y 4) la velocidad de crecimiento dendrítico promedio no disminuye al incrementar la velocidad de enfriamiento ya que se observa que en el caso del experimento elemental 8 en el que se tiene un nivel de velocidad de enfriamiento (flujo de aire de 0 $\frac{L}{min}$) la velocidad de crecimiento dendrítico promedio es de 6.461±16,438 $\frac{\mu m}{s}$ y la fracción sólida coherente



Figura 4.18: Macroestructura con tamaño de grano 7.5 ASTM (diámetro de grano d=2200 $\mu m).$ Experimento elemental 3



Figura 4.19: ΔT ó (T_c-T_w) vs. fracción sólida, con una fracción sólida coherente $f_{sc}=0,166.$ Experimento elemental 8



Figura 4.20: Temperatura del centro \mathbf{T}_c y en la pared \mathbf{T}_w y ΔT ó (T_w-T_c) vs. tiempo. Experimento elemental 8



Figura 4.21: (T_c-T_w) ó ΔT v
s. fracción sólida, con una fracción sólida coherent
e $f_{sc}=0,208.$ Experimento elemental 4



Figura 4.22: Temperatura del centro T $_c$ y en la pared T $_w$ y ΔT ó (T_w-T_c) vs. tiempo. Experimento elemental 4

es de 0.166±0,017. La figura 4.19 nos muestra el punto de coherencia dendrítica del experimento elemental 8 como el primer máximo en la gráfica de ΔT ó $(T_c - T_w)$ contra la fracción sólida. La figura 4.20 muestra el punto de coherencia dendrítica como un mínimo en la gráfica ΔT ó $(T_w - T_c)$. En el experimento elemental 4 la velocidad de crecimiento dendrítico promedio es de 21.739±16,438 $\frac{\mu m}{s}$ y la fracción sólida coherente es de 0.208±0,017, (figuras 4.21 y 4.22). Pero en los demás casos si se comparan las velocidades de crecimiento dendrítico promedio, se aprecia en la tabla 4.1 que existe una disminución de la velocidad de crecimiento dendrítico promedio. Es importante mencionar que el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre el punto de coherencia dendrítica ha originado una controversia por la diferencia de apreciaciones entre los métodos reológico y térmico.

Arnberg et. al. [44] investigaron el efecto sobre la coherencia dendrítica de dos diferentes velocidades de enfriamiento por el método reológico y reportan que la fracción sólida coherente disminuye al aumentar la velocidad de enfriamiento. Dahle y Arnberg [45] también reportan que la fracción sólida coherente disminuye al incrementarse la velocidad de enfriamiento, pero las mediciones están limitadas a sólo dos aleaciones comerciales de Al-Si-Mg y el efecto encontrado es marginal en términos del cambio de la fracción sólida coherente. Sin embargo, los resultados presentados por Veldman et. al. [46] muestran una ligera variación en la magnitud de la fracción sólida coherente al incrementarse la velocidad de enfriamiento.

En el caso de la determinación de la fracción sólida coherente por el método térmico, Veldman et. al. [46] muestran que existe un efecto significativo al incrementarse la velocidad de enfriamiento, particularmente en aleaciones con baja concentración de soluto, incrementándose la fracción sólida coherente con el aumento de la velocidad de enfriamiento lo cual resulta opuesto a los valores obtenidos mediante el método reológico reportados en la literatura. La discrepancia entre los dos métodos para estudiar el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre el punto de coherencia dendrítica ha originado una controversia para analizar el criterio adecuado para la determinación de la fracción sólida coherente. El método del análisis térmico se basa en que existe una discontinuidad de la conductividad térmica en la región sólido-líquido, mientras que el método reológico se basa en una medición física directa.

Por lo que, desde el punto de vista del análisis térmico, al incrementar la velocidad de enfriamiento aumenta la magnitud del gradiente de temperatura [47] afectando la morfología de la interfase sólido-líquido. En esta investigación se aprecia que con el incremento de esta variable se refina el grano lo que trae como consecuencia un aumento de la fracción sólida coherente.

De esta forma, en función de los términos explicados previamente, el efecto principal al cambiar de nivel de velocidad de enfriamiento mediante la aplicación de un flujo de aire de - $(0 \frac{L}{min})$ a + $(77 \frac{L}{min})$ es incrementar en un 3.251 % ±0,017 la fracción sólida coherente.

Capítulo 5

Conclusiones

Para las aleaciones estudiadas bajo las condiciones impuestas por el diseño experimental factorial fraccionado a dos niveles se tienen las siguientes conclusiones:

- El efecto principal al cambiar de nivel de refinador de grano de (0% wt. Al-B-Ti) a + (0.15% wt. Al-B-Ti) incrementa en un 6.629% ±0,017 la fracción sólida coherente.
- El efecto principal al cambiar de nivel de concentración de soluto de (3.34% wt. Si) a + (6.48% wt. Si) reduce en un 2.182% ±0,017 la fracción sólida coherente.
- El efecto principal al cambiar de nivel de contenido de SiCp de (0% wt. SiCp) a + (7.048% wt. SiCp) incrementa en un 1.92% ±0,017 la fracción sólida coherente, debido a que la presencia del cerámico reforzante altera la cinética de solidificación incrementando el tiempo de solidificación de la fase primaria α de aluminio reduciendo la cantidad de calor latente por unidad de volumen.
- El efecto principal al cambiar de nivel la velocidad de enfriamiento mediante la aplicación de un flujo de aire de $(0 \frac{L}{min})$ a + $(77 \frac{L}{min})$ incrementa en un 3.251 % $\pm 0,017$ la fracción sólida coherente.
- Los resultados obtenidos muestran que la presencia de las partículas cerámicas

reforzantes afecta de manera importante la cinética de solidificación del microconstituyente primario, lo cual fue detectado a través de la reducción en la velocidad de crecimiento dendrítico promedio, la reducción en el tamaño de grano y el incremento de la fracción sólida en el punto de coherencia dendrítica.

Bibliografía

- [1] Dahle A.K. y Arnberg L., On Assumption of an Additive Effect of Solute Elements in Dendrite Growth, Materials Science and Engineering, vol. A225, 1997, pp. 38-46.
- [2] Arnberg L. y Bäckerud L., Solidification Characteristics of Aluminum Alloys, Volume 3: Dendrite Coherency, American Foundrymen's Society, Inc. USA, 1996.
- [3] Fleming M.C., Solidification Processing, McGraw-Hill, USA, 1974, pp. 297.
- [4] Youdelis W.Y., Metal Science, Sep 1979, pp 540-543.
- [5] Dustin I. y Kurz W., Z.Metallkunde, vol. 77, 1986, pp. 265-273.
- [6] Rappaz M. y Thevoz Ph., Acta Metall., vol. 35, 1987, pp. 2929-2933.
- [7] Ivantsov G.P., Dokl. Akad. Nauk, SSSR, vol. 58, 1947, pp. 567.
- [8] Trivedi R., J. Crystal Growth, vol. 49, 1980, pp. 219-232.
- [9] Kurz W. y Fisher D.J., Acta Metall., vol. 29, 1981, pp. 11-20.
- [10] Nastac L. y Stefanescu D.M., Modelling of Casting Welding and Advanced Solidification Process VI, TMS, 1993, pp. 209-213.
- [11] Hunt J.D., Mater. Sci. Eng., vol. 65, 1994, pp 42-47.
- [12] Metz S.A. y Flemings M.C., AFS Transactions, vol 77, 1969, pp 329-334.

- [13] Abdel M. y Hess N., J. Mater. Sci., vol. 22, 1978, pp 213-218.
- [14] Chai G. y Bäckerud L., Study of the Dendrite Coherency during Equiaxed Solidification in Al-Si Alloys.
- [15] Chai G., Bäckerud L. y Arnberg L., Influence of Grain Refinement in Al-Cu Alloys on Dendrite Coherency, STF34 F93007, Norwegian Institute of Technology, Trondheim, Norway, 1993.
- [16] Chai G., Effect of Dendritic Growth Rate on Grain Size.
- [17] Jones J.P., Solidification Process, The Institute of Metals, London, 1988, pp. 397-400.
- [18] Maxwell I. y Hellawell A., Acta Metall., vol. 23, 1975, pp. 229-237.
- [19] Chai G. Bäckerud L., Norwegian Institute of Technology, Trondheim, Norway, 1993.
- [20] Chai G. Bäckerud L., Formation of Faceted Iron Intermetalics Phase in Al-Si Alloys by Addition of Ti, B and Sr.
- [21] Chai G. y Rolland T., Semi-solid Alloys and Composites, MIT, 1992, pp. 193-201.
- [22] Massalski T.B., Binary Phase Diagram, Vol. 1, ASM International, 1990.
- [23] Bäckerud L., Jernkontorets Annaler, vol. 152, 1968, pp. 109-138.
- [24] Hatch J., Aluminum Properties and Physical Metallurgy, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1984, pp. 35-38.
- [25] Mondolfo L.F. y Barlock J.G., Metall. Trans., vol. 6B, 1975, pp. 565-572.
- [26] Bäckerud L., Chai G. y Tamminen J., Solidification Characteristics of Aluminium Alloys. vol. 2. AFS/SkanAluminium, 1990.

- [27] Asthana R. Review Reinforced Cast Metals, Part I: Solidification Microestructure. Journal of Materials Science, 1998, pp. 1679-1698.
- [28] Braszczynsky J. y Zyska A. Analysis of the Influence of Ceramic Particles on Solidification Process of Metal Matrix composites, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 31A, 2000, pp. 1295-1304.
- [29] Kim J.K. y Rohatgi P.K. Nucleation on Ceramic particles in Cast Metal-Matrix Composites, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 31A, Abril 2000, pp. 1295-1304.
- [30] Gowri S. y Samuel F.H. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 25A, Feb 1994, pp. 473-448.
- [31] Taylor J.A., Cast Metals, vol. 8, No. 4, 1996, pp. 225-252.
- [32] Chai G., Rølland T., Arnberg L. y Bäckerud L., in Proceedings of the 2nd International Conference on Processing of Semi-Solid Alloys and Composites, S. B. Brown and M. C. Flemings, Editors, TMS Publication, 1992, pp. 193-201.
- [33] Chai G. Ph. D. Thesis, Stockholm University, Chem. Commun. No. 1, May 6, 1994.
- [34] Baez J.C., Gonzalez C. et. al., Fourier Thermal Analysis of the Solidification Kinetics in A356/SiCp Cast Composites, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 31A, Abril 2000, pp. 1295-1304.
- [35] Box P. George, Estadística para Investigadores: Introducción al Diseño de Experimentos, Análisis de Datos y Construcción de Modelos, ed. Reverte, 1988.
- [36] Avedesian M.M. y Baker H., Magnesium & Magnesium Alloys, ASM International, 1999.

- [37] Murty B.S. y Chakraborty M. Grain Refinement of Aluminium and its Alloys by Heterogeneous Nucleation and Alloying, International Materials Reviews, vol. 47, No. 1, 2002, pp. 3-29.
- [38] L. Bäckerud, M. Johnsson, in: W. Hale (Ed), Light Metals 1996, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1996, pp. 679-685.
- [39] Lee Y. y Dahle A., The Effect of Grain Refinement and Silicon Content on Grain Formation in Hypoeutectic Al-Si Alloys, Materials Science and Engineering vol. A259, 1999, pp. 43-52.
- [40] Dutta B. y Surappa M.K., Directional Solidification of a Composite Slurry: Part I. Dendrite Morphology, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 29A, 1998, pp. 1319-1327.
- [41] Garcia H. A. et al., Effect of Grain Refinement Treatment on the Microstructure of Cast Al-7Si-SiCp Composites, Materials Science and Engineering, vol. A386, 2004, pp. 54-60.
- [42] Dutta B., Mannikar S. y Surappa M.K., Solidification Studies in Aluminium Matrix Composites, Inorganic Matrix Composites, TMS, 1996, pp. 15-30.
- [43] Gonzalez R.C. et al., Quantification of the SiCp Content in Molten Al-Si/SiCp Composites by Computer Aided Thermal Analysis, Journal of Materials Processing Technology, vol. 143-145, 2003, pp. 860-865.
- [44] Arnberg L. Chai G., Mater. Sci. Eng., vol. A173, 1993, pp. 101-103.
- [45] Dahle A.K. y Arnberg L., Proc. ICAA4, Atlanta, GA, 1994, pp. 91-98.
- [46] Veldman N.L.M. y Dahle A.K., Dendrite Coherency of Al-Si-Cu Alloys. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 32A, Enero 2001, pp. 147-155.

[47] Barlow J.O. y Stefanescu D.M., Computer-Aided Cooling Curve Analysis Revisited, AFS Transactions, No. 4, 1997, pp. 349-354.

Esta Tesis de Maestria fue redactada en ${\bf I\!A}T_{\!E}\!X$