



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

**ANÁLISIS TÉRMICO DE LA REFINACIÓN DE GRANO  
Y MODIFICACIÓN DE COMPOSITOS COLADOS  
A356/SiC<sub>p</sub>**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

**INGENIERÍA QUÍMICA -METALURGIA**

P R E S E N T A:

I.Q.M. MARÍA GABRIELA GONZÁLEZ FLORES

TUTOR:

Dr. JOSÉ ALEJANDRO GARCÍA HINOJOSA



2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. GONZÁLEZ REYES JOSÉ GONZALO  
Secretario: Dr. BARBA PINGARRÓN ARTURO  
Vocal: Dr. CAMPILLO ILLANES BERNARDO FABIÁN  
1<sup>er</sup>. Suplente: M. en C. GARCÍA GALÁN SERGIO  
2<sup>do</sup>. Suplente: Dr. GARCÍA HINOJOSA JOSÉ ALEJANDRO

Lugar donde se realizó la tesis:

EDIFICIO “D”, DEPARTAMENTO DE METALURGIA, FACULTAD  
DE QUÍMICA, UNAM.

TUTOR DE TESIS

Dr. JOSÉ ALEJANDRO GARCÍA HINOJOSA

---

FIRMA

Agradecimientos a

**CONACYT y CEP**

Por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo del presente trabajo el cual lleva por título:

Análisis térmico de la refinación de grano y modificación de compositos colados A356/SiC<sub>p</sub>

# Agradecimientos

Señor quiero darte gracias por todo aquello que he recibido de ti. Gracias por la vida y el amor, por las flores, el aire y el sol, por la alegría, por cuanto fue posible y por lo que no pudo ser.

Te ofrezco cuanto he hecho: el trabajo que pude realizar y las cosas que pasaron por mis manos y lo que con ellas pude construir. Te presento las personas que a lo largo de estos años he amado, las amistades nuevas, los más cercanos a mí y los que están más lejos, los que me dieron la mano, y aquellos a los que he podido ayudar, con los que he compartido la vida, el trabajo, el dolor y la alegría. Pero también, Señor hoy quiero: pedir perdón por el tiempo perdido, por el dinero mal gastado, por la palabra inútil, y el amor desperdiciado, perdón por las obras vacías y el trabajo mal hecho, por vivir sin entusiasmo; y por la oración que fui aplazando y que hasta ahora vengo a presentarte. Por todos mis olvidos, descuidos y silencios, nuevamente te pido perdón.

A la Sra. Florencia Flores Vásquez y familia; José, Anel, Reina, Brisa y Elías.  
Gracias por contribuir de forma especial en mi vida.

A la mesa del Señor Xiuhtecutli y a toda la conformidad; Canek, Cristian, Melisa, Jacqueline y Ulises. ¡Él es Dios!

A la UNAM.  
Es un gran orgullo formar parte ti. Gracias.

Al Dr. José Alejandro García Hinojosa.  
Gracias por su confianza.

Al departamento de ingeniería metalurgia.  
Gracias por todo el apoyo brindado.

Al grupo de fundición; a los ingenieros Adrián Amaro, Cándido Atlatenco e Ignacio Beltrán (q.e.p.d.). Gracias por todo...

A mis amigos Verito, Oscarito y Alejandro.  
Gracias por toda la ayuda brindada en la realización de este trabajo.

A mis amigas Ruth y Verónica.  
Gracias por su valioso tiempo, su dedicación y sobre todo por permitirme formar parte de sus vidas.

A mis alumnos.

A todos.

# Resumen

En los procesos de fundición es necesario garantizar un alto grado de calidad en el metal fundido antes de la colada, ya que en caso de no ser aceptable, se realicen ciertas modificaciones.

Se ha comprobado que los tratamientos de refinamiento de grano así como la modificación del Si eutéctico en la fundición de aleaciones base aluminio, brindan beneficios en las aleaciones monolíticas; resulta sumamente probable que una adecuada implementación de estas técnicas arroje resultados similares en la fabricación de materiales compuestos.

Se fabricaron compositos A356/SiC<sub>p</sub> con diferentes porcentajes de refuerzo mediante el método del vortice. Estos compositos se sometieron a tratamientos de refinación de grano y modificación de la fase eutéctica para evaluar su efecto simultaneo sobre los parámetros térmicos de solidificación mediante el análisis de sus curvas de enfriamiento.

La incorporación de partículas de SiC a la matriz metálica modificó la microestructura final de todas las muestras. La presencia de partículas cerámicas en la matriz metálica cambia las condiciones termodinámicas y físicas del proceso de solidificación del material compuesto en comparación con un material sin reforzar.

El Sr como agente modificador, influye en el proceso de refinamiento de grano; mientras que el Ti como agente refinador de grano, contribuye en la modificación de la fase eutéctica, tanto en materiales monolíticos como en compositos. El efecto conjunto de la adición de Ti y Sr en porcentajes altos o bajos afecta más significativamente la cinética de crecimiento tanto de la fase primaria como del eutéctico.

La adición conjunta del Ti y Sr a la aleación monolítica A356 muestra un efecto significativo en la reducción del subenfriamiento de liquidus y en la depresión de la zona eutéctica. Con los niveles empleados en este trabajo, porcentajes alrededor del 0.2% Ti y 0.03% Sr produce un tamaño de grano muy fino (No. ASTM 14) y una buena modificación de la muestra. En compositos reforzados con un 5% SiC<sub>p</sub> una relación de 0.1% Ti/0.04% Sr refina y modifica adecuadamente la muestra; para obtener los mismos resultados en compositos reforzados con 15% SiC<sub>p</sub>, la relación es 0.1% Ti/0.02% Sr.

Por lo tanto, el análisis térmico es una herramienta que puede emplearse para asegurar la calidad de una pieza colada; el aumento o depresión de los parámetros térmicos de solidificación ayudan a conocer mediante el cotejo con un blanco, la calidad de los tratamientos de refinamiento de grano y el nivel de modificación final de la muestra.

# Índice

|  | Pág. |
|--|------|
| 1. Introducción  | 1    |
| 1.1 Problemática   | 1    |
| 1.2 Objetivos  | 2    |
| 2. Revisión de la literatura.  | 3    |
| 2.1 Aleación Al-Si hipoeutéctica A356.   | 3    |
| 2.1.1 Refinamiento de grano en aleaciones Al-Si hipoeutécticas. Efecto sobre los parámetros de solidificación primaria.                  | 4    |
| 2.1.2 Modificación de aleaciones Al-Si hipoeutécticas. Efecto sobre los parámetros de solidificación eutéctica.                          | 7    |
| 2.2 Materiales compuestos y su clasificación.  | 10   |
| 2.2.1 Procesamiento de materiales compuestos de matriz metálica reforzados con partículas.   | 11   |
| 2.2.2 Aplicación de los materiales compuestos de matriz de aluminio.   | 12   |
| 2.3 Compositos A356/SiC <sub>p</sub>   | 13   |
| 2.3.1 Propiedades del refuerzo.  | 13   |
| 2.3.2 Solidificación de compositos de matriz metálica.   | 15   |
| 2.3.3 Refinamiento de grano en compositos A356/SiC <sub>p</sub> . Efecto sobre los parámetros de solidificación primaria.                | 17   |
| 2.3.4 Modificación de la matriz eutéctica en compositos A356/SiC <sub>p</sub> . Efecto sobre los parámetros de solidificación eutéctica. | 18   |
| 2.3.5 Efecto del refuerzo SiC <sub>p</sub> sobre los parámetros de solidificación.   | 19   |
| 2.4 Análisis Térmico.  | 20   |
| 2.4.1 Principios teóricos del análisis térmico   | 21   |
| 2.4.2 Análisis de curvas de enfriamiento y parámetros térmicos de solidificación.  | 22   |
| 3. Procedimiento experimental.   | 25   |
| 3.1 Diseño experimental  | 25   |
| 3.2 Refinamiento de grano y modificación de una aleación monolítica A356.  | 26   |
| 3.2.1 Fabricación de copas   | 26   |

|          |   |    |
|----------|---|----|
| 3.2.2    | Fabricación de termopares tipo K  | 27 |
| 3.2.3    | Equipo y sistema de vaciado.  | 27 |
| 3.2.4    | Tratamientos de refinación de grano y modificación de una aleación monolítica A356.   | 28 |
| 3.2.5    | Preparación de micro y macroestructuras.  | 28 |
| 3.3      | Refinamiento de grano y modificación del composito de matriz metálica reforzado con partículas de SiC (A356/SiC <sub>p</sub> ). | 29 |
| 3.3.1    | Fabricación del material compuesto. Refinación y modificación del composito A356/SiC <sub>p</sub> .                             | 29 |
| 3.3.2    | Preparación de micro y macroestructuras.  | 31 |
| 4.       | Resultados y análisis de resultados.  | 32 |
| 4.1      | Refinación de grano y modificación de la aleación monolítica A356.  | 32 |
| 4.1.1    | Análisis térmico de la zona liquidus.   | 32 |
| 4.1.2    | Análisis macroestructural.  | 36 |
| 4.1.3    | Análisis térmico de la región eutéctica.  | 39 |
| 4.1.4    | Análisis microestructural.  | 43 |
| 4.2      | Refinación y modificación del composito A356/SiC <sub>p</sub> .   | 45 |
| 4.2.1    | Análisis térmico de la zona liquidus.   | 45 |
| 4.2.2    | Análisis macroestructural.  | 53 |
| 4.2.3    | Análisis térmico de la región eutéctica.  | 56 |
| 4.2.4    | Análisis microestructural.  | 64 |
| 5.       | Conclusiones.   | 68 |
| 6.       | Bibliografía.   | 69 |
| 7.       | Anexos.   | 72 |
| Anexo A. | Cálculos de los porcentajes de refinador, modificador y fracción volumétrica de refuerzo.                                       | 72 |
| Anexo B. | Nivel de Modificación de la matriz.   | 74 |
| Anexo C. | Diseño factorial.   | 76 |

# 1. Introducción

Los preceptos de calidad buscan que una fundición se realice correctamente para que la productividad no disminuya y por el contrario aumente. En la práctica, la calidad solo se puede asegurar mediante la implementación de un control de calidad en cada parte del proceso de fabricación.

Se ha comprobado que los tratamientos de refinamiento de grano así como la modificación del Si eutéctico en la fundición brinda beneficios en las aleaciones monolíticas por lo que resulta sumamente probable que una adecuada implementación de estas técnicas arroje resultados similares en la fabricación de materiales compuestos.

En la actualidad las técnicas de modificación y refinamiento de grano han sido ampliamente estudiadas en aleaciones monolíticas y se ha comprobado que afectan directamente a las propiedades mecánicas. Por ejemplo, un tamaño de grano fino producto del refinamiento de grano da como resultado propiedades mecánicas isotrópicas en la pieza colada y en general, incrementa la resistencia y la fatiga y a su vez, la modificación eutéctica mejora la ductilidad de la aleación por lo que el porcentaje de elongación alcanzado será mayor.

Por lo anterior, es fundamental señalar la importancia y relevancia de estas técnicas como parte de proceso de fabricación de piezas coladas de buena calidad de materiales monolíticos y probablemente de materiales compuestos.

## 1.1 Problemática.

La industria requiere cada vez mejoras significativas que van más allá de las disponibles actualmente. La demanda de materiales más ligeros y con mejores propiedades físicas y mecánicas es cada vez mayor. En años recientes se han llevado a cabo muchas investigaciones dirigidas a la búsqueda de materiales que cumplan con esas características y debido a que los metales, las aleaciones y demás materiales convencionales no reúnen los requerimientos y capacidades debidas, se ha desarrollado una nueva familia de materiales que se diseñan a medida para extender sus límites de aplicación a las demandas actuales.

Los compositos forman una familia de materiales que ha tenido un auge impresionante pues reúnen distintas propiedades que un material monolítico por si solo no alcanza. Sin embargo, su desarrollo actual aun es costoso y en algunos casos difícil de fabricar. No obstante, es esencial su continuo desarrollo ya que brindan las propiedades idóneas para los sistemas más avanzados de la industria actual.

Debido a esto, los materiales compuestos han ido desplazando continuamente a los materiales monolíticos porque tienen entre otras ventajas una alta resistencia, altos módulos de elasticidad, alta rigidez, altas temperaturas de operación, mayor resistencia al desgaste, menor peso, son resistentes al choque térmico, alta conductividad térmica y/o eléctrica y bajos coeficientes de expansión térmica comparados con los metales y aleaciones convencionales.

El proceso de producción de materiales compuestos de matriz metálica es un sistema complejo que involucran una gran cantidad de variables independientes o factores agrupados en tres clases:

1. Composición química y microestructura. Se refiere a la composición química de la aleación monolítica; en este punto se incluye la adición de agentes refinadores de grano así como agentes modificadores.
2. Refuerzo. Las variables que afectan esta categoría hacen referencia a las características del refuerzo: tipo, forma, tamaño y fracción de refuerzo a emplear (%volumen de SiC<sub>p</sub>).
3. Proceso de fundición. Dentro de esta clase se encuentran englobadas las variables referentes al tratamiento en fase líquida del compuesto: temperatura del baño, temperatura de colada, velocidad de enfriamiento, velocidad y tiempo de agitación, tipo de agitador, velocidad y tiempo de desgasificación, entre otros parámetros.

El presente trabajo estudia el efecto de la adición de agentes modificadores, refinadores de grano y refuerzos cerámicos sobre los parámetros térmicos de solidificación de composites colados de matriz metálica de Aluminio reforzados con partículas de SiC, manteniendo constantes el tipo, forma y tamaño del refuerzo, además de todas las variables referentes al proceso de fundición.

## 1.2 Objetivos.

El presente trabajo tiene como objetivos:

1. Evaluar el efecto simultáneo de la adición de un agente refinador de grano (Al-5Ti-1B) y un modificador (Al-10Sr) a una aleación monolítica A356 y analizar su influencia sobre los parámetros térmicos de solidificación.
2. Evaluar el efecto simultáneo de la modificación, la refinación de grano y el porcentaje de refuerzo en composites de matriz metálica de Al reforzados con partículas de SiC sobre los parámetros térmicos de solidificación mediante el análisis de sus curvas de enfriamiento.
3. Cotejar los resultados –tanto de la aleación monolítica como del composito– con el análisis micro y macroestructural.
4. Obtener la relación adecuada de Ti y Sr que permita alcanzar un buen nivel de refinamiento de grano y un grado de modificación idóneo tanto en una aleación monolítica como en un material compuesto.

## 2. Revisión de la literatura

El siguiente capítulo se presenta el fundamento teórico dividido en cuatro secciones. En la primera parte se expone el importante papel que juegan los tratamientos de refinación de grano y modificación sobre la mejora en las propiedades mecánicas en la aleación A356 y su efecto sobre los parámetros térmicos de solidificación. En la segunda sección se da una breve descripción de los materiales compuestos, rutas de procesamiento y aplicaciones. La tercera sección se enfoca en el efecto de agentes refinadores de grano, agentes modificadores y el porcentaje en volumen de refuerzo, sobre los parámetros térmicos de solidificación en los materiales compuestos. Finalmente en la cuarta parte, se presentan los principios del análisis térmico, su importancia así como una definición de los parámetros térmicos empleados en este trabajo.

### 2.1 Aleación Al-Si hipoeutéctica A356.

La aleación A356 es una aleación Al-Si hipoeutéctica con una estructura compuesta por una matriz de  $\alpha$ -Al y por Si eutéctico de forma acicular o fibroso.

La producción de aleaciones Al-Si por fundición involucra un considerable número de factores. Las variables fundamentales son la microestructura y los componentes de la aleación los cuales brindaran propiedades mecánicas óptimas. Dentro de las principales características microestructurales que afectan las propiedades mecánicas se encuentran: la morfología del Si en la fase eutéctica Al-Si y el tamaño de grano.

Una aleación A356 sin refinar muestra tres tipos de morfologías; una capa límite adyacente a la pared del molde formada por pequeños cristales equiaxiales con orientación aleatoria conocida como zona chill, seguida por un grupo de cristales alargados alineados en paralelo a la dirección de extracción del flujo de energía conocida como zona columnar y finalmente una región central de granos equiaxiales conocida como zona equiaxial. Esta estructura es muy común en aleaciones coladas base Al y se conoce normalmente como estructura de lingote.

Los cristales de la zona chill nuclean en o cerca de la pared del molde e inician su crecimiento. Hay un crecimiento competitivo entre los cristales que crecen de la zona chill de tal manera que los que tienen el gradiente térmico paralelo a la dirección axial del brazo dendrítico crecen mas rápidamente que aquellos con vecinos orientados menos favorablemente, dando lugar a la zona columnar.

El desarrollo de la zona equiaxial se debe a las siguientes causas:

A la formación de cristales equiaxiales cercanos a la pared del molde (zona chill) dan paso a la formación y crecimiento de dendritas columnares en la zona central de la pieza convirtiéndose a la vez en granos equiaxiales,

A la multiplicación de granos por la fusión fuera de los brazos dendríticos de crecimiento columnar debido a fluctuaciones térmicas producto de la convección de la aleación líquida, y

A los núcleos equiaxiales formados en la superficie libre del lingote colocados en el líquido delante de la zona columnar [29].

Bajo condiciones de equilibrio, aleación Al-Si hipoeutéctica es un grueso esqueleto de Si rodeado de Al. Este hecho se debe a que en fundiciones comerciales el Si nuclea fácilmente por medio de diversas partículas. En aleaciones comerciales sin modificación, el Si crece y forma estructuras aciculares dando como resultado bajas propiedades mecánicas.

### 2.1.1 Refinamiento de grano en aleaciones Al-Si hipoeutécticas.

Efecto sobre los parámetros de solidificación primaria.

El refinamiento de grano ha sido una importante técnica que se ha empleado por más de un siglo para mejorar las propiedades mecánicas en aleaciones base Al.

Existe la idea de que el refinamiento de grano es necesario en aquellas fundiciones donde la velocidad de enfriamiento es relativamente baja. En piezas coladas en moldes de arena es muy factible la presencia de granos columnares. Esta macroestructura reduce tanto las propiedades de colada como las mecánicas [2].

Una estructura de grano fino es deseable en una pieza colada por distintas razones: mejora la alimentación en la fundición, reduce los defectos por contracción, mejora las propiedades mecánicas (especialmente esfuerzo a la tensión y elongación) y produce una fina dispersión de microporosidades y de ciertos componentes intermetálicos [33].

### Mecanismos de Refinamiento de Grano

Se han desarrollado cierto número de teorías a fin de explicar el mecanismo de refinamiento de grano. Los mecanismos propuestos se pueden clasificar en dos. Dentro del primer grupo se encuentran aquellos que asumen que las partículas nucleantes son sumamente importantes. El segundo grupo está conformado por aquellos mecanismos que reconocen que el soluto es esencial para alcanzar una microestructura de grano fino. En la tabla 2.1 se muestra de forma resumida la relevancia de cada teoría [29].

La estructura de grano en una pieza fundida está relacionada con el número de sitios de nucleación presentes en la fundición a la temperatura de liquidus. Si el número de sitios es grande, muchos granos pueden nuclearse con un subenfriamiento muy pequeño y se obtendrán granos finos en la estructura final. Sin embargo, si pocos sitios favorables están disponibles a la temperatura de liquidus, puede presentarse un subenfriamiento significativo. Conforme más sitios sean favorables y más granos nucleen, el calor desarrollado durante la solidificación aumenta la temperatura de fusión (recalescencia), lo que permite el crecimiento de los granos, pero impide más nucleaciones. Por lo tanto, menor cantidad de granos se formarán y dará como resultado una estructura gruesa [15].

El aumento en el número de núcleos mediante nucleación heterogénea puede dar como resultado una estructura de grano fina y equiaxial en la solidificación. La adición de agentes refinadores favorecen una nucleación heterogénea ya que proveen al material líquido de una cantidad considerable de sitios de nucleación preferencial y es independiente de la velocidad de enfriamiento. La eficiencia de un refinador de grano se puede definir en base a su capacidad para convertir una estructura de grano gruesa y columnar en una estructura equiaxial y fina.

| <b>Tabla 2.1. Teorías de Refinamiento de grano basadas en su entendimiento sobre la nucleación y el efecto del soluto sobre el refinamiento.</b> |  |  |
|--|--|--|
| <b>Teoría</b>  | <b>Nucleación del sustrato</b>   | <b>Efecto del soluto sobre el rendimiento de la refinación de grano</b>  |
| <b>Núcleos paradigmáticos</b>  |  |  |
| Teoría de boruros-carburos   | Ocurre sobre los boruros o los carburos                                      | Ninguna, salvo algunos sugieren al Ti como un poderoso segregante que limita el crecimiento de los granos, lo que permite seguir eventos posteriores de nucleación   |
| Teoría del diagrama de fase  | A través de la reacción peritética   | El Ti esta presente en forma de $Al_3Ti$ , este último actúa como un nucleante   |
| Teoría de la carcasa peritética  | Ocurre en un casco de boruros ricos en Ti a través de la reacción peritética | El Ti esta presente en el casco de boruros después de la disolución del $Al_3Ti$ a la concentración peritética   |
| Teoría de la hiper-nucleación  | Sobre boruros  | El Ti es segregado bajo el gradiente de actividad a los boruros a fin de proporcionar una interfase adecuada para la nucleación de $\alpha-Al$   |
| Teoría de la nucleación Duplex   | Sobre $Al_3Ti$ que se forma sobre la superficie de las partículas de $TiB_2$ | El Ti esta presente para segregar $TiB_2$ bajo un gradiente de actividad para formar $Al_3Ti$ sobre la superficie que a su vez nuclea Al.  |
| <b>Solutos paradigmáticos</b>  |  |  |
| Mecanismo impulsado por el subenfriamiento constitucional  | Boruros u otras partículas   | Los solutos afectan el crecimiento dendrítico y se acumulan formando una zona constitucionalmente subenfriada en frente de la interfase. Esta zona subenfriada facilita la nucleación y los nuevos granos hacen lo mismo con los siguientes granos. La forma y magnitud de la zona constitucionalmente subenfriada depende del crecimiento dendrítico que es afectado por el soluto que a su vez afecta el comportamiento de nucleación siguiente. |

Cuando se tienen sitios de nucleación heterogénea perfectos, la energía de activación para la nucleación tiende a cero y el valor del subenfriamiento obtenido durante la solidificación es inversamente proporcional a la eficiencia que tiene el refinador empleado en proveer sitios de nucleación. El decaimiento de un refinador puede deberse tanto a la disolución de los sitios de nucleación formados y/o al asentamiento o flotación dependiendo de la densidad del refinador con respecto a la densidad del baño.

Tradicionalmente, el refinamiento de grano ha sido producido mediante tres técnicas: enfriamiento rápido, acción mecánica o por adición de agentes nucleantes. Los agentes refinadores de grano usualmente en forma de aleaciones maestras contienen partículas nucleantes y/o soluto altamente segregante, promueven la formación de una macro-estructura equiaxial fina y suprime el crecimiento de granos columnares.

Una adecuada elección de la aleación maestra para el refinamiento de grano marca la diferencia. Diferentes aleaciones maestras refinadoras de grano presentan diferente poder refinador. El tamaño de grano resultante no es solo una función del porcentaje de Ti adicionado al baño metálico. Otros factores como la cantidad y porcentaje de elementos aleantes juegan también un papel importante en el tamaño de grano final [2].

El Ti es el elemento más empleado como refinador ya sea en forma de aleación maestra o sales. El contenido de Ti residual recomendado para obtener un tamaño de grano fino varía de 0.05% a 0.4%. Las aleaciones maestras del tipo Al-Ti-B y la mezcla de sales de Ti-B presentan una alta eficiencia al ser empleadas en aleaciones coladas. La cantidad de refinador de grano recomendada para obtener el tamaño de grano requerido (ASTM 11) empleando la aleación maestra Al-Ti-B es 0.2% Ti y la forma más efectiva de adicionarlo al baño metálico es en forma de aleaciones maestras debido a que se obtiene una mayor limpieza y calidad del producto final.

Como se ha mencionado, la adición de Ti o mezclas de Ti-B produce una reducción del tamaño de grano macroscópico. Cuando el B y el Ti están presentes, esta aleación contiene partículas de  $TiB_2$  las cuales son estables en el baño de metal líquido. El otro tipo de partículas presente en la aleación maestra son las partículas de  $Al_3Ti$  las cuales se dice que son muy efectivas como agente nucleante. Ésta es una fase pro-peritética la cual existe cuando la relación de Ti a B es mayor a 2.2 y el contenido de Ti en solución es mayor que 0.15%, o sea, la composición peritética. Sin embargo es más frecuente emplear relaciones menores a 2.2 en aleaciones coladas en las cuales todo el Ti está atado a los boruros.

La eficiencia en el refinamiento de grano se puede mejorar incrementando el nivel de B en el baño metálico. Se ha sugerido que partículas finas de boruro  $TiB_2$  recubren las partículas de  $TiAl_3$ . La adherencia de las partículas de boruro sobre la superficie del núcleo incrementa su rugosidad superficial y reducen la velocidad de disolución de los núcleos en el baño líquido de aluminio (incrementando la distancia para la difusión del Ti) y de esta forma, mejorando la eficiencia del refinamiento de grano [2].

Sin embargo, para las aleaciones que poseen cantidades significativas de fase eutéctica como las aleaciones Al-Si, el incremento o mejora de sus propiedades mecánicas depende en menor grado del tamaño de grano ya que generalmente la fase eutéctica que contiene al Si es la más frágil y ésta es la que determina en gran medida las propiedades de éstas aleaciones. por lo que es trascendental la aplicación del tratamiento de modificación [4, 29, 30].

### 2.1.2 Modificación de aleaciones Al-Si hipoeutécticas.

#### Efecto sobre los parámetros de solidificación eutéctica.

Durante mucho tiempo se ha sabido que las propiedades mecánicas de las aleaciones Al-Si fundidas están influenciadas por la morfología del Si eutéctico. El cambio de una morfología de placas a una globular fibrosa conduce a una mejora significativa de las propiedades mecánicas de las piezas fundidas.

La solidificación de aleaciones hipoeutécticas Al-Si es un proceso que se lleva a cabo en un rango de temperaturas y al final de este, la fase líquida que rodea la matriz dendrítica sufre una transformación dando como resultado la formación de fases eutécticas.

Una aleación no modificada contiene largas hojuelas frágiles de Si que provocan que la pieza colada presente una ductilidad muy pobre por lo que el porcentaje de elongación alcanzado es bajo y la superficie de fractura frágil.

La modificación de la estructura puede obtenerse mediante un rápido enfriamiento o por la adición de pequeñas cantidades de ciertos elementos del grupo IA, IIA y lantánidos. Con un tratamiento de modificación mediante la adición de agentes modificadores, las hojuelas de Si cambian su morfología y adoptan una estructura fibrosa fina. Estas estructuras finas parecen partículas individuales pequeñas pero están conectadas formando una estructura tipo coral o alga. A medida que los cristales de Si se transforman a la forma fibrosa se observa una considerable mejora en las propiedades mecánicas. En las aleaciones modificadas la elongación y el esfuerzo a la tensión incrementan sustancialmente y la fractura característica es dúctil [3].

La modificación del Si eutéctico usualmente se logra mediante la adición de ciertos agentes modificadores. Un agente modificador deprime la temperatura de crecimiento eutéctico con respecto a una aleación no modificada debido a que el modificador cambia la cinética de crecimiento de la fase eutéctica y este produce un cambio morfológico o un refinamiento gradual [4, 30].

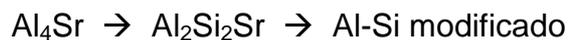
El Na, Sr y Sb son tres elementos modificadores empleados comercialmente en el tratamiento de aleaciones fundidas de Al-Si hipoeutécticas. El empleo de cualquiera de estos tres agentes modificadores no presenta algún efecto sobre la solidificación del Al primario; sin embargo, el impacto sobre la solidificación del eutéctico es significativo. La adición de Sr a través de aleaciones maestras es fácil de controlar y tiene la ventaja de que el Sr preserva su propiedad modificadora por un lapso de tiempo mayor. Por lo anterior, el Sr se ha convertido en el elemento modificador más empleado en la industria.

Cuando la aleación es modificada empleando Sr, la temperatura de nucleación y crecimiento del eutéctico se deprimen significativamente y la recalcancia eutéctica se prolonga. Con la modificación con Sr, el eutéctico parece evolucionar en una interfase eutéctica y en granos esféricos. También existe evidencia de nucleación independiente de granos eutécticos en el interior de la muestra, así como en la pared. Los granos eutécticos nucleados en el interior de la muestra son relativamente largos y de apariencia globular [24].

**Tabla 2.2. Efecto de diferentes elementos modificadores sobre la morfología del Si.**

| Elemento | Morfología obtenida | Ventajas  | Desventajas  |
|----------|---------------------|---|--|
| Na       | Fibras finas        | - Sin periodo de incubación.<br>- Leve sensibilidad a la velocidad de enfriamiento.                     | - Perdidas debido a su evaporación.<br>- Baja velocidad de recuperación y dificultad de adición y control.<br>- Redistribución de porosidad.<br>- Sobremodificación. |
| Sr       | Fibras finas        | - La fundición no se sobremodifica fácilmente.<br>- Efecto durable, fácil adición y buena recuperación. | - Periodo de incubación.<br>- Velocidad de enfriamiento relativamente alta favorecida.<br>- Redistribución de porosidad.   |
| Sb       | Laminillas finas    | - El efecto modificador es durable y permanece incluso después de una refusión.                         | - Generación de gases dañinos durante su adición y refusión.<br>- Solamente se alcanza una estructura de laminillas refinadas.                                       |

La modificación del Si en las aleaciones Al-Si esta determinada por la reacción entre el Si y el Sr. Si la aleación se modifica con una aleación maestra del tipo Al-Sr, se ha reportado que el proceso de modificación es:



Durante estas reacciones las partículas de  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$  que se forman durante la disolución de las partículas de  $\text{Al}_4\text{Sr}$ , presentan una velocidad de disolución menor. Para que la modificación se favorezca, es necesario que el tamaño de las partículas de  $\text{Al}_4\text{Sr}$  sea pequeño para que su disolución sea rápida y se alcance una velocidad de modificación alta [6].

Actualmente se sabe que el tratamiento de modificación además de reducir el espaciamiento interdendrítico y la relación de engrosamiento de los brazos secundarios contribuye en la reducción del tamaño de grano final.

La morfología dendrítica en aleaciones modificadas con Sr son más compactas y con formas externas más redondeadas que una sin modificar. Estas dendritas características promueven la activación del mecanismo del canal de alimentación. El tratamiento de modificación afecta el crecimiento de las dendritas, promoviendo cambios en la morfología dendrítica final y en la red dendrítica característica. Estas diferencias determinan el tipo de alimentación y la tendencia a la formación de micro-porosidad [6, 9].

El análisis de los efectos del tratamiento de modificación sobre el tamaño de grano, el espaciamiento interdendrítico (D.A.S.) y sobre la relación de engrosamiento permite algunas argumentaciones:

1. En condiciones sin modificar, la velocidad de crecimiento dendrítica es alta hasta alcanzar el punto de coherencia dando lugar a una red dendrítica rígida.
2. En condiciones de modificación, los elementos modificadores formados en la interfase líquido / sólido, obstaculizan el crecimiento dendrítico. Como consecuencia de la baja velocidad de crecimiento hay un incremento en el subenfriamiento de solidificación, que se convierte en un gran número de núcleos activos y en la reducción del tamaño de grano final. Al mismo tiempo, un subenfriamiento constitucional más intenso favorece la ramificación de la interfase, reduciendo el D.A.S. inicial. En esta condición, el punto de coherencia ( y la formación de la red dendrítica rígida) se retrasa a grandes fracciones sólidas y se reduce el engrosamiento de los brazos dendríticos.

La hipótesis del subenfriamiento constitucional promovido por los elementos modificadores puede evaluarse a través de los coeficientes de partición sólido / líquido y el contenido de modificador. En efecto, los elementos modificadores tienen un menor coeficiente de partición que los elementos aleantes, contribuyendo al incremento de la micro-segregación y al subenfriamiento constitucional.

La morfología dendrítica en aleaciones no modificadas tienen la clásica característica de “árbol” con brazos primarios y secundarios bien definidos y un aspecto externo irregular. En aleaciones modificadas con Sr, los brazos primarios no se distinguen mucho además de que son más compactos, con brazos secundarios cortos y redondeados [11].

A partir del estudio curvas de enfriamiento mediante análisis térmico se puede obtener información sobre el nivel de modificación alcanzado. El valor de  $\Delta T_E$  es un parámetro ampliamente empleado en aleaciones del tipo A356 como un indicador del grado de modificación y se ha observado que conforme aumenta su valor, la modificación es más completa. Este parámetro mide la depresión de la temperatura eutéctica (la diferencia entre la temperatura eutéctica de un material sin modificar y un material modificado). El  $\Delta T_E$  aumenta con la adición de Sr. A medida que aumenta el % Sr hasta un máximo, el valor del parámetro  $\Delta T_E$

disminuye provocando la neutralización de los cristales de Si o retardando su crecimiento. Es probable que este tipo de comportamiento se deba a la formación de partículas tales como  $Al_4Sr$ ,  $SrSi_2$  o  $SrAl_2Si_2$  que actúan como sitios de nucleación de cristales de Si eutéctico, reduciendo así el valor de  $\Delta T_E$  observado.

| <b>Tabla 2.3. Porcentajes requeridos para alcanzar estructuras bien modificadas [30].</b> |                |
|---|----------------|
| Estructura fibrosa globular correspondiente al tipo 5 (de 4.5-5.5)                        |                |
|   | % Sr           |
| Aleación A356   | 0.015 - 0.028  |
| Composito   | 0.032% - 0.045 |

Los parámetros referentes al tiempo también son un indicador del grado de modificación. Se ha observado en aleaciones no modificadas que una vez detenido el crecimiento eutéctico, los cristales de Si engruesan con el tiempo. Por otro lado, en el caso de aleaciones modificadas el engrosamiento no toma lugar con el tiempo y puede apreciarse que la modificación morfológica del eutéctico tiene lugar al inicio de la transformación.

El Ti presenta cierto efecto sobre el grado de modificación. El valor del  $\Delta T_E$  disminuye ligeramente conforme la adición de Ti aumenta. La tendencia observada es similar a diferentes porcentajes de Sr. Sin embargo, la cuestión crítica es si los nucleantes del refinamiento de grano participan en la modificación. Aleaciones Al-7Si sin algún agente modificador fueron refinadas empleando la aleación maestra Al-5Ti-0.2B hasta niveles de Ti del 0.5%. Se observó que la estructura eutéctica es modificada en gran medida debido al refinamiento de grano del baño metálico fundido. Estos resultados confirman que los nucleantes del refinamiento de grano tienen un efecto indirecto sobre la morfología de la estructura eutéctica. Estos nucleantes “modifican” la estructura debido a que, en los granos refinados durante el proceso de solidificación hay una cantidad considerable de fase primaria en forma de islas y aunque el volumen del líquido interdendrítico es el mismo, la cantidad de líquido interdendrítico entre estas “islas” ha llegado a ser mucho menor. Este fenómeno causa una modificación indirecta de la estructura. Se observa con toda claridad que cuando la fundición se refina, el volumen del líquido interdendrítico entre las “islas” de la fase primaria se reduce [2].

## 2.2 Materiales compuestos y su clasificación.

Los materiales compuestos o compositos se pueden clasificar de acuerdo al tipo de matriz por ejemplo:

1. Compositos de matriz metálica con refuerzo cerámico o polimérico.
2. Compositos de matriz cerámica con refuerzo metálico o polimérico.
3. Compositos de matriz polimérica con refuerzo metálico o cerámico.

Las matrices metálicas de uso más común en la producción de materiales compuestos son las aleaciones ligeras de Al, Ti, Cu y Mg. Las aleaciones base Al se encuentran entre las de mayor consumo debido a su bajo costo, baja densidad, buenas propiedades mecánicas tales como altos módulos elásticos, alta resistencia a la cedencia y ruptura, bajos coeficientes de expansión térmica, buena resistencia al desgaste, etc.; alta resistencia a la degradación ambiental y fácil manipulación; por lo cual, a lo largo de estos últimos años se ha prestado una atención particular a su síntesis y caracterización.

En concreto, las investigaciones sobre materiales compuestos de matriz metálica se han centrado en aquellas con matriz de aluminio reforzados con partículas cerámicas. Esto hecho se debe principalmente al tipo de refuerzo, pues en comparación con otros, ofrece prácticamente propiedades isotrópicas en toda la pieza. Los refuerzos típicos de mayor empleo son aquellos en forma de partícula como los carburos (TiC, B<sub>4</sub>C, SiC), los óxidos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO), la mica y el nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).

La ventaja de los refuerzos cerámicos como el B<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiC es que no se disuelven en la matriz, mantienen su resistencia a altas temperaturas, tienen alto módulo de elasticidad, no se oxidan además de contar con una baja densidad; un ejemplo de esto, son los composites de matriz de aluminio reforzados con partículas de SiC, los cuales, son materiales que combinan buenas propiedades mecánicas con una baja densidad y una producción a bajo costo [8, 32].

### 2.2.1 Procesamiento de materiales compuestos de matriz metálica reforzados con partículas.

Las técnicas de producción para materiales compuestos de matriz metálica se clasifican en cuatro tipos según el estado de la matriz durante el proceso: estado líquido (fundición, infiltración), estado sólido (pulvimetalurgia, sinterización, prensado en caliente), estado semisólido (compocasting) y estado gaseoso (deposición de vapor, atomización, electro-deposición). Cada técnica puede variar considerablemente de acuerdo al tipo de refuerzo utilizado.

Dentro de las rutas con mayor porcentaje de utilización se encuentran las técnicas en estado líquido, en las cuales, la aleación en estado líquido entra en contacto directo con el refuerzo o se realiza infiltración de preformas.

El método de Vórtice forma parte de las técnicas de procesamiento de materiales compuestos en estado líquido, y a la vez, es uno de los más empleados debido a su facilidad de operación y bajos costos. En el Método de Vórtice el metal líquido es agitado vigorosamente por medio de un agitador mecánico el cual dispersa las partículas (SiC) en el baño y deforma el metal fundido. La incorporación de partículas en la matriz se realiza por medio de un sistema de dosificación. Las velocidades de agitación relativamente altas proporcionan –teóricamente- un buen contacto entre el metal líquido y la partícula con el mínimo de gas absorbido. Posteriormente, la mezcla en estado líquido se deposita en un molde permanente donde solidifica [8, 32].

El procesamiento de materiales compuestos mediante el método de Vórtice requiere de una buena humectabilidad para lograr la unión entre la matriz y el

refuerzo. Debido a esto, es necesario tomar ciertas precauciones incluyendo control en la temperatura y diseño del sistema de agitación.

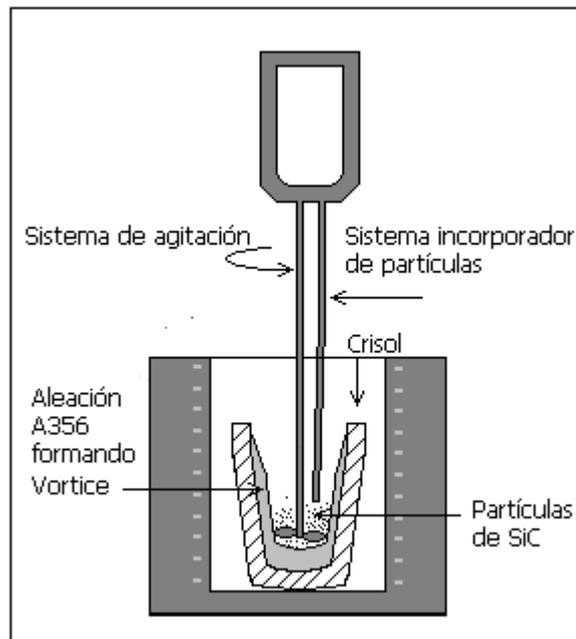


Figura 2.1. Método de Vórtice.

Algunas de las dificultades que se han registrado durante el procesamiento de materiales compuestos mediante esta ruta de fabricación son: segregación o sedimentación de fases secundarias en la matriz, aglomeración de partículas cerámicas, fractura de partículas durante la agitación y reacciones interfaciales y, porosidad e inclusiones de óxidos.

No obstante, se considera que esta técnica ofrece mayor potencial de aplicación en ingeniería en términos de producción y costos.

### 2.2.2 Aplicación de los materiales compuestos de matriz aluminio.

Los compuestos de matriz metálica tienen un gran número de aplicaciones industriales, entre las que se encuentran los monoblocks, pistones y cabezas de cilindros; estructuras para aviones, flechas de dirección, estructuras de bicicletas y misiles; antenas, alabes de compresores, chasis y contenedores de equipo electrónico para aeronaves militares, así como en artículos deportivos tales como raquetas y palos de golf. Entre las aplicaciones comerciales de los compuestos de matriz metálica se tienen bielas, manivelas para bicicleta, rotores para compresores, calipers para frenos, bridas de sujeción y discos para frenos [32].

## 2.3 Compositos A356/SiC<sub>p</sub>.

La microestructura y las propiedades mecánicas de los compositos dependen de ciertas condiciones del proceso de solidificación como la velocidad de solidificación, la composición química, la fracción del refuerzo, etc.

La presencia de partículas de SiC durante la solidificación puede alterar la solidificación en aspectos como: la solidificación de la fase primaria, la estabilidad interfacial, el engrosamiento o refinación del grano, la micro-segregación, el subenfriamiento, etc. [13].

Existen ciertas diferencias entre un material compuesto y una aleación monolítica que deben tomarse en cuenta durante la fabricación del composito:

1. Fusión y control de temperatura. El SiC reacciona con el aluminio fundido si la temperatura del baño metálico es demasiado alta; compuestos como Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> son producto de esta reacción, por lo que no es recomendable emplear temperaturas muy elevadas.
2. Agitación. Las partículas de SiC tienen una densidad mayor que el aluminio fundido. Consecuentemente, el refuerzo cerámico se asienta afuera del material fundido si este no se agita continuamente.
3. Tratamiento de fusión. La presencia de las partículas de SiC dificultan la limpieza de la masa fundida, por lo que se favorece la contaminación del compuesto con óxidos o bien con hidrogeno [20].

### 2.3.1 Propiedades del refuerzo

La presencia de una fase reforzante en una matriz metálica puede influir durante la solidificación de distintas formas:

1. Cataliza -en ciertos casos- la nucleación heterogénea de la fase sólida en la fundición.
2. Afecta el calor latente y la conductividad en el líquido.
3. Altera la viscosidad y la fluidez de la fundición.
4. Afecta al tamaño de grano.
5. Limita la convección del fluido debido a que se reduce el espacio entre las partículas y los intersticios.
6. Precipita o asienta las partículas cerámicas producto de la diferencia en densidades.
7. Favorece la inestabilidad morfológica de la interfase sólido-líquido a planos dendríticos.
8. Permite el engrosamiento de los brazos dendríticos.

Por lo tanto, la interacción metal líquido-refuerzo cerámico durante la etapa de solidificación es sumamente importante ya sea por las propiedades mecánicas o como un indicador para el control del propio proceso [24].

Humectabilidad.

La humectabilidad se puede definir como la habilidad que tiene un líquido para esparcirse en una superficie sólida.

Un paso crítico en el proceso de colada de materiales compuestos de matriz metálica reforzados con partículas es la incorporación de las partículas dentro de la matriz metálica. Una buena humectabilidad es una condición esencial para la generación de una unión satisfactoria entre la fase cerámica sólida y la matriz metálica líquida. Desde el punto de vista metalúrgico se desea que la región interfacial de un compuesto presente un contacto íntimo entre el reforzante y la matriz para lograr una humectabilidad satisfactoria; también se desea una nula o muy baja reacción química en la interfase, interdifusión entre las fases del componente y que el refuerzo ( $\text{SiC}_p$ ) no se degrade.

Los factores que promueven la humectabilidad son:

1. Adición de elementos aleantes en la matriz. La adición de Mg, Ca, Ti o Zr reducen la tensión superficial del metal, disminuyendo la energía interfacial sólido-líquido en el metal o induciendo humectabilidad por reacción química. La adición de Mg en un baño líquido de Al mejora la humectabilidad y reduce la tensión superficial.
2. Revestimiento en las partículas cerámicas. En general es complicada la humectación superficial de las partículas no metálicas empleando metales líquidos. La humectabilidad de las partículas se puede lograr revistiéndolas con un metal humectable como el Ni, Cu, Ag y Cr; el Ni es con frecuencia el más empleado en el revestimiento de partículas cerámicas usadas en compuestos base aluminio.
3. Precalentamiento de las partículas. Este tratamiento es importante debido a que un precalentamiento de las partículas cerámicas antes de ser adicionadas al metal líquido remueve las impurezas y altera la composición superficial de la partícula formando una capa de óxido que promueve la humectabilidad de la partícula.

Los factores que reducen la humectabilidad son:

1. Películas de óxido en la superficie del baño líquido las cuales actúan como barrera que impide la penetración de la partícula en la matriz, especialmente cuando la partícula es adicionada por la parte de arriba.
2. Generalmente el ángulo de contacto es inversamente proporcional a la temperatura del metal líquido, por lo que la humectabilidad mejora a altas temperaturas.
3. La humectabilidad también se ve afectada por las propiedades superficiales de la partícula.
4. El tamaño de partícula.

Estos factores se basan en el incremento de la energía superficial del sólido y en el decremento en la tensión superficial de la aleación líquida; en el decremento de la energía interfacial sólido-líquido y la interfase partícula-matriz [19].

Flotación y asentamiento de partículas.

Uno de los problemas más frecuentes en la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica mediante procesos en estado líquido es el asentamiento del refuerzo cerámico. Al no alcanzarse una distribución uniforme del refuerzo cerámico en la matriz metálica, el resultado es la formación preferencial de conglomerados y por consiguiente, bajas propiedades mecánicas en estos materiales.

La presencia de conglomerados de partículas en la matriz metálica aumenta la velocidad de asentamiento e incrementa la mala distribución de las partículas generando regiones sin partículas, debido al asentamiento. Estos dos efectos provocan el mismo resultado: propiedades no uniformes.

Estudios previos han demostrado que:

1. El tamaño de partícula es inversamente proporcional al porcentaje de asentamiento. A tamaños de partículas menores, se favorece la formación de conglomerados.
2. Tiempos de residencia prolongados (en el crisol) generan una mala distribución de partículas.
3. Las partículas de SiC reaccionan químicamente con la matriz de aluminio.
4. El crecimiento dendrítico provoca una distribución heterogénea de las partículas. Esto se debe a que el frente de crecimiento no siempre atrapa las partículas sino que las va empujando hasta el último líquido que solidifica [24].

### 2.3.2 Solidificación de composites de matriz metálica.

Durante las últimas dos décadas, se han realizado un gran número de estudios con el fin de entender el desarrollo microestructural durante la solidificación de materiales compuestos de matriz metálica. Las propiedades mecánicas de los composites de matriz metálica reforzados con partículas están controladas principalmente por la distribución de las partículas reforzantes y en este sentido, el principal desafío es lograr una distribución uniforme de las partículas en el composite solidificado.

La partícula y el frente de solidificación pueden interactuar en diferentes puntos dando como resultado diferentes microestructuras. Las microestructuras de solidificación de composites colados son afectadas primeramente por los fenómenos de nucleación, distribución de las partículas y por reacciones interfaciales entre partículas y matriz. El fenómeno de nucleación de las fases primarias sobre las partículas de refuerzo es muy significativo debido a que afecta la distribución final de las partículas. Si la fase primaria nuclea sobre el refuerzo, se puede lograr una distribución uniforme de partículas y por consiguiente, mejores propiedades mecánicas.

Los efectos resultantes de la interacción de la interfase sólido-líquido/partícula pueden ser de tres tipos: envolvimiento, atrapamiento o empuje.

Se dice que una partícula está envuelta cuando es completamente rodeada por la fase de matriz primaria. El fenómeno de atrapamiento es consecuencia del

crecimiento dendrítico; en este caso, las partículas quedan atrapadas en la región interdendrítica.

El fenómeno del empuje de partículas durante la solidificación conduce a la segregación de las partículas en las regiones intergranular e interdendrítica de la matriz. En composites donde la matriz muestra una estructura dendrítica, las características microestructurales juegan un importante papel sobre la distribución de las partículas en el producto final. Las partículas reforzantes generalmente son segregadas a la última zona de enfriamiento como resultado del empuje de partículas por el movimiento de la interfase sólido-líquido (fenómeno de empuje de partículas).

La ausencia de nucleación de  $\alpha$ -Al sobre  $\text{SiC}_p$  en las aleaciones hipoeutécticas Al-Si se cree que es resultado de la alta energía interfacial asociada con la interfase Al/SiC. En los composites Al-Si/ $\text{SiC}_p$  se ha comprobado que tanto el rechazo y la inmersión de SiC puede ocurrir como resultado de las interacciones con la interfase sólido/líquido (S/L) durante la solidificación. El comportamiento rechazo/inmersión depende significativamente de la velocidad de la interfase S/L; en caso de que las velocidades interfaciales sean altas, solo ocurre la inmersión. En condiciones de solidificación convencional, el SiC es empujado por la interfase S/L. La nucleación preferencial del Si eutéctico se observa alrededor de los conglomerados de SiC. Se cree que  $\text{SiC}_p$  son empujadas principalmente a las regiones intergranulares y atrapadas mecánicamente. Con una distribución más uniforme y fina de las regiones intergranulares se obtiene una mejor distribución de las partículas de SiC [15, 17, 26].

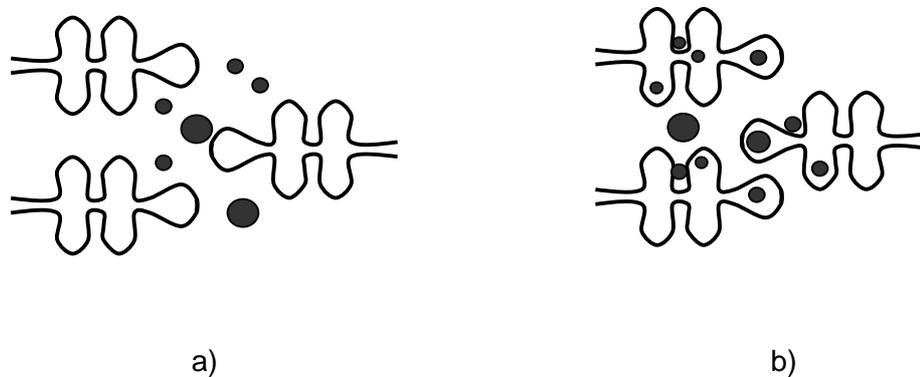


Figura 2.1. El frente de solidificación empuja a las partículas hasta las últimas zonas de solidificación, en este suceden dos fenómenos: atrapamiento y envolvimiento; a) las partículas son confinadas a las regiones interdendríticas y b) partículas son rodeadas totalmente por la fase sólida que crece y también confinadas a las regiones interdendríticas.

En frentes planares solamente es posible el empuje o el envolvimiento. Sin embargo, en el caso de los frentes celulares o dendríticos, hay más posibilidades. Las partículas pueden ser empujadas a las fronteras celulares/dendríticas y bloquear mecánicamente en esas posiciones; por ejemplo, las partículas pueden quedar atrapadas. Este tipo de segregación en regiones intercelulares/interdendríticas se conoce como microsegregación. En el caso de la solidificación dendrítica, las dendritas secundarias solo interactúan con las partículas. El

empuje de partículas por las dendritas secundarias solo lleva a la microsegregación de partículas.

Cuando la distribución de partículas no es homogénea, la presencia de partículas influye en la morfología de la interfase de crecimiento. En composites solidificados unidireccionalmente, la zona libre de partículas consiste en largas dendritas columnares. Sin embargo, en la región superior de las piezas fundidas donde las partículas están presentes, la estructura es predominantemente dendrítica-celular o dendrítica-equiaxial.

En el caso de la fundición de composites en molde permanente, el tamaño de grano y el espaciamiento interdendrítico secundario cambian en presencia de partículas. El tamaño de grano así como el espaciamiento interdendrítico secundario se engruesan en presencia de  $\text{SiC}_p$  en comparación a aquellas aleaciones fundidas sin ser reforzadas bajo condiciones similares.

Cuando una aleación solidifica en presencia de partículas, la difusión del soluto por delante de la interfase sólido-líquido es obstruida por las partículas. Esto lleva a un cambio en la morfología interfacial y a una distribución del soluto en la estructura solidificada. Esta perturbación en el campo de difusión del soluto disminuye el gradiente de concentración del soluto entre las partículas y la interfase. La diferencia en conductividad térmica entre las partículas y el baño líquido también altera el gradiente térmico. La combinación de estos dos efectos contribuye al cambio en la morfología interfacial [10, 12, 19, 31].

### 2.3.3 Refinamiento de grano en composites A356/ $\text{SiC}_p$ . Efecto sobre los parámetros de solidificación primaria.

Dentro de la caracterización de la distribución de  $\text{SiC}_p$  en la matriz, es importante considerar el efecto del agente refinador de grano sobre la uniformidad en la distribución de las partículas de  $\text{SiC}$  en los composites.

El análisis macroestructural de composites sin refinar muestra granos con dos tipos de morfologías, granos columnares finos localizados en la periferia de la muestra y granos equiaxiales finos en la región central.

La adición de agentes refinadores de grano (aleaciones maestras del tipo Al-Ti-B) promueven una alta densidad de sitios de nucleación mediante la suspensión y distribución homogénea de partículas nucleantes en el composite fundido, alcanzándose un tamaño de grano fino en la macroestructura final.

En base a la teoría del refinamiento de grano con aleaciones maestras del tipo Al-Ti-B se ha descubierto que las partículas de  $\text{TiB}_2$  y  $\text{TiAl}_3$  permiten la formación de nuevos cristales de Al primario con lo que se evita el crecimiento de granos columnares a partir de la pared del molde. Estas partículas pueden estar presentes en todo el composite líquido y promover la nucleación de un gran número de embriones de la fase primaria  $\alpha\text{-Al}$  y generar una estructura de colada equiaxial y fina. Este tipo de estructura brinda una distribución más homogénea del refuerzo cerámico en el composite [13, 15]. Sin embargo, el tamaño de grano

final del composito no se equipara al alcanzado en la aleación monolítica. Esta situación se debe a la presencia del refuerzo cerámico, el cual reduce el potencial de nucleación al deprimir la temperatura de nucleación de la fase primaria y la temperatura de detención de liquidus.

Aunque frecuentemente se observa este comportamiento, algunos autores [13, 15] difieren en este punto pues sugieren que el refuerzo cerámico podría actuar como sitio de nucleación. Se ha encontrado que los compositos pueden llegar a presentar un tamaño de grano menor que las aleaciones monolíticas empleando niveles semejantes de aleaciones maestras (Al-6Ti y Al-5Ti-1B).

En general, la adición de cantidades entre 0.05% - 0.25% Ti en forma de aleación maestra permite alcanzar tamaños de grano menores. La adición de Ti en porcentajes por abajo del 0.05% no produce algún efecto sobre el tamaño de grano. Esta cantidad no afecta la solidificación y por consiguiente, el composito sigue el mismo mecanismo de solidificación que el de un compuesto sin refinar. Cuando el Ti es adicionado en cantidades menores o iguales a 0.10%, el tamaño de grano se reduce significativamente, se elimina el efecto provocado por la presencia de partículas y se promueve el fenómeno de nucleación heterogénea.

#### 2.3.4 Modificación de la matriz eutéctica en compositos A356/SiC<sub>p</sub>.

##### Efecto sobre los parámetros de solidificación eutéctica.

Análisis microestructurales han encontrado que las estructuras eutécticas son más gruesas en un material compuesto que en una aleación monolítica.

El tratamiento de modificación se realiza antes de formar el composito y es de suma importancia en los compositos del tipo Al-Si/SiC<sub>p</sub> debido a que el reforzante reduce significativamente la elongación del material compuesto. La adición de agentes modificadores contribuye a mantener en ciertos niveles el % de elongación en estos materiales.

Se sabe bien que la adición de pequeñas cantidades de Na, Sr o Sb promueven un cambio morfológico del Si eutéctico acicular al globular fibroso, lo cual influye en algunas propiedades como el % de elongación, la resistencia a la cedencia y la tensión.

Análisis microestructurales de compositos han demostrado que el Sr es un elemento rentable que contribuye a la mejora de la humectación entre el refuerzo cerámico (SiC<sub>p</sub>) y el aluminio líquido, favoreciendo la incorporación de las partículas al baño metálico. El Sr empleado como agente modificador presenta tres efectos benéficos: 1) eleva el porcentaje de incorporación de partículas reforzantes, 2) disminuye la cantidad de conglomerados (partículas aglutinadas en un punto) con relación al composito no modificado y 3) contribuye a la modificación del Si eutéctico, conservando la incorporación de las partículas en la matriz, factor que es fundamental en la manufactura de compositos por procesos de fundición directa [16].

La fase eutéctica Al-Si muestra buenos niveles de modificación después de la adición de 0.05-0.1% Sr. El empleo de niveles más altos de Sr (niveles superiores a 0.15% Sr) provocan la sobremodificación de la pieza debido a que el Sr ya no inhibe la formación de la delgada capa que obstruye la humectabilidad de las partículas de SiC. Además, es frecuente encontrar en las muestras tratadas compuestos intermetálicos del tipo Al-Si-Sr relacionados -de igual forma- al exceso de Sr.

Sin embargo, esta fase también puede aparecer en muestras tratadas con 0.1% Sr. Una posible explicación a este fenómeno es que una fracción del Sr añadido se queda en las partículas y el resto permanece en el metal líquido (el responsable de la acción modificadora sobre la fase eutéctica y de la mejora de las propiedades mecánicas).

Con la adición de Sr a la aleación, el subenfriamiento se incrementa debido a la disminución de la velocidad de crecimiento de los cristales de Si a consecuencia del modificador, incluso en la presencia de partículas de SiC; como consecuencia de la detención de la velocidad de crecimiento, habrá un incremento en el tiempo necesario para llegar a la temperatura de equilibrio o a la meseta eutéctica para los materiales modificados [4, 16, 29].

### 2.3.5 Efecto del refuerzo sobre los parámetros de solidificación.

Algunos reforzantes no son termodinámicamente estables en el aluminio fundido y pueden reaccionar si están presentes en el baño por largos periodos de tiempo.

En el caso del SiC la reacción con el aluminio puede causar la formación del carburo de aluminio  $4Al + 3SiC = Al_4C_3 + 3Si$ . Este carburo forma un cristal sólido que puede aumentar la viscosidad y por tanto disminuir la fluidez; también reduce la resistencia a la corrosión y las propiedades mecánicas.

En materiales compuestos sin refinación, la presencia de partículas de SiC provocan una disminución en la temperatura de nucleación de la fase primaria; la posición de este parámetro es un indicativo de la reducción del potencial de nucleación. Las partículas de SiC producen una disminución en el potencial de nucleación de la fase primaria  $\alpha$  y la mayor evidencia es que el tamaño de grano del composito es más grande que el de la aleación monolítica. Este efecto se debe a que las partículas de cerámico al ser insolubles incrementan la viscosidad efectiva del composito fundido e inhiben la convección a gran escala. De esta forma, se suprime el refinamiento de grano producto del transporte convectivo de fragmentos dendríticos asociado al patrón de solidificación de la matriz y al núcleo sólido [13].

A través de estudios por análisis térmico se ha observado que la presencia de refuerzo (partículas de SiC) en aleaciones de aluminio A356, incrementa la temperatura de crecimiento eutéctico y la temperatura de nucleación eutéctica y, disminuye la temperatura y el tiempo de subenfriamiento eutéctico. Este comportamiento sugiere que las partículas de SiC proporcionan condiciones favorables para el crecimiento del Si eutéctico.

Comúnmente se observa en los compositos estudiados la nucleación del Si eutéctico sobre las partículas de SiC. Como resultado de la presencia de SiC<sub>p</sub> en la matriz metálica, hay una disminución en cuanto a tiempo requerido para alcanzar el fin de la meseta eutéctica de las curvas de enfriamiento. Otra característica que se puede observar es el incremento de la temperatura de crecimiento eutéctico como un resultado del incremento en el contenido de SiC<sub>p</sub>. La presencia de SiC<sub>p</sub> produce una disminución de la temperatura de liquidus y del subenfriamiento de liquidus, pero no hay una tendencia que correlacione el cambio de estos parámetros como una función del contenido de partículas.

Uno de los principales efectos de la presencia de partículas reforzantes en los compositos de matriz metálica es la disminución del calor latente liberado durante la solidificación. Este efecto aumenta el enfriamiento bajo condiciones más severas de la pieza colada y promueve la disminución de la dependencia del tiempo de los parámetros de la curva de enfriamiento.

Cuando el contenido de partículas aumenta, la reducción asociada al calor latente no puede explicar el incremento en la temperatura de crecimiento eutéctico. Este efecto se puede asociar a los cambios en la cinética de solidificación causados por la interacción entre las partículas y el baño líquido durante la solidificación, como lo sugiere la nucleación del Si eutéctico sobre las partículas de SiC [4, 17, 29].

## 2.4 Análisis Térmico

Tradicionalmente los niveles de refinamiento de grano y modificación de Si son evaluados por técnicas metalográficas requiriéndose prolongados lapsos de preparación de muestras y examinación microscópica y macroscópica. Por lo tanto, resulta ventajoso el desarrollo de técnicas que permitan el monitoreo en línea del material fundido con el fin de reemplazar y/o avalar la herramienta metalográfica como control primario.

La técnica de análisis térmico ha llegado a ser una herramienta muy común para el control del tamaño de grano y la modificación eutéctica durante el procesamiento de las aleaciones coladas Al-Si. Se ha establecido que las mejores características finales de una pieza colada se determinan durante la solidificación y se reflejan en la curva de enfriamiento del material. El análisis térmico es una herramienta adicional empleada para estimar la curva de enfriamiento de un material metálico durante su solidificación con o sin algún tipo de tratamiento de refinación o modificación. La técnica involucra el monitoreo de los cambios de temperatura en una muestra así como su enfriamiento a través de los intervalos de transformación de fases y usualmente se representa por una curva de enfriamiento temperatura-tiempo, incluyendo puntos de detención térmica, que son característicos de transformaciones y reacciones que ocurren durante la solidificación.

Las curvas de enfriamiento registradas a bajas velocidades reportan más información que aquellas obtenidas bajo condiciones de solidificación rápida [19, 32].

### 2.4.1 Principios teóricos del análisis térmico.

La solidificación de un metal puro o una aleación esta acompañada por la evolución de calor latente de fusión y su magnitud depende de las distintas fases que se forman durante la solidificación. Si uno mide la temperatura de una aleación durante su solidificación se obtiene una gráfica temperatura vs. tiempo llamada curva de enfriamiento.

Una curva de enfriamiento típica de una aleación fundida Al-Si hipoeutéctica presenta tres regiones características como se observa en la figura 2.2.

La región A brinda información referente a un posible refinamiento de grano en la pieza final. En ausencia de refinadores de grano, el baño de metal líquido seguirá fundido a una temperatura por debajo del punto de fusión, debido a que la nucleación de la fase sólida no ha comenzado.

Entre las regiones A y B, la muestra se encuentra en una zona bifásica donde las fases sólida y líquida coexisten. Conforme la temperatura disminuye más cantidad de líquido enfría y la fracción de fase sólida aumenta; el líquido enriquecido de Si rodea la zona dendrítica sólida. En la región B se lleva a cabo la transformación eutéctica del líquido remanente. El eutéctico es invariante y la fase líquida pasa a formar dos fases sólidas a una temperatura constante.

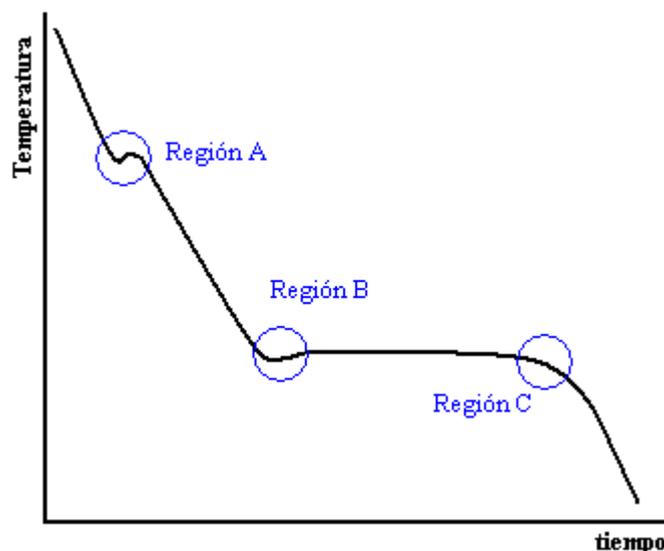


Figura 2.2. Curva de enfriamiento característica para una aleación hipoeutéctica Al-Si.

La curva de enfriamiento también indica el grado de modificación alcanzado en la fusión. Para aleaciones no modificadas, la línea entre la región B y C será idéntica a la observada en el gráfico anterior y la estructura resultante será gruesa.

Por el contrario, si se realiza una modificación, las dendritas tendrán estructuras finas y fibrosas, entonces la reacción eutéctica ocurrirá a una temperatura menor con un cierto diferencial,  $\Delta T_E$ . En la región C el proceso de solidificación de la aleación ha concluido. Sin embargo, cuando se tiene una gran cantidad de elementos aleantes, es probable que existan más cambios de pendiente en función de la cantidad de fases formadas, todas éstas antes de la presencia de la región C.

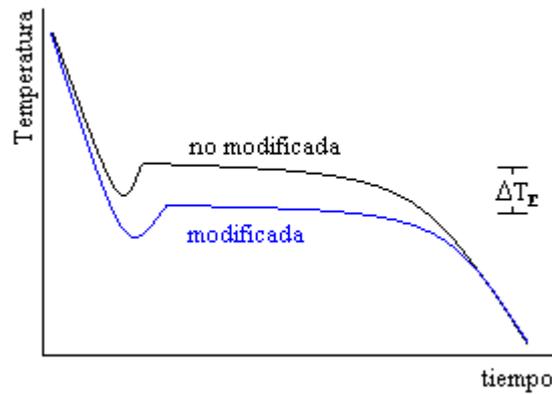


Figura 2.3. Curva de enfriamiento de una aleación no modificada y una modificada ( $\Delta T_E$ ).

Los resultados muestran que si la región A presenta un subenfriamiento grande ( $\Delta T_L$ , figura 2.3), entonces el tamaño de grano en la pieza será grande; cuando el subenfriamiento de liquidus es menor que  $0.3^\circ\text{C}$  prácticamente no hay obstáculos para la nucleación y el tamaño de grano es relativamente fino. Con altos porcentajes de agente refinador en la fusión, hay muchos núcleos disponibles y el  $\Delta T_L$  es pequeño, por lo que las piezas coladas presentarán numerosos granos finos. Con cantidades menores de refinador, hay núcleos insuficientes y la estructura final de los granos es mas grande. En este caso, otros factores pueden ser importantes, por ejemplo, la agitación [3].

#### 2.4.2 Análisis de curvas de enfriamiento y parámetros térmicos de solidificación.

Los parámetros básicos de una curva de enfriamiento se asocian con la cantidad, velocidad y duración de la recalcencia para el refinamiento de grano y con la depresión del eutéctico para la modificación de aleaciones Al-Si. Entre los parámetros de mayor estudio se encuentran:

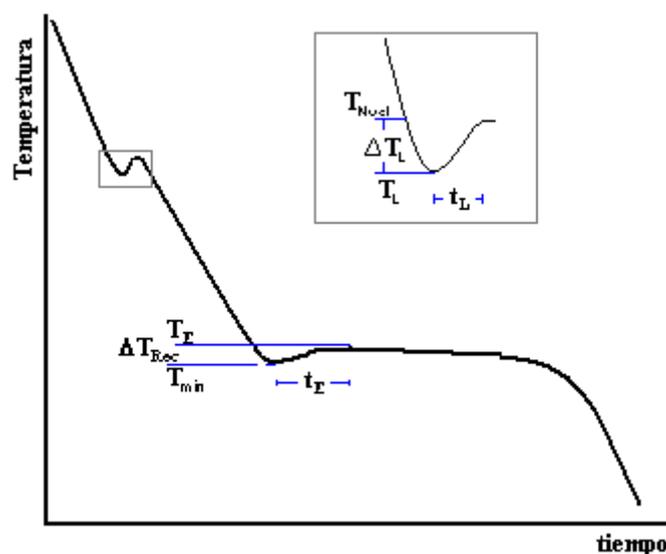


Figura 2.4. Parámetros de solidificación.

donde:

$T_{Nuc}$  = temperatura de nucleación de la fase primaria  $\alpha$ .

$T_L$  = temperatura de detención de liquidus.

$\Delta T_L = T_L - T_{Nuc}$  = subenfriamiento de liquidus.

$t_L$  = tiempo de subenfriamiento de liquidus.

$T_{min}$  = temperatura mínima antes de la temperatura eutéctica. Es la temperatura a la cual los cristales de silicio recién nucleados han crecido hasta tal punto que el calor latente desarrollado durante el proceso de crecimiento equilibra el flujo de calor del sistema, en el centro de la muestra.

$T_E$  = temperatura de crecimiento en estado estable durante la cual, la liberación de calor latente es nuevamente igual, a la liberación de calor por parte del sistema. A esta temperatura se alcanza un nuevo equilibrio de energía.

$\Delta T_E = T_E$  aleación no modificada –  $T_E$  aleación modificada. Depresión de la temperatura eutéctica; es la diferencia de temperatura entre un material sin modificar y un material modificado con Sr.

$\Delta T_{Rec}$  = temperatura de recalcencia que es igual a  $T_E - T_{min}$ . Es la diferencia entre la temperatura de crecimiento eutéctico y la temperatura mínima.

$t_E$  = tiempo entre el máximo y mínimo de la recalcencia eutéctica. Tiempo de subenfriamiento del eutéctico.

La solidificación de aleaciones base Al consta principalmente de dos etapas: la formación de la red dendrítica fase  $\alpha$  y la reacción eutéctica Al-Si. Normalmente se requiere una cierta cantidad de energía asociada a la formación de la interfase sólido-líquido, lo que provoca que las curvas de enfriamiento teóricas difieran de las reales. Esta diferencia se manifiesta a través de la recalcencia. Este fenómeno se refiere al calentamiento sufrido por la muestra líquida una vez que ésta ha alcanzado una cierta temperatura inferior a la de equilibrio. Dicho punto marca una inflexión que puede asociarse con el grado de subenfriamiento máximo alcanzado por el metal o aleación. Este subenfriamiento se define como la diferencia entre este punto con respecto a la temperatura de equilibrio o con el punto de temperatura mínimo alcanzado por la aleación.

Una vez formado el núcleo de fase sólida éste tenderá a crecer auspiciado por el grado de subenfriamiento. Conforme va creciendo, cierta cantidad de energía es liberada en forma de calor latente que debe disiparse a través de la fase líquida circundante. Si esta energía supera la extraída por el molde, la temperatura de la muestra se incrementará a partir del punto de subenfriamiento máximo. Dicha tendencia constituye la recalcencia del metal líquido y tendrá como límite la temperatura de equilibrio del metal o aleación.

La temperatura eutéctica es una función del tipo de aleación. La modificación ejerce el efecto más significativo sobre la reacción eutéctica, produciendo tres cambios principales en la curva de enfriamiento: una depresión en la temperatura de la meseta eutéctica, un incremento aparente en el subenfriamiento requerido para iniciar el enfriamiento del eutéctico y un aumento del tiempo requerido para la reacción eutéctica.

Los elementos aleantes presentes deprimen la temperatura eutéctica. La adición de Sr deprime la temperatura de nucleación y la temperatura de crecimiento eutéctica. En la práctica actual se emplea la depresión de la temperatura eutéctica ( $\Delta T_E$ ) como un indicador del grado de modificación.

Los parámetros de tiempo también son sensibles al tratamiento con Sr. En un análisis térmico es mucho más fácil medir con exactitud el tiempo que la temperatura, por ejemplo, el tratamiento con Sr conduce a grandes extensiones de la reacción eutéctica y por lo tanto, se producen diferencias de tiempo fáciles de medir.

Se ha encontrado que la presencia de refuerzos como  $SiC_p$  en aleaciones base Al-Si producen una marcada diferencia en los parámetros del análisis térmico entre un material no reforzado y el reforzado; el tiempo de solidificación disminuye conforme la fracción volumétrica de las partículas se incrementa. También se ha sugerido que los cambios observados en las curvas de enfriamiento características son el resultado de la disminución de la cantidad de calor liberado durante la solidificación, asociada a un descenso en el volumen de la aleación líquida debido a la presencia de las partículas.

El incremento en la temperatura de subenfriamiento eutéctico -cuando el Sr es adicionado a la aleación- se debe a la disminución de la velocidad de crecimiento de los cristales de Si generada por el modificador aun en presencia de las partículas de SiC. Como consecuencia, se requerirá más tiempo del necesario para alcanzar la temperatura de equilibrio o la meseta del eutéctico para los materiales modificados. La presencia de partículas de SiC en la matriz sin modificar producen una disminución en la temperatura y en el tiempo de subenfriamiento eutéctico. Esto confirma la predicción teórica que sugiere que al adicionar partículas de SiC al baño líquido habrá una disminución en el calor latente liberado durante la solidificación, debido a que disminuye la cantidad de líquido por unidad de volumen [17, 19, 29, 32].

### 3. Procedimiento experimental

En este capítulo se describe detalladamente la metodología experimental que se siguió en la presente investigación.

El procedimiento experimental se dividió en tres etapas generales:

- 3.1 Diseño experimental.
- 3.2 Refinación y modificación de una aleación monolítica A356.
- 3.3 Refinación y modificación de un compuesto de matriz metálica reforzado con partículas de SiC (A356/SiC<sub>p</sub>).

A continuación se habla de forma más precisa sobre el procedimiento experimental así como del material y equipos empleados en cada punto.

#### 3.1 Diseño experimental.

Inicialmente se estudió el efecto de dos variables –porcentaje de refinador y porcentaje de modificador- sobre un blanco (aleación A356) que permitió cotejar los resultados en términos de estas dos familias de materiales. Para este caso, el diseño factorial (anexo C) constó de 4 corridas experimentales y un punto central (P.C.) con tres replicas .

$$2^k = 2^2 = 4$$

| No. de muestra | X <sub>1</sub> |       | X <sub>2</sub> |       |
|----------------|----------------|-------|----------------|-------|
| 1              | 0.05           | ( - ) | 0.01           | ( - ) |
| 2              | 0.05           | ( - ) | 0.03           | ( + ) |
| 3              | 0.1            | P.C.  | 0.02           | P.C.  |
| 4              | 0.2            | ( + ) | 0.01           | ( - ) |
| 5              | 0.2            | ( + ) | 0.03           | ( + ) |

donde:

X<sub>1</sub> = porcentaje de agente refinador (0.05, 0.1 y 0.2%)

X<sub>2</sub> = porcentaje de modificador (0.01, 0.02 y 0.03 %)

El modificador se empleó en forma de la aleación maestra Al-10Sr; para el caso del refinador se utilizó la aleación maestra Al-5Ti-1B. En la literatura [4, 13, 15, 30] se recomiendan los siguientes valores:

| Tratamiento         | Aleación A356    | Composito A356/SiC <sub>p</sub> |
|---------------------|------------------|---------------------------------|
| Modificación        | 0.01% - 0.03% Sr | 0.032% - 0.045% Sr              |
| Refinación de grano | 0.05% - 0.2% Ti  | 0.05% - 0.25% Ti                |

Para el material compuesto, se realizó una serie de corridas experimentales que involucraron tres variables: refinación de grano, modificación y porcentaje de refuerzo cerámico (SiC<sub>p</sub>). Para este caso, el diseño factorial se compuso de 8 corridas experimentales con tres replicas y un punto central con sus respectivas replicas.

$$2^k = 2^3 = 8$$

**Tabla 3.3. Diseño factorial del experimento para un compuesto A356/SiC<sub>p</sub>**

| No. de muestra | X <sub>1</sub> |       | X <sub>2</sub> |      | X <sub>3</sub> |      |
|----------------|----------------|-------|----------------|------|----------------|------|
|                |                |       |                |      |                |      |
| 1              | 5%             | (-)   | 0.05           | (-)  | 0.01           | (-)  |
| 2              | 5%             | (-)   | 0.05           | (-)  | 0.03           | (+)  |
| 3              | 5%             | (-)   | 0.2            | (+)  | 0.01           | (-)  |
| 4              | 5%             | (-)   | 0.2            | (+)  | 0.03           | (+)  |
| 5              | 10%            | P. C. | 0.1            | P.C. | 0.02           | P.C. |
| 6              | 15%            | (+)   | 0.05           | (-)  | 0.01           | (-)  |
| 7              | 15%            | (+)   | 0.05           | (-)  | 0.03           | (+)  |
| 8              | 15%            | (+)   | 0.2            | (+)  | 0.01           | (-)  |
| 9              | 15%            | (+)   | 0.2            | (+)  | 0.03           | (+)  |

donde:

X<sub>1</sub> = porcentaje de refuerzo SiC<sub>p</sub> (5, 10 y 15%)

X<sub>2</sub> = porcentaje de refinador de grano (0.05, 0.1 y 0.2%)

X<sub>3</sub> = porcentaje de modificador (0.01, 0.02 y 0.03 %)

## 3.2 Refinamiento de grano y modificación de una aleación monolítica A356.

En esta parte del procedimiento experimental se realizó un estudio sobre la variación de los parámetros térmicos de solidificación mediante el análisis de curvas de enfriamiento de una aleación monolítica refinada y modificada a través de la adición de aleaciones maestras Al-5Ti-1B y Al-10Sr, respectivamente para lo cual se realizó lo siguiente:

### 3.2.1 Fabricación de copas.

3.2.1.1 Se mezclaron 2.5 kg de arena sílica (No. AFS 80-90) y 100 ml de silicato de sodio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) por un lapso de 5 minutos.

3.2.1.2 La mezcla se compactó dentro de un molde cilíndrico metálico para obtener moldes de arena sílica o "copas" con dimensiones de 8.5 cm de longitud y 3.1 cm de diámetro; posteriormente se aplicó un flujo de gas CO<sub>2</sub> que actúa como catalizador con el fin de endurecer la mezcla de arena y silicato.

3.2.1.3 Finalmente, el molde se introdujo en una estufa por un lapso de 15 minutos a una temperatura de 250 °C. Concluido el tiempo, se extrajo y se dejó reposar por un día.

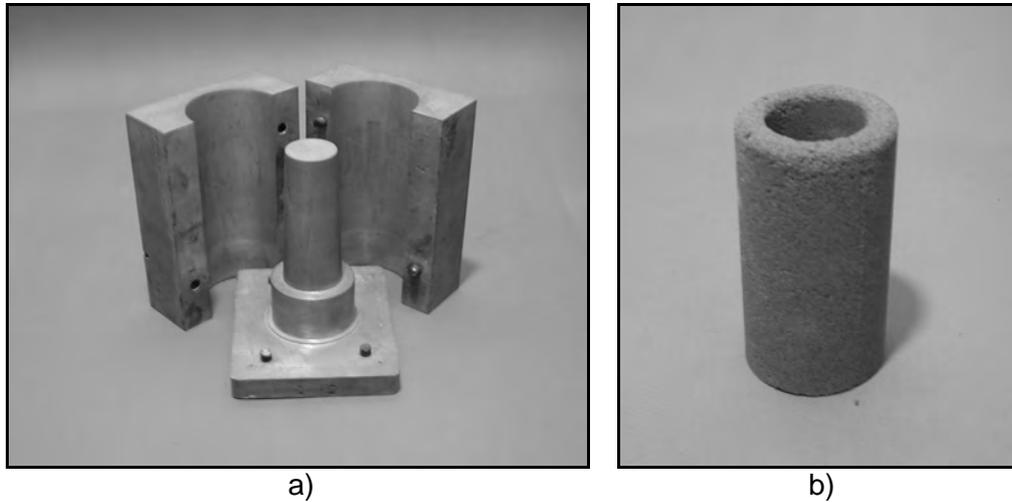


Figura 3.1. Fabricación de copas; a) molde metálico empleado en la fabricación de moldes de arena y b) molde de arena sílica.

### 3.2.2 Fabricación de termopares tipo K.

3.2.2.1 Alambre Chromel (Ni-Cr) y Alumel (Ni-Al) fueron cubiertos de bifilares cerámicos a un conector terminación “macho”. Los puntas se unieron mediante un amarre.

### 3.2.3 Equipo y sistema de vaciado.

3.2.3.1 Se colocaron tres moldes de arena en una caja de madera aislada con mezcla de arena sílica y silicato de sodio.

3.2.3.2 Los crisoles de carburo de silicio A8, la cuchara de acero inoxidable, lingotera, pinzas y maneral se revistieron con pintura refractaria de Zr.

3.2.3.3 Se introdujo un termopar tipo K por la parte inferior hasta la mitad del molde y se conectaron las terminaciones macho-hembra. La conexión hembra va enlazada al adquisidor de datos Iothec Tempscan 1100 ® y este a su vez, a una computadora personal. El adquisidor de datos llevó el registro de la variación de la temperatura del baño con respecto al tiempo.

### 3.2.4 Tratamientos de refinación de grano y modificación de la aleación A356.

- 3.2.4.1 Se pesaron seis lotes cada uno de 750 g de la aleación comercial A356 en una balanza analítica.
- 3.2.4.2 Se tomó un grupo y se colocó en un crisol. El crisol se introdujo en un horno de resistencia eléctrica con controlador de temperatura (Lindberg Blue M). La aleación se dejó fundir a una temperatura de 780° C.
- 3.2.4.3 Al primer grupo no se le aplicó tratamiento alguno, por lo que, una vez alcanzada la temperatura (780 °C), se escorificó y se tomó una muestra para su análisis químico con el Espectrómetro de Emisión Atómica Spectrolab M8. El remanente se vació en cada uno de los moldes de arena.
- 3.2.4.4 Finalmente, las probetas se desmoldaron y etiquetaron.
- 3.2.4.5 Para los grupos restantes, una vez fundida la aleación se introdujo el porcentaje de refinador y modificador (en forma de aleación maestra) indicados en la tabla 3.1.
- 3.2.4.6 Se desgasificó la aleación con gas Ar por un período de 6 minutos, se escorificó y se tomó una muestra para su análisis. El remanente se vació en cada uno de los moldes de arena del sistema de vaciado.
- 3.2.4.7 Finalmente, las probetas se desmoldaron y etiquetaron.



Figura 3.2. Caja para colocar copas de vaciado.

### 3.2.5 Preparación de micro y macroestructuras.

- 3.2.5.1 Se tomó una muestra representativa de cada grupo y se cortaron dos secciones cercanas a la mitad de la muestra. Posteriormente, las muestras se desbastaron hasta lija no. 600.

3.2.5.2 Se tomó una sección para análisis macroestructural. Primeramente se atacó con una solución de  $\text{CuCl}_2$  al 20% seguida de un ataque con una solución de HF y  $\text{HNO}_3$  (1:3). Posteriormente, la probeta se enjuagó abundantemente con agua y se secó. Por último, se comparó el nivel de refinamiento de la aleación y se midió el tamaño de grano mediante lo establecido en la norma ASTM E112 [28].

3.2.5.3 Se tomó la sección restante para el análisis microestructural. Primeramente, la muestra se pulió hasta paño fino, se atacó con una solución de HF al 1%, se enjuagó y secó con un flujo de aire. Por último, se comparó el nivel de modificación de la aleación con el estándar para evaluar el Nivel de Modificación de la matriz [15].

### 3.3 Refinamiento de grano y modificación del compuesto de matriz metálica reforzado con partículas de $\text{SiC}$ ( $\text{A356/SiC}_p$ ).

En esta sección se describe el proceso de manufactura y tratamiento del material compuesto (los tres primeros incisos del apartado anterior se mantienen).

#### 3.3.1 Fabricación del material compuesto. Tratamientos de refinación y modificación del compuesto $\text{A356/SiC}_p$ .

3.3.1.1 Se pesaron doce lotes cada uno de 750g de la aleación comercial A356 en una balanza analítica.

| <b>Grupo No.</b> | <b>% Vol. Refuerzo</b> | <b>% Refinador</b> | <b>% Modificador</b> |
|------------------|------------------------|--------------------|----------------------|
| 1                | 5%                     | Sin tratamiento    | Sin tratamiento      |
| 2                | 10%                    | Sin tratamiento    | Sin tratamiento      |
| 3                | 15%                    | Sin tratamiento    | Sin tratamiento      |
| 4                | 5%                     | 0.05% Ti           | 0.01% Sr             |
| 5                | 5%                     | 0.05% Ti           | 0.03% Sr             |
| 6                | 5%                     | 0.2% Ti            | 0.01% Sr             |
| 7                | 5%                     | 0.2% Ti            | 0.03% Sr             |
| 8                | 10%                    | 0.1% Ti            | 0.02% Sr             |
| 9                | 15%                    | 0.05% Ti           | 0.01% Sr             |
| 10               | 15%                    | 0.05% Ti           | 0.03% Sr             |
| 11               | 15%                    | 0.2% Ti            | 0.01% Sr             |
| 12               | 15%                    | 0.2% Ti            | 0.03% Sr             |

- 3.3.1.2 Se tomó un grupo y se colocó en un crisol. El crisol es introducido en un horno de resistencia eléctrica con controlador de temperatura (Lindberg Blue M). La aleación se deja fundir a una temperatura de 780° C.
- 3.3.1.3 A los primeros tres grupos no se le aplicó tratamiento de refinación y modificación, por lo que, una vez alcanzada la temperatura (780 °C), se escorificó y se tomó una muestra para análisis químico de la matriz metálica.
- 3.3.1.4 A la par, se pesó la cantidad en gramos correspondiente a la fracción volumétrica de refuerzo deseada (SiC) y se precalentaron a una temperatura de 400 °C por 30 minutos.
- 3.3.1.5 Se ajustó la velocidad de agitación del equipo para la fabricación del compuesto en 1000 rpm. Posteriormente se adicionó el refuerzo al baño de metal líquido y se mantuvo la agitación por un periodo de 6 minutos. Finalizado este lapso de tiempo, se desgasificó el material con gas argón por un periodo de 6 minutos y se dejó reposar hasta alcanzar una temperatura de colada de 750 °C.
- 3.3.1.6 El material compuesto formado se escorificó y vació en cada uno de los moldes de arena previamente equipados con sus respectivos termopares.



Figura 3.3. Material compuesto colado en copa de arena.

- 3.3.1.7 Finalmente, las probetas se desmoldaron y etiquetaron.
- 3.3.1.8 Para los grupos restantes, una vez fundida la aleación se introdujo el porcentaje de refinador y modificador (en forma de aleación maestra) indicados en la tabla 3.4. El refuerzo se adicionó al baño de metal líquido y se mantuvo la agitación por un periodo de 6

minutos. Se desgasificó por un periodo de 6 minutos y se dejó reposar hasta alcanzar una temperatura de colada de 750 °C.

3.3.1.9 Se escorió y se vació el material en cada uno de los moldes de arena. Finalmente, las probetas se desmoldaron y etiquetaron.

### 3.3.2 Preparación de micro y macroestructuras.

3.3.2.1 Se tomó una probeta de cada grupo y cortó de forma transversal a la mitad de la muestra. Posteriormente, se desbastaron hasta lija no.600.

3.3.2.2 Se tomó una sección para análisis macroestructural. Se atacó primeramente con una solución de  $\text{CuCl}_2$  al 20% seguida de un ataque con una solución de HF y  $\text{HNO}_3$  (1:6); se enjuagó con agua abundantemente y se secó. Por último, se comparó el nivel de refinamiento de la aleación y se midió el tamaño de grano mediante lo establecido en la norma ASTM E112 [28].

3.3.2.3 La sección restante se empleó para el análisis microestructural una vez pulida hasta paño fino. La muestra se atacó con una solución de HF al 1%; se enjuagó con abundante agua y se secó con un flujo de aire. Por último, se comparó el nivel de modificación de la aleación mediante el estándar para evaluar el Nivel de Modificación de la matriz [15].

## 4. Resultados y análisis de resultados.

En este capítulo se presentan los resultados del análisis térmico así como del análisis micro y macroestructural primeramente del material monolítico y posteriormente del material compuesto. Las curvas de enfriamiento muestran los resultados de la aleación monolítica y del compuesto con y sin tratamiento de refinación de grano y modificación de la matriz eutéctica.

### 4.1 Refinación de grano y modificación de la aleación monolítica A356.

La siguiente tabla muestra la composición química experimental de la aleación A356 empleada para los tratamientos de refinación y modificación tanto en la aleación monolítica como en el compuesto.

|                   | (wt. %) |          |          |           |           |        |           |       |         |
|-------------------|---------|----------|----------|-----------|-----------|--------|-----------|-------|---------|
|                   | Si      | Fe       | Cu       | Mg        | Mn        | Sr     | Ti        | Otros | Al      |
| Aleación base     | 7.14    | 0.32     | 0.019    | 0.26      | 0.044     | 0.0002 | 0.032     | 0.084 | 92.10   |
| Aleación norma AA | 6.5-7.5 | 0.6 max. | 0.2 max. | 0.25-0.45 | 0.35 max. | -----  | 0.25 max. | ≤0.15 | Balance |

#### 4.1.1 Análisis térmico de la zona liquidus

En la siguiente tabla se muestran los parámetros de solidificación de liquidus para las muestras con distintos niveles de refinador de grano (de acuerdo con el diseño experimental) así como el tamaño de grano resultante.

| No. de muestra | %Ti <sub>Nominal</sub> | T <sub>Nuc</sub> (° C) | T <sub>L</sub> (° C) | ΔT <sub>L</sub> (° C) | t <sub>L</sub> (s) | No. ASTM [28]/ Tamaño de grano. |
|----------------|------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|---------------------------------|
| Blanco         | 0.032                  | 605,91                 | 608,74               | 2,83                  | 5,3                | 4 (8.98 mm)                     |
| 1              | 0.050                  | 606,94                 | 608,92               | 1,98                  | 5,6                | 6 (4.49 mm)                     |
| 2              | 0.045                  | 607,79                 | 609,41               | 1,62                  | 7,3                | 7 (3.17 mm)                     |
| 3              | 0.092                  | 610,44                 | 611,46               | 1,02                  | 4,6                | 11 (0.79 mm)                    |
| 4              | 0.240                  | 613,68                 | 614,23               | 0,55                  | 1,6                | 12 (0.56 mm)                    |
| 5              | 0.205                  | 615,10                 | 615,21               | 0,11                  | 2                  | 14 (0.28 mm)                    |

donde:

T<sub>Nuc</sub> = temperatura de nucleación de la fase primaria α

T<sub>L</sub> = temperatura de detención de liquidus

ΔT<sub>L</sub> = T<sub>L</sub> - T<sub>Nuc</sub> = temperatura subenfriamiento de liquidus

t<sub>L</sub> = tiempo de subenfriamiento de liquidus

En todos los casos analizados, el aumento en el porcentaje adicionado de Ti incrementa la temperatura de nucleación de la fase primaria  $\alpha$ -Al y la temperatura de detención de liquidus.

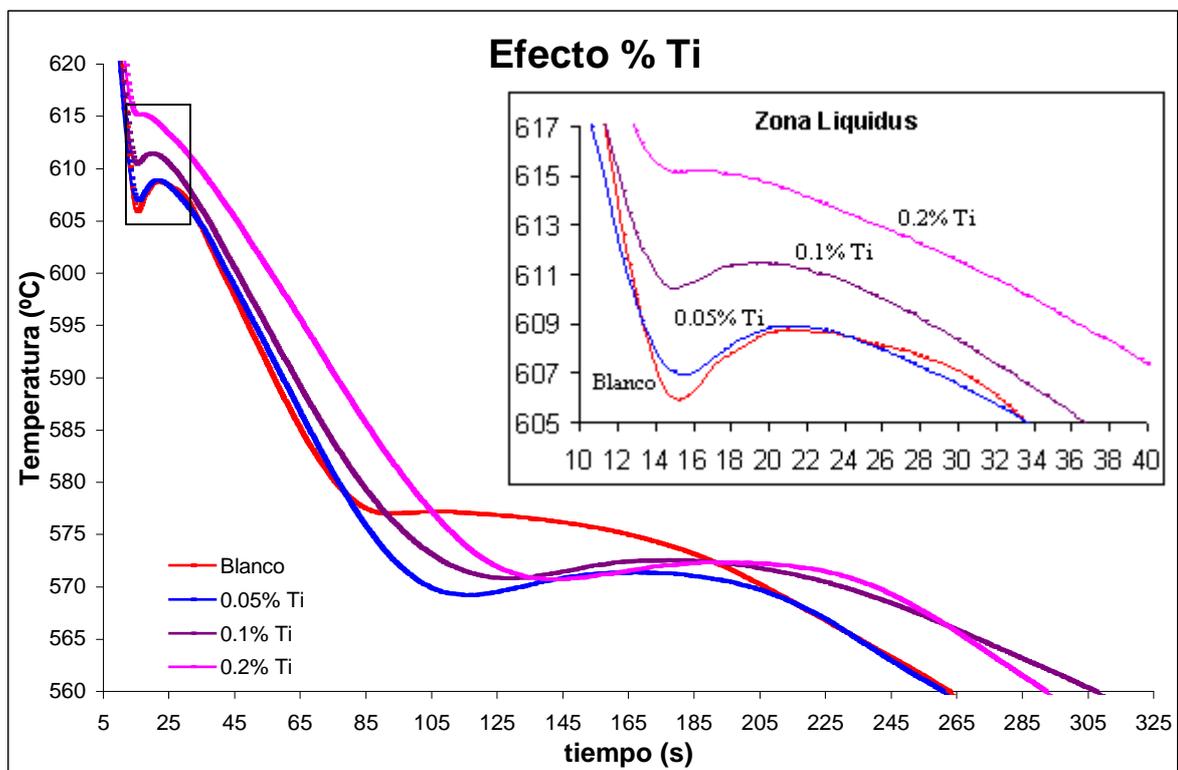
El incremento en la temperatura de nucleación se favoreció debido a la presencia de las partículas  $TiB_2$  y  $TiAl_3$  las cuales al ser estables en el baño de metal líquido, facilitaron la nucleación de la fase primaria al otorgarle una gran densidad de sitios de nucleación preferencial.

En la gráfica 4.1 se muestra el efecto del Ti sobre los parámetros de solidificación primaria. Con niveles de Ti cercanos al 0.2%, el subenfriamiento prácticamente se eliminó de la zona de liquidus. La gran cantidad de sitios de nucleación heterogénea que proporcionó el agente refinador permitió la nucleación de una gran cantidad de granos con un subenfriamiento mínimo.

Dentro del intervalo de agente refinador empleado en este trabajo, el subenfriamiento de liquidus presenta un comportamiento inversamente proporcional al porcentaje de Ti adicionado.

Para un nivel bajo de Ti cercano al 0.05%, el  $\Delta T_L$  se encuentra entre  $1.62^\circ C$  y  $1.98^\circ C$ , en función del nivel de Sr adicionado (0.01 o 0.03%). Las macroestructuras para estas muestras presentan un tamaño de grano ligeramente menor al de la muestra sin tratar.

Cuando se maneja una concentración cercana al 0.2% Ti, el  $\Delta T_L$  se mantiene entre  $0.11^\circ C$  y  $0.55^\circ C$  para un nivel bajo y alto de Sr adicionado. El tamaño de grano es muy fino para estas muestras.



Gráfica 4.1. Curvas de enfriamiento para la aleación A356 con diferentes niveles de Ti.

Como se observa, la adición de niveles bajos de Ti provee al baño metálico de una menor cantidad de sitios de nucleación heterogénea. En estos casos, se observa un subenfriamiento menos significativo siendo más notorio a un nivel bajo de Sr. Por el contrario, el tamaño de grano de las muestras con nivel alto de Ti corrobora la teoría del incremento de sitios de nucleación presentes en el baño líquido a la temperatura de liquidus. Debido a éste incremento fue factible la nucleación de una alta cantidad de granos sin necesidad de un gran subenfriamiento [2, 3, 18, 21].

El tiempo de subenfriamiento disminuye con el porcentaje de Ti; éste parámetro disminuye hasta valores de 2 segundos para niveles de Ti altos. De igual forma, éste comportamiento se explica nuevamente con el aumento en el número de sitios de nucleación heterogénea que favorecen la rápida nucleación de la fase primaria.

Por otro lado, se ha reportado en la literatura [2, 9] que el Sr no solo actúa como agente modificador sino que también puede presentar cierto potencial de reducción de grano lo que favorece y aumenta la cantidad de sitios de nucleación. Este efecto se observa de forma más clara en las gráficas 4.2 y 4.3.

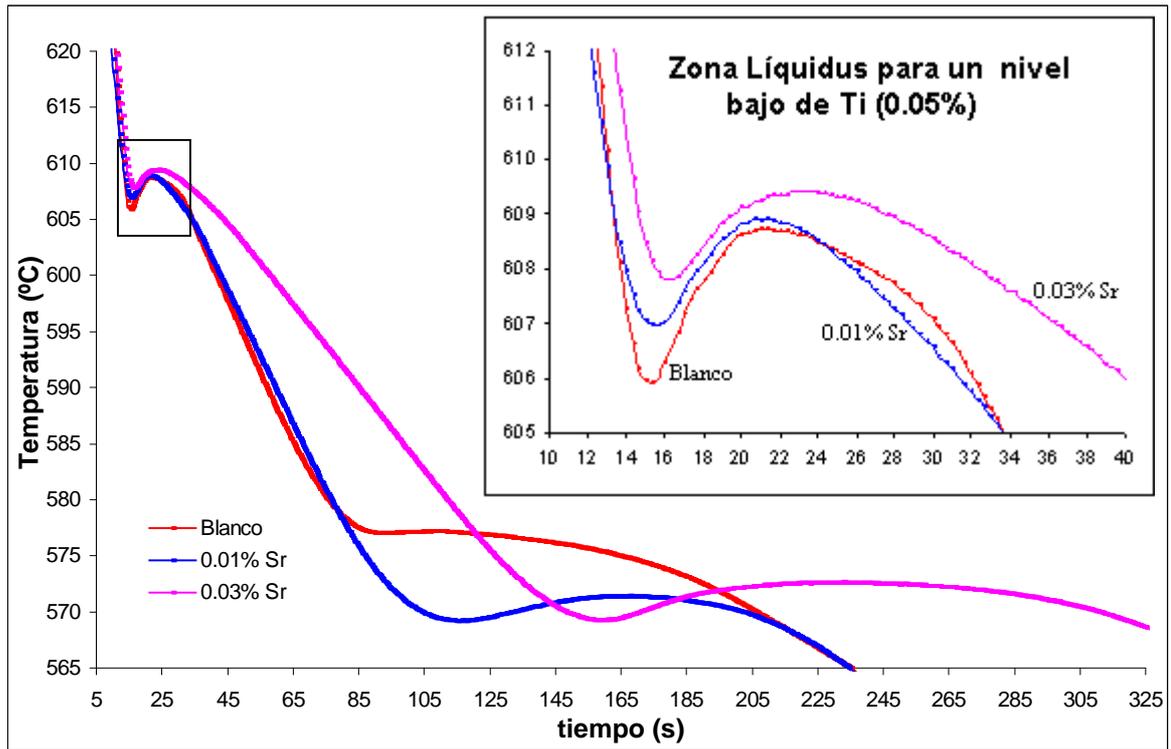
Manteniendo constante el nivel de agente refinador adicionado ya sea en un nivel alto o bajo (alrededor del 0.2% y 0.05%, respectivamente) y variando el porcentaje de modificador en dos niveles bajo y alto se puede observar el efecto conjunto del Ti y el Sr sobre el subenfriamiento de liquidus.

Al adicionar un nivel bajo de Ti (cercaos al 0.05%) se tiene que el valor del subenfriamiento para un nivel bajo de Sr es de 1.98° C mientras que para un nivel alto el valor es de 1.62° C, como se aprecia en la gráfica 4.2. Este comportamiento permite afirmar que un aumento en el porcentaje de Sr ayuda a contrarrestar el subenfriamiento del material al aumentar -aunque de forma limitada- los sitios de nucleación preferencial en el baño metálico. Mas, el efecto conjunto es mínimo y no muy importante para fines prácticos; se presentó una ligera diferencia en el tamaño de grano entre estas muestras 4.49 mm y 3.17 mm (No. ASTM 6 y 7, respectivamente).

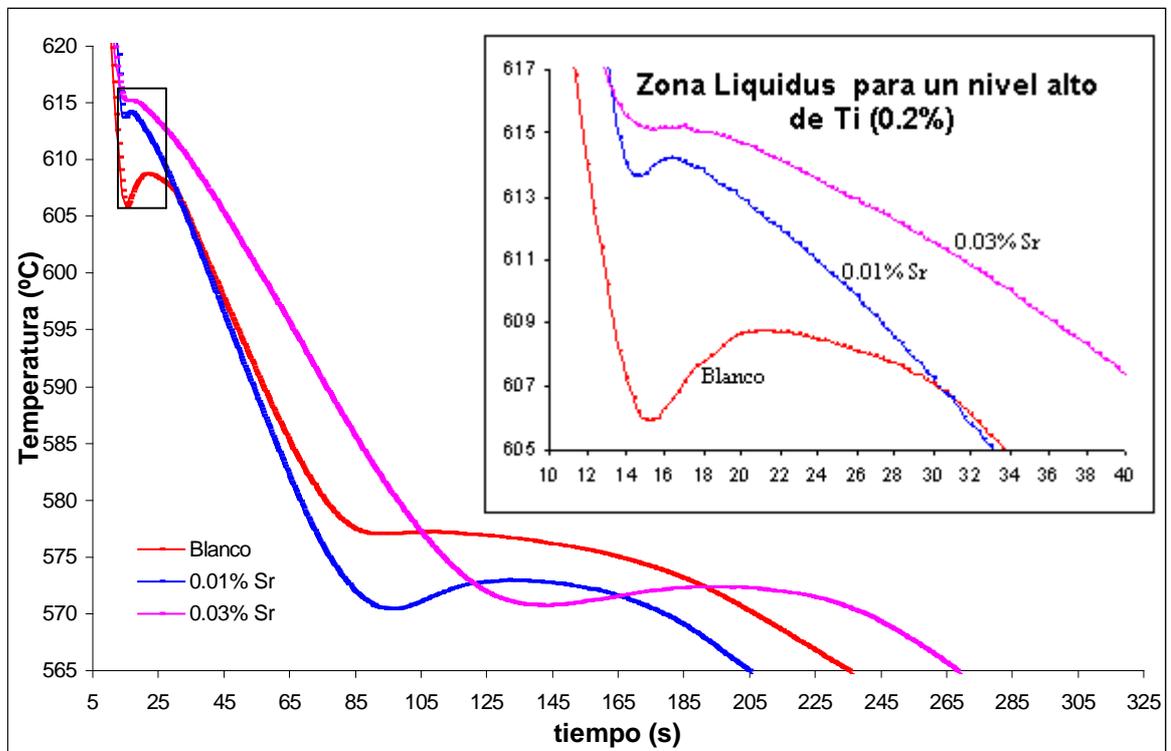
La misma tendencia se observa con un nivel alto de agente refinador de grano (gráfica 4.3). Para un porcentaje de Ti cercano al 0.2%, el valor del subenfriamiento para un nivel bajo de Sr es de 0.55° C, mientras que para el nivel alto el valor se reduce hasta 0.11° C. En este caso, el efecto si es significativo. El tamaño de grano se reduce de 0.561 mm (No. ASTM 12) a 0.281 mm (No. ASTM 14.5).

Puede observarse en la gráfica 4.3 que para un nivel de Ti cercano al 0.2% y un nivel de Sr del 0.03% (niveles altos) la curva de enfriamiento obtenida carece prácticamente de la zona de subenfriamiento de liquidus observada en todos los casos analizados –aun cuando esta zona era mínima-.

La ausencia de esta región de la curva de enfriamiento permite afirmar que al emplear estos niveles de Ti y Sr la pieza producida presenta el tamaño de grano más pequeño.



Gráfica 4.2. Curvas de enfriamiento para muestras refinadas con un nivel bajo de Ti (0.05%) y modificadas con niveles bajo y alto de Sr.



Gráfica 4.3. Curvas de enfriamiento para muestras refinadas con un nivel alto de Ti (0.2%) y modificadas con niveles bajo y alto de Sr.

Este incremento de la temperatura de nucleación, al igual que en los casos anteriores, se favoreció por la adición del agente refinador. La incorporación adicional del agente modificador al baño metálico si presentó un efecto significativo sobre los parámetros de solidificación primaria. Es probable que cierto porcentaje de agente modificador no reaccione con el silicio si el tamaño de las partículas de  $Al_4Sr$  no es lo suficientemente pequeño para que se disuelvan rápidamente en el baño metálico. Estas partículas posiblemente actúan como sitios de nucleación para la fase primaria [2, 3].

Otras partículas pueden estar presentes en el baño metálico. Partículas como  $Al_2Si_2Sr$  e intermetálicos del tipo  $Sr_xAl_yB_z$  posiblemente actúan también como sitios de nucleación heterogénea si su estabilidad en el baño metálico es alta y si son recubiertas con partículas de boruro  $TiB_2$  al igual que las partículas de  $TiAl_3$  [9].

Aunque esta situación resulta benéfica en cuanto al tamaño de grano final de las muestras, resulta perjudicial en términos de modificación. Bajo estas condiciones no se alcanza fácilmente el nivel de modificación deseado debido a la disminución del porcentaje de Sr disponible para el tratamiento de modificación.

#### 4.1.2 Análisis macroestructural.

En la figura 4.1 se presentan las macroestructuras de la aleación A356 tratada con diferentes niveles de refinador y modificador. Primeramente se presentan las macroestructuras de las muestras con porcentaje ascendente de Ti y Sr adicionados, seguidas de las microestructuras de los porcentajes combinados. Cabe señalar que la adición de los agentes se realizó de manera simultánea.

El tamaño de grano inicial de la aleación es de 8.98 mm lo que de acuerdo a la norma E112-96 (2004) corresponde al número ASTM 4. Para un porcentaje del 0.05% Ti el tamaño de grano disminuye hasta 4.49 mm lo que corresponde a un número ASTM 6 (figura 4.1.b). Un valor de 0.1% Ti provoca nuevamente una disminución en el tamaño de grano; con este cantidad de Ti, el tamaño de grano es de 0.794 mm y el número ASTM es 11 (figura 4.1.c). Por último, la adición de 0.2% Ti reduce el tamaño de grano hasta 0.281 mm lo que ubica al número ASTM en 14 (figura 4.1.d).

Las macroestructuras muestran una clara disminución del tamaño de grano conforme el porcentaje de agente refinador y el modificador aumenta. Sin embargo, la adición de pequeñas cantidades de cada agente no provoca un cambio drástico y significativo en el subenfriamiento por lo que el tamaño de grano no disminuye considerablemente (figura 4.1.b); sin embargo, al emplear un nivel alto, se observa un cambio más drástico (figura 4.1.d).

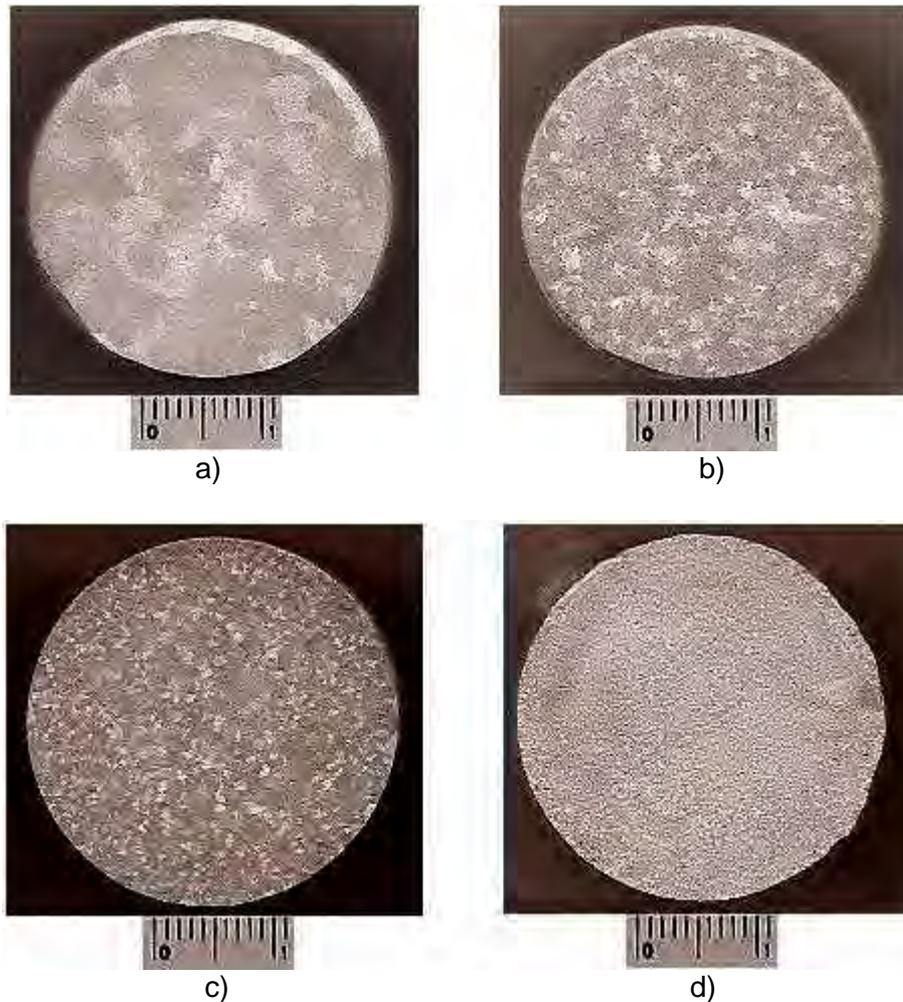


Figura 4.1. Macroestructuras de la aleación A356. Incremento secuencial del grado de refinación de grano; a) 0.0% Ti, b) **0.05% Ti / 0.01% Sr**, c) **0.1% Ti / 0.02% Sr** y d) **0.2% Ti / 0.03% Sr**.

En la figura 4.2 a, b, c y d se observa de forma más evidente el efecto del Sr como agente refinador. Al aumentar el porcentaje de Ti de 0.05% a 0.2% el tamaño de grano de las muestras se reduce significativamente de 4.49 mm a 0.561 mm, para un porcentaje de 0.01% Sr (figura 4.2.b y 4.2.d). De igual forma, al aumentar el porcentaje de Ti de 0.05% a 0.2% se observa nuevamente una reducción en el tamaño de grano de las muestras para un porcentaje de 0.03% Sr. En este caso, el tamaño de grano se reduce de 3.17 mm a 0.231 mm (figura 4.2.c y 4.2.e).

Por otro lado, para un nivel fijo de agente refinador (0.05% Ti), la variación en el porcentaje de Sr adicionado (de 0.01% Sr a 0.03% Sr) disminuye el tamaño de grano de 4.49 mm a 3.17 mm (figura 4.2.c y figura 4.2.d). Un porcentaje fijo de 0.2% Ti y la variación de 0.01% Sr a 0.03% Sr provocan la reducción del tamaño de grano de 0.561 mm a 0.281 mm (figura 4.2.d y figura 4.2.e).

El efecto más significativo de la adición conjunta de Ti y Sr como refinadores de grano se obtuvo con los niveles altos (figura 4.2.e).

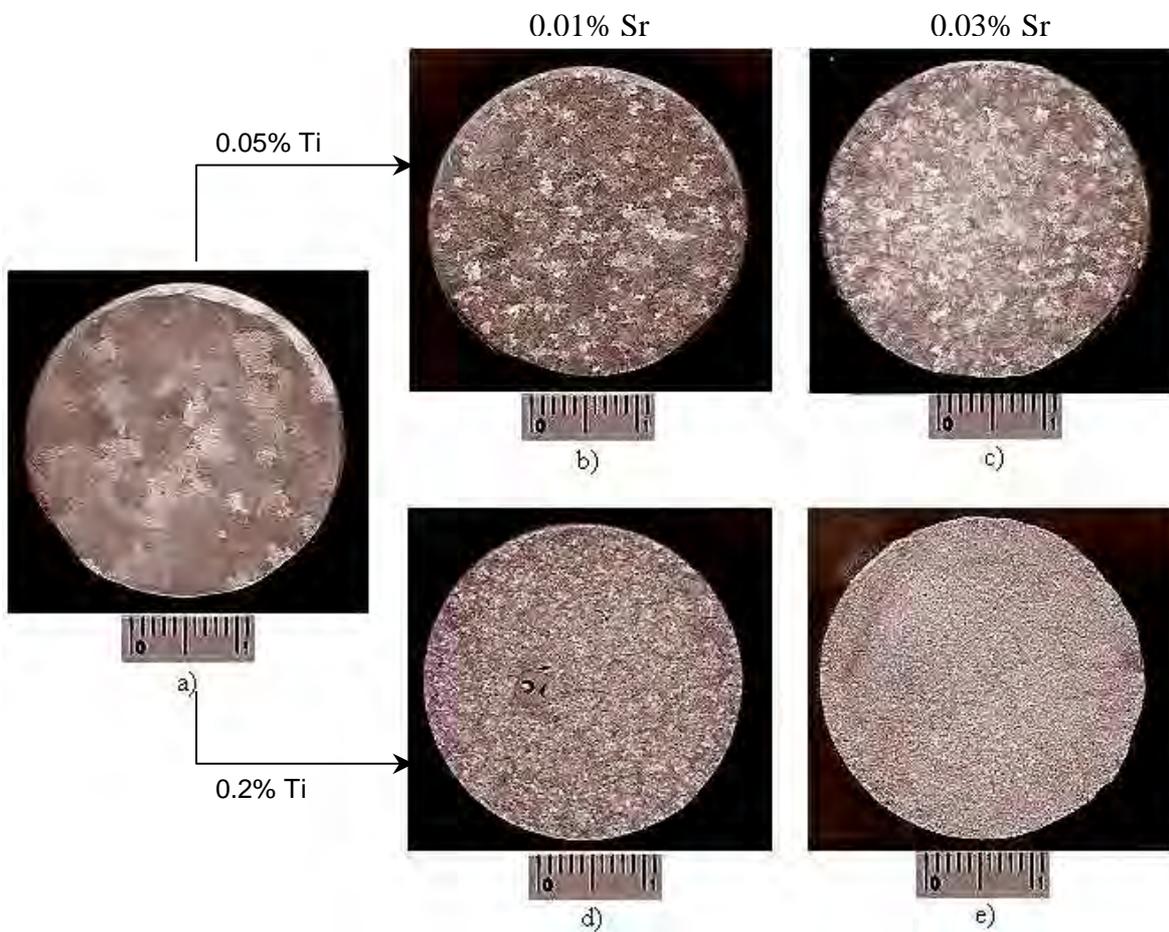


Figura 4.2. Macroestructuras de la aleación A356, efecto de la adición simultánea de Ti y Sr; a) sin tratamiento, b) 0.05% Ti / 0.01% Sr, c) 0.05% Ti / 0.03% Sr, d) 0.2% Ti / 0.01% Sr y e) 0.2% Ti / 0.03% Sr.

En general, las macroestructuras presentan un tamaño de grano homogéneo en toda la pieza.

### 4.1.3 Análisis térmico de la región eutéctica.

En la tabla 4.3 se muestran los parámetros de solidificación de la zona eutéctica para las muestras modificadas (de acuerdo con la tabla 3.1 del diseño experimental) así como el nivel de modificación obtenido [15].

| <b>Tabla 4.3. Parámetros de solidificación eutéctica.</b> |                           |                                  |                                |                                 |                                   |                              |                              |
|---|---------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>No. de muestra</b>                                     | <b>%Sr<sub>exp.</sub></b> | <b>T<sub>min</sub><br/>(° C)</b> | <b>T<sub>E</sub><br/>(° C)</b> | <b>ΔT<sub>E</sub><br/>(° C)</b> | <b>ΔT<sub>Rec</sub><br/>(° C)</b> | <b>t<sub>E</sub><br/>(s)</b> | <b>Nivel de modificación</b> |
| Blanco  | 0.0002                    | 577,02                           | 577,21                         | 0,00                            | 0,195                             | 17                           | 1                            |
| 1   | 0.010                     | 569,19                           | 571,4                          | 5,81                            | 2,21                              | 50                           | 2                            |
| 2   | 0.032                     | 569,26                           | 572,62                         | 4,59                            | 3,36                              | 74                           | Entre 5 y 6                  |
| 3   | 0.019                     | 570,77                           | 572,55                         | 4,66                            | 1,78                              | 50                           | 4                            |
| 4   | 0.011                     | 570,39                           | 572,94                         | 4,27                            | 2,55                              | 40                           | 3                            |
| 5   | 0.029                     | 570,7                            | 572,34                         | 4,87                            | 1,64                              | 52                           | 6                            |

donde:

T<sub>min</sub> = temperatura mínima antes de la temperatura eutéctica. Temperatura a la cual los cristales de silicio recién nucleados han crecido hasta tal punto que el calor latente desarrollado durante el proceso de crecimiento equilibra el flujo de calor del sistema, en el centro de la muestra.

T<sub>E</sub> = temperatura de crecimiento eutéctico. Temperatura de crecimiento en estado estable durante la cual, la liberación de calor latente es nuevamente igual, a la liberación de calor por parte del sistema. A esta temperatura se alcanza un nuevo equilibrio de energía.

ΔT<sub>E</sub> = depresión de la temperatura eutéctica. T<sub>E</sub> aleación no modificada – T<sub>E</sub> aleación modificada.

ΔT<sub>Rec</sub> = temperatura de recalcancia (T<sub>E</sub> - T<sub>min</sub>).

t<sub>E</sub> = tiempo de subenfriamiento del eutéctico. Tiempo entre el máximo y el mínimo de la recalcancia eutéctica. Periodo de tiempo necesario para alcanzar el punto máximo de la reacción eutéctica a partir de la temperatura mínima.

El valor de la temperatura mínima se mantiene entre 569.2° C y 570.7° C. El efecto del agente modificador sobre la T<sub>min</sub> tienden a ser el mismo en los diferentes niveles de Sr adicionado. Para un nivel fijo de Sr un aumento en el porcentaje de Ti incrementa la temperatura mínima.

Se advierte una depresión de la temperatura de crecimiento eutéctico (T<sub>E</sub>) en todas las muestras modificadas con respecto al blanco; el valor de este parámetro se encontró en un intervalo entre 571.4° C y 572.94° C debido a la modificación en la cinética de crecimiento de la fase eutéctica generada por la adición del Sr. A su vez, la depresión de la temperatura eutéctica se encuentra entre 4.27° C y 5.81 °C.

El incremento del parámetro ΔT<sub>E</sub> es un indicador del nivel de modificación favorable alcanzado en todas las muestras. Se observa un incremento en la depresión de la temperatura eutéctica (ΔT<sub>E</sub>) con el aumento en el porcentaje adicionado de Sr para el mismo nivel de Ti; sin embargo, el parámetro ΔT<sub>E</sub> no incrementa proporcionalmente con el aumento de Sr.

Para un nivel alto de Sr y Ti (alrededor de 0.03% y 0.2%, respectivamente), el valor del parámetro  $\Delta T_E$  disminuye, provocando la neutralización de los cristales de Si o retardando su crecimiento. Este comportamiento se debe probablemente a la formación de partículas tales como  $Al_4Sr$ ,  $SrSi_2$  o  $SrAl_2Si_2$  que actúan como sitios de nucleación de cristales de Si eutéctico, reduciendo así el valor de  $\Delta T_E$  [2, 3].

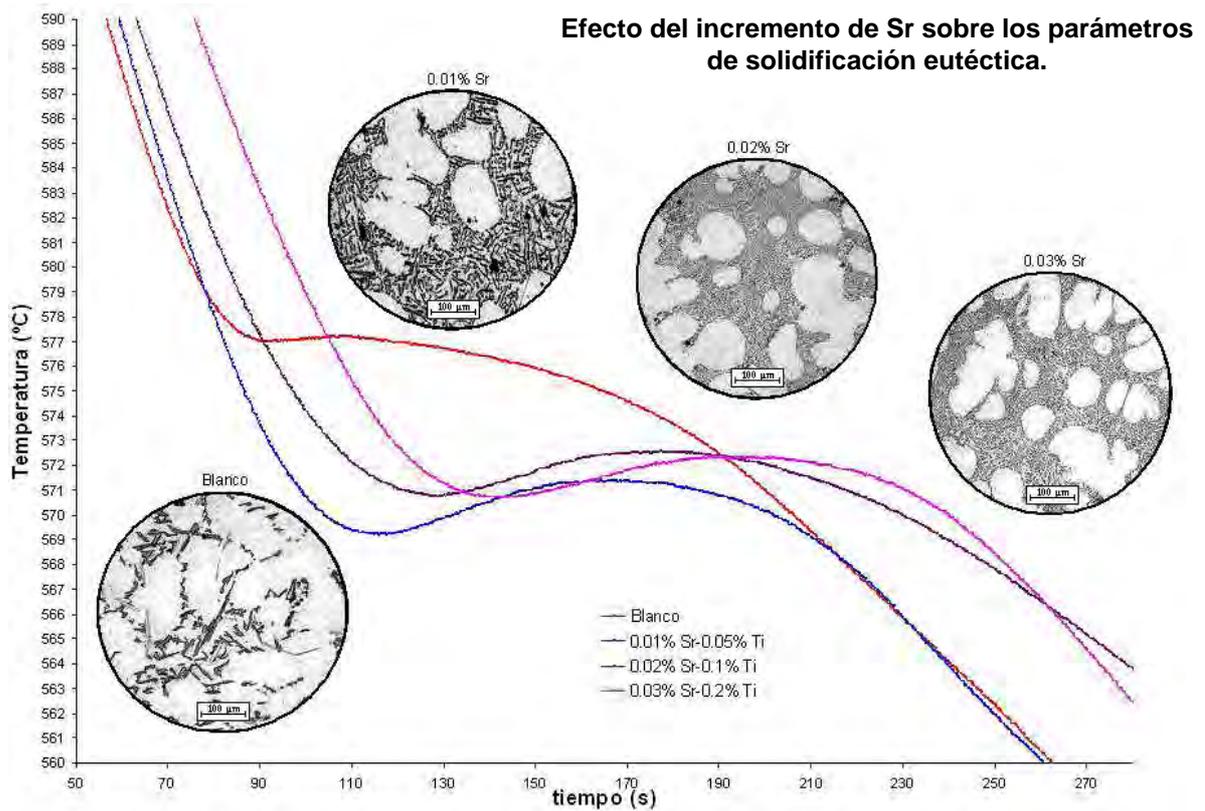
Un aumento del 0.15% Ti provoca un incremento en la temperatura de crecimiento del eutéctico. La temperatura de crecimiento eutéctico alcanza su mayor depresión al manejar una relación de 0.05% Ti/0.03% Sr. La temperatura de crecimiento promedio se alcanza con una relación igual a 0.1% Ti /0.02% Sr. Una vez que el eutéctico ha comenzado a nuclear, el desprendimiento del calor latente provoca un aumento en la temperatura de crecimiento del eutéctico; este desprendimiento de energía es proporcional al porcentaje de Sr y Ti adicionado, similar al comportamiento observado con la temperatura de formación eutéctica [24].

En cuanto a la temperatura de crecimiento eutéctico ( $T_E$ ), para un nivel bajo de modificador el aumento en el porcentaje de Ti, incrementa la temperatura de crecimiento eutéctico lo que conlleva a que la depresión de la temperatura eutéctica ( $\Delta T_E$ ) disminuya. Por otro lado, para un nivel alto de Sr, el incremento en el porcentaje de Ti adicionado mantiene el mismo efecto sobre la temperatura mínima ( $T_{min}$ ); sin embargo, la temperatura de crecimiento eutéctico no conserva la tendencia observada con un nivel bajo de Sr. En este caso, la temperatura de crecimiento eutéctico ( $T_E$ ) presenta una ligera disminución por lo que la depresión de la temperatura eutéctica ( $\Delta T_E$ ) aumenta.

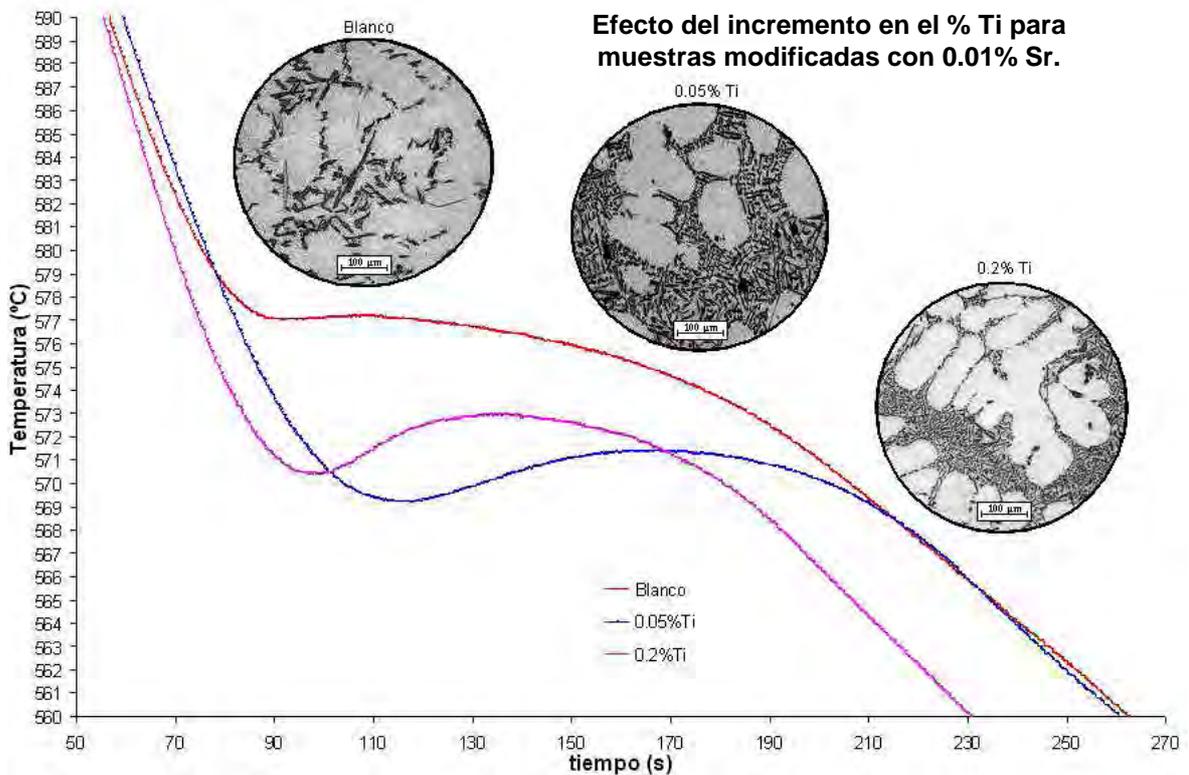
En ambos casos la presencia del Ti afecta el grado de modificación de las muestras. El valor del  $\Delta T_E$  disminuye ligeramente con el incremento de Ti adicionado de Ti para un nivel bajo de Sr. Es factible que los nucleantes del refinamiento de grano participen en la modificación. Este efecto indirecto sobre la morfología de la estructura eutéctica se debe a que, en los granos refinados durante el proceso de solidificación hay una cantidad considerable de fase primaria en forma de islas y aunque el volumen del liquido interdendrítico es el mismo hay una disminución en la cantidad de liquido interdendrítico situado entre estas "islas".

Al provocar una modificación indirecta de la microestructura se incrementa el nivel de modificación final de la muestra para un nivel bajo de Sr. Si bien los nucleantes refinadores de grano no modifican químicamente la morfología del eutéctico lamelar, la estructura es parcialmente modificada debido a las restricciones físicas impuestas en el volumen transformado como ya ha sido observado [2].

El parámetro referente al tiempo  $t_E$  también es un indicador del grado de modificación. En la muestra no modificada no se aprecian cristales gruesos de silicio debido a que el período de tiempo necesario para alcanzar el punto máximo de la reacción eutéctica a partir de la temperatura mínima no fue alto.



Gráfica 4.4. Curvas de enfriamiento para la zona eutéctica. Muestras modificadas con tres niveles de Sr: 0.01% (nivel de modificación 2), 0.02% (nivel de modificación 4) y 0.03% (nivel de modificación 6).



Gráfica 4.5. Curvas de enfriamiento para la zona eutéctica. Muestras modificadas con 0.01% Sr y refinadas con 0.05% Ti (nivel de modificación 2) y 0.2% Ti (nivel de modificación 3).

Por otro lado, en el caso de las muestras modificadas se incrementó este parámetro como respuesta al cambio en la cinética de crecimiento debido a que el Sr impide el crecimiento dendrítico. A consecuencia de la baja velocidad de crecimiento, hay un incremento en el subenfriamiento de solidificación (temperatura de recalcencia  $\Delta T_{Rec}$ ). Con un valor de 70 s fue factible alcanzar un nivel adecuado de modificación del eutéctico.

Analizando la gráfica 4.4 se puede observar que la morfología dendrítica de la muestra no modificada presenta la clásica estructura de "árbol" con brazos primarios y secundarios bien definidos, un aspecto externo irregular y Si eutéctico acicular. En las muestras modificadas con Sr, el incremento de la depresión eutéctica, producto del efecto modificador, cambia paulatinamente la microestructura.

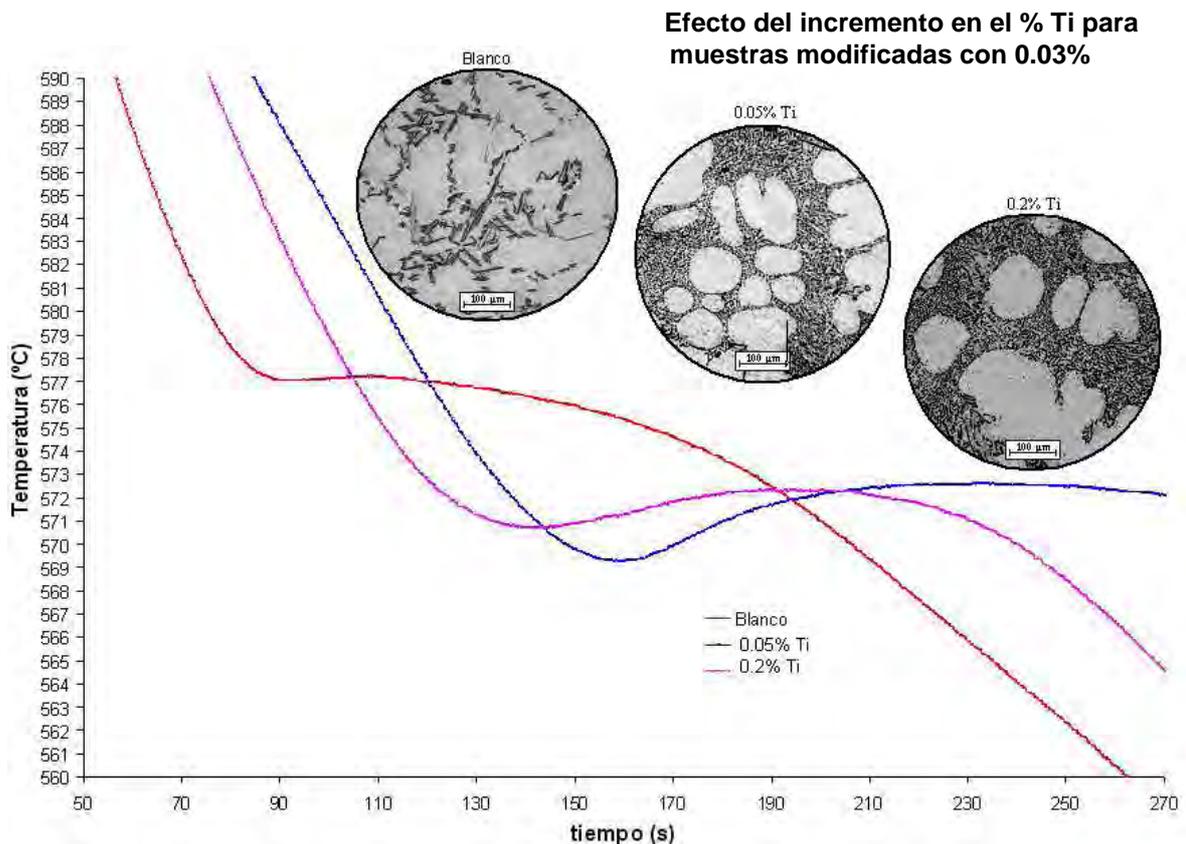
Con un porcentaje bajo de Sr cercano a 0.01%, se alcanza un nivel dos de modificación. Con este nivel, la estructura presenta una mala modificación debido a que el silicio eutéctico en su mayoría presenta forma acicular.

Para un valor cercano al 0.02% Sr se alcanza un nivel de modificación de 5. El Silicio eutéctico está presente en forma de partículas fibrosas redondeadas y las formas aciculares desaparecen; en general, la microestructura presenta una buena modificación. Para un porcentaje alrededor del 0.03% Sr, la estructura aun presenta una buena modificación aunque comienzan a formarse zonas sobremodificadas. Con este porcentaje de Sr, las partículas del eutéctico se vuelven extremadamente finas.

A partir de la gráfica 4.5 se puede apreciar que para un nivel fijo de Sr, la variación en el porcentaje de Ti adicionado incrementa el valor tanto de la temperatura mínima como de la temperatura de crecimiento eutéctico. Sin embargo, a pesar de que el valor del  $\Delta T_E$  disminuye ligeramente con el incremento del %Ti, el nivel de modificación es mayor para un nivel alto de Ti. El aumento de 0.05% a 0.2% Ti incrementa el nivel de modificación de 2 a 3 por lo que la estructura cambia de mal modificada a ligeramente modificada. En este caso la estructura laminar empieza a romperse en pequeñas partes, aunque todavía existen algunas estructuras aciculares.

Para un nivel fijo de Sr cercano al 0.03% (gráfica 4.6), el incremento en el porcentaje de Ti de 0.05% a 0.2% altera el nivel de modificación final de la muestra pasando de entre 5 y 6, (estructura bien modificada) para un nivel bajo de Ti a un nivel de 6, (estructura sobremodificada).

Con los niveles empleados en este trabajo, porcentajes alrededor del 0.2% Ti y 0.03% Sr producen en la muestra un tamaño de grano muy fino aunque generan una estructura ligeramente sobremodificada. Por lo tanto, el efecto conjunto de la adición de Ti y Sr en porcentajes altos o bajos afecta más significativamente la cinética de crecimiento del eutéctico.



Gráfica 4.6. Curvas de enfriamiento para la zona eutéctica. Muestras modificadas con 0.03% Sr y refinadas con 0.05% Ti (nivel de modificación entre 5 y 6) y 0.2% Ti (nivel de modificación 6).

#### 4.1.4 Análisis microestructural.

La figura 4.3 a, b, c y d muestra las microestructuras obtenidas de cada una de las probetas de la aleación A356 sin modificar y con diferentes niveles de agente modificador y refinador de grano.

Las imágenes muestran que para porcentajes bajos de Sr (0.01%), el nivel de modificación aun no es suficiente, obteniéndose una estructura ligeramente modificada. La estructura laminar empieza a romperse en pequeñas partes, aunque todavía existen algunas estructuras aciculares. Con porcentajes de Sr alrededor del 0.02% se obtiene un nivel adecuado de modificación. Se observa una estructura eutéctica bien modificada; el silicio ya no se encuentra en forma acicular sino en forma de partículas fibrosas redondeadas. Sin embargo, la modificación obtenida no es homogénea en toda la muestra, por lo que solamente se alcanza un nivel 4 de modificación. Estas heterogeneidades se observan más frecuentemente en zonas cercanas a la pared del molde.

Una leve sobremodificación se aprecia en las muestras tratadas con niveles de 0.03% Sr. Aunque la estructura presenta buena modificación, el silicio comienza a engrosar en algunas zonas.

Para obtener un buen grado de modificación, la adición de los agentes debe ser inversa. El grado de modificación aumenta conforme se incrementa el porcentaje

de Sr adicionado pero con la particularidad de que para un nivel bajo de Sr, la cantidad adicionada de Ti sea la mas alta.

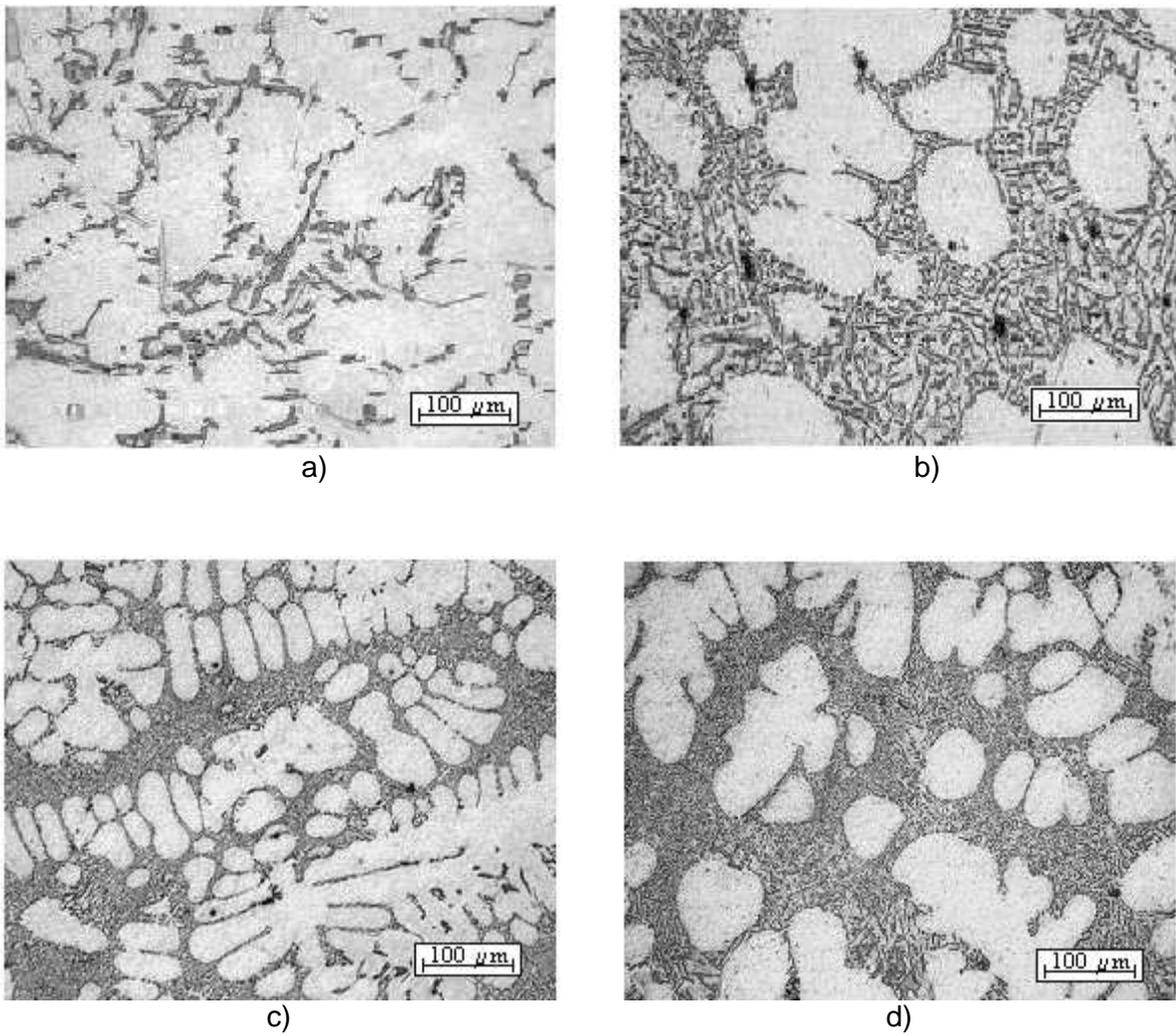


Figura 4.3. Microestructuras de una aleación A356; a) Sin modificación, b) modificada con 0.01% Sr / 0.05% Ti, c) modificada con 0.02% Sr / 0.1% Ti y d) modificada con 0.03% Sr / 0.2% Ti.

## 4.2 Refinación de grano y modificación del compuesto A356/SiC<sub>p</sub>.

En este capítulo se presentan los resultados del análisis térmico así como del análisis micro y macroestructural para los materiales compuestos (A356/SiC<sub>p</sub>).

### 4.2.1 Análisis térmico de la zona liquidus.

La tabla 4.4 muestra los parámetros de solidificación primaria para los compositos refinados con distintos niveles de Ti, así como el tamaño de grano resultante.

| Tabla 4.4. Parámetros de solidificación primaria. |   |                        |                      |                       |                    |                                  |
|---|---|------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|----------------------------------|
| No. de muestra / % SiC <sub>p</sub>               | %Ti <sub>nominal</sub> / %Sr <sub>nominal</sub> | T <sub>Nuc</sub> (° C) | T <sub>L</sub> (° C) | ΔT <sub>L</sub> (° C) | t <sub>L</sub> (s) | No. ASTM [28] / Tamaño de grano. |
| Blanco  | 0.032 / 0.0002                                  | 605,91                 | 608,74               | <b>2,83</b>           | 5                  | 4 / (8.98 mm)                    |
| 1 / (5%)  | 0.032 / 0.0002                                  | 604.8                  | 607.75               | <b>2.95</b>           | 7                  | 3 / (12.7 mm)                    |
| 2 / (10%)   | 0.032 / 0.0002                                  | 604.55                 | 606.85               | <b>2.3</b>            | 8                  | 3.5 / (10.7 mm)                  |
| 3 / (15%)   | 0.032 / 0.0002                                  | 604.15                 | 606.25               | <b>2.1</b>            | 8                  | 3.5 / (10.7 mm)                  |
| 4 / (5%)  | 0.096 / 0.023                                   | 607.00                 | 608.90               | <b>1.68</b>           | 8                  | 5.5 (5.34 mm)                    |
| 5 / (5%)  | 0.079 / 0.040                                   | 609.86                 | 611.10               | <b>1.24</b>           | 4                  | 6.5 / (3.78 mm)                  |
| 6 / (5%)  | 0.180 / 0.021                                   | 611.71                 | 612.76               | <b>1.05</b>           | 4                  | 8.5 / (1.89 mm)                  |
| 7 / (5%)  | 0.220 / 0.041                                   | 614.23                 | 614.36               | <b>0.13</b>           | 2                  | 12 / (0.56 mm)                   |
| 8 / (10%)   | 0.084 / 0.022                                   | 606.42                 | 607.64               | <b>1.22</b>           | 6.3                | 7 / (3.17 mm)                    |
| 9 / (15%)   | 0.091 / 0.020                                   | 609.46                 | 610.76               | <b>1.3</b>            | 3.3                | 5 / (6.35 mm)                    |
| 10 / (15%)  | 0.100 / 0.040                                   | 609.74                 | 610.74               | <b>1.0</b>            | 3                  | 6 / (4.49 mm)                    |
| 11 / (15%)  | 0.170 / 0.024                                   | 611.82                 | 612.7                | <b>0.88</b>           | 3.4                | 7 / (3.17 mm)                    |
| 12 / (15%)  | 0.160 / 0.045                                   | 610.18                 | 611.58               | <b>1.4</b>            | 4.6                | 10 / 1.12 mm)                    |

donde:

T<sub>Nuc</sub> = temperatura de nucleación de la fase primaria α

T<sub>L</sub> = temperatura de detención de liquidus

ΔT<sub>L</sub> = T<sub>L</sub> - T<sub>Nuc</sub> = temperatura de subenfriamiento de liquidus

t<sub>L</sub> = tiempo de subenfriamiento de liquidus

La presencia de partículas de SiC en la matriz metálica afectaron significativamente todos los parámetros térmicos de solidificación en el compuesto.

La incorporación de partículas a la matriz metálica líquida deprimieron tanto la temperatura de nucleación de la fase primaria como la temperatura de detención de liquidus; por otro lado, provocaron un aumento de la temperatura y el tiempo de subenfriamiento de liquidus. El incremento de la temperatura y el tiempo de subenfriamiento de liquidus ocasionaron un aumento en el tamaño de grano del compuesto con respecto a la matriz sin reforzar.

La depresión de T<sub>Nuc</sub> y T<sub>L</sub> es un indicador de la disminución en el potencial de nucleación de la fase α-Al provocado por la presencia de las partículas de SiC. La diferencia en conductividad térmica entre las partículas y el baño líquido originó una inestabilidad energética en el compuesto. Este desequilibrio se debe al

comportamiento que presentan las partículas de SiC al actuar como barrera que limita el transporte convectivo de energía. Como consecuencia, el calor latente de solidificación de la matriz metálica fue incapaz de contrarrestar la energía liberada hacia el ambiente [5].

La incorporación de partículas reforzantes al baño metálico no favoreció la nucleación heterogénea de la fase primaria. La ausencia de nucleación de  $\alpha$ -Al sobre las partículas de SiC probablemente sea resultado de la alta energía de interfase asociada con la interfase Al/SiC; por consecuencia, la nucleación heterogénea de la fase  $\alpha$ -Al solo fue factible en las paredes del molde.

En vista de que el número de sitios favorables para la nucleación heterogénea en este caso resulto limitado (composito con 5% SiC<sub>p</sub>), el subenfriamiento de liquidus fue significativo. El aumento en la recalcificación es un indicador del crecimiento de los granos nucleados lo que a la vez implica el freno a una cantidad mayor de nucleaciones; por lo tanto, la cantidad de granos formados fue menor y se obtuvo una macroestructura con granos más gruesos.

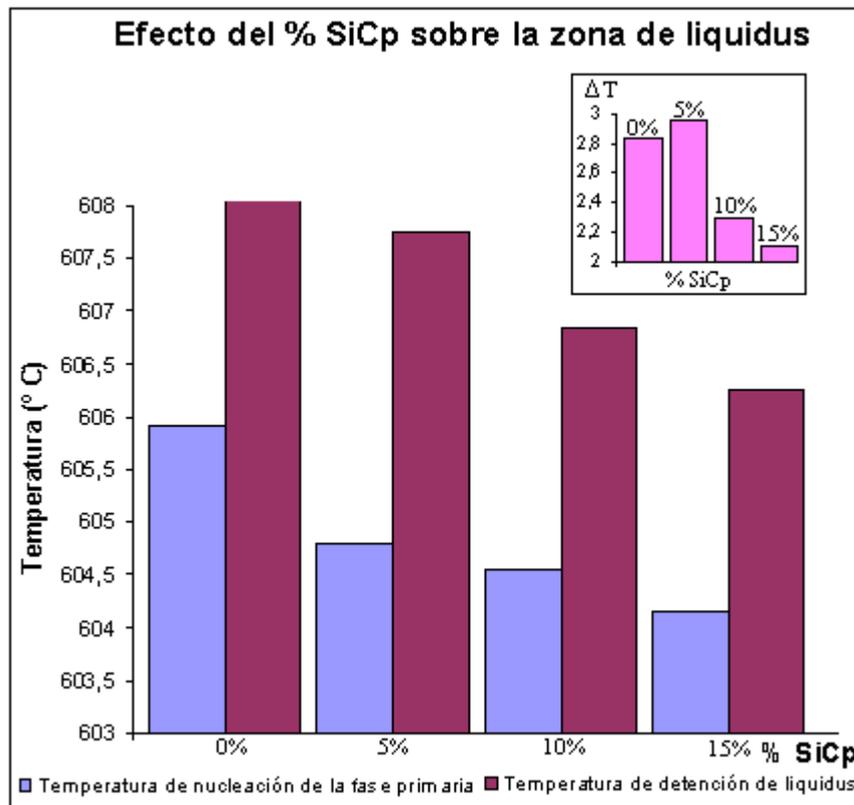
Un aumento en la cantidad de refuerzo de 5% hasta 15% SiC<sub>p</sub>, para muestras no refinadas ni modificadas provoca una depresión de la temperatura de nucleación de la fase primaria de 604.8° C a 604.15° C, de la temperatura de detención de liquidus de 607.75° C a 606.25° C y de la temperatura de subenfriamiento de liquidus de 2.95° C a 2.1° C como se puede apreciar en la gráfica 4.7.

Una explicación a este comportamiento se atribuye a la posible nucleación de la fase primaria sobre las partículas de SiC; sin embargo, difícilmente pudo ocurrir este fenómeno. Las partículas de SiC al ser policristalinas deben presentar una orientación disponible en al menos uno de sus planos cristalográficos para que puedan actuar como sustrato y favorecer de esta forma, la nucleación heterogénea de la fase  $\alpha$ -Al.

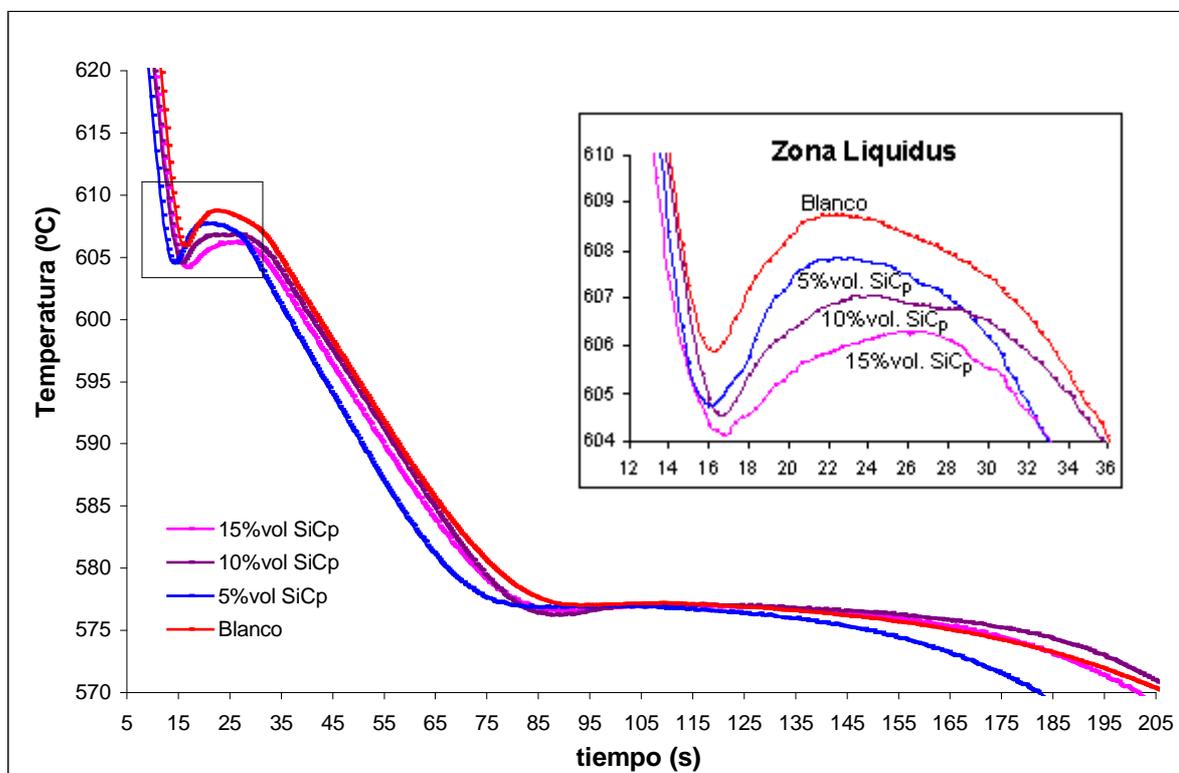
No obstante, es factible que cierto porcentaje de las partículas incorporadas reúnan las condiciones térmicas y cristalográficas e intervengan como sitios de nucleación preferencial permitiendo una mejor distribución de las partículas en el composito por efecto del fenómeno de envolvimiento.

Como puede apreciarse en la gráfica 4.8, la nucleación heterogénea alcanzada no fue relevante lo que propició el rechazo y empuje de las partículas de SiC a las últimas zonas de enfriamiento para quedar atrapadas en estas regiones y favorecer su distribución heterogénea en el composito [27].

El tiempo de subenfriamiento de liquidus también se ve afectado por la presencia de las partículas de SiC. Este parámetro aumenta de 6 a 10 segundos conforme el porcentaje de refuerzo pasa de 5% a 15%. Este comportamiento es resultado directo de la presencia de las partículas de SiC que modifican la cinética de solidificación del composito debido a la diferencia en propiedades termofísicas de ambos materiales y su efecto es mas significativo conforme aumenta el porcentaje de partículas en el composito y disminuye el volumen de matriz metálica. Como consecuencia, disminuye la habilidad del fluido para transmitir la energía térmica.



Gráfica 4.7. Efecto del incremento en el % Vol. de SiC<sub>p</sub> sobre la zona de liquidus.



Gráfica 4.8. Curvas de enfriamiento de composites A356/SiC<sub>p</sub> con diferente porcentaje de refuerzo.

Para un nivel de refuerzo del 5% SiC<sub>p</sub>, el aumento de 0.1 a 0.2 en el % Ti provoca un incremento entre 4° a 5° C en la temperatura de nucleación de la fase primaria ( $T_{Nuc}$ ) y en la temperatura de detención de liquidus ( $T_L$ ).

Esto se debe a la adición del agente refinador de grano (aleación maestra Al-5Ti-B) el cual promueve una alta densidad de sitios de nucleación mediante la suspensión y distribución homogénea de partículas nucleantes en el composito fundido. Como resultado, se alcanzó un tamaño de grano menor con respecto a los compositos sin refinar [5, 10, 26, 27].

El aumento en el porcentaje de Ti incorporado al baño metálico disminuye el subenfriamiento de liquidus ( $\Delta T_L$ ). Este descenso presenta un efecto más significativo con niveles altos de Ti (0.2%), como se puede apreciar en la gráfica 4.9. El subenfriamiento de liquidus disminuye con el aumento tanto de Ti como con de Sr; por lo tanto, nuevamente se produce un efecto refinador simultaneo. La adición de niveles altos de Ti y Sr aumentan el numero de sitios de nucleación heterogénea perfectos, por lo que la energía de activación para la nucleación tiende a cero y el valor del subenfriamiento disminuye. Esta reducción en el subenfriamiento de liquidus es un indicador de la eficiencia que presenta el Ti y el Sr como refinadores de grano aptos para proveer sitios de nucleación heterogénea.

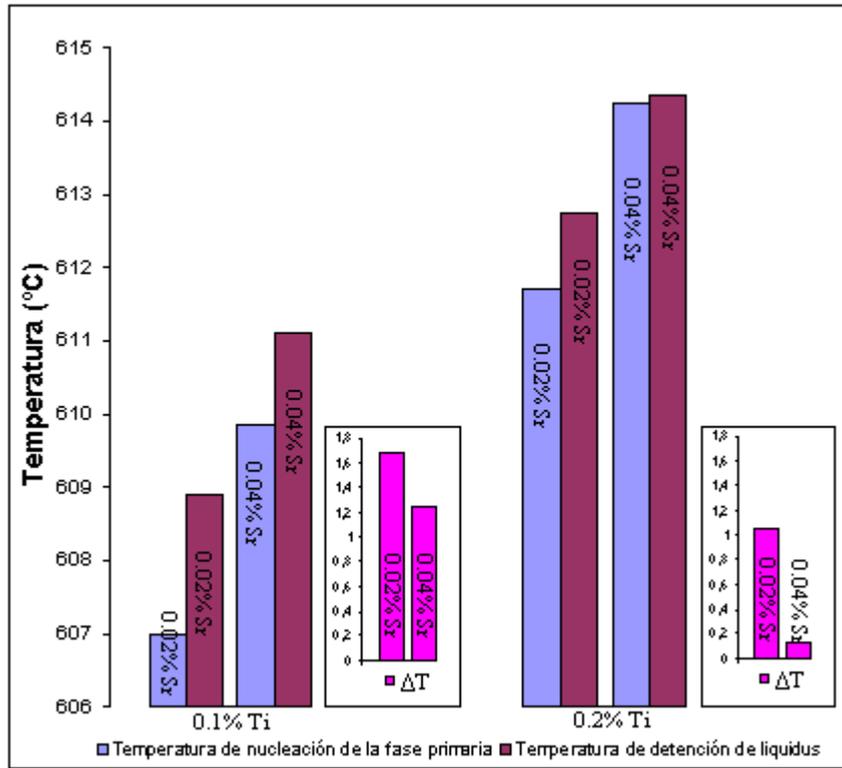
El refinamiento de grano con la aleación maestra Al-5Ti-B y la coincidente incorporación del agente modificador liberaron partículas del tipo Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sr, Al<sub>4</sub>Sr, TiB<sub>2</sub> y TiAl<sub>3</sub> en todo el composito liquido lo que promovió la nucleación de un mayor número de embriones de la fase primaria  $\alpha$ -Al y generó una estructura de colada equiaxial y fina evitando de esta forma, el crecimiento de granos columnares a partir de la pared del molde [5, 9, 27].

El tiempo de subenfriamiento disminuyó con el porcentaje de Ti; éste parámetro se reduce a un valor de 2 segundos para niveles de Ti altos. Este comportamiento se explica nuevamente con el aumento en el número de sitios de nucleación heterogénea que favorecen la rápida nucleación de la fase primaria.

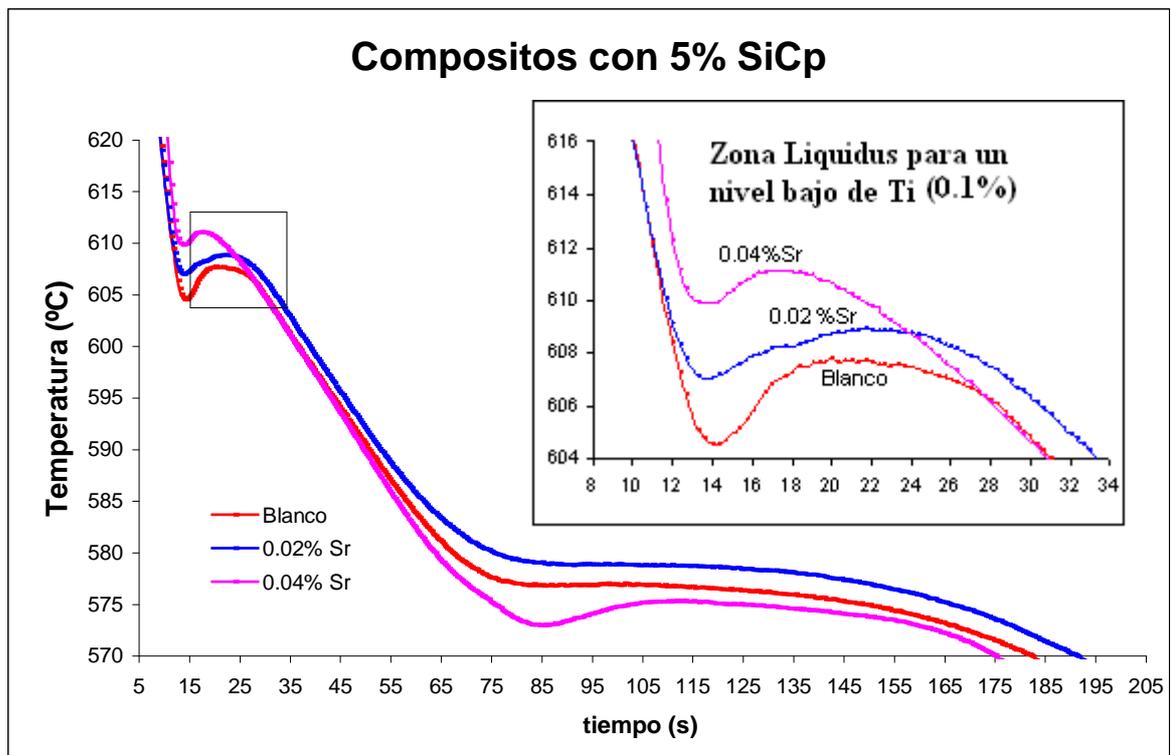
Al adicionar cantidades cercanas al 0.1% Ti, se suprime el efecto provocado por la presencia de partículas y se promueve el fenómeno de nucleación heterogénea. Las curvas de enfriamiento para la zona de liquidus (gráfica 4.10) respaldan el enunciado anterior. Se consiguió una disminución en el tamaño de grano en ambas muestras; el efecto fue mayor para un nivel alto de Sr.

Con respecto al tiempo de subenfriamiento de liquidus, no se observa una variación importante entre el composito sin tratamiento y el refinado con niveles bajos de Ti y Sr quizá porque al no obtenerse un número considerable de sitios de nucleación preferencial, los núcleos formados no tuvieron una barrera que impidiera su crecimiento.

Para un nivel fijo de Ti (0.2%), un aumento en el porcentaje de Sr produce un incremento proporcional en la temperatura de nucleación y detención de liquidus. Este incremento, al igual que en los casos anteriores, se favoreció por la adición del agente refinador.



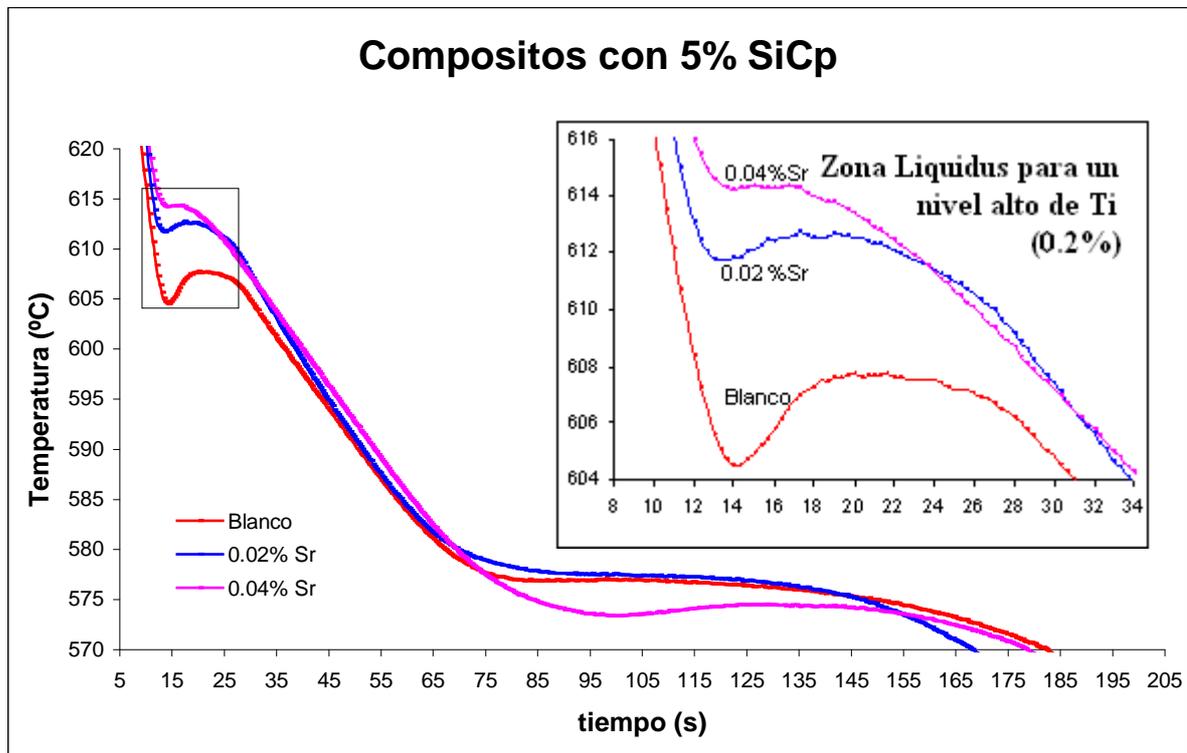
Gráfica 4.9. Efecto del %Ti y %Sr sobre la zona de liquidus.



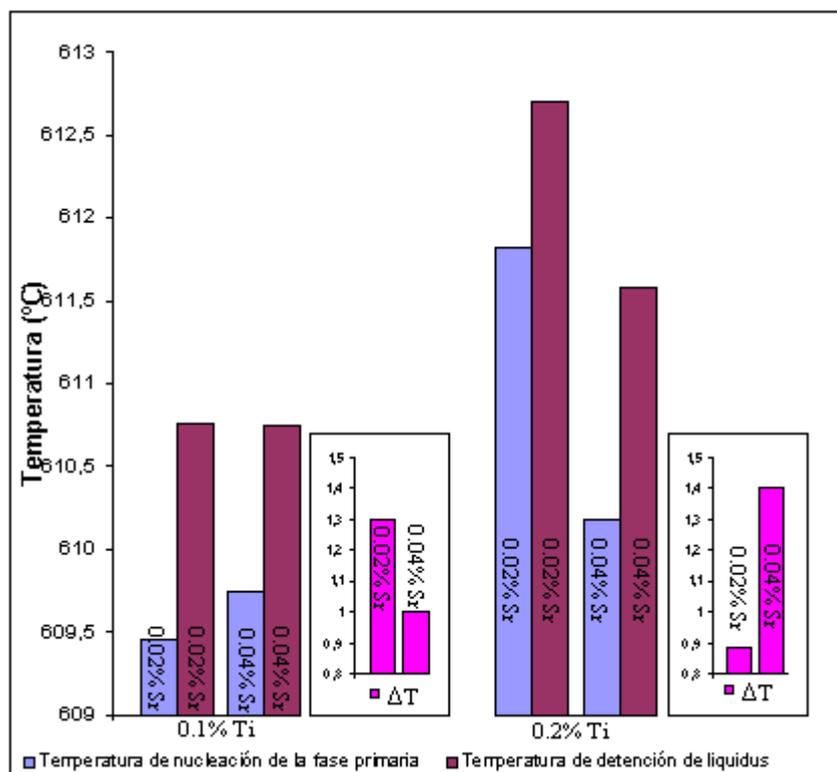
Gráfica 4.10. Curvas de enfriamiento para composites con 5% vol. de SiC<sub>p</sub>; refinados con un nivel bajo de Ti (0.1%) y modificadas con niveles bajo y alto de Sr.

La incorporación adicional del agente modificador presentó un efecto muy significativo sobre los parámetros de solidificación primaria.

Para un nivel de Ti cercano al 0.2% y un nivel de Sr del 0.04% (niveles altos) se alcanza un subenfriamiento de liquidus mínimo (gráfica No.11).



Gráfica 4.11. Curvas de enfriamiento para compositos reforzados con 5% vol. de SiC<sub>p</sub> para un nivel alto de refinador (0.2% Ti) y modificadas con niveles bajo y alto de Sr.



Gráfica 4.12. Efecto del %Ti y %Sr sobre la zona de liquidus.

La curva de enfriamiento presenta un subenfriamiento minúsculo lo que permite afirmar que al emplear estos niveles de Ti y Sr la pieza producida presenta un tamaño de grano muy fino.

El incremento del 10% de partículas adicionadas a la matriz metálica, modifica parte de las tendencias observadas anteriormente. Las muestras con un 15% vol. de  $\text{SiC}_p$  presentaron de forma similar un aumento en la temperatura de nucleación y crecimiento de liquidus.

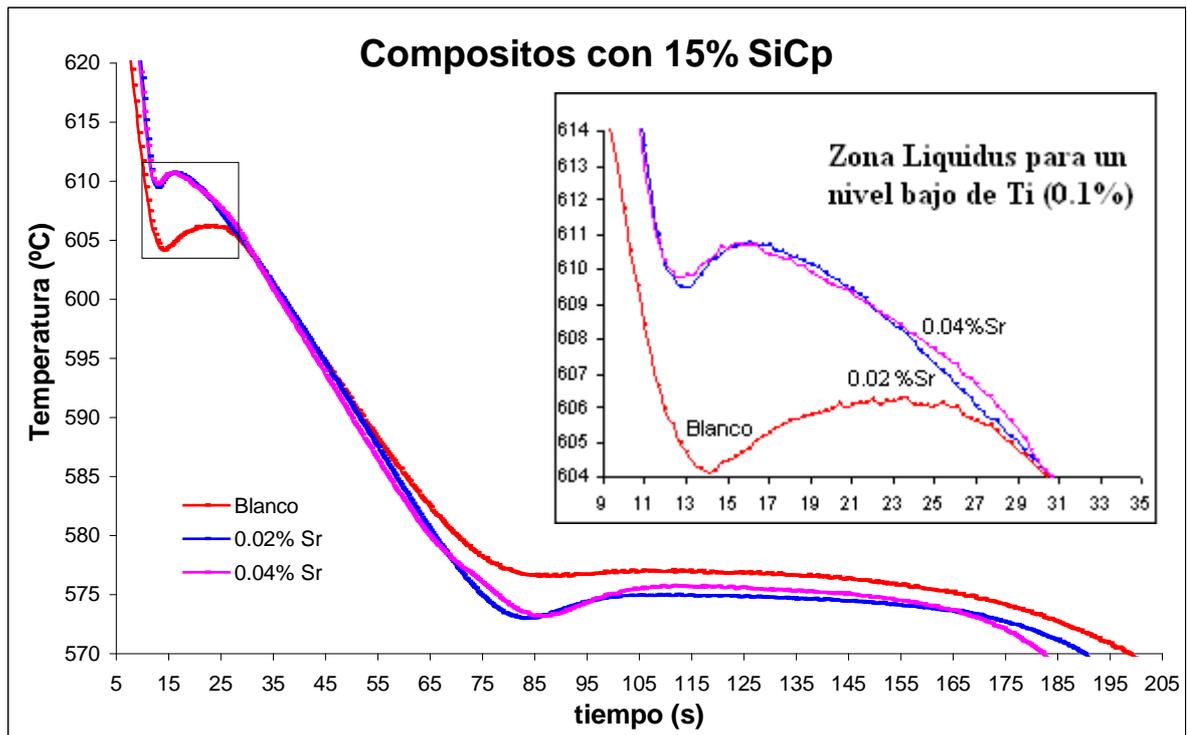
Al aumentar el porcentaje de Ti de 0.1% a 0.2% se mantuvo la misma tendencia para la temperatura de nucleación de la fase primaria ( $T_{\text{Nuc}}$ ) y detención de liquidus ( $T_L$ ); sin embargo, el mínimo subenfriamiento no se alcanzó en los niveles altos de Ti y Sr como en el caso previo, sino que, se obtuvo mediante el efecto de un nivel alto de agente refinador (0.2% Ti) y un nivel bajo de modificador (0.02% Sr). Este comportamiento puede observarse en la gráfica 4.12.

Bajo estas condiciones, la temperatura de subenfriamiento de liquidus disminuye hasta un máximo y aumenta posteriormente; el tiempo de subenfriamiento de liquidus aumenta ligeramente. Para un nivel bajo de Ti (0.1%), el incremento de 0.02 a 0.04% Sr adicionado, provoca un ligero aumento pero únicamente de la temperatura de nucleación.

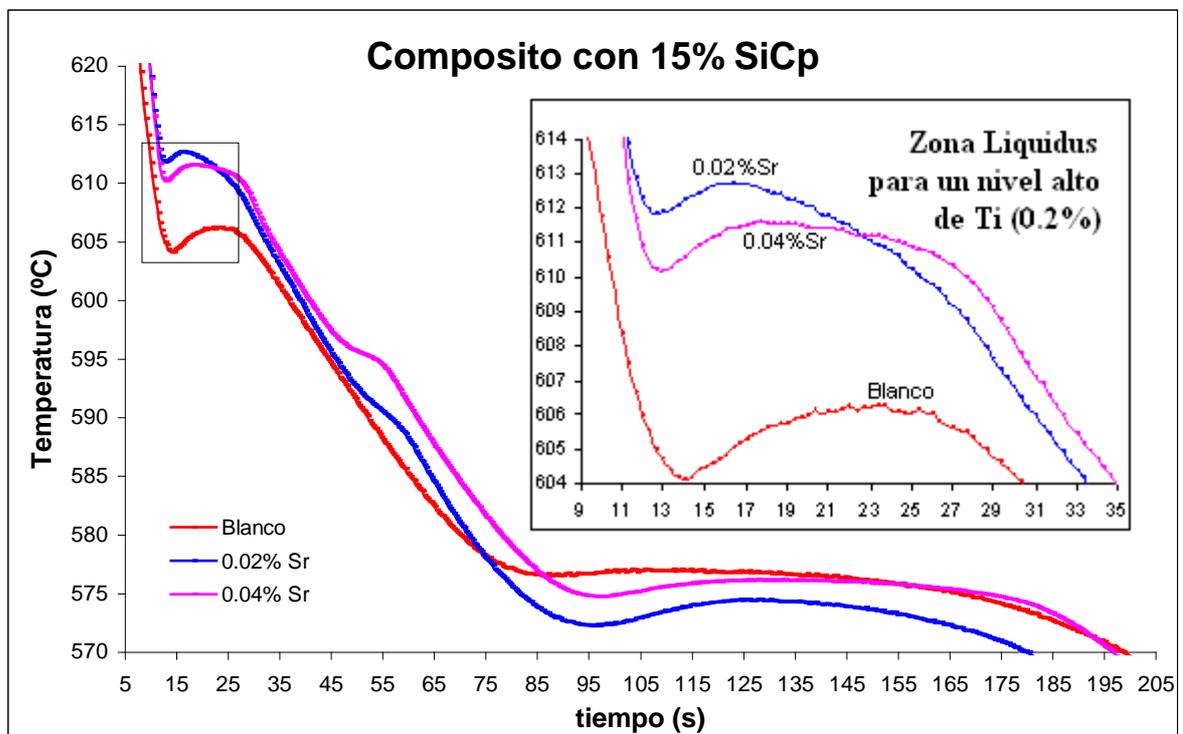
A partir de las gráficas 4.12 y 4.13 se puede observar que la temperatura de detención de liquidus no cambia significativamente al aumentar el porcentaje de Sr, mas aun, se intuye una incipiente depresión de este parámetro.

No obstante, aun es posible considerar el efecto conjunto del Ti y el Sr como refinadores de grano, pese al posible decaimiento del Sr como refinador. Bajo estas condiciones el subenfriamiento de liquidus todavía mantiene la tendencia a disminuir; esto sugiere que el Sr aun actúa como fuente para proveer sitios de nucleación preferencial aunque cada vez de forma más limitada.

El decaimiento del agente refinador y la pérdida del efecto conjunto del Sr es evidente para niveles altos de Ti (0.2%). Las curvas de enfriamiento para un nivel bajo y alto Sr (gráfica 4.14) señalan indudablemente el incremento en el subenfriamiento de liquidus. Este parámetro como se sabe, es un indicador de la eficiencia del refinador de grano por lo tanto un aumento en el subenfriamiento se traduce en una reducción de la cantidad de sitios de nucleación heterogénea. Esta depresión puede deberse tanto a la disolución de los sitios de nucleación formados y/o al asentamiento o flotación de las partículas nucleantes e inclusive, a reacciones químicas [9].



Gráfica 4.13. Curvas de enfriamiento para compositos reforzados con 15% vol. de SiC<sub>p</sub> para un nivel bajo de refinador (0.1% Ti) y modificadas con niveles bajo y alto de Sr.



Gráfica 4.14. Curvas de enfriamiento para compositos refinados con 15% vol. de SiC<sub>p</sub> para un nivel alto de Ti (0.2%) y modificadas con niveles bajo y alto de Sr.

## 4.2.2 Análisis macroestructural

La figura 4.4 muestra las macroestructuras tanto de la matriz metálica como la de los compositos, ambas sin tratamientos de refinación de grano.

Las macroestructuras de los compositos sin refinar muestran granos con dos tipos de morfologías, granos columnares finos localizados en la zona periférica de la muestra y granos equiaxiales finos en la región central. A partir de esta aseveración se puede deducir que un porcentaje muy alto de partículas de SiC no actuaron como sitios de nucleación preferencial. Esto fomenta el fenómeno del empuje de partículas durante la solidificación y condujo a la segregación de las partículas en las regiones interdendrítica de la matriz.

Al cotejar las macroestructuras de la figura 4.4, se observa que en general los compositos presentan un tamaño de grano mayor que la aleación monolítica. Como anteriormente se explicó, esta situación se debe a la presencia de las partículas de SiC en la matriz metálica lo que conlleva a la disminución en la temperatura de nucleación de la fase primaria y a la reducción del potencial de nucleación.

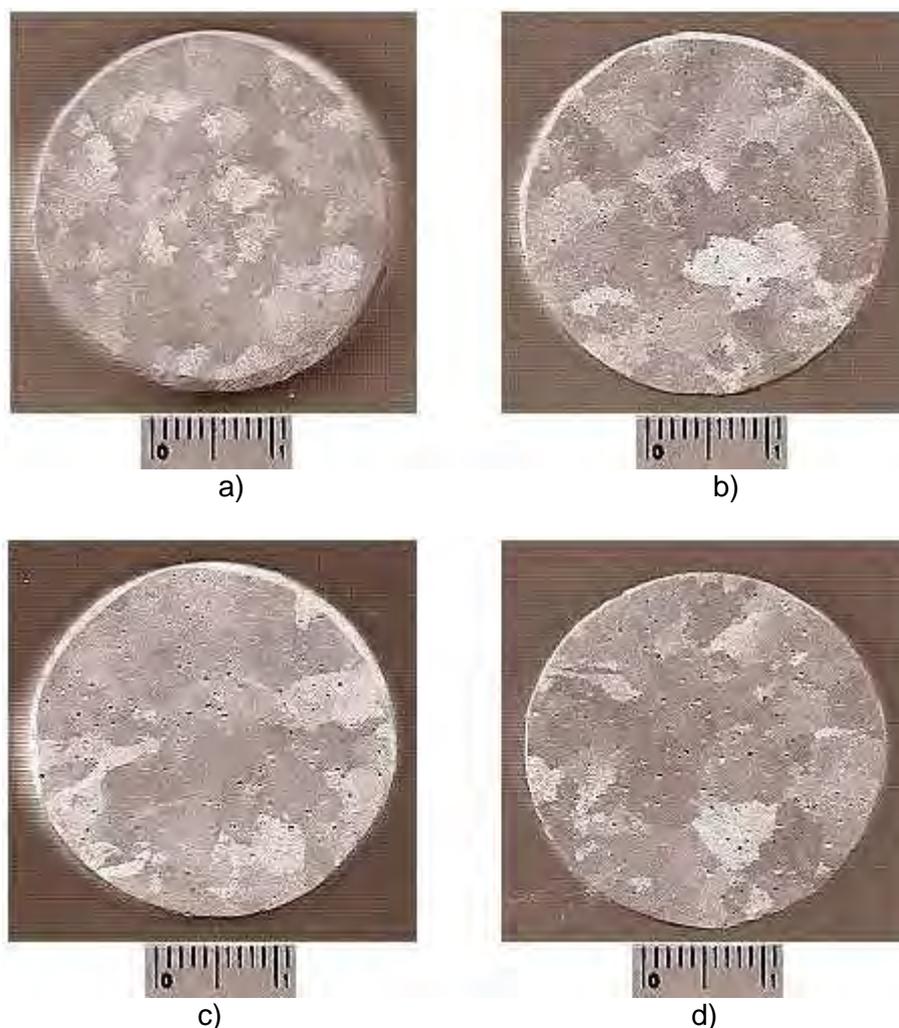


Figura 4.4. Macroestructuras del composito mostrando un aumento en el porcentaje de refuerzo SiC<sub>p</sub>; a) sin refuerzo, b) 5% vol SiC<sub>p</sub>, c) 10% vol SiC<sub>p</sub> y d) 15% vol SiC<sub>p</sub>.

La incorporación de las partículas de SiC en la matriz metálica (figura 4.4.a) provocó un aumento en el tamaño de grano de 8.98 mm (No. ASTM 4) a 12.7 mm (No. ASTM 3) para el compuesto reforzado con 5% vol SiC<sub>p</sub>. El aumento en el tamaño de grano para los composites con 10% vol SiC<sub>p</sub> y 15% vol SiC<sub>p</sub> se mantuvo en 10.7 mm (No. ASTM 3.5).

Con un 5% SiC<sub>p</sub>, la adición de Ti en cantidades cercanas al 0.1% promovió el fenómeno de nucleación heterogénea y redujo significativamente el tamaño de grano en todas las muestras fabricadas bajo estas condiciones; sin embargo, la totalidad de las muestras no mostraron un tamaño de grano homogéneo.

Esta variación es más clara al comparar la zona central de las piezas con la zona cercana a la pared del molde. En esta zona, el tamaño de grano es menor y va aumentando conforme se llega a la zona central. Los granos más finos para los composites reforzados con un 5% SiC<sub>p</sub> se obtuvieron con un porcentaje de 0.2% Ti y 0.04% Sr.

Las figuras 4.5 y 4.6 muestran el efecto conjunto del Ti y el Sr sobre el tamaño de grano de las muestras.

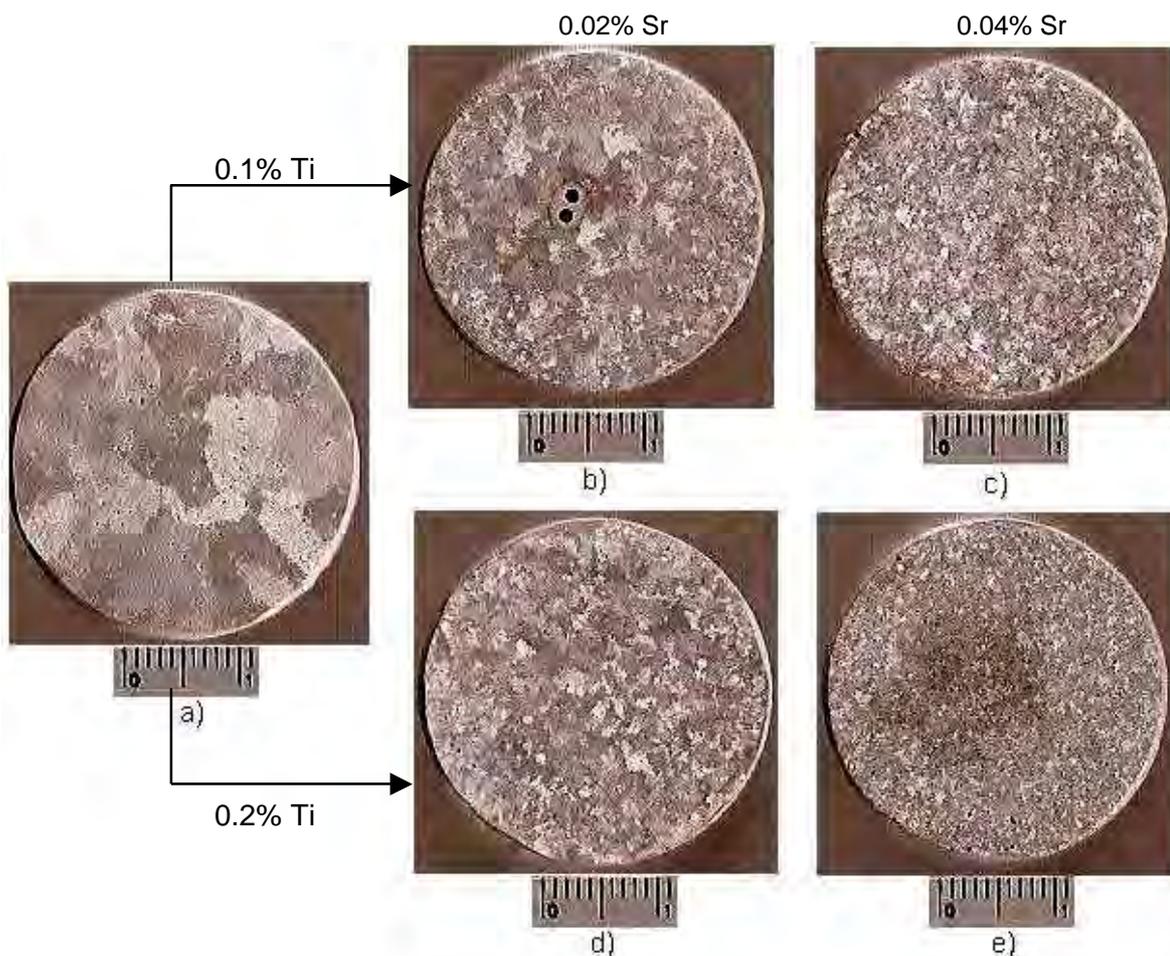


Figura 4.5. Macroestructuras del compuesto A356/ 5%vol SiC<sub>p</sub>; aumento secuencial en el porcentaje de Ti y Sr; a) sin tratamiento, b) 0.1% Ti / 0.02% Sr, c) 0.1% Ti / 0.04% Sr, d) 0.2% Ti / 0.02% Sr y e) 0.2% Ti / 0.04% Sr.

Un compuesto con 5%  $\text{SiC}_p$  y un nivel bajo de Sr (0.02%) presenta una disminución en el tamaño de grano de 5.34 mm (No. ASTM 5.5) a 1.89 mm (No. ASTM 8.5) al aumentar el porcentaje de Ti de 0.1% a 0.2% (figura 4.5.b y 4.5.d, respectivamente); al cambiar el nivel de Sr a 0.04%, la reducción en el tamaño fue de 3.78 mm (No. ASTM 6.5, figura 4.5.c) a 0.56 mm (No. ASTM 12, figura 4.5.e).

Con un nivel fijo de 0.1% Ti aunado al incremento de 0.02% Sr hasta 0.04% Sr se obtiene una reducción en el tamaño de grano de 5.34 mm (No. ASTM 5.5) a 3.78 mm (No. ASTM 6.5), como se observa en las figuras 4.5.b y 4.5.c, respectivamente). Para un nivel fijo de 0.2 % Ti el aumento de 0.02% Sr hasta 0.04% Sr produce una reducción de 1.89 mm (No. ASTM 8.5) a 0.56 mm (No. ASTM 12) en el tamaño de grano de las muestras (figura 4.5.d y 4.5.e, respectivamente).

Con un 15%  $\text{SiC}_p$ , es evidente el decaimiento del agente refinador para ambos niveles de Ti (0.1 y 0.2%). Las macroestructuras para un nivel bajo y alto Sr señalan indudablemente una reducción de la cantidad de sitios de nucleación heterogénea.

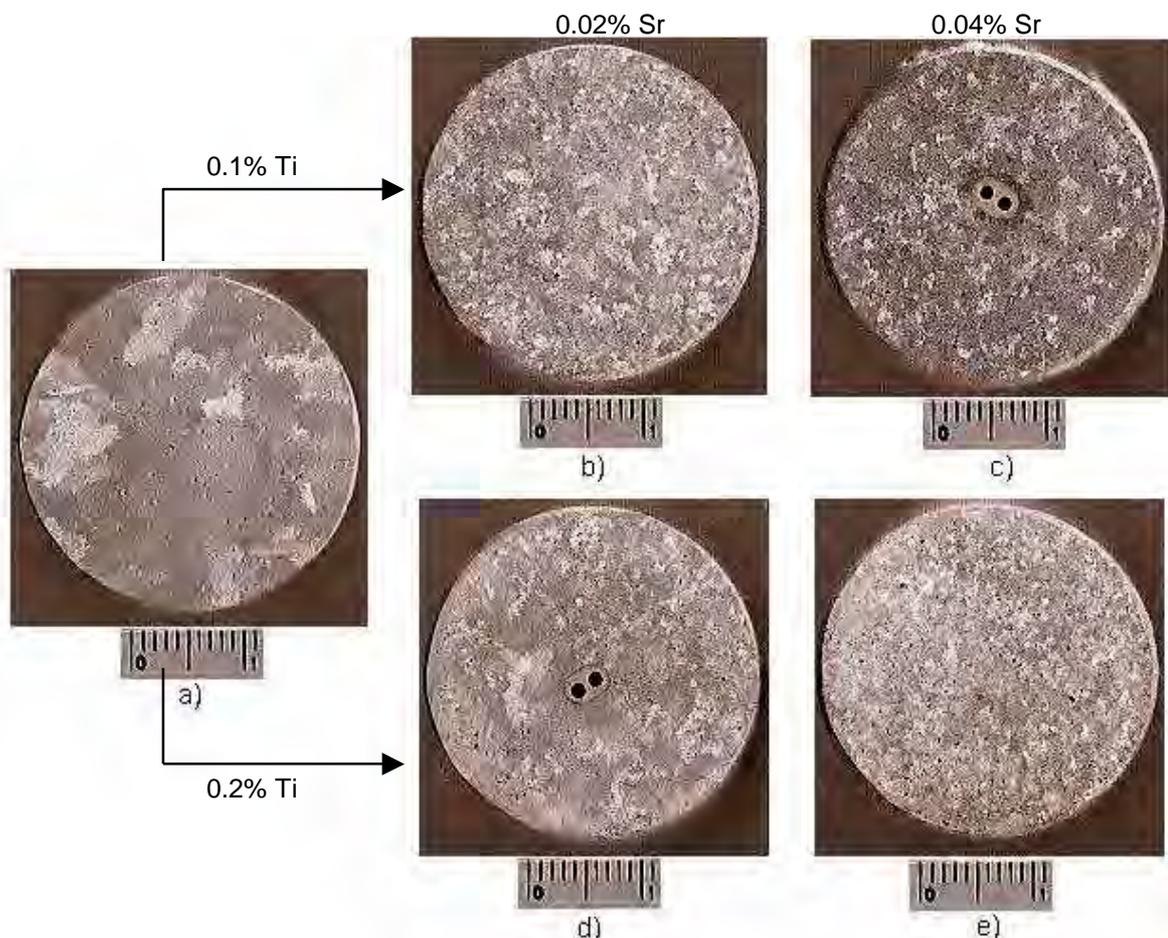


Figura 4.6. Macroestructuras del compuesto A356/ 15%vol  $\text{SiC}_p$ ; aumento secuencial en el porcentaje de Ti y Sr; a) sin tratamiento, b) 0.1% Ti / 0.02% Sr, c) 0.1% Ti / 0.04% Sr, d) 0.2% Ti / 0.02% Sr y e) 0.2% Ti / 0.04% Sr.

La adición de Ti nuevamente promovió el fenómeno de nucleación heterogénea pero la reducción del tamaño de grano en función al porcentaje de Sr, ya no es significativo en todas las muestras; sin embargo, en este caso las muestras presentaron un tamaño de grano más homogéneo. Los granos más finos para los composites reforzados con un 15% SiC<sub>p</sub> se obtuvieron con un porcentaje de 0.2% Ti y 0.02% Sr.

Los materiales compuestos A356/15% SiC<sub>p</sub> con un porcentaje de 0.02% Sr y una variación en el porcentaje de 0.1% a 0.2% Ti, presentaron una disminución en el tamaño de grano de 6.35 mm (No. ASTM 5, figura 4.6.b) a 3.17 mm (No. ASTM 7, figura 4.6.d); mientras que al aumentar el porcentaje de Sr a 0.04% la reducción en el tamaño fue de 4.49 mm (No. ASTM 6, figura 4.6.c) a 1.12 mm (No. ASTM 10, figura 4.6.e).

Con un nivel fijo de 0.1% Ti el incremento de 0.02% a 0.04% Sr redujo el tamaño de grano de 6.35 mm (No. ASTM 5, figura 4.6.b) a 4.49 mm (No. ASTM 6, figura 4.6.c); por otro lado, un nivel fijo de 0.2 % Ti y el aumento de 0.02% a 0.04% Sr reduce el tamaño de grano de las muestras de 3.17 mm (No. ASTM 7, figura 4.6.d) a 1.12 mm (No. ASTM 10, figura 4.6.e).

#### 4.2.3 Análisis térmico de la región eutéctica.

La tabla 4.5 muestra los parámetros de solidificación eutéctica así como el nivel de modificación obtenido en los composites A356/SiC<sub>p</sub>.

| <b>Tabla 4.5. Parámetros de solidificación eutéctica.</b> |  |                              |                            |                             |                               |                          |                              |
|---|--|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| <b>No. de muestra / % SiC<sub>p</sub></b>                 | <b>%Sr<sub>nominal</sub> / %Ti<sub>nominal</sub></b> | <b>T<sub>min</sub> (° C)</b> | <b>T<sub>E</sub> (° C)</b> | <b>ΔT<sub>E</sub> (° C)</b> | <b>ΔT<sub>Rec</sub> (° C)</b> | <b>t<sub>E</sub> (s)</b> | <b>Nivel de modificación</b> |
| Blanco  | 0.0002 / 0.032                                       | 577,02                       | 577,21                     | 0.00                        | 0,195                         | 17                       | 1                            |
| 1 / (5%)  | 0.0002 / 0.032                                       | 576.8                        | 577.06                     | 0.00                        | 0.26                          | 20                       | Entre 1 y 2                  |
| 2 / (10%)   | 0.0002 / 0.032                                       | 576.18                       | 577.14                     | 0.00                        | 0.96                          | 27                       | 2                            |
| 3 / (15%)   | 0.0002 / 0.032                                       | 576.52                       | 577.10                     | 0.00                        | 0.58                          | 22                       | Entre 1 y 2                  |
| 4 / (5%)  | 0.023 / 0.096  | 578.82                       | 579.97                     | -2.91                       | 1.15                          | 9                        | 1                            |
| 5 / (5%)  | 0.040 / 0.079  | 573                          | 575.2                      | 1.86                        | 2.2                           | 26                       | 4                            |
| 6 / (5%)  | 0.021 / 0.180  | 577.4                        | 577.6                      | -0.54                       | 0.2                           | 14                       | 2                            |
| 7 / (5%)  | 0.041 / 0.220  | 573.3                        | 574.5                      | 2.56                        | 1.2                           | 25                       | Entre 5 y 6                  |
| 8 / (10%)   | 0.022 / 0.084  | 570.35                       | 571.97                     | 5.09                        | 1.62                          | 25                       | Entre 5 y 6                  |
| 9 / (15%)   | 0.020 / 0.091  | 573                          | 575                        | 2.09                        | 2.0                           | 28                       | 5                            |
| 10 / (15%)  | 0.040 / 0.100  | 572.25                       | 574.5                      | 2.59                        | 2.25                          | 21                       | 6                            |
| 11 / (15%)  | 0.024 / 0.170  | 573.15                       | 575.75                     | 1.34                        | 2.6                           | 26                       | 3                            |
| 12 / (15%)  | 0.045 / 0.160  | 574.75                       | 576,25                     | 0.84                        | 1.5                           | 32                       | Entre 2 y 3                  |

donde:

T<sub>min</sub> = temperatura mínima antes de la temperatura eutéctica. Temperatura a la cual los cristales de silicio recién nucleados han crecido hasta tal punto que el calor latente desarrollado durante el proceso de crecimiento equilibra el flujo de calor del sistema, en el centro de la muestra.

T<sub>E</sub> = temperatura de crecimiento eutéctico. Temperatura de crecimiento en estado estable durante la cual, la liberación de calor latente es nuevamente igual, a la liberación de calor por parte del sistema. A esta temperatura se alcanza un nuevo equilibrio de energía.

$\Delta T_E$  = depresión de la temperatura eutéctica.  $T_E$  aleación no modificada –  $T_E$  aleación modificada.

$\Delta T_{Rec}$  = temperatura de recalcencia ( $T_E - T_{min}$ ).

$t_E$  = tiempo de subenfriamiento del eutéctico. Tiempo entre el máximo y el mínimo de la recalcencia eutéctica. Periodo de tiempo necesario para alcanzar el punto máximo de la reacción eutéctica a partir de la temperatura mínima.

Las partículas de SiC modificaron los parámetros de solidificación y por lo tanto, el tamaño y morfología del eutéctico. La incorporación de SiC<sub>p</sub> a la matriz metálica cambió la morfología interfacial, la distribución del soluto y redujo la cantidad de calor latente de solidificación liberado.

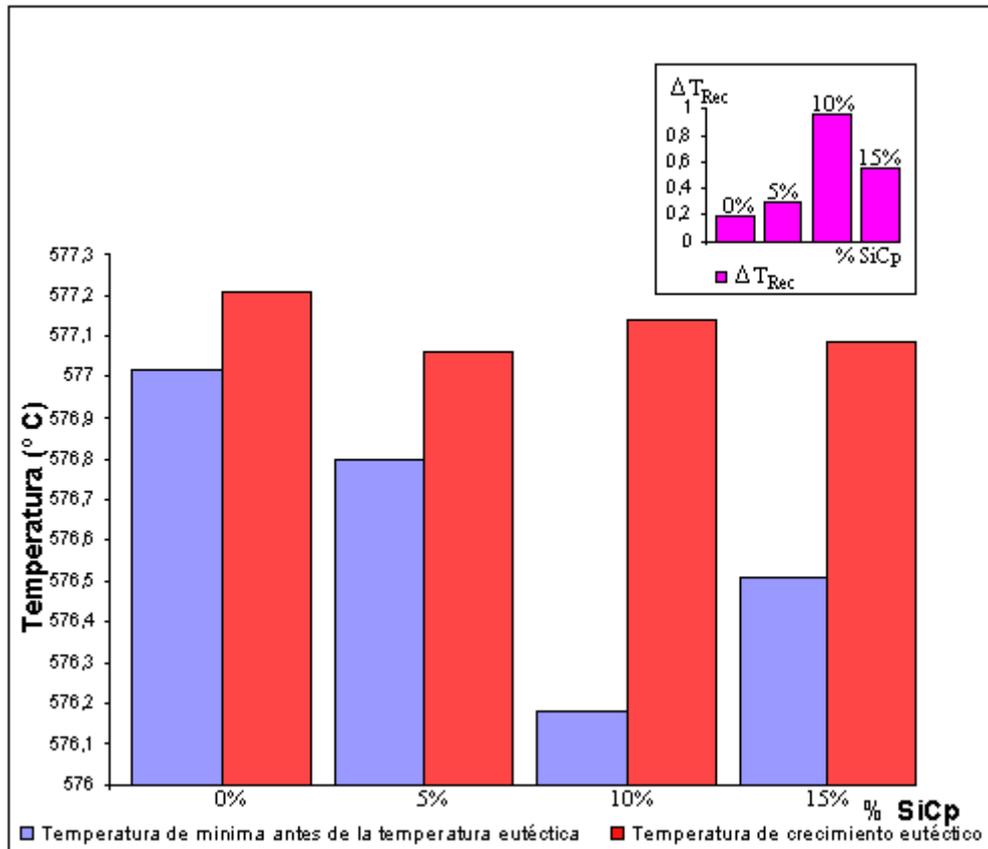
La incorporación de partículas a la matriz metálica hasta un 10% SiC<sub>p</sub> provoca un decremento en la temperatura mínima antes de la temperatura eutéctica ( $T_{min}$ ). Para un 15% SiC<sub>p</sub> se observa un incremento de este parámetro. En cuanto a la temperatura de crecimiento eutéctica ( $T_E$ ), no hay una tendencia clara. Sin embargo, la depresión de estos parámetros con respecto al blanco señalan la ausencia de nucleación preferencial sobre las partículas de SiC, posiblemente como resultado de la mala distribución de estas en el composito.

La presencia del refuerzo provocó un aumento en la temperatura de recalcencia ( $\Delta T_{Rec}$ ) en todos los compositos sin modificar. Para un composito con 5% SiC<sub>p</sub> se obtiene un  $\Delta T_{Rec}$  de 0.26° C. La mayor diferencia se obtiene al incorporar un 10% SiC<sub>p</sub>; la temperatura de recalcencia haciende hasta 0.96° C. Finalmente, con un 15% SiC<sub>p</sub> el valor decae a 0.54° C. Este incremento en el subenfriamiento de solidificación ( $\Delta T_{Rec}$ ) apunta a una baja velocidad de crecimiento del silicio eutéctico, principalmente en el composito con 10% SiC<sub>p</sub>; como resultado se puede observar una ligera modificación de los compositos.

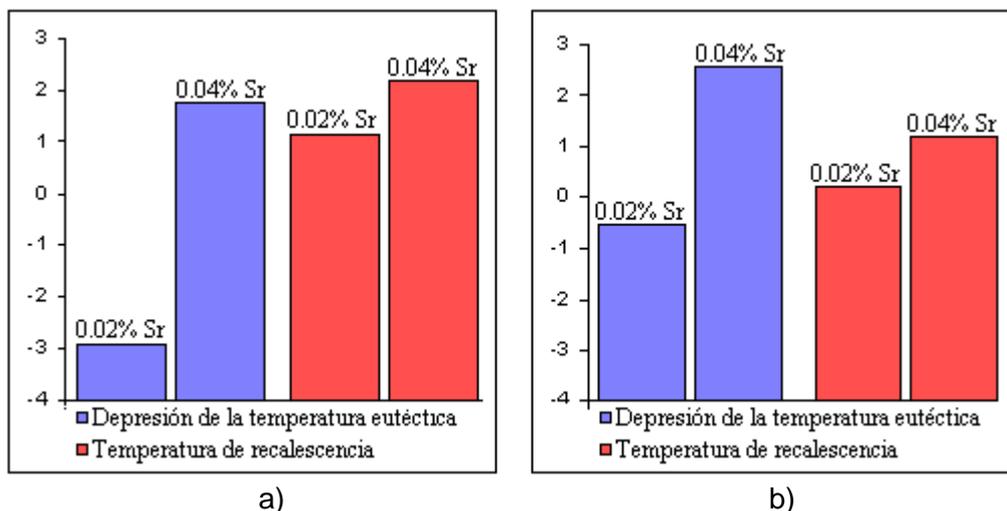
El parámetro  $t_E$  (tiempo de subenfriamiento del eutéctico) también es un indicador del grado de modificación. En general, los compositos necesitaron periodos de tiempo ligeramente mayores que el blanco para alcanzar el punto máximo de la reacción eutéctica. El tiempo de subenfriamiento eutéctico ( $t_E$ ) presentó la misma tendencia que la temperatura de recalcencia. Primeramente, la presencia del 5% SiC<sub>p</sub> provocó un ligero incremento de este parámetro ( de 17 s a 20 s); con un 10% SiC<sub>p</sub> el valor de  $t_E$  sube hasta 27 s y finalmente, con un 15% SiC<sub>p</sub> el valor disminuye a 22 s. Este descenso de la velocidad de crecimiento señala nuevamente una modificación leve en las piezas. La gráfica 4.15 muestra el efecto de la incorporación de partículas de SiC a la matriz metálica.

En la gráfica 4.16 se observa el efecto del %Sr y del %Ti sobre la depresión de la temperatura eutéctica ( $\Delta T_E$ ) y la temperatura de recalcencia ( $\Delta T_{Rec}$ ) en compositos A356/5% SiC<sub>p</sub>.

Los compositos con 0.1% Ti (gráfica 4.16.a), presentan un incremento en la depresión de la temperatura eutéctica de -2.91° C a 1.86° C y un aumento en la temperatura de recalcencia de 1.15° C a 2.2° C al modificar con un nivel bajo y alto de Sr (0.02% y 0.04% Sr). El incremento en el subenfriamiento ( $\Delta T_{Rec}$ ) se debe a la disminución de la velocidad de crecimiento del silicio eutéctico por la presencia del Sr.



Gráfica 4.15. Efecto del incremento en el % de SiC<sub>p</sub> sobre la zona de liquidus.



Gráfica 4.16. Efecto de la variación del %Sr sobre la depresión de la temperatura eutéctica y la temperatura de recalentamiento en composites A356/5% SiC<sub>p</sub>; a) con 0.1% Ti y b) 0.2% Ti.

El tiempo de subenfriamiento del eutéctico aumenta considerablemente con el incremento en el porcentaje de Sr. Con un nivel del 0.02% Sr, el tiempo fue de 9 s pero se incrementa hasta 26 s al aumentar el porcentaje de Sr a 0.04%. Este

incremento de tiempo apunta a una disminución en la velocidad de crecimiento de los cristales de silicio a consecuencia de la adición del modificador [4, 16, 29].

Los composites tratados con 0.2% Ti (gráfica 4.16.b), muestran de igual forma, un incremento en la depresión de la temperatura eutéctica ( $\Delta T_E$ ) de  $-0.54^\circ\text{C}$  a  $2.56^\circ\text{C}$  y en la temperatura de recalcencia de  $0.2^\circ\text{C}$  a  $1.2^\circ\text{C}$  con el aumento en el porcentaje de Sr. El tiempo de subenfriamiento del eutéctico también aumentó de 14 s a 25 s.

La gráfica 4.17 muestra las curvas de enfriamiento de la zona eutéctica para los composites A356/5% SiC<sub>p</sub> modificados con 0.02% Sr.

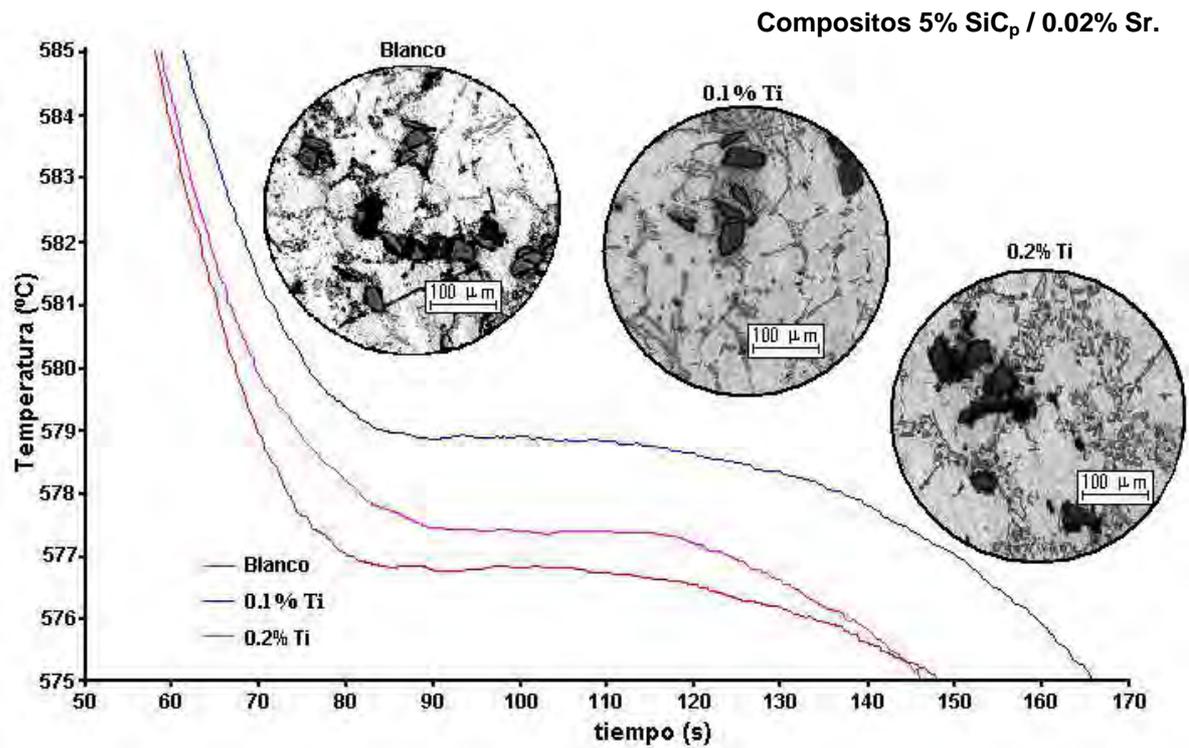
Con valores de 0.02% Sr, la depresión de la temperatura eutéctica es negativa en ambos casos, aun con el incremento de Ti. Las muestras modificadas con este nivel de Sr presentan escasa o nula modificación; es probable que un alto porcentaje de Sr fuera utilizado en la humectación entre el refuerzo cerámico (SiC<sub>p</sub>) y la matriz metálica, favoreciendo la incorporación de las partículas al baño metálico, pues a diferencia de los composites sin tratamiento de refinación y modificación, la distribución de las partículas en estas muestras fue más uniforme. Como resultado, una fracción muy alta del Sr añadido se quedó en las partículas y el resto permaneció en el metal líquido.

Bajo estas condiciones, la presencia de las partículas de SiC alteró la solidificación de la matriz, proporcionando condiciones favorables para el crecimiento del Si eutéctico. Se impidió la difusión del soluto por delante de la interfase sólido-líquido lo que llevó a un cambio en la morfología interfacial y a una distribución del soluto en la microestructura. Esta perturbación en el campo de difusión del soluto disminuyó el gradiente de concentración del soluto entre las partículas y la interfase.

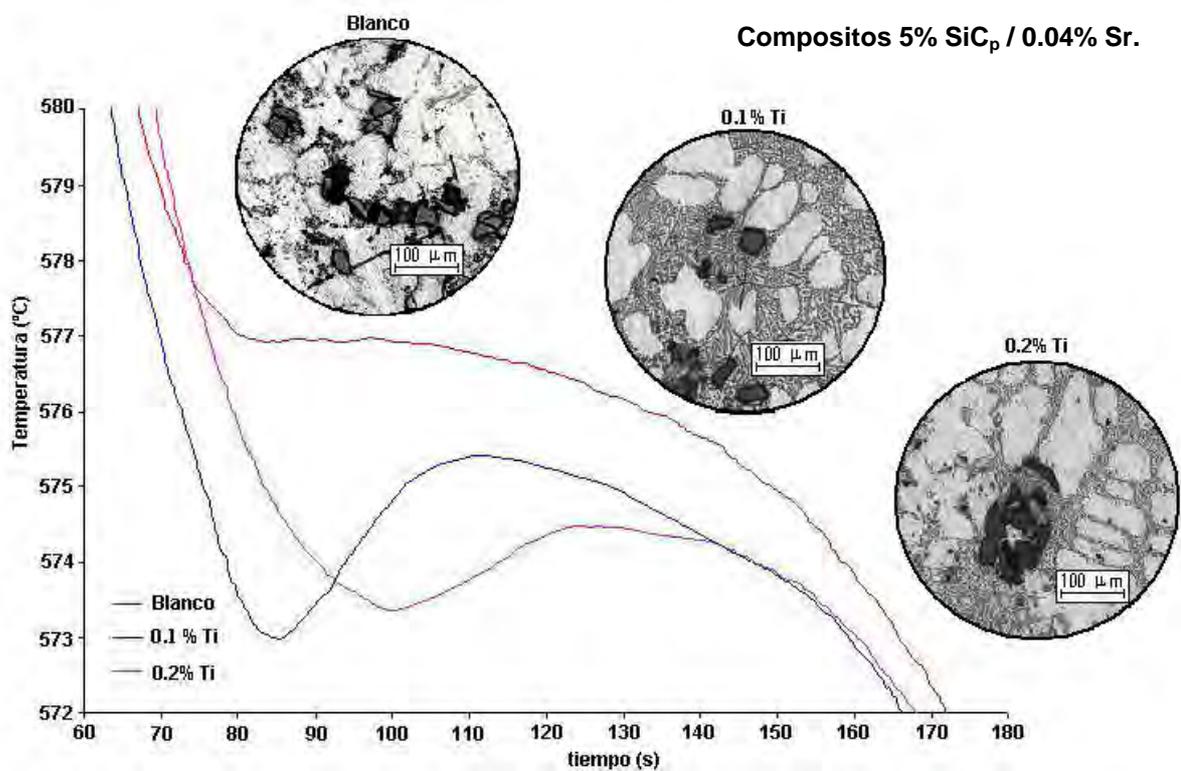
La diferencia en conductividad térmica entre las partículas y la matriz también alteró el gradiente térmico. La combinación de estos dos efectos contribuyó al cambio en la morfología interfacial [10].

Tomando en cuenta el tiempo de subenfriamiento de estas muestras (muestras 4 y 6), se puede constatar que para este porcentaje de Sr la velocidad de crecimiento de los cristales de Si es elevada. Este comportamiento nuevamente sugiere la presencia de nucleación preferencial sobre las partículas de SiC. Las partículas de SiC aceleran la solidificación del eutéctico debido al incremento del calor latente de solidificación liberado por unidad de tiempo.

Las muestras modificadas con 0.04% Sr presentaron una depresión de la temperatura eutéctica ( $\Delta T_E$ ) mayor y por tanto, significativa (Gráfica 4.18). El incremento de 0.1% Ti a 0.2% Ti aumenta el parámetro  $\Delta T_E$ , sugiriendo la presencia de una mayor cantidad de sitios de nucleación. La temperatura de recalcencia muestra un comportamiento contrario. El incremento de 0.1% Ti a 0.2% Ti disminuye el valor del subenfriamiento de  $2.2^\circ\text{C}$  a  $1.2^\circ\text{C}$ ; por ende hay un aumento en la velocidad de crecimiento de los cristales de silicio.



Gráfica 4.17. Curvas de enfriamiento en la región eutética. Efecto del Ti sobre los parámetros de solidificación eutética en compositos A356/5% SiC<sub>p</sub> modificados con 0.02% Sr.



Gráfica 4.18. Curvas de enfriamiento para la zona eutética. Efecto del Ti sobre los parámetros de solidificación eutética en compositos A356/5% SiC<sub>p</sub> modificados con 0.04% Sr.

Para este nivel de Sr, la incorporación del Ti contribuyó en la modificación final de la muestra. Sin embargo, el incremento de 0.1% Ti a 0.2% Ti favoreció su sobremodificación. La reducción del subenfriamiento ( $\Delta T_{\text{Rec}}$ ) con el aumento del porcentaje de Ti, indica una disminución en la velocidad de crecimiento de los cristales de silicio.

Este fenómeno probablemente sea un efecto de las restricciones físicas impuestas en el volumen de la fase eutéctica tanto por la fase primaria como por la presencia de partículas de SiC. La reducción de la región interdendrítica aunado a la presencia de las partículas contribuyen a restringir el crecimiento del silicio eutéctico debido a que un mismo volumen de líquido interdendrítico tiene que solidificar entre estas zonas.

La gráfica 4.19 muestra el efecto del Sr y Ti sobre la depresión de la temperatura eutéctica  $\Delta T_E$  y sobre la temperatura de recalcancia  $\Delta T_{\text{Rec}}$ .

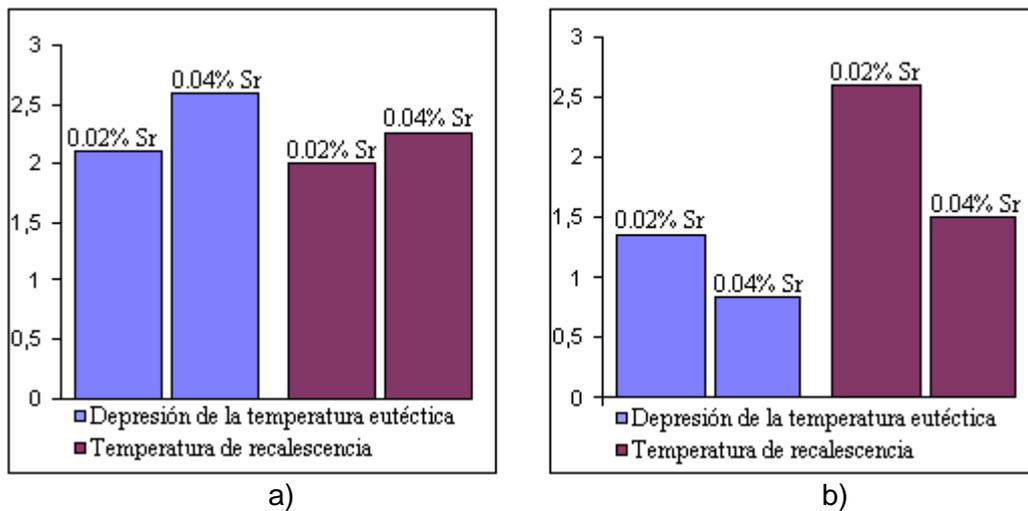
En la gráfica 4.19.a se puede observar que al aumentar de 0.02% Sr a 0.04% Sr se presenta una mayor depresión del parámetro  $\Delta T_E$  (de 2.09° C a 2.59° C). El subenfriamiento ( $\Delta T_{\text{Rec}}$ ) es casi el mismo solamente se observa un ligero incremento de 2° C a 2.25° C con ese mismo aumento de 0.02% a 0.04% Sr. Por consiguiente, las muestras No. 9 y No. 10, bajo estas condiciones presentan una adecuada modificación; baja velocidad de crecimiento producto de la adición de Sr que modifica la cinética de crecimiento de los cristales de silicio, también producto de la adición de Ti que limita las zonas interdendríticas aunado a la presencia de las partículas de SiC. La muestra No. 10 presenta un nivel de modificación mayor debido al aumento de 0.02% a 0.04% Sr. Como consecuencia hay un incremento en el tiempo de subenfriamiento ( de 28 s a 31 s) lo cual se traduce en una disminución en la velocidad de crecimiento de la fase eutéctica.

El incremento de 0.1% a 0.2% Ti produce una disminución significativa del parámetro  $\Delta T_E$ . En la gráfica 4.19.b se puede observar que el incremento de 0.02% a 0.04% Sr nuevamente disminuye el parámetro  $\Delta T_E$ , lo cual es un indicador de un bajo nivel de modificación alcanzado.

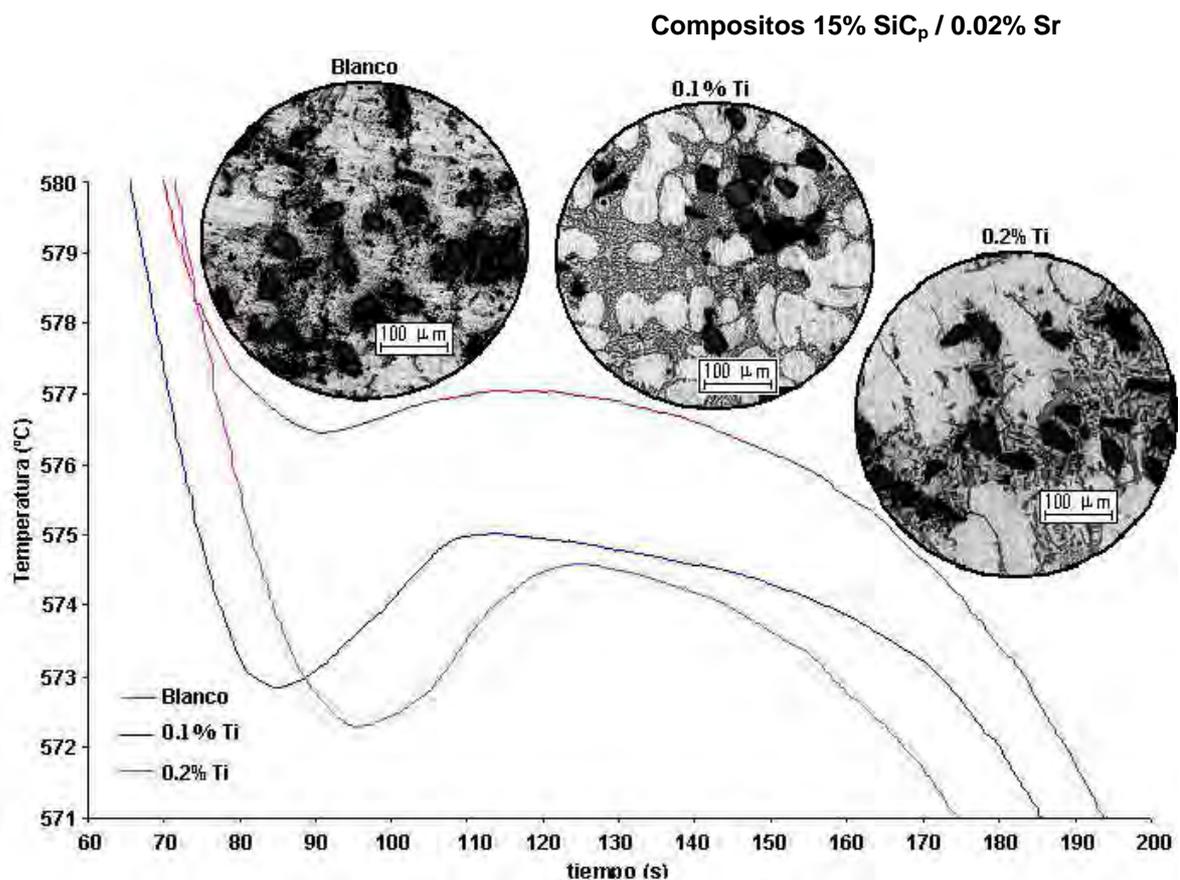
La reducción de este parámetro quizá se deba a la baja velocidad de disolución durante el proceso de modificación tanto de las partículas de  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Sr}$  como las de  $\text{Al}_4\text{Sr}$ . Se ha observado que con porcentajes altos de Sr, las partículas de  $\text{Al}_4\text{Sr}$ ,  $\text{SrSi}_2$  o  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2$  pueden actuar como sitios de nucleación preferencial para los cristales de silicio eutéctico [2, 3, 6].

Sin embargo, lo más probable es que solamente una pequeña fracción de Sr se haya incorporado a la matriz metálica mientras que la fracción restante se empleó en inhibir el crecimiento de la capa deshumectante que rodea la superficie de las partículas de SiC.

Se puede observar en la gráfica 4.20 el efecto de la adición de Ti para un mismo nivel de Sr. Para un nivel de 0.02% Sr el incremento en el porcentaje de Ti disminuye la depresión de la temperatura eutéctica  $\Delta T_E$  de 2.09° C a 1.34° C. El efecto es significativo y es un indicador de la disminución del nivel de modificación en la muestra.



Gráfica 4.19. Efecto de la variación del %Sr sobre la depresión de la temperatura eutéctica y la temperatura de recalcencia composites A356/15% SiC<sub>p</sub>; a) con 0.1% Ti y b) 0.2% Ti.

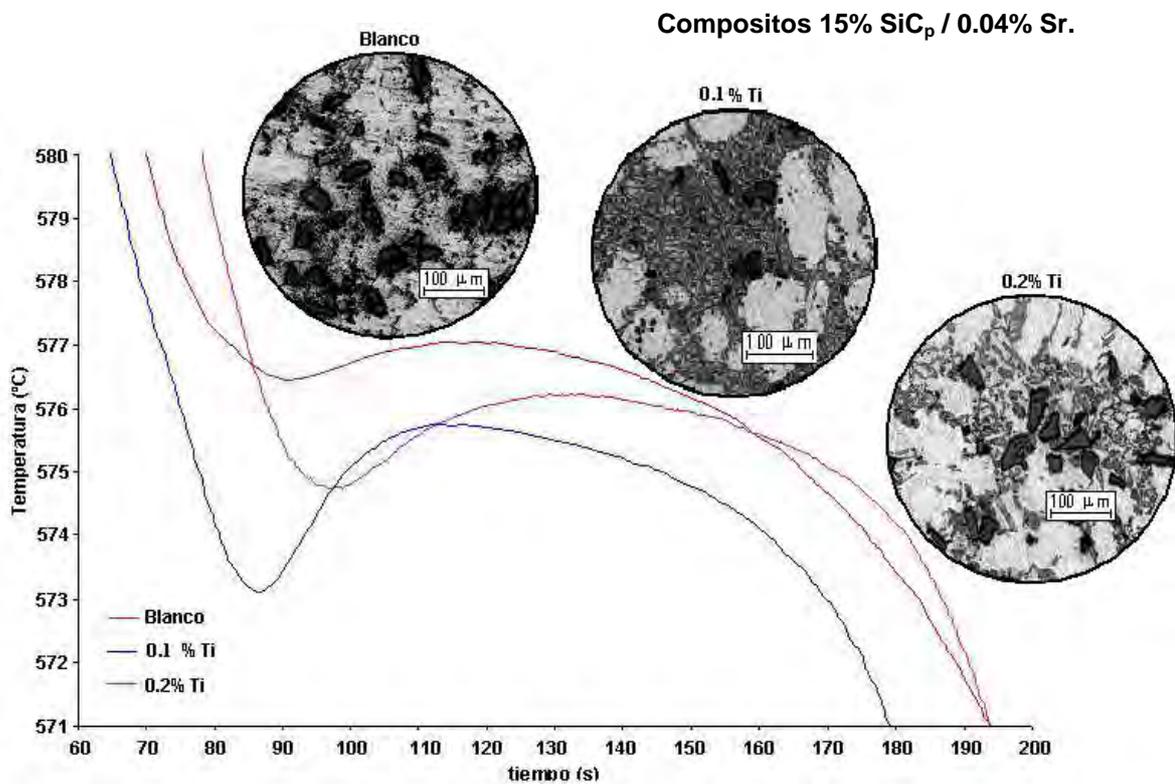


Gráfica 4.20. Curvas de enfriamiento para la zona eutéctica. Efecto del Ti sobre los parámetros de solidificación eutéctica en composites A356/15% SiC<sub>p</sub> modificados con 0.02% Sr.

La temperatura de recalcencia presenta un aumento de 2° C a 2.6° C mientras que el tiempo de subenfriamiento disminuye ligeramente de 28 s a 26 s, para el

mismo incremento en el porcentaje de Ti. Una deficiente incorporación de las partículas  $Al_2Si_2Sr$  [3, 30] en la matriz metálica provocan que un porcentaje muy bajo de Sr este disponible para el tratamiento de modificación, como se observa en la muestra con 0.02% Sr y 0.2% Ti. Como resultado se produjo un aumento en la velocidad de crecimiento de los cristales de silicio.

Con 0.04% Sr, el aumento de 0.1% a 0.2% Ti provoca que la disminución del parámetro  $\Delta T_E$  de  $2.59^\circ C$  a  $0.84^\circ C$  sea aun más significativa; estas muestras presentan un nivel de modificación muy diferente (gráfica 4.21). El subenfriamiento  $\Delta T_{Rec}$  también disminuyo. El decremento de  $2.25^\circ C$  a  $1.5^\circ C$  señalan un incremento en la velocidad de crecimiento de la fase eutética. De igual forma, estos resultados señalan que la cantidad de Sr en el baño metálico fue mínima producto del asentamiento en la superficie de las partículas o de su empleo como sitio de nucleación preferencial; la modificación obtenida fue deficiente.



Gráfica 4.21. Curvas de enfriamiento para la zona eutética. Efecto del Ti sobre los parámetros de solidificación eutética en composites A356/15% SiC<sub>p</sub> modificados con 0.04% Sr.

#### 4.2.4 Análisis microestructural.

La incorporación de partículas de SiC a la matriz metálica modificó la morfología eutéctica de todas las muestras. No se observa nucleación de la fase primaria sobre las partículas de SiC y en general no se obtuvo una distribución uniforme. Es probable que la microestructura presentará un cambio más brusco si la distribución de las partículas hubiese sido más uniforme y homogénea.

Las muestras sin tratamiento de modificación principalmente los composites A356/15% SiC<sub>p</sub>, presentaron problemas de segregación de partículas. En estas muestras se encontró que la mayor parte de las partículas de SiC fueron empujadas a la parte superior de la pieza y ahí quedaron atrapadas. Al no alcanzarse una distribución uniforme del refuerzo cerámico en la matriz metálica se obtuvo como consecuencia la formación preferencial de conglomerados.

La presencia de conglomerados de partículas en la matriz metálica aumenta la velocidad de asentamiento e incrementa la mala distribución las partículas generando regiones sin partículas, debido al asentamiento; la cantidad de conglomerados fue mayor con porcentajes bajos de Sr.

La interacción de las partículas con el frente de crecimiento en todas las muestras se efectuó mediante el fenómeno del empuje de partículas durante la solidificación lo que condujo a la segregación de las partículas en las regiones interdendríticas de la matriz debido al movimiento de la interfase sólido-líquido.

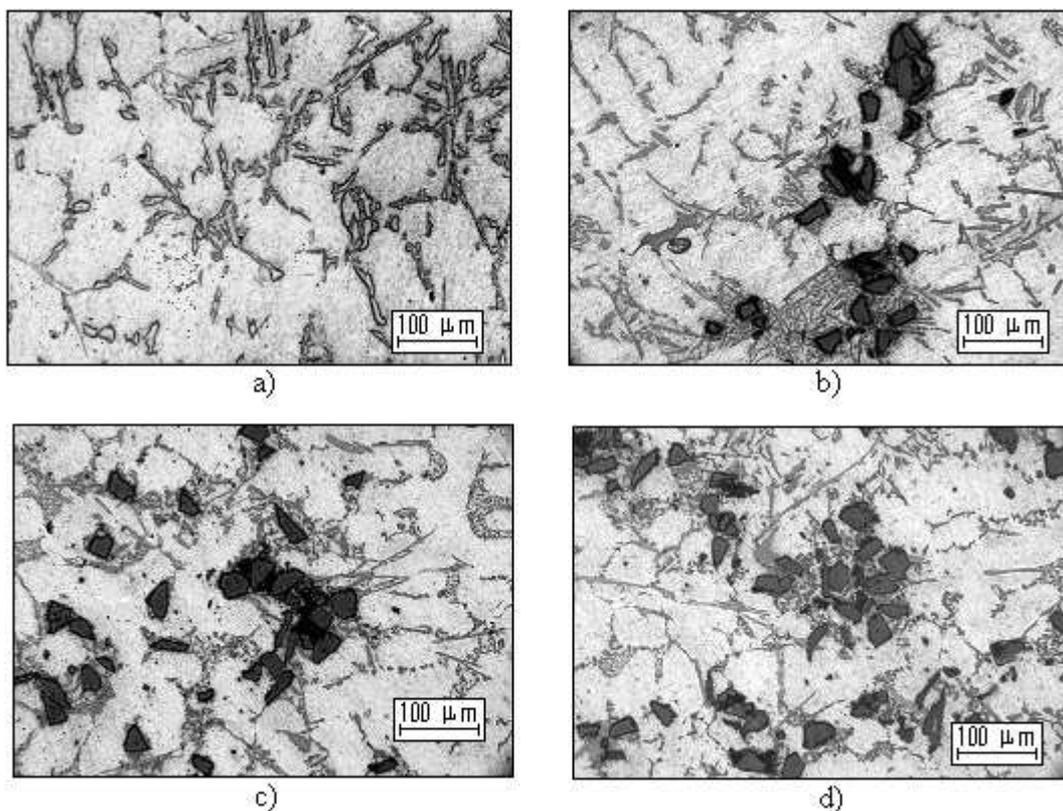


Figura 4.7. Microestructuras del composite A356/SiC<sub>p</sub>, efecto del incremento en el %SiC<sub>p</sub>; a) sin refuerzo, b) 5% SiC<sub>p</sub>, c) 10% SiC<sub>p</sub> y d) 15% SiC<sub>p</sub>.

La figura 4.7 a, b, c y d muestra la microestructura de cada uno de los composites con diferente porcentaje de  $\text{SiC}_p$ , sin modificar y sin refinar.

La presencia de un 5% y un 15% de  $\text{SiC}_p$  produjo la misma modificación morfológica entre sin modificar y mal modificada (nivel 1 y 2, respectivamente). En estas muestras se observa que las regiones cercanas a las partículas de  $\text{SiC}$ , la estructura está mal modificada (nivel 2); el silicio está presente en forma de láminas finas aunque también en forma acicular. En zonas libres de partículas, la estructura no está modificada (nivel 1); el silicio eutéctico está presente en forma de láminas largas, gruesas y en forma acicular.

Con un 10%  $\text{SiC}_p$  la morfología de la muestra arroja un nivel 2. Nuevamente, las regiones cercanas a las partículas de  $\text{SiC}$  presentan una estructura mal modificada en la cual el silicio eutéctico está en forma de láminas finas aunque también en forma acicular. La modificación del silicio eutéctico no solo se observa en estas zonas sino que comienza a verse en toda la pieza. Para este nivel de  $\text{SiC}_p$ , se apreció una mejor distribución de partículas en la pieza.

En la figura 4.8 se muestra el efecto del Sr sobre la microestructura de composites A356/5%  $\text{SiC}_p$  refinados con 0.1% Ti. Con un nivel bajo de Sr (0.02%), la pieza no presenta modificación (nivel 1). En esta muestra, el silicio eutéctico se encuentra en formas aciculares largas y gruesas. Se alcanzó una mejor incorporación de partículas. En las zonas con partículas de  $\text{SiC}$ , la estructura laminar está ligeramente fracturada, aunque prevalecen las estructuras aciculares.

Con un porcentaje alto de Sr (0.04%), la estructura está suficientemente modificada (nivel 4, figura 4.8.b). Aunque la modificación de la pieza aun no es completamente homogénea, las zonas con partículas presentan una estructura laminar completamente fracturada. En las zonas libres de partículas se aprecian aun pequeñas cantidades de estructuras aciculares. Se alcanzó una mejor distribución de las partículas con la adición del agente modificador.

Con un nivel alto de Ti (0.2%), los composites A356/5%  $\text{SiC}_p$  modificados con 0.02% y 0.04% Sr presentaron un nivel de modificación mayor (figura 4.9.a y b). El composite A356/5%  $\text{SiC}_p$  refinados con 0.2% Ti y modificado con 0.02% Sr (figura 4.9.a) presenta una estructura mal modificada (nivel 2) en la que el silicio está presente en su mayoría en forma de láminas finas y también en forma acicular. Comienza a romperse en pequeñas partes, principalmente en zonas con partículas aunque la cantidad de estructuras aciculares es mayor.

Con un incremento de Sr (0.04%), la estructura está entre bien modificada (nivel 5) y súper modificada (nivel 6). El silicio eutéctico está presente en forma de partículas fibrosas redondeadas; sin embargo hay zonas en las que el silicio está presente en forma de partículas globulizadas extremadamente finas. En ambos casos, las partículas fueron empujadas a las zonas interdendríticas.

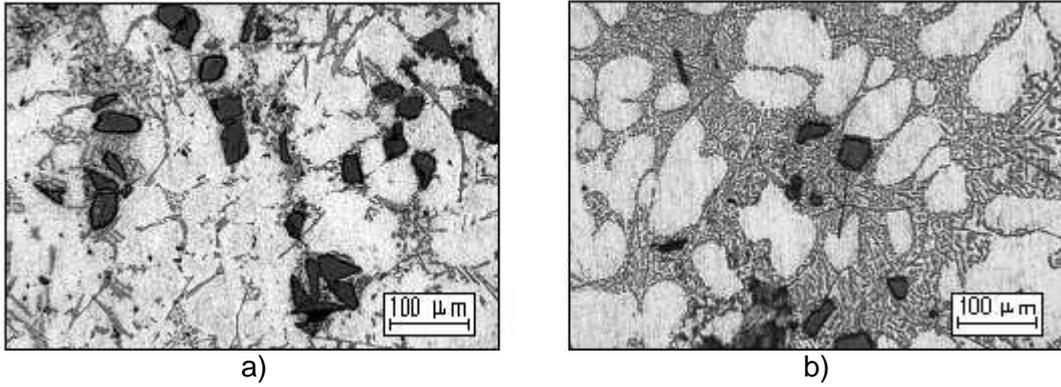


Figura 4.8. Microestructuras del compuesto A356/5% SiC<sub>p</sub> refinados con 0.1% Ti. Efecto del incremento en el % Sr; a) modificada con 0.02% Sr y b) modificada con 0.04% Sr.

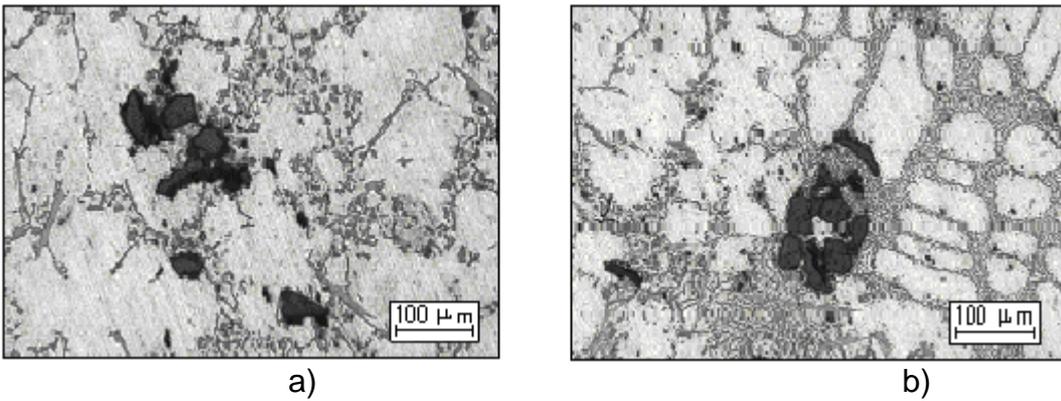


Figura 4.9. Microestructuras del compuesto A356/5% SiC<sub>p</sub> refinados con 0.2% Ti. Efecto del incremento en el % Sr; a) modificada con 0.02% Sr y b) modificada con 0.04% Sr.

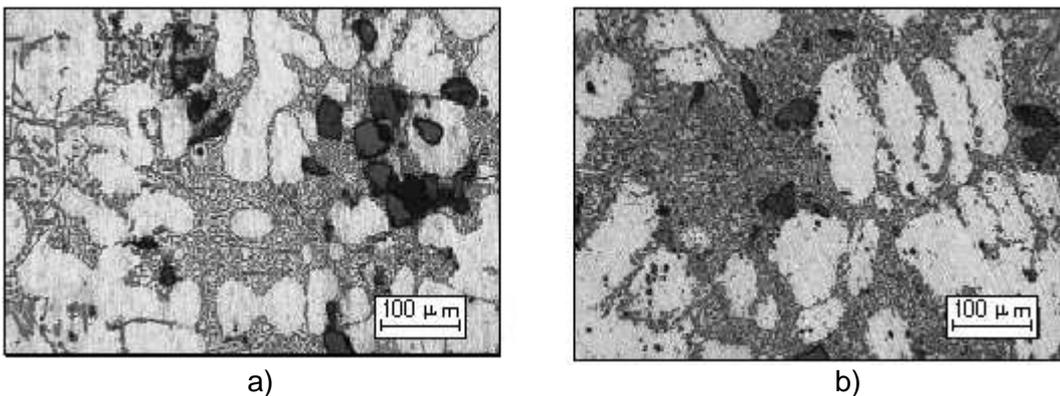


Figura 4.10. Microestructuras del compuesto A356/15% SiC<sub>p</sub> refinados con 0.1% Ti. Efecto del incremento en el % Sr; a) modificada con 0.02% Sr y b) modificada con 0.04% Sr.

La figura 4.10 muestra el efecto del Sr sobre las microestructuras del compuesto A356/15% SiC<sub>p</sub> refinados con 0.1% Ti.

Un nivel bajo de Sr (0.02%) produce un nivel 5 de modificación en la muestra. Se puede observar una estructura bien modificada en la que el silicio eutéctico está presente en forma de partículas fibrosas redondeadas. Sin embargo, la distribución de las partículas no fue buena y se aprecia una gran cantidad de conglomerados (figura 4.10.a).

Con un 0.04% Sr la muestra presenta un nivel de modificación más alto. La estructura está súper modificada y el silicio eutéctico está presente en forma de partículas globulizadas extremadamente finas. En la figura 4.10.b se observa una estructura laminar que comienza a romperse en pequeñas partes y estructuras aciculares.

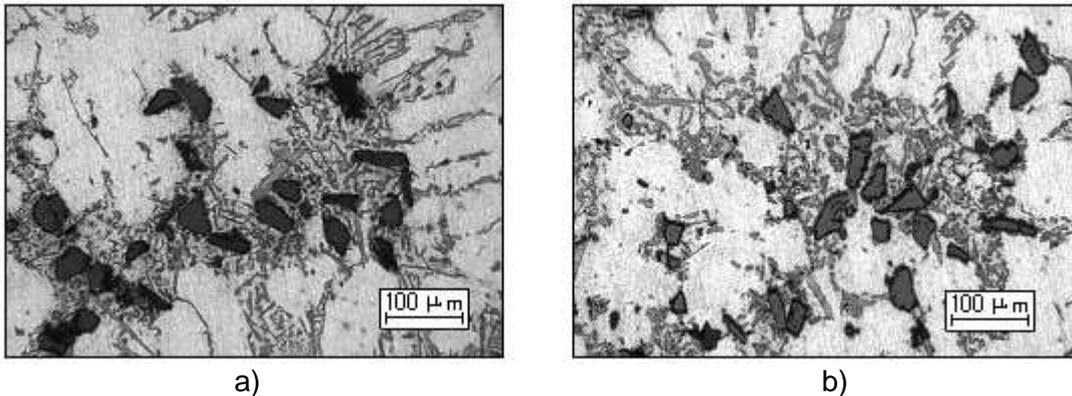


Figura 4.11. Microestructuras del compuesto A356/15% SiC<sub>p</sub> refinados con 0.2% Ti. Efecto del incremento en el % Sr; a) modificada con 0.02% Sr y b) modificada con 0.04% Sr.

Los composites A356/15% SiC<sub>p</sub> refinados con 0.2% Ti y modificados con 0.02% Sr y 0.04% Sr se muestran en la figura 4.11.

Con un 0.02% Sr, la microestructura se encuentra ligeramente modificada (nivel 3). En la figura 4.11.a se observa una estructura laminar que comienza a romperse en pequeñas partes principalmente en zonas con partículas reforzantes; las estructuras aciculares prevalecen en zonas libres de partículas.

Un nivel alto de Sr (0.04%) produce una estructura entre mal modificada y ligeramente modificada (nivel entre 2 y 3). En esta muestra, el nivel 2 prevalece en zonas libres de partículas; el silicio eutéctico está principalmente en forma de láminas finas y en forma acicular. Las zonas con presencia de partículas alcanzan un nivel 3 de modificación; la estructura laminar empieza a romperse en pequeñas partes.

En ambos casos, nuevamente se presentó segregación de partículas aun con la adición del agente modificador. La distribución de las partículas no fue uniforme y se aprecia una gran cantidad de cúmulos de partículas.

# Conclusiones.

El presente trabajo arrojó las siguientes conclusiones:

1. El Sr como agente modificador, influye en el proceso de refinamiento de grano; mientras que el Ti como agente refinador de grano, contribuye en la modificación de la fase eutéctica, tanto en materiales monolíticos como en compositos. El efecto conjunto de la adición de Ti y Sr en porcentajes altos o bajos afecta más significativamente la cinética de crecimiento tanto de la fase primaria como del eutéctico.
2. El porcentaje de refuerzo afecta significativamente el refinamiento de grano y modificación de la muestra. El incremento de % SiC<sub>p</sub> en la matriz contrarresta el efecto del Ti y el Sr sobre la zona liquidus; se necesitan cantidades mayores de cada uno para obtener subenfriamientos de liquidus semejantes a los obtenidos en aleaciones monolíticas. El mismo efecto se presenta en la zona eutéctica; la depresión de la temperatura eutéctica es menor. Sin embargo; el efecto es más notablemente para la zona liquidus.
3. La adición conjunta del Ti y Sr a la aleación monolítica A356 muestra un efecto significativo en la reducción del subenfriamiento de liquidus y en la depresión de la zona eutéctica. Con los niveles empleados en este trabajo, porcentajes alrededor del 0.2% Ti y 0.03% Sr producen un tamaño de grano muy fino (No. ASTM 14) y una buena modificación de la muestra. En compositos reforzados con un 5% SiC<sub>p</sub> una relación de 0.1% Ti/0.04% Sr refina y modifica adecuadamente la muestra; para obtener los mismos resultados en compositos reforzados con 15% SiC<sub>p</sub>, la relación es 0.1% Ti/0.02% Sr. El eutéctico en estos casos alcanzó un nivel de modificación entre 4 y 6 que corresponde a una estructura suficientemente modificada (fractura completa de la estructura laminar, pero aun se observan pequeñas cantidades de fase acicular) y estructura súper modificada (Si presente en forma de partículas globulizadas pero extremadamente finas).
4. La presencia de partículas cerámicas en la matriz metálica cambia las condiciones termodinámicas y físicas del proceso de solidificación del material compuesto en comparación con un material sin reforzar. Los compositos sin tratamiento de refinación de grano presentaron una depresión de la zona liquidus. Los parámetros térmicos de la zona eutéctica no presentan un cambio significativo en ausencia de agente modificador.
5. El análisis térmico puede emplearse para asegurar la calidad de una pieza colada; el aumento o depresión de los parámetros térmicos de solidificación son una herramienta que permiten conocer mediante el cotejo con un blanco, la calidad de los tratamientos de refinamiento de grano y el nivel de modificación final de la muestra.
6. El nivel de modificación obtenido en ambos materiales es semejante; sin embargo el tamaño de grano siempre es menor en los compositos. Mientras que en la aleación monolítica es necesario un porcentaje alto de Ti para alcanzar una buena modificación y refinación de la muestra, en los materiales compuestos es suficiente un 0.1% Ti. El exceso de agente refinador no reduce significativamente el tamaño de grano en las muestras.

## Bibliografía

1. Akbuluk H. and Yalcin Y., *Comparison of the mechanical properties of A356-SiC particle-reinforced metal matrix composite produced by two melting routes*, Journal of Materials: Design and Applications, Vol. 216, No. 1, 2002.
2. Apelian D. and Cheng J., *Al-Si Processing Variables: Effect on Grain Refinement and Eutectic Modification*, AFS Transactions, 1986-147.
3. Apelian D. and Sigworth G., *Assessment of Grain Refinement and Modification of Al-Si foundry alloys by Thermal Analysis*, AFS Transactions, 1984-161.
4. Amaro A., Yamamoto D. and Garcia A., *Modification and Refinement Treatment in Cast Al-Si/SiC Particle Composites*, Proceedings of the 2nd International conference on Cast Metal Matrix Composites, October 4-6, 1993.
5. Braszczyński J. and Zyska A., *Analysis of the influence of ceramic particles on the solidification process of metal matrix composites*, Materials Science and Engineering A, Volume 278, Pages 195-203, 2000.
6. Chai G. And Bächerud, *Factors Affecting Modification of Al-Si alloys by Adding Sr-Containing Master Alloys*, AFS Transactions, 1992-194.
7. Chen X. and Klinkenberg F., *Efficiency of impeller Degassing and Regassing Phenomena in Aluminium Melts*, 101 Casting Congress AFS, 1997.
8. Clyne T., *Metal Matrix Composites: Matrices and Processing*, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001.
9. Dunville B. T., Young D. K. and Boone G. W., *A New Combination Grain Refiner/Modifier for Hypoeutectic Al-Si foundry alloys*, Light Metals 1994, Edited by U. Mannweiler, The Minerals, Metals and Materials Society, 1994, pages 1065-1073.
10. Dutta B. and Surappa M. K., *Solidification Studies in aluminium matrix composites*, *Inorganic Matrix Composites*, The minerals, metals and materials society, 1996.
11. Fuoco R. and Goldenstein H., *The effect of modification treatment on micro-porosity formation in A356 Aluminium alloy: part II- dendrite morphology*, 101 Casting Congress AFS, 1997.
12. Ganguly P. and Poole W. J., *Characterization of reinforcement distribution inhomogeneity in metal matrix composites*, Materials Science and Engineering A, Volume 332, Pages 301-310, July 2002.
13. García J., Arámbula E. and Surrapa M., *Macrostructural Characterization of Al-Si-SiC<sub>p</sub> Cast Composites Refined with Master Alloy*, Metal 05, Czech Republic.
14. García J., González C. and Surrapa M., *Study of the interface of Al-7Si-10 vol.% SiC<sub>p</sub> cast composites treated with Sr*, Solidification Science and Processing; Outlook for 21<sup>st</sup> Century, Bangalore, February 2001.

15. García J., Juárez J. and Surappa M., *Effect of grain refinement treatment on the microstructure of cast Al-7Si-SiC<sub>p</sub> composites*, Materials Science and Engineering A, Volume 386, Pages 54-60, November 2004.
16. García J. y Surappa M., *Effect of Sr addition on an Al-7Si-10 vol.% SiC<sub>p</sub> cast composites*, Materials Science and Engineering A, Volume 382, Pages 315-320, September 2004.
17. González C., García A. and Juárez J., *Quantification of the SiC<sub>p</sub> content in molten Al-Si/SiC<sub>p</sub> composites through computer aided Thermal Analysis*, New Developments on Metals, Edited by J.M. Torralba, Proceedings of the International Conference on Advanced Materials Processing Technologies, Volume1, Madrid Spain, 2001.
18. Hariedy M. M., Niazi A. and Nofal A.A., *Thermal Analysis of Aluminium alloys as a tool to evaluate the Grain Refiners Efficiency*, Light Metals 1996, Edited by Wayne Hale, The Minerals, Metals and Materials Society, 1996, pages 697-706.
19. Hashim J. and Looney L., *Particle distribution in cast metal matrix composites part I*, Journal of Materials Processing Technology, Volume 123, Pages 251-257 April 2002.
20. Hoover William, *The commercialization of castable aluminium composites*, Proceedings of the 2nd International conference on Cast Metal Matrix Composites, October 4-6, 1993.
21. Johnsson M., *On the Mechanism of Grain Refinement of Aluminium after additions of Ti and B*, Light Metals 1993, Edited by Subodh K. Das, The Minerals, Metals and Materials Society 1992, pages 769-777.
22. Kanicki D., *Processing Molten Aluminum- Part 1: Understanding Silicon Modification*, The 2<sup>nd</sup> AFS International Conference on Molten Aluminum Processing, 1990.
23. Levy S. A., *Monitoring Grain Refiner Performance using Thermal Analysis*, Light Metals 1990, Edited by Christian M. Bickert, The Minerals, Metals and Materials Society, pages 831-836.
24. Lu L., Nogita K. and Dahle A., *Combining Sr and Na additions in hypoeutectic Al-Si foundry alloys*, Materials Science Engineering A, Volume 399, Pages 244-253, June 2005.
25. Nagarajan S., Dutta B. And Surappa M., *The effect of SiC particles on the size and morphology of eutectic silicon in cast A356/SiC<sub>p</sub> composites*, Composites Science and Technology, Volume 59, Pages 897-902, May 1999.
26. Rohatgi P. and Kim K., *Nucleation of ceramic particles in cast metal matrix composites*, Metallurgical and Materials Transaction A, vol. 31-A, 2000.
27. Skolianos S. and Mavropoulos A., *Solidification microstructure and heterogeneous nucleation phenomena in cast SiC<sub>p</sub>-reinforced hypereutectic Al-Si alloy composites*, Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol. 34, No. 1, February 2005.

28. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, ASTM E 112-96 (2004).
29. StJohn D. and Easton M., *Solidification of Hypoeutectic Aluminum-Silicon Alloys*, Materials Forum 1999 23, 137-152.
30. Trejo E., García J. And Surappa M., *Thermal Analysis and Microstructure Comparison Between A356 Aluminium Alloy and A356/15%vol.SiC<sub>p</sub> Cast Composite Modified with Strontium*, Materials Science Forum Vol. 560, 2007.
31. Van Vugt L. and Froyen L., *Gravity and Temperature effects on particle distribution in Al-Si/SiC composites*, Journal of Materials Processing Technology, Volume 104, Pages 133-144, August 2000.
32. Vázquez J. y Szwedowicz D., *Modelos y aplicación de un material compuesto con partículas en el diseño mecánico*, Centro nacional de investigación y desarrollo tecnológico, Cuernavaca Mor., México.
33. Yen C., Evans W. and Nowicki R., *Measuring the Quality of Aluminium Casting Alloys with Microprocessor-Aided Thermal Analysis*, 101 Casting Congress AFS, 1997.

# Anexos

## Anexo A. Cálculos de los porcentajes de refinador, modificador y fracción volumétrica de refuerzo.

Cálculo para la cantidad necesaria de agente modificador a adicionar en forma de la aleación maestra Al-10Sr

Base de cálculo: 750g A356

Eficiencia de estroncio 90%

Composición Química Requerida (CQR): 0.01%

$$Sr : 750g \left( \frac{.01}{100} \right) = 0.075g$$

Cantidad aportada por análisis químico (CQI)

$$Sr : 1000g \left( \frac{0.0002}{100} \right) = 0.002g \text{ prácticamente } 0$$

Balance para el Sr necesario

$$Sr_{CQR} = Sr_{CQI} + Sr_{Necesario} * eficiencia$$

$$Sr_{Necesario} = \frac{Sr_{CQR} - Sr_{CQI}}{eficiencia} = \frac{0.075 - 0.0015}{0.90} = 0.0816g$$

El Sr necesario se adiciona en forma de aleación maestra Al-10%Sr

$$Al - 10Sr_{Necesario} = 0.0816g \left( \frac{100g_{Al-10Sr}}{10g_{Sr}} \right) = 0.816g \text{ - } Al - 10Sr$$

Cálculo para la cantidad necesaria de agente refinador a adicionar en forma de la aleación maestra Al-5Ti-1B

Base de cálculo: 750g A356

Eficiencia del Ti: 95%

Composición Química Requerida (CQR): 0.05%

$$Ti : 750g \left( \frac{.05}{100} \right) = 0.375g$$

Cantidad aportada por análisis químico (CQI)

$$Ti : 750g \left( \frac{0.0327}{100} \right) = 0.245g$$

Balance para el Ti necesario

$$Ti_{CQR} = Ti_{CQI} + Ti_{Necesario} * eficiencia$$

$$Ti_{Necesario} = \frac{Ti_{CQR} - Ti_{CQI}}{eficiencia} = \frac{0.375 - 0.245}{0.95} = 0.137g$$

El Ti necesario se adiciona en forma de aleación maestra Al-5Ti-1B

$$Al - 5Ti - 1B_{Necesario} = 0.137g \left( \frac{100g_{Al-5Ti-1B}}{5g_{Ti}} \right) = 2.74g_{Al - 5Ti - 1B}$$

Cálculo para la cantidad necesaria de refuerzo a adicionar

Base de cálculo: 750g A356

Fracción volumétrica de refuerzo: 5% Vol.

Cantidad en gramos de refuerzo SiC a adicionar:

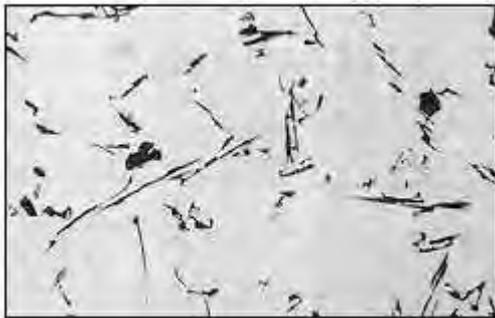
$$gramos_{A356} * \left( \frac{1}{densidad_{A356}} \right) * (densidad_{Refuerzo}) * \left( \frac{v/v_{refuerzo}}{v/v_{A356}} \right) = gramos_{refuerzo}$$

$$750g_{A356} * \left( \frac{1cm^3}{2.7g_{A356}} \right) * \left( \frac{2.13g_{SiC}}{1cm^3} \right) * \left( \frac{v/v_{5SiC}}{v/v_{95A356}} \right) = 31.14gramos_{SiC}$$

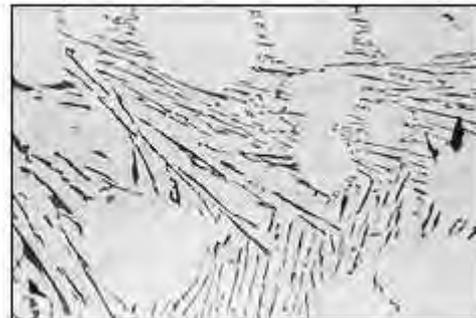
## Anexo B. Nivel de modificación de la matriz.

La fase de silicio eutéctico en aleaciones coladas Al-Si puede presentarse en varias morfologías, desde placas gruesas hasta en forma fibrosa. El cambio microestructural de silicio acicular a silicio fibroso no es repentino y la piezas fundidas con una inadecuada cantidad de Sr exhibirán una estructura mezclada, conteniendo regiones de silicio fibroso, silicio laminar y silicio acicular. El rango completo de microestructuras vistas en la modificación de una aleación Al-Si hipoeutéctica se muestra en las siguientes figuras [22] :

Estándar para evaluar el Nivel de Modificación de la matriz.



1)



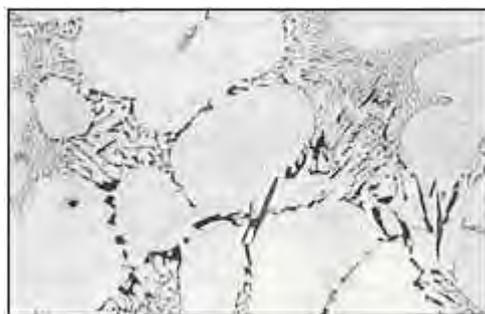
2)

### 1. Estructura sin modificar.

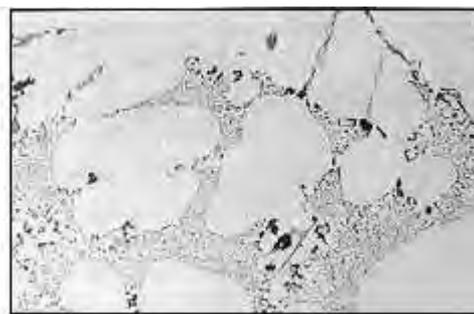
El Silicio está presente como láminas largas, gruesas y en forma acicular.

### 2. Estructura mal modificada.

El Silicio está presente en su mayoría en forma de láminas finas y también en forma acicular.



3)



4)

### 3. Estructura ligeramente modificada.

La estructura laminar empieza a romperse en pequeñas partes, aunque todavía existen algunas estructuras aciculares.

### 4. Estructura suficientemente modificada

Fractura completa de la estructura laminar, pero pequeñas cantidades de fase acicular permanecen.



5)



6)

5. Estructura bien modificada.

El Silicio está presente en forma de partículas fibrosas redondeadas.

6. Estructura súper modificada

El Si está presente en forma de partículas globulizadas pero extremadamente finas.



7)

7. Estructura sobre modificada

Los granos de Al tienen forma de onda, las partículas de Si son gruesas y algunas fibrosas.

## Anexo C. Diseño factorial.

El proceso de fundición es un sistema complejo que involucra una gran cantidad de variables independientes, también conocidas como factores. La composición química y microestructura de la matriz, el refuerzo y el proceso de fundición se encuentran entre las más importantes e involucran una gran cantidad de variables. Para simplificar el manejo de estas variables durante la etapa experimental, en este tipo de procesos se puede aplicar un diseño experimental factorialmente concebido.

Un diseño factorial es aquel que su conjunto de tratamientos esta conformado por todas las posibles combinaciones de los distintos niveles de los factores involucrados

Un diseño experimental factorialmente diseñado es muy útil en experimentos en los que intervienen un gran numero de variables, ya que permite estudiar sistemáticamente el efecto de éstos, sobre una respuesta o cambio en el nivel del factor. El diseño factorial  $2^k$  es particularmente útil en las primeras fases del trabajo experimental, cuando es muy probable que haya muchos factores por investigar.

La implementación de un diseño factorial en una experimentación, es principalmente con el fin de reducir el tiempo de experimentación, determinando las variables más significativas y cuantificando su efecto; además de esta ventaja, permite:

- a) Manejar un número elevado de variables independientes.
- b) Disminuir el número de corridas experimentales cuando se desea investigar el efecto de pocas variables independientes.
- c) Reducir los costos emanados de la experimentación.
- d) Explorar factores que pueden indicar tendencias
- e) Estudiar y medir posibles interacciones entre distintos factores
- f) Obtener evidencia en los resultados sin un análisis estadístico exhaustivo

Descripción del diseño factorial empleado

Se empleó un modelo  $2^k$ , donde k indica el número de factores o variables consideradas. Este modelo considera dos niveles alto “+” y bajo “-” (notación geométrica) y el punto central y sus replicas.

Factores y valores de los niveles empleados

En este trabajo se estudia la influencia de tres variables (fracción volumétrica del refuerzo, porcentaje de refinador de grano y porcentaje de modificador), por lo que el diseño factorial consta de 8 corridas experimentales, el punto central y las respectivas replicas.

$$2^k = 2^3 = 8$$
$$P. C. = 1$$

$$\text{Corridas experimentales} = 9$$

| Diseño factorial del experimento para un compuesto A356/SiC <sub>p</sub> |                |       |                |       |                |       |
|--|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
| No. de muestra   | X <sub>1</sub> |       | X <sub>2</sub> |       | X <sub>3</sub> |       |
| 1  | 5%             | ( - ) | 0.05           | ( - ) | 0.01           | ( - ) |
| 2  | 5%             | ( - ) | 0.05           | ( - ) | 0.03           | ( + ) |
| 3  | 5%             | ( - ) | 0.2            | ( + ) | 0.01           | ( - ) |
| 4  | 5%             | ( - ) | 0.2            | ( + ) | 0.03           | ( + ) |
| 5  | 10%            | P. C. | 0.1            | P.C.  | 0.02           | P.C.  |
| 6  | 15%            | ( + ) | 0.05           | ( - ) | 0.01           | ( - ) |
| 7  | 15%            | ( + ) | 0.05           | ( - ) | 0.03           | ( + ) |
| 8  | 15%            | ( + ) | 0.2            | ( + ) | 0.01           | ( - ) |
| 9  | 15%            | ( + ) | 0.2            | ( + ) | 0.03           | ( + ) |

Finalmente, el diseño factorial queda de la siguiente forma, donde:

X<sub>1</sub> = fracción volumétrica del refuerzo

X<sub>2</sub> = porcentaje de refinador de grano (Al-5Ti-1B)

X<sub>3</sub> = porcentaje de modificador (Al-10Sr)

(+)= nivel alto del factor

( - )= nivel bajo del factor

P. C. = punto central

Por lo tanto, con las tres replicas de cada corrida, el diseño factorial constara en total de 27 corridas experimentales de las cuales 24 son para observar la variación de los factores en los niveles alto y bajo y tres son para observar el efecto del punto central.

