

Modelización del comportamiento de partículas cerámicas nanométricas en aleaciones de aluminio en estado líquido y su influencia en las propiedades mecánicas

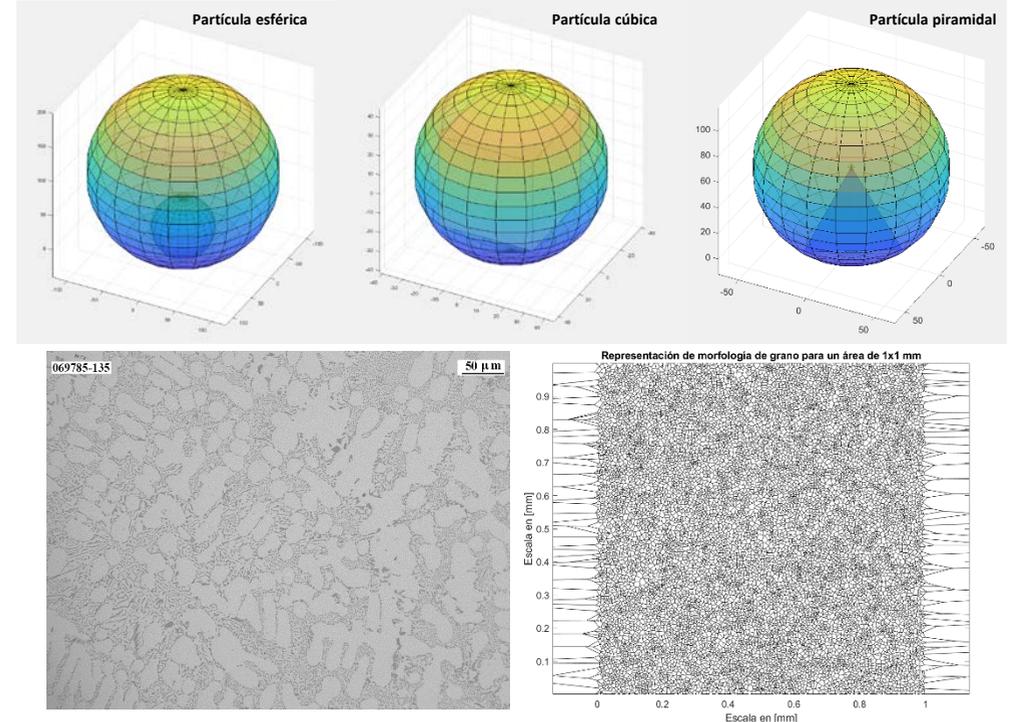
Modelización del comportamiento de partículas cerámicas nanométricas en aleaciones de aluminio en estado líquido y su influencia en las propiedades mecánicas

Modelling the behavior of nano-sized ceramic particles in molten aluminum alloys and its influence on the mechanical properties

TESIS DOCTORAL

presentada para optar al título de Doctor

Ane Jiménez Zabaleta



Ane Jiménez Zabaleta

DIRECTORES

Prof. Franck Andrés Girot Mata, Universidad del País Vasco (UPV/EHU)

Dr. Pedro Egizabal Luzuriaga, Tecnalia

Bilbao, 06/2022

tecnalia

MEMBER OF BASQUE RESEARCH & TECHNOLOGY ALLIANCE



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

Departamento de Ingeniería Mecánica / Ingeniaritza Mekanikoa Saila



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

INGENIARITZA MEKANIKOA SAILA DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

BILBOKO  
INGENIARITZA  
ESKOLA  
ESCUELA  
DE INGENIERÍA  
DE BILBAO

Tesis Doctoral

***MODELIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE  
PARTÍCULAS CERÁMICAS NANOMÉTRICAS EN  
ALEACIONES DE ALUMINIO EN ESTADO  
LÍQUIDO Y SU INFLUENCIA EN LAS  
PROPIEDADES MECÁNICAS***

***MODELLING THE BEHAVIOR OF NANO-SIZED  
CERAMIC PARTICLES IN MOLTEN ALUMINUM  
ALLOYS AND ITS INFLUENCE ON THE  
MECHANICAL PROPERTIES***

Presentada por:

**Ane Jiménez Zabaleta**

en el

**Departamento de Ingeniería Mecánica**

perteneciente a la

**Universidad del País Vasco**

para la obtención del título de

**Doctor por la UPV/EHU**

Bilbao, 2022



# Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a Tecnalía la oportunidad brindada gracias a la cual he continuado formándome en el área de la metalurgia. Lejos queda ya aquel verano del 2018 durante el cual realicé mi proyecto fin de máster. Tras finalizar esta etapa, me aventuré a seguir formándome en Tecnalía y comencé a realizar la tesis doctoral como continuación del proyecto fin de máster. La temática de la tesis doctoral podría resumirse en el estudio de la mejora de las propiedades mecánicas de ciertas aleaciones de aluminio a partir de la introducción de nanopartículas. Por otro lado, me gustaría agradecer a la UPV/EHU la oportunidad que me ha dado de presentar mi trabajo bajo su respaldo en el departamento de Ingeniería Mecánica con sede en Bilbao.

Para poder llevar a cabo la parte experimental, son muchas las horas que he pasado junto a Pedro en la planta piloto de fundición de Tecnalía. De esos momentos, me llevo el conocimiento que he ido adquiriendo de la persona más paciente y positiva que conozco. Todos los que le conocemos sabemos que se caracteriza por su buen hacer y positivismo incluso en momentos críticos. Gracias por mantener la calma y, encontrar siempre el lado bueno de las cosas. Pedro, como ya sabes, ha sido un verdadero placer tenerte como director en esta andadura. Del mismo modo, agradecer a Franck sus horas de dedicación y ayuda orientada sobre todo al desarrollo de los modelos matemáticos de la presente tesis.

Del mismo modo quiero agradecer al resto de compañeros de Tecnalía que han hecho posible este trabajo. Aunque no pueda mencionar a todas las personas que me han ayudado, me gustaría agradecer especialmente la labor de: Mikel, Maider, Haize, Jose Carlos, Eva, Jon Ander, Antxon, Pepe, David y Jon Mikel, sin los cuales este trabajo no hubiera sido posible.

Me gustaría destacar también la incesante ayuda brindada por Mario (UPV/EHU) a la hora de formular los desarrollos matemáticos que tantos quebraderos de cabeza nos han traído.

Por otro lado, agradecer al Gobierno Europeo la financiación del proyecto OASIS N° 814581 dentro del programa marco HORIZONTE 2020, que ha hecho posible el desarrollo de la presente tesis. Del mismo modo, agradecer la financiación recibida a

través de las ayudas a la investigación colaborativa del programa ELKARTEK del Gobierno Vasco. En especial, por la financiación del proyecto ICME (KK-2021/00022) mediante el cual se ha subvencionado parte del trabajo.

Por último, y no por ello menos importante dar las gracias a mi familia y amigos. En especial a Rodri, mis aitas, hermana y cuñados, porque han sabido comprender el trabajo que una tesis doctoral conlleva.

# Resumen

Las restricciones relativas a las emisiones contaminantes planteadas por la Unión Europea hacen que el desarrollo de nuevos materiales sea crítico y necesario. Considerando el sector del transporte uno de los más contaminantes, esta necesidad de desarrollar nuevos materiales ligeros que cumplan los requerimientos del mercado es si cabe más necesario. Estos materiales ligeros deben alcanzar propiedades mecánicas elevadas que permitan sustituir algunos de los materiales actualmente empleados para fabricar los componentes de los coches, por otros menos pesados. Esto permitiría reducir el peso total del coche y en consecuencia la contaminación.

En este contexto y teniendo en cuenta la mejora de propiedades que ofrecen los compuestos de matriz metálica (del inglés MMCs), el trabajo que se presenta consiste en estudiar la influencia de la introducción de nanopartículas cerámicas en la microestructura del aluminio y en sus propiedades mecánicas.

El estudio realizado tiene dos partes claramente diferenciadas: (1) fabricación y análisis de los compuestos nano – reforzados y, (2) estudio teórico de la influencia que tiene la incorporación de nanopartículas en aleaciones de aluminio.

En primer lugar, las muestras fabricadas se han analizado, con el objetivo de comparar las propiedades mecánicas de las probetas nano – reforzadas con la aleación base. Por otro lado, se ha realizado una caracterización microestructural de las cinco muestras (aleación base y muestras nano – reforzadas) con el objetivo de observar la microestructura general de la aleación y verificar la incorporación de los refuerzos en la aleación.

La segunda vía de estudio consiste en el desarrollo de dos modelos matemáticos. El primero de ellos permite predecir la influencia de la incorporación de partículas en el aluminio fundido en base a su forma, tamaño y composición química. El segundo modelo matemático es capaz de predecir (vía calibración experimental), el flujo de germinación de aleaciones de aluminio llegando incluso a predecir el tamaño de grano aproximado en función de la forma y composición del refuerzo introducido.

Además, considerando que las partículas introducidas sirven de germen de solidificación y que esto influye en el subenfriamiento de la solidificación, se ha realizado un análisis

térmico de las muestras. Para ello, por un lado, se ha analizado con el software ThermoCalc<sup>®</sup> la solidificación teórica de la aleación y por otro se ha realizado un análisis térmico diferencial de las aleaciones nano – reforzadas.

Respecto a las propiedades mecánicas de las muestras nano – reforzadas, se ha observado un claro incremento simultáneo de la resistencia y de la ductilidad que evidencian la incorporación y dispersión de las nanopartículas en el aluminio fundido. Además, el estudio microestructural realizado verifica la incorporación de las partículas en el aluminio.

Por su parte, los modelos matemáticos desarrollados se han validado experimentalmente observando que las partículas esféricas y cúbicas, son capaces de afinar la microestructura de la aleación.

# Abstract

The restrictions on pollutant emissions imposed by the European Union make the development of new materials critical and necessary. Considering that the transport sector is one of the most polluting sectors, the need to develop new lightweight materials that meet market requirements is therefore essential. These lightweight materials must achieve high mechanical properties that allow some of the materials currently used to manufacture car components to be replaced by lighter ones. This would make it possible to reduce the overall weight of the car and consequently reduce pollution.

In this context and considering the improvement of mechanical properties offered by metal matrix composites, the work presented consists in studying the influence of the introduction of ceramic nanoparticles in aluminium.

The study carried out has two clearly differentiated parts: (1) fabrication and analysis of nano - reinforced composites and (2) theoretical study of the influence of the incorporation of nanoparticles in aluminium alloys. The first part of the work consists in the manufacturing of 4 nano-reinforced alloys. The analysis carried out compares the mechanical properties of the nano - reinforced alloys with the base alloy. On the other hand, a microstructural characterisation of the five samples (base alloy and nano - reinforced samples) has been carried out in order to observe the general microstructure of the alloy and to verify the incorporation of the reinforcements in the alloy. The second study is based on the development of mathematical models to predict the influence of the incorporation of particles in the molten aluminium based on their shape, size, and chemical composition. Similarly, a mathematical model has been developed to predict the grain size of the samples. Finally, considering that the introduced particles work as solidification germ and that this influences the undercooling of the solidification of the samples, a thermal analysis of the samples has been carried out. On the one hand, the theoretical solidification of the alloy was analysed with the ThermoCalc<sup>®</sup> software and on the other hand, a differential thermal analysis of the nano-reinforced alloys was carried out.

Regarding the mechanical properties of the nano-reinforced samples, a clear simultaneous increase in strength and ductility has been observed, which is evidence of the correct incorporation and dispersion of the nanoparticles in the molten aluminium. Furthermore,

the microstructural study carried out verifies the incorporation of the particles in the aluminium.

Developed mathematical models have been validated experimentally by observing that spherical and cubic particles, refine the microstructure.

# Laburpena

Europar Batasunak isuri kutsatzaileei buruz planteatzen dituen murrizketei aurre egiteko, materialen garapena beharrezkoa da. Izan ere, garraioaren sektorea kutsatzaileenetako bat dela kontuan hartuz gero, beharrezkoa da merkatuaren honen eskakizunak betetzen dituzten material arin berriak garatzea. Material arin horiek propietate mekaniko aproposak izan behar dituzte. Horrela gaur egun autoen osagaiak egiteko erabiltzen diren materialak, arinagoak diren beste batzuentatik ordeztzea ahalbidetuko zuten. Horri esker, autoaren pisua eta, ondorioz, isuri kutsakorrek murriztu ahal izango lirarteke.

Testuinguru honetan, matrize metalikoko konpositeek (ingelesez MMCak) eskaintzen duten propietateen hobekuntza kontuan izanik, aurkeztutako lana aluminioan nanopartikulak sartzeak duen eragina aztertzean datza.

Egindako azterketa bi ataletan bereiz daiteke: (1) konposatu nano-indartuen fabrikazioa eta analisia, eta (2) aluminio-aleazioetan nanopartikulak sartzeak duen eraginari buruzko azterketa teorikoa. Lanaren lehen zatia, nano-indartutako lau aleazioen fabrikazioan datza, non aleazioen propietate mekanikoak oinarrizko aleazioarenarekin alderatzen diren. Bestalde, bost laginen (oinarrizko aleazioa eta lagin nano-indartuak) mikroegituraren ezaugarritzea egin da. Alde batetik, aleazioaren mikroegitura orokorra behatzeko eta bestetik, errefortzuak aleazioan barneratu direla egiaztatzeko. Bestalde, bi eredu matematiko garatu dira aluminio urtuan partikulak sartzeak izango duen eragina aurreikusteko, haien forma, tamaina eta konposizio kimikoaren arabera. Era berean, laginen aleen tamaina teorikoa iragartzen duen eredu matematiko bat garatu da. Azkenik, sartutako partikulek solidotzeko ernamuin gisa balio dutela eta horrek laginen solidotzearen azpihoztean eragina duela kontutan hartuta, laginen analisi termikoa egin da. Alde batetik, ThermoCalc<sup>®</sup> softwarearekin aleazioaren solidotze teorikoa aztertu da, eta, bestetik, aleazio nano-indartuen analisi termiko diferentziala egin da.

Nano-indartutako laginen propietate mekanikoei dagokienez, erresistentzia eta harikortasuna aldi berean hobetu direla ikusi da. Horrek, aluminio urtuan nanopartikulen barneratze eta sakabanaketa zuzena dela erakusten du. Gainera, egindako mikroegituraren azterketak, fabrikatutako lagin ezberdinetan, partikulen barneratzea egiaztatzen du.

Bestalde, garatutako eredu matematikoak esperimentalki balioztatu dira, non partikula esferiko zein kubikoek mikroegitura doitzen dutela ikusi den.

# Índice de contenido

|   |    |
|---|----|
| <b>1. Capítulo</b> .....  | 1  |
| 1.1. CONTEXTO .....   | 1  |
| 1.2. OBJETIVOS .....  | 3  |
| 1.3. METODOLOGÍA .....  | 4  |
| <b>2. Capítulo</b> .....  | 7  |
| 2.1. INTRODUCCIÓN .....   | 7  |
| 2.2. ALEACIONES DE ALUMINIO .....   | 7  |
| 2.2.1. Características generales.....   | 8  |
| 2.2.2. Designación .....  | 8  |
| 2.2.3. Principales elementos empleados en aleaciones de aluminio.....         | 12 |
| 2.2.4. Principales mecanismos de endurecimiento de materiales metálicos ..... | 13 |
| 2.2.5. Aleaciones de aluminio-silicio .....                                   | 15 |
| 2.2.6. Aleaciones de altas prestaciones para inyección .....                  | 18 |
| 2.3. COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA DE ALUMINIO (Al-MMCs)...                   | 24 |
| 2.3.1. Características generales.....   | 24 |
| 2.3.2. Tipos de MMCs .....  | 25 |
| 2.3.3. Nomenclatura.....  | 27 |
| 2.3.4. Uso y ventajas de los MMCs convencionales .....                        | 27 |
| 2.3.5. Compuestos de matriz metálica nano - reforzados.....                   | 28 |
| 2.3.6. Propiedades mecánicas de los MMCs .....                                | 32 |
| 2.3.7. Aspectos importantes en los refuerzos .....                            | 34 |
| 2.3.8. Métodos de fabricación .....   | 36 |
| 2.3.9. Aplicaciones .....   | 43 |
| 2.4. SOLIDIFICACIÓN .....   | 46 |
| 2.4.1. Generalidades .....  | 47 |

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| 2.4.2.    | Nucleación homogénea y heterogénea .....   | 47        |
| 2.4.3.    | Modelo de nucleación homogénea y, teoría de Gibbs.....   | 49        |
| 2.4.4.    | Modelo de nucleación heterogénea, partícula esférica.....  | 52        |
| 2.5.      | MODELIZACIÓN.....  | 59        |
| 2.5.1.    | Introducción.....  | 59        |
| 2.5.2.    | Softwares de modelado empleados en fundición .....   | 60        |
| 2.5.3.    | Metodología CALPHAD y software empleado.....   | 62        |
| <b>3.</b> | <b>Capítulo.....</b>   | <b>67</b> |
| 3.1.      | INTRODUCCIÓN .....   | 67        |
| 3.2.      | PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....   | 67        |
| 3.3.      | MATERIALES EMPLEADOS .....   | 68        |
| 3.3.1.    | Aleación de aluminio (AlSi10MnMg, Rheinfelden).....  | 68        |
| 3.3.2.    | Refuerzo.....  | 68        |
| 3.4.      | EQUIPOS EMPLEADOS.....   | 72        |
| 3.4.1.    | Equipamiento empleado en el proceso de fabricación .....   | 72        |
| 3.4.2.    | Equipamiento empleado para la caracterización .....  | 75        |
| <b>4.</b> | <b>Capítulo.....</b>   | <b>79</b> |
| 4.1.      | INTRODUCCIÓN .....   | 79        |
| 4.2.      | DIFERENTES POSIBILIDADES DE NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA ...   | 80        |
| 4.2.1.    | Núcleo formado en una cara del cubo .....  | 80        |
| 4.2.2.    | Modelo de solidificación heterogénea a partir de una partícula cúbica con núcleo en una esquina..... | 82        |
| 4.2.3.    | Núcleo formado en el vértice de un tetraedro regular .....   | 86        |
| 4.2.4.    | Influencia del tipo y del tamaño de la partícula sobre el radio crítico del núcleo .....             | 89        |
| 4.2.5.    | Influencia del tipo y del tamaño de la partícula sobre la energía de Gibbs crítica .....             | 90        |

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| 4.2.6.    | Visualización del modo de nucleación en función de la forma de la partícula .....                            | 93         |
| 4.2.7.    | Influencia del tipo y del tamaño de la partícula sobre la energía de Gibbs .....                             | 95         |
| 4.2.8.    | Influencia de la curvatura de la partícula sobre la energía de Gibbs .....                                   | 102        |
| 4.2.9.    | Aplicación a nanopartículas de TiC y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en una aleación de Aluminio-Silicio..... | 104        |
| 4.3.      | SUBENFRIAMIENTO.....   | 105        |
| 4.4.      | MODELO DE CRECIMIENTO DE LOS NÚCLEOS GENERADOS A PARTIR DE LAS PARTÍCULAS SÓLIDAS .....                      | 107        |
| 4.4.1.    | Flujo de germinación .....   | 107        |
| <b>5.</b> | <b>Capítulo.....</b>   | <b>111</b> |
| 5.1.      | INTRODUCCIÓN .....   | 111        |
| 5.2.      | METODOLOGÍA .....  | 112        |
| 5.3.      | ESTUDIO MICROESTRUCTURAL, MATRIZ .....   | 113        |
| 5.3.1.    | Microscopio óptico .....   | 113        |
| 5.3.2.    | Microestructura general AlSi10MnMg .....   | 114        |
| 5.3.3.    | EDX.....   | 115        |
| 5.4.      | ALEACIÓN AlSi10MnMg REFORZADA CON NANOPARTÍCULAS DE TiC.....   | 118        |
| 5.4.1.    | Aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas submicrométricas de TiC .....                                   | 119        |
| 5.4.2.    | Aleación AlSi10MnMg reforzada con nanopartículas TiC de 80nm .....   | 120        |
| 5.4.3.    | Aleación AlSi10MnMg reforzada con nanopartículas de TiC de 40-60nm .....                                     | 121        |
| 5.5.      | ALEACIÓN AlSi10MnMg REFORZADO CON NANOPARTÍCULAS DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                     | 122        |
| 5.5.1.    | Aleación AlSi10MnMg reforzado con nanopartículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de 80nm .....             | 122        |

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| 5.6.      | ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL DE LOS MMCs FABRICADOS .   | 124        |
| 5.6.1.    | Estudio termodinámico teórico.....  | 124        |
| 5.6.2.    | Subenfriamiento .....   | 126        |
| 5.7.      | VALIDACIÓN DEL MODELO DE FLUJO DE GERMINACIÓN .....   | 132        |
| 5.7.1.    | Aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de TiC.....  | 133        |
| 5.7.2.    | Aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                    | 138        |
| <b>6.</b> | <b>Capítulo</b> .....   | <b>141</b> |
| 6.1.      | INTRODUCCIÓN .....  | 141        |
| 6.2.      | ALEACIÓN AlSi10MnMg.....  | 141        |
| 6.2.1.    | Análisis químico.....   | 142        |
| 6.2.2.    | Propiedades mecánicas .....   | 142        |
| 6.3.      | ENSAYOS MECÁNICOS REALIZADOS A LAS MUESTRAS NANO -<br>REFORZADAS CON PARTÍCULAS DE TiC .....                            | 144        |
| 6.3.1.    | Análisis químico.....   | 144        |
| 6.3.2.    | Propiedades mecánicas .....   | 144        |
| 6.4.      | ENSAYOS MECÁNICOS REALIZADOS A LAS MUESTRAS NANO -<br>REFORZADAS CON PARTÍCULAS DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 146        |
| 6.4.1.    | Análisis químico.....   | 146        |
| 6.4.2.    | Propiedades mecánicas .....   | 147        |
| 6.5.      | ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS .....  | 148        |
| 6.5.1.    | Análisis de la tensión de ruptura .....   | 149        |
| 6.5.2.    | Análisis del límite elástico.....   | 152        |
| 6.5.3.    | Análisis del alargamiento a ruptura.....  | 155        |
| 6.5.4.    | Conclusiones previas del análisis estadístico .....   | 157        |
| <b>7.</b> | <b>Capítulo</b> .....   | <b>159</b> |
| 7.1.      | CONCLUSIONES .....  | 159        |
| 7.1.1.    | Modelo de nucleación.....   | 159        |

|   |     |
|---|-----|
| 7.1.1.1. Estudio de la nucleación a partir de partículas de refuerzo de distinta forma y tamaño ..... | 160 |
| 7.1.1.2. Modelo de predicción del tamaño de grano.....  | 160 |
| 7.1.2. Microestructura y análisis térmico .....   | 161 |
| 7.1.3. Propiedades mecánicas .....  | 162 |
| 7.2. LINEAS FUTURAS .....   | 163 |
| <b>7'. Chapter</b> .....  | 165 |
| 7'.1. CONCLUSIONS .....   | 165 |
| 7'.1.1. Nucleation model.....   | 165 |
| 7.1.2. Microstructure and thermal analysis .....  | 166 |
| 7.1.3. Mechanical properties .....  | 167 |
| 7'.2. FUTURE LINES .....  | 168 |
| <b>Bibliografía</b> .....   | 171 |
| <b>Anexo 1: Modelos absorción de partícula</b> .....  | 183 |
| 1) Núcleo formado a partir de partículas esféricas.....   | 183 |
| 2) Algoritmo que dibuja el cubo .....   | 185 |
| 3) Núcleo formado en la cara de una partícula cúbica .....  | 186 |
| 4) Núcleo formado en la esquina de una partícula cúbica.....  | 188 |
| 5) Núcleo formado en el vértice de un tetraedro .....   | 193 |
| <b>Anexo 2: Cálculo de los parámetros de Zeldovich</b> .....  | 195 |
| 1) Nucleación a partir de una partícula esférica.....   | 195 |
| 2) Nucleación a partir de partículas cúbicas.....   | 204 |
| 3) Nucleación en el vértice de una partícula tetraédrica .....  | 211 |
| <b>Anexo 3: Modelo de cristalización</b> .....  | 215 |



# Índice de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: Pieza colada con aleación Al-Si [27].   | 15 |
| Figura 2: Diagrama de fases Al-Si[28].  | 16 |
| Figura 3: Microestructura de la aleación Al-Si, a) molde de arena b) molde permanente [26].   | 17 |
| Figura 4: Esquemas de los dos tipos de HPDC [31].   | 19 |
| Figura 5: Compatibilidad matriz – refuerzo [44].  | 26 |
| Figura 6: Tipos de refuerzos según forma [41].  | 26 |
| Figura 7: Clasificación de los MCM según el tipo de refuerzo [38].  | 29 |
| Figura 8: a) Componente aeronáutico fabricado con Al-SiC b) Microestructura SiC <sub>p</sub> /Al [55].  | 31 |
| Figura 9: a) Componente aeroespacial fabricado con aleación de Ti reforzada con SiC. Micrografía SiC/Ti [57].   | 32 |
| <i>Figura 10: Tipos de mojabilidad. a) Adhesión b) Extensión c) Inmersión [38].</i>   | 35 |
| Figura 11: Ángulo de mojabilidad de una gota líquida sobre una superficie sólida. ....  | 35 |
| Figura 12: Esquema del proceso Stir Casting [64].   | 38 |
| Figura 13: Esquema del proceso de colada centrífuga [65].   | 39 |
| Figura 14: Esquema de la colada asistida por ultrasonidos [66].   | 39 |
| Figura 15: Máquina de Inyección a alta presión de Tecnalía. a) Horno b) Cuchara y pistón de inyección y, c) Molde y control del molde.  | 41 |
| Figura 16: Freno de tambor rediseñado por Cyco Systems y fabricado por ULTALITE® [71]   | 44 |
| Figura 17: Pistón fabricado con Al-MMC [72].  | 45 |
| Figura 18: Travesaño del asiento de un automóvil fabricado en la planta semi-industrial de TECNALIA. El material con el cual se han fabricado las piezas es: aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . | 45 |
| Figura 19: Motor de avión fabricado con Al-MMC [69].  | 46 |
| Figura 20: Componente base en el módulo IGBT, fabricado empleando un compuesto metálico Al/SiC [73].  | 46 |
| Figura 21: Diferencias entre las energías libres del sistema [76].  | 47 |
| Figura 22: Nucleación homogénea y heterogénea [76].   | 48 |
| Figura 23: Coexistencia de líquido y sólido [77].   | 48 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 24: Teoría de Gibbs.....  | 50 |
| Figura 25: Nucleación de una partícula esférica. ....  | 52 |
| Figura 26: Esquema metodología CALPHAD [84]. ....  | 63 |
| Figura 27: Método CALPHAD. ....  | 65 |
| Figura 28: Polvo de TiC 80nm [92].....   | 69 |
| Figura 29: Partículas de alúmina. ....   | 70 |
| Figura 30: Bolas de acero empleadas en el proceso de molienda. ....  | 71 |
| Figura 31: Polvo, resultado de la molienda de bolas.....   | 71 |
| Figura 32: a) Pellet, resultado del prensado b) Molde empleado para fabricar la pastilla<br>.....  | 72 |
| Figura 33: Agitador empleado.....  | 73 |
| Figura 34: Horno eléctrico de resistencias. ....   | 74 |
| Figura 35: Molde cilíndrico.....   | 74 |
| Figura 36: Data Logger y copa de arena.....  | 75 |
| Figura 37: Máquina Instron, modelo 5550R .....   | 78 |
| Figura 38: Esquema de un núcleo desarrollándose sobre una de las caras de una partícula<br>cúbica con un ángulo de mojabilidad .....   | 81 |
| Figura 39: Influencia del ángulo de mojabilidad sobre la posibilidad de crecimiento del<br>núcleo a partir de una esquina de la partícula cúbica .....   | 82 |
| Figura 40:Esquema de un núcleo desarrollándose sobre una de las esquinas de una<br>partícula cúbica con un ángulo de mojabilidad $\theta < 90^\circ$ . El centro del núcleo no coincide<br>con la esquina de la partícula cúbica. .... | 83 |
| Figura 41: Detalle del esquema de crecimiento del núcleo sobre una partícula cúbica con<br>un ángulo de mojabilidad $\theta < 90^\circ$ . El centro del núcleo no coincide con la esquina de la<br>partícula cúbica.....               | 84 |
| Figura 42: Esquema de un núcleo desarrollándose sobre una de las esquinas de una<br>partícula tetraédrica con un ángulo de mojabilidad $\theta < 90^\circ$ . El centro del núcleo coincide<br>con la esquina de la partícula.....      | 87 |
| Figura 43. Evolución de los diferentes factores de forma del radio crítico del núcleo en<br>función del ángulo de mojabilidad. ....  | 90 |
| Figura 44: Evolución de los diferentes factores de forma de la energía de Gibbs crítica en<br>función del ángulo de mojabilidad. ....  | 92 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 45: Nucleación a partir de partículas esféricas. (a) partícula esférica, (b) comienzo de la nucleación y (c) absorción de la partícula por parte del núcleo.....  | 93  |
| Figura 46: Nucleación que comienza en un vértice de una partícula cúbica. (a) partícula cúbica, (b) comienzo de la nucleación y (c) absorción de la partícula por parte del núcleo. ....   | 94  |
| Figura 47: Nucleación que comienza en la cara de una partícula cúbica. (a) partícula cúbica, (b) comienzo de la nucleación y (c) absorción de la partícula por parte del núcleo. ....  | 94  |
| Figura 48: Nucleación que comienza en un vértice de una partícula tetraédrica. (a) partícula tetraédrica, (b) comienzo de la nucleación y (c) absorción de la partícula por parte del núcleo.....  | 95  |
| Figura 49: Influencia del ángulo de mojabilidad sobre la energía de Gibbs para partículas esféricas de 50nm. ....  | 96  |
| Figura 50: Influencia del ángulo de mojabilidad sobre la energía de Gibbs para partículas esféricas de 100nm. ....   | 96  |
| Figura 51: Influencia del ángulo de mojabilidad sobre la energía de Gibbs para partículas esféricas de 250nm. ....   | 97  |
| Figura 52: Influencia del radio de la partícula esférica sobre la energía de Gibbs para ángulo de mojabilidad $\theta=30^\circ$ .....  | 97  |
| Figura 53: Influencia del radio de la partícula esférica sobre la energía de Gibbs para ángulo de mojabilidad $\theta=60^\circ$ .....  | 98  |
| Figura 54: Influencia de la variación simultánea del radio de la partícula y del ángulo de mojabilidad sobre la variación de la energía libre de Gibbs en función del radio de nucleación.....   | 98  |
| Figura 55: Influencia del ángulo de mojabilidad sobre la energía de Gibbs cuando la nucleación comienza en la cara de una partícula cúbica. ....   | 99  |
| Figura 56: Influencia del ángulo de mojabilidad sobre la energía de Gibbs cuando la nucleación comienza en el vértice de una partícula cúbica. ....  | 100 |
| Figura 57: Influencia del ángulo de mojabilidad sobre la energía de Gibbs cuando la nucleación comienza en el vértice de una partícula tetraédrica.....  | 101 |
| Figura 58:Influencia de la geometría de la partícula sobre la variación de la energía libre de Gibbs en función del radio del núcleo. El volumen de las partículas cúbicas y tetraédricas es similar al volumen de la partícula esférica. .... | 102 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 59: Influencia de la variación del ángulo de mojabilidad de las partículas cúbicas sobre la variación de la energía libre de Gibbs en función del radio del núcleo cuando la nucleación se da a partir de un vértice del cubo de curvatura 1nm .....                | 103 |
| Figura 60: Influencia del radio de curvatura de la esquina de la partícula tetraédrica y del ángulo de mojabilidad sobre la variación de la energía libre de Gibbs en función del radio del núcleo para una partícula sólida tetraédrica con nucleación en un vértice..... | 103 |
| Figura 61: Comparativa de la energía de Gibbs necesaria para nuclear a partir de partículas de TiC y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de 80nm. ....  | 105 |
| Figura 62: Microestructura de la aleación AlSi10MnMg X50.....  | 114 |
| Figura 63: a) Microestructura de la aleación AlSi10MnMg X200, b) Detalle de las SDAS medidas para obtener un tamaño medio. ....  | 114 |
| Figura 64: Mapeos realizados a una muestra de la aleación AlSi10MnMg. a) superposición de los elementos analizados, b) base Al/Si, c) imagen de la muestra, d) mapeo O, e) mapeo C, f) mapeo Mg, g) mapeo Ti, h) mapeo Si y, i) mapeo Mn.....                              | 115 |
| Figura 65: Fase $\alpha$ -Al.....  | 116 |
| Figura 66: Espectro fase $\alpha$ -Al.....   | 116 |
| Figura 67: Eutéctico Al-Si.....  | 117 |
| Figura 68: Espectro eutéctico Al-Si.....   | 117 |
| Figura 69: Fase Al-Si-Mn.....  | 118 |
| Figura 70: Espectro fase Al-Si-Mn.....   | 118 |
| Figura 71: Micrografía a X1700 de la aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de TiC de 250nm .....  | 119 |
| Figura 72: Espectro AlSi10MnMg con partícula de TiC. ....  | 120 |
| Figura 73: Micrografía a X5000 de la aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de TiC de 80nm. ....   | 120 |
| Figura 74: Espectro AlSi10MnMg + TiC 80nm.....   | 121 |
| Figura 75: AlSi10MnMg + TiC 40-60nm. ....  | 121 |
| Figura 76: Espectro AlSi10MnMg + TiC 40-60nm. ....   | 122 |
| Figura 77: Mapeo muestra AlSi10MnMg reforzada con TiC 40-60nm. a) contenido de C, b) contenido de Ti.....  | 122 |
| Figura 78: AlSi10MnMg + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 80nm.....   | 123 |
| Figura 79: Mapeo muestra AlSi10MnMg. Detección de acumulación de O. ....   | 123 |
| Figura 80: Curvas de solidificación para la aleación AlSi10MnMg. ....  | 125 |
| Figura 81: Curva de solidificación y diferencial de la aleación AlSi10MnMg.....  | 126 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 82:Detalle del subenfriamiento para la aleación base.....  | 128 |
| Figura 83:Detalle del subenfriamiento para la aleación reforzada con partículas de TiC 250nm.....   | 129 |
| Figura 84: Detalle del subenfriamiento para la aleación reforzada con partículas de TiC y de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de 80nm.....  | 130 |
| Figura 85: Detalle del subenfriamiento para la aleación reforzada con partículas de TiC 40-60nm.....  | 131 |
| Figura 86: Micrografía teórica obtenida del modelo matemático para el caso en el que la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con partículas de TiC (250nm). ....                           | 133 |
| Figura 87: a) Resultados del análisis experimental del tamaño de grano b) Detalle del análisis por EBSD.....  | 134 |
| Figura 88: Distribución del tamaño de grano de la aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de TiC (250nm).....  | 134 |
| Figura 89: Micrografía teórica obtenida del modelo matemático para el caso en el que la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con partículas de TiC (80nm). ....                            | 135 |
| Figura 90: a) Resultados del análisis experimental del tamaño de grano b) Detalle del análisis por EBSD.....  | 136 |
| Figura 91: Distribución del tamaño de grano de la aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de TiC (80nm).....   | 136 |
| Figura 92: Micrografía teórica obtenida del modelo matemático para el caso en el que la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con partículas de TiC (40-60nm).....                          | 137 |
| Figura 93: a) Resultados del análisis experimental del tamaño de grano b) Detalle del análisis por EBSD.....  | 137 |
| Figura 94: Distribución del tamaño de grano de la aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de TiC (40-60nm).....  | 138 |
| Figura 95: Micrografía teórica obtenida del modelo matemático para el caso en el que la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con partículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80nm). .... | 139 |
| Figura 96: a) Resultados del análisis experimental del tamaño de grano b) Detalle del análisis por EBSD.....  | 139 |
| Figura 97: Distribución del tamaño de grano de la aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80nm). ....   | 140 |
| Figura 98: Curvas esfuerzo-extensión obtenidas para la aleación base colada por gravedad.....   | 143 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 99: Curvas esfuerzo-extensión obtenidas para la aleación reforzada con partículas de TiC de 250nm .....                            | 145 |
| Figura 100: Curvas esfuerzo-extensión obtenidas para la aleación reforzada con partículas de TiC de 80nm. ....                            | 145 |
| Figura 101: Curvas esfuerzo-extensión obtenidas para la aleación reforzada con partículas de TiC de 40-60nm. ....                         | 146 |
| Figura 102: Curvas esfuerzo-extensión obtenidas para la aleación reforzada con partículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de 80nm. .... | 147 |
| Figura 103: Resumen de los valores de resistencia última a tracción (UTS) obtenidos para cada material. ....                              | 151 |
| Figura 104: Medias y errores estándar obtenidas para la resistencia última (UTS) de cada uno de los materiales fabricados. ....           | 152 |
| Figura 105: Resumen de los valores de límite elástico (YS) obtenidos para cada material. ....   | 154 |
| Figura 106: Medias y errores estándar obtenidas para el límite elástico (YS) de cada uno de los materiales fabricados. ....               | 155 |
| Figura 107: Resumen de los valores de alargamiento ( $\epsilon$ ) obtenidos para cada material. ....                                      | 157 |
| Figura 108: Medias y errores estándar obtenidas para el alargamiento ( $\epsilon$ ) de cada uno de los materiales fabricados. ....        | 157 |

# Índice de Tablas

|  |     |
|--|-----|
| Tabla 1: Composición de las aleaciones de aluminio para forja y fundición [15].  | 11  |
| Tabla 2: Clasificación de las aleaciones de aluminio según su capacidad para ser tratadas térmicamente.  | 12  |
| Tabla 3: Composición química de la aleación AlSi10MnMg [33].   | 20  |
| Tabla 4: Propiedades mecánicas de la aleación AlSi10MnMg [33].   | 21  |
| Tabla 5: Composición química de la aleación Trimal 05[34].   | 21  |
| Tabla 6: Propiedades mecánicas de la aleación Trimal 05 [34].  | 22  |
| Tabla 7: Composición química del Trimal 37 [35].   | 22  |
| Tabla 8: Propiedades mecánicas del Trimal 37 [35].   | 23  |
| Tabla 9: Composición química del AlMg4Fe2 [37].  | 23  |
| Tabla 10: Propiedades mecánicas del AlMg4Fe2 [37].   | 24  |
| Tabla 11. Radio crítico y factor de forma asociado para diferentes tipos de partículas sólidas.  | 89  |
| Tabla 12. Energía de Gibbs crítica y factor de forma asociado para diferentes tipos de partículas sólidas.   | 91  |
| Tabla 13: Características de las aleaciones reforzadas con partículas nanométricas ...   | 104 |
| Tabla 14: Detalles de los valores característicos del subenfriamiento para las distintas aleaciones.   | 127 |
| Tabla 15: Valore característicos del subenfriamiento de la aleación AlSi10MnMg....   | 128 |
| Tabla 16: Valores característicos del subenfriamiento de la aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas submicrométricas de TiC de 250nm.                       | 130 |
| Tabla 17: Valores característicos del subenfriamiento de la aleación AlSi10MnMg reforzada con nanopartículas de TiC o de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de 80nm. | 130 |
| Tabla 18: Valores característicos del subenfriamiento de la aleación AlSi10MnMg reforzada con nanopartículas de TiC de 40-60nm.                                  | 131 |
| Tabla 19: Resumen del análisis estadístico para el cálculo del tamaño de grano   | 140 |
| Tabla 20: Composición de la aleación base.   | 142 |
| Tabla 21: Propiedades mecánicas experimentales de la aleación base.  | 143 |
| Tabla 22: Análisis químico de las diferentes aleaciones reforzadas con partículas de TiC.  | 144 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabla 23: Propiedades mecánicas de las diferentes aleaciones reforzadas con partículas de TiC. ....                                | 145 |
| Tabla 24: Propiedades mecánicas obtenidas para la aleación reforzada con partículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de 80nm..... | 147 |
| Tabla 25: Tabla resumen de la tensión a ruptura (UTS) para cada aleación. ....   | 149 |
| Tabla 26: Prueba de múltiples rangos a partir del método LSD de Fisher, tensión de ruptura.....                                    | 150 |
| Tabla 27: Diferencias entre rangos, tensión de ruptura. ....   | 151 |
| Tabla 28: Tabla resumen del límite elástico (YS) para cada aleación.....   | 152 |
| Tabla 29: Prueba de múltiples rangos a partir del método LSD de Fisher, límite elástico. ....                                      | 153 |
| Tabla 30: Diferencias entre grupos, límite elástico. ....  | 154 |
| Tabla 31: Tabla resumen de los valores de alargamiento (ε%) para cada material.....  | 155 |
| Tabla 32: Prueba de múltiples rangos a partir del método LSD de Fisher, alargamiento. ....   | 156 |
| Tabla 33: Diferencias entre grupos, alargamiento.....  | 156 |

# Índice de Nomenclatura

|                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| <b>a<sub>j</sub>:</b>               | Tamaño de la celda unitaria  |
| <b>Al:</b>                          | Aluminio   |
| <b>Al-MMC:</b>                      | Compuestos de matriz metálica de aluminio                          |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:</b> | Alúmina  |
| <b>ATD:</b>                         | Análisis térmico diferencial                                       |
| <b>A<sub>s</sub>:</b>               | Área superficial   |
| <b>Ball milling:</b>                | Molienda de bolas  |
| <b>CALPHAD:</b>                     | Cálculo del diagrama de fases                                      |
| <b>CNT:</b>                         | Teoría clásica de nucleación                                       |
| <b>Co:</b>                          | Cobalto  |
| <b>Cu:</b>                          | Cobre  |
| <b>D:</b>                           | Difusividad  |
| <b>D<sub>k</sub>:</b>               | Tasa de unión de los átomos del soluto al germen                   |
| <b>DRS:</b>                         | Síntesis de reacción directa                                       |
| <b>DRX:</b>                         | Difracción de Rayos-X  |
| <b>EDX:</b>                         | Espectrometría de Energía Dispersiva por Rayos-X                   |
| <b>Fe:</b>                          | Hierro   |
| <b>FEM:</b>                         | Método de elementos finitos  |
| <b>H:</b>                           | Hidrogeno  |
| <b>HPDC:</b>                        | Inyección a alta presión   |
| <b>J:</b>                           | Flujo de nucleación  |
| <b>J<sub>s</sub>:</b>               | Flujo de nucleación en estado estacionario                         |
| <b>K<sub>B</sub>:</b>               | Constante de Boltzmann   |
| <b>Li:</b>                          | Litio  |
| <b>Mg:</b>                          | Magnesio   |
| <b>Mg-MMC:</b>                      | Compuestos de matriz metálica de magnesio                          |
| <b>MMC:</b>                         | Compuestos de matriz metálica                                      |
| <b>MMNC:</b>                        | Compuestos de matriz metálica nano-reforzados                      |
| <b>Mn:</b>                          | Manganeso  |
| <b>Mo:</b>                          | Molibdeno  |
| <b>NH<sub>3</sub>:</b>              | Amoniaco   |
| <b>N<sup>het</sup>:</b>             | Número de sitios posibles de nucleación                            |
| <b>Ni:</b>                          | Níquel   |
| <b>N<sub>s</sub>:</b>               | Número de sitios de germinación heterogéneos por unidad de volumen |
| <b>O:</b>                           | Oxígeno  |
| <b>PM:</b>                          | Partículas en suspensión   |
| <b>r:</b>                           | Radio del núcleo   |
| <b>R:</b>                           | Radio de la partícula  |
| <b>r*:</b>                          | Radio crítico del núcleo   |
| <b>SEM:</b>                         | Microscopio electrónico de barrido                                 |
| <b>SDAS:</b>                        | Espacio interdendrítico  |
| <b>SHS:</b>                         | Síntesis autopropagada a altas temperaturas                        |
| <b>Si:</b>                          | Silicio  |

|  |   |
|--|---|
| <b>SiC</b>                               | Carburo de Silicio  |
| <b>Sn:</b>                               | Estaño  |
| <b>Sr:</b>                               | Estroncio   |
| <b>Stir Casting:</b>                     | Colada por agitación mecánica   |
| <b>S<sub>12</sub>:</b>                   | Área de la superficie comprendida entre la fase líquida y el núcleo     |
| <b>S<sub>23</sub>:</b>                   | Área de la superficie comprendida entre el núcleo y la partícula sólida |
| <b>T:</b>                                | Temperatura de formación de fase  |
| <b>T<sub>Al-Si</sub>:</b>                | Temperatura de precipitación de la fase Al-Si                           |
| <b>T<sub>E</sub>:</b>                    | Temperatura de equilibrio   |
| <b>TEM:</b>                              | Microscopio electrónico de transmisión                                  |
| <b>T<sub>G</sub>:</b>                    | Temperatura de crecimiento de grano                                     |
| <b>Ti:</b>                               | Titanio   |
| <b>TiC:</b>                              | Carburo de titanio  |
| <b>T<sub>L</sub>:</b>                    | Temperatura de liquidus   |
| <b>T<sub>m</sub>:</b>                    | Temperatura de fusión   |
| <b>T<sub>MIN</sub>:</b>                  | Temperatura mínima  |
| <b>T<sub>N</sub>:</b>                    | Temperatura de nucleación   |
| <b>T<sub>P</sub>:</b>                    | Temperatura de vertido  |
| <b>t<sub>rec</sub>:</b>                  | Tiempo de recalcancia   |
| <b>T<sub>SOL</sub>:</b>                  | Temperatura de solidificación   |
| <b>UTS:</b>                              | Resistencia última a tracción   |
| <b>V:</b>                                | Volumen   |
| <b>x:</b>                                | Concentración del soluto en la aleación                                 |
| <b>YS:</b>                               | Límite elástico   |
| <b>Z:</b>                                | Factor de Zeldovich   |
| <b>Zn:</b>                               | Zinc  |
| <b>Zr:</b>                               | Circonio  |
| <b>ΔG<sup>*</sup>:</b>                   | Variación de la energía libre de Gibbs crítica                          |
| <b>ΔG<sub>hom</sub>:</b>                 | Variación de la energía libre de Gibbs homogénea                        |
| <b>ΔG<sub>v</sub>:</b>                   | Variación de la energía libre de Gibbs volumétrica                      |
| <b>ΔH:</b>                               | Variación de entalpía   |
| <b>ΔS:</b>                               | Variación de la entropía  |
| <b>Δt:</b>                               | Tiempo de incubación  |
| <b>Δμ:</b>                               | Potencial de formación entre líquido y sólido                           |
| <b>ε:</b>                                | Alargamiento  |
| <b>γ:</b>                                | Tensión superficial   |
| <b>θ:</b>                                | Ángulo de mojabilidad   |
| <b>τ:</b>                                | Tiempo transcurrido hasta nucleación                                    |
| <b>V<sub>núcleo</sub><sup>het</sup>:</b> | Volumen del núcleo en formación   |
| <b>V<sub>m</sub>:</b>                    | Volumen molar del núcleo  |

# 1. Capítulo

## Introducción

### 1.1. CONTEXTO

Los científicos apuntan a que el cambio climático que está sufriendo la tierra tiene una gran relación con el incremento de emisiones de gases contaminantes ocurrido en el siglo XX. Siendo el sector de la automoción uno de los sectores que más ha contribuido a este incremento, desde hace ya algunos años existe una normativa europea sobre emisiones contaminantes que regulan los límites aceptables para las emisiones de gases de combustión interna de los vehículos nuevos vendidos en los estados miembros de la Unión Europea. Estas normas de emisión que comenzaron a aplicarse en 1993 se van implantando de forma progresiva y, en cada revisión, se vuelven más restrictivas. El objetivo de esta serie de normativas es ir reduciendo poco a poco el valor máximo de emisiones de CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> o partículas en suspensión (del inglés PM) que pueden emitir las diferentes categorías de vehículos y poder contribuir de esta forma a reducir la contaminación provocada por el parque automovilístico y, en último término, contribuir al objetivo común de combatir el cambio climático. Cabe mencionar que los vehículos representan una de las fuentes de emisiones más elevadas, siendo los responsables de alrededor del 12% del total de CO<sub>2</sub> que se emite a la atmósfera [1].

Las medidas impuestas por la Unión Europea han llevado a los diferentes fabricantes de vehículos a acometer grandes inversiones en los últimos años tanto en la mejora de la eficiencia de sus motores de combustión como en el desarrollo de nuevos materiales que, cumpliendo con los requerimientos de seguridad del vehículo, consigan reducir su peso, contribuyendo así al menor consumo de combustible y a la consiguiente reducción de emisiones.

Entre los materiales que están contribuyendo al aligeramiento de los vehículos, uno de los más destacados es el aluminio que es un metal de baja densidad (2700kg/m<sup>3</sup>) y con

buenas propiedades específicas. Este metal lleva años empleándose para fabricar diferentes componentes de los vehículos. Según un estudio de European Aluminium, la cantidad media de aluminio en un vehículo fabricado en Europa se encontraba en 150kg en 2015 y las previsiones indicaban que en 2025 podrían alcanzarse los 180-200kgs [2]. Esto es gracias al desarrollo y a la evolución que se está dando en la industria del aluminio para mejorar las propiedades de los productos finales de forma que puedan ser empleados también en componentes de la estructura y la carrocería, que son los componentes que tienen las mayores exigencias. Para hacer frente a los retos planteados por la unión europea de cara a reducir las emisiones contaminantes, el desarrollo de nuevos materiales y procesos de fabricación son fundamentales.

En este contexto, se anticipa que los MMCs están llamados a ocupar un gran nicho en la industria de la automoción. Esto se debe a las buenas propiedades mecánicas que se pueden obtener y la posibilidad de personalizarlas según las necesidades. El uso de compuestos de matriz metálica fabricados a partir de materiales ligeros permite reducir el peso del automóvil lo que conlleva una reducción de los gases contaminantes[3][4]. Una estimación típica empleada para el equilibrio entre el peso y el ahorro del combustible es la que conlleva una reducción del 10% del peso del automóvil, que implica una reducción del 5,5% del consumo de combustible [5]. Como consecuencia del beneficio que aporta el uso de los compuestos metálicos de aluminio (del inglés Al-MMCs), son muchas las investigaciones centradas en este tema.

Hasta ahora la mayor parte de las investigaciones se han centrado en fabricar MMCs a partir de refuerzos de tamaño micrométrico. Sin embargo, aunque los MMCs pueden ofrecer muchas ventajas con respecto a las aleaciones no reforzadas, presentan limitaciones debido a la escala micrométrica del refuerzo que puede conllevar una fractura prematura del material. Esto hace que los MMCs tengan ciertas limitaciones respecto a las aleaciones no reforzadas tales como la baja ductilidad.

En vista de la necesidad existente de desarrollar nuevos materiales que permitan aligerar el peso total del vehículo, cumpliendo a su vez los requerimientos mecánicos necesarios y considerando que los MMCs convencionales no son suficientes para satisfacer las necesidades del mercado, el trabajo realizado en la tesis doctoral se ha centrado en el estudio de MMCs nano - reforzados (del inglés MMNCs) de aluminio.

Además, teniendo por objetivo mejorar simultáneamente algunas propiedades mecánicas del material tales como la resistencia a tracción o la ductilidad, es necesario conseguir un alto rendimiento de incorporación y una dispersión homogénea de los nano - refuerzos en la matriz metálica. Para ello, es necesario optimizar los procesos de fabricación de los MMNCs a partir de nanopartículas y entender la influencia de la adición de los nano - refuerzos en la solidificación del material y en la microestructura final obtenida. Por ello, se ha trabajado por un lado en el desarrollo de un modelo que permita predecir el comportamiento de distintas geometrías y tamaños de partículas y, por otro, en la optimización del proceso de fabricación de MMNCs de aluminio.

## **1.2. OBJETIVOS**

El objetivo principal de la tesis doctoral es generar un conocimiento científico en el ámbito de la mejora de las propiedades mecánicas de las aleaciones de aluminio, a partir de la fabricación de aleaciones nano - reforzadas.

La mejora de dichas propiedades se ha basado en el estudio de la influencia que tiene la introducción de nanopartículas en el metal fundido. Para cumplir con este propósito se han establecido los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar la viabilidad de la fabricación de aleaciones de aluminio nano – reforzadas, que permitan aumentar simultáneamente la resistencia y la ductilidad de un material base aluminio producido por procesos industriales.
- Analizar por medio de un modelo matemático la influencia de las nanopartículas en la solidificación de la aleación de aluminio en base a su forma, tamaño y composición.
- Predecir semicuantitativamente el tamaño de grano de la aleación nano - reforzada obteniendo la microestructura teórica de la aleación para los casos en los cuales la forma de la partícula favorece el refinamiento de la nucleación.

Considerados los objetivos principales del trabajo, en el siguiente apartado se detalla la metodología que se ha seguido para asegurar el cumplimiento de los objetivos mencionados.

### 1.3. METODOLOGÍA

Conocido el problema al que se enfrenta la industria de la automoción, y los objetivos principales investigados en la tesis doctoral, en primer lugar, se ha realizado una revisión bibliográfica donde se han analizado las principales características de las aleaciones de aluminio en las que se ha centrado el trabajo experimental, así como las generalidades de los MMCs y sus procesos de fabricación. Además, teniendo en cuenta el objetivo mencionado en relación con el desarrollo de un modelo matemático para la predicción de la influencia de las nanopartículas, se han revisado también los trabajos de otros investigadores sobre la nucleación a partir de partículas y su influencia en las propiedades mecánicas.

Una vez analizados los procesos existentes en relación con la fabricación de MMCs, se ha definido la metodología experimental a seguir en la presente tesis. Para ello, se ha detallado el procedimiento de fabricación de aleaciones nano - reforzadas empleado, así como la aleación y refuerzos seleccionados. Del mismo modo, se ha realizado un análisis en detalle de los equipos empleados tanto para la fabricación de los materiales reforzados, como para su caracterización.

Por otro lado, se han desarrollado dos modelos matemáticos. El primero, está fundamentado en el proceso de nucleación que ocurre debido a la variación de la energía de Gibbs del sistema [6]. El segundo, permite estimar el tamaño de grano de los MMCs fabricados en función de las nanopartículas empleadas para poder compararlos con los obtenidos para la aleación base. Además, se ha empleado el software comercial ThermoCalc<sup>®</sup> con el fin de predecir el proceso de solidificación y las fases formadas durante el periodo de solidificación [7]. Los modelos matemáticos desarrollados se han validado con la mejora de propiedades observada tras la introducción de partículas de refuerzo. En paralelo al desarrollo de los modelos matemáticos, se han analizado los datos experimentales de las temperaturas de solidificación para verificar que los refuerzos introducidos se han comportado como gérmenes de nucleación favoreciendo el afinamiento del grano del material.

Finalmente, con el objetivo de estudiar en detalle las propiedades mecánicas de los compuestos obtenidos, se ha realizado un estudio estadístico de los resultados de resistencia a la tracción obtenidos en los ensayos experimentales. Para dicho estudio se ha empleado el software de analítica de datos, Statgraphics<sup>®</sup> Centurion. En este estudio

se han comparado entre sí los resultados de tracción obtenidos para las diferentes muestras de material con el fin de seleccionar la partícula mediante la cual se obtiene la mejora más significativa de propiedades mecánicas.



# 2. Capítulo

## Revisión bibliográfica

### 2.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se analizan, por un lado, las principales características de las aleaciones de aluminio haciendo hincapié en las de base Al-Si empleadas en la presente tesis y, por otro, los MMCs fabricados a partir de aleaciones ligeras.

Para ello, una vez analizadas las aleaciones de aluminio que se conocen y las principales características de estas, se han analizado los distintos tipos de MMCs de aleaciones ligeras, sus propiedades y los distintos refuerzos que se pueden emplear para su fabricación en base a su forma y composición. Del mismo modo se han analizado los distintos procesos de fabricación de MMCs que se conocen y la aplicación de estos nuevos materiales en la industria.

Además, considerado el segundo objetivo principal de la tesis doctoral que consiste en desarrollar modelos matemáticos capaces de predecir la influencia que tiene la introducción de las nanopartículas en el aluminio fundido, se han analizado los conceptos generales de la nucleación y los desarrollos que otros investigadores han realizado.

Finalmente, se han descrito algunos programas comúnmente empleados para predecir tanto el proceso de fundición, como su solidificación y la relación de esta con las propiedades finales del material.

### 2.2. ALEACIONES DE ALUMINIO

En este apartado se presentan las principales características de las aleaciones de aluminio. Además, se introducen las designaciones empleadas para las familias de aleaciones más relevantes. Finalmente, se introducen las características básicas de las aleaciones de

aluminio-silicio y de altas prestaciones para la inyección, ya que son los casos en los que se enfoca el trabajo realizado en la tesis.

### **2.2.1. Características generales**

El aluminio es uno de los materiales más abundantes en la tierra y desde su descubrimiento en el siglo XIX se ha empleado en múltiples aplicaciones [8]. Los primeros estudios realizados al material revelan que se trata de un material que presenta buenas propiedades mecánicas entre las que podrían destacarse su resistencia y ductilidad. Teniendo en cuenta la buena relación resistencia/ductilidad que posee, se puede decir que es una aleación ligera. Además, presenta otras propiedades tales como ser un buen conductor de calor y electricidad y tiene gran capacidad para ser reciclado. Además, la fina capa de óxido que genera en su superficie reduce la oxidación del material [9][10].

Las aleaciones de aluminio están cobrando cada vez mayor relevancia en sectores tales como la automoción o la aeronáutica gracias a su ligereza y buenas propiedades mecánicas [11][12]. Así mismo, debido a su buena conductividad eléctrica y su capacidad para disipar calor, el aluminio también se emplea comúnmente en aplicaciones de electricidad y electrónica [13].

### **2.2.2. Designación**

Dependiendo del proceso de fabricación, las aleaciones de aluminio se pueden clasificar en: (1) aleaciones de forja y (2) aleaciones de fundición. Además, las aleaciones de aluminio se pueden dividir entre aquellas que pueden ser tratadas térmicamente (termo-tratables) y las que no. Finalmente, dentro de las termo-tratables se tienen aleaciones a las que se les realiza un tratamiento artificial o aquellas que envejecen de manera natural.

Otra clasificación común para las aleaciones de aluminio es la que se basa en la naturaleza de los elementos de la aleación y las fases que se forman durante la solidificación del material. Teniendo en cuenta los principales elementos empleados, las aleaciones de aluminio para forja se pueden clasificar en las siguientes familias o series.

- 1xxx. Familia a la que pertenece el aluminio (Al) puro. Su pureza debe ser mayor al 99%. Su aplicabilidad se centra en aplicaciones eléctricas y químicas debido a su gran resistencia a corrosión y alta conductividad térmica y eléctrica. Sus propiedades mecánicas son bajas.

- 2xxx. Estas aleaciones tienen cobre (Cu) como aleante principal. También pueden contener magnesio o titanio. Se emplean cuando se requieren altas propiedades mecánicas. Se tratan térmicamente ya que de este modo alcanzan sus propiedades máximas.
- 3xxx. Aleaciones en las cuales se emplea el magnesio (Mg) como aleante principal. Estas pueden contener también adiciones de manganeso (Mn). El manganeso debe aparecer en solución sólida, como precipitados submicroscópicos o en fases tales como  $Al_6(Mn, Fe)$  o  $Al_{12}(Mn, Fe)_3Si$ .
- 4xxx. El aleante principal de esta familia es el silicio (Si) que aparece en contenidos por encima del 12-14% en peso. Estas aleaciones de aluminio-silicio se emplean en aplicaciones en las que se requiera baja temperatura de fusión.
- 5xxx. En dichas aleaciones el magnesio es el aleante principal. No son tratables térmicamente y presentan alta resistencia, resistencia a corrosión y capacidad para ser soldadas.
- 6xxx. Los aleantes principales de esta familia son el Mg y el Silicio (Si). Estos elementos son capaces de formar la fase  $Mg_2Si$ , proporcionándole un aumento de resistencia a la aleación tras tratamiento térmico. Son fáciles de mecanizar, tienen capacidad para ser soldadas y sus piezas pueden tomar diversas formas. Además, presentan buena resistencia a corrosión y resistencia mecánica.
- 7xxx. El aleante principal de esta familia es el Zinc (Zn). Además, se suele añadir magnesio y cobre para mejorar las propiedades mecánicas de la aleación tras tratamiento térmico.
- 8xxx. Serie compuesta por el resto de las aleaciones de aluminio que no forman parte de ninguna de las familias anteriormente nombradas, tales como aquellas que tienen Litio (Li) como elemento principal de la aleación.

En cuanto a las aleaciones empleadas en fundición cada país ha desarrollado su propia nomenclatura y designación para las diferentes aleaciones de aluminio y hasta ahora no existe un sistema estándar aceptado internacionalmente. Uno de los sistemas más empleados es el desarrollado por la Asociación de Aluminio de los Estados Unidos, que consta de cuatro dígitos que sirven para identificar las aleaciones de aluminio de fundición. El primer dígito indica el elemento mayoritario de la aleación, los siguientes

dos dígitos sirven para diferenciar aleaciones del mismo grupo y el cuarto dígito, que se encuentra en la parte decimal, indica la forma del producto, 0 y 1 para piezas y lingotes respectivamente [3] [14].

A continuación, se muestran los diferentes grupos de aleaciones de aluminio para fundición:

- 1xx.x. Aleaciones en las cuales el porcentaje de aluminio debe ser mayor al 99%. Los otros dos dígitos indican el porcentaje mínimo de aluminio de la aleación.
- 2xx.x. Familia de aleaciones con contenido de Cu entre 4-5%. Son tratables térmicamente y se emplean para aplicaciones de alta resistencia. Tienen gran ductilidad. Se les suele añadir Mn para evitar los efectos negativos que se pueden dar debido a impurezas de Si y Hierro (Fe) que generan fases frágiles. El intervalo de solidificación es largo y presenta defectos relacionados con la solidificación.
- 3xx.x. A este grupo pertenecen aquellas aleaciones que contienen Si, Cu y Mg como elementos aleantes principales y son las aleaciones más empleadas en la industria debido a su combinación de buena colabilidad y propiedades mecánicas.
- 4xx.x. Aleaciones de aluminio-silicio a las que no se les ha añadido Cu. Tienen buena colabilidad y buena resistencia a corrosión. La adición de magnesio las hace tratables térmicamente. Es decir, tras la solución sólida y posterior envejecimiento, precipitan pequeños intermetálicos que contienen magnesio que hacen el material más resistente.
- 5xx.x. A este grupo pertenecen las aleaciones que contienen Al y Mg. Presentan una gran resistencia a corrosión. En cambio, tienen baja capacidad para ser colados y su precio es elevado en comparación con otras aleaciones de aluminio.
- 6xx.x. Serie poco empleada en fundición.
- 7xx.x. Familia a la que pertenecen las aleaciones de aluminio que contienen Zn como aleante principal [3].
- 8xx.x. Familia, cuyo elemento principal además del aluminio es el estaño (Sn).

Para completar la información relativa a las familias de aleaciones de aluminio existentes, en la Tabla 1, se muestran los rangos en porcentaje en peso de cada uno de los elementos para cada familia. Este resumen de composiciones se da tanto para las aleaciones de forja como para las de fundición.

| Serie                          | Aleante Ppal. | Mg         | Si        | Ti         | Cr         | Mn         | Fe        | Ni        | Cu         | Zn         | Zr       | Otro          |
|--------------------------------|---------------|------------|-----------|------------|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|----------|---------------|
| <b>Aleaciones de forja</b>     |               |            |           |            |            |            |           |           |            |            |          |               |
| 1XXX                           | Al>99%        | 0,006-0,25 | 0,006-0,7 | 0,002-0,06 | 0,01-0,03  | 0,002-0,05 | 0,006-0,6 | -         | 0,006-0,35 | 0,006-0,05 | -        | -             |
| 2XXX                           | Cu            | 0,02-0,8   | 0,1-1,3   | 0,02-0,3   | 0,05-0,2   | 0,05-1,3   | 0,12-1,3  | 0,05-2,3  | 0,8-6,8    | 0,1-0,8    | 0,05-0,5 | -             |
| 3XXX                           | Mn            | 0,05-1,3   | 0,3-1,8   | 0,05-0,1   | 0,05-0,4   | 0,05-1,8   | 0,1-1,0   | 0,05      | 0,05-0,5   | 0,05-1,0   | 0,1-0,5  | -             |
| 4XXX                           | Si            | 0,05-2,0   | 0,8-13,5  | 0,04-0,3   | 0,05-0,25  | 0,03-1,5   | 0,2-1,0   | 0,15-1,3  | 0,05-1,5   | 0,05-0,25  | -        | -             |
| 5XXX                           | Mg            | 0,2-5,6    | 0,08-0,7  | 0,05-0,2   | 0,05-0,35  | 0,03-1,4   | 0,1-0,7   | 0,03-0,05 | 0,03-0,35  | 0,05-2,8   | -        | -             |
| 6XXX                           | Mg+Si         | 0,05-1,5   | 0,2-1,8   | 0,08-0,2   | 0,03-0,035 | 0,03-1,0   | 0,08-1,0  | 0,2       | 0,1-1,2    | 0,05-2,4   | 0,05-0,2 | -             |
| 7XXX                           | Zn            | 0,1-3,7    | 0,1-0,5   | 0,03-0,15  | 0,04-0,35  | 0,02-1,5   | 0,1-0,7   | 0,1       | 0,05-2,6   | 0,8-8,7    | 0,05-1,2 | -             |
| 8XXX                           | Otros         | 0,02-1,4   | 0,1-1,0   | 0,08-0,2   | 0,01-0,2   | 0,02-1,0   | 0,1-2,0   | 0,2-1,3   | 0,03-2,2   | 0,03-1,8   | 0,04-0,  | Li, B, Sn, Ga |
| <b>Aleaciones de fundición</b> |               |            |           |            |            |            |           |           |            |            |          |               |
| 1XX.X                          | Al>99%        | -          | 0,1-0,15  | 0,15-0,35  | -          | -          | 0,25-0,8  | -         | 0,05-0,1   | 0,05       | -        | -             |
| 2XX.X                          | Cu            | 0,03-2,3   | 0,05-3,5  | 0,06-0,35  | 0,15-0,4   | 0,05-0,7   | 0,04-1,5  | 0,03-2,3  | 3,5-10,7   | 0,05-2,5   | -        | -             |
| 3XX.X                          | Si+Cu         | 0,03-      | 4,5-      | 0,04-      | 0,05-      | 0,03-      | 0,06-     | 0,1-      | 0,03-      | 0,03-      | -        | -             |
|                                | Si+Mg         | 0,15       | 23,0      | 0,25       | 0,35       | 0,8        | 1,5       | 3,0       | 5,0        | 4,5        | -        | -             |
| 4XX.X                          | Si            | 0,05-1,0   | 3,3-13,0  | 0,20-0,25  | 0,25       | 0,05-0,5   | 0,12-1,3  | 0,05-0,5  | 0,05-1,0   | 0,05-0,5   | -        | -             |
|                                |               | 1,4-10,6   | 0,1-2,2   | 0,1-0,25   | 0,25       | 0,05-0,6   | 0,1-1,3   | 0,05-0,4  | 0,05-0,3   | 0,05-0,2   | -        | -             |
| 7XX.X                          | Zn            | 0,2-2,4    | 0,1-0,3   | 0,1-0,25   | 0,06-0,6   | 0,05-0,6   | 0,1-1,4   | 0,15      | 0,1-1,0    | 2,0-7,8    | -        | -             |
|                                |               | 0,1-0,9    | 0,4-6,5   | 0,2        | -          | 0,1-0,5    | 0,5-0,7   | 0,3-1,5   | 0,7-4,0    | 5,5-7,0    | -        | -             |

Tabla 1: Composición de las aleaciones de aluminio para forja y fundición [15].

Por otro lado, en la Tabla 2, se resumen las diferentes aleaciones en base a si éstas son tratables térmicamente o no.

|                     | Serie | Aleaciones principales    | Termo-tratables |
|---------------------|-------|---------------------------|-----------------|
| Aleaciones de forja | 1000  | Aluminios puros (99% min) | NO              |
|                     | 2000  | Cu                        | SI              |
|                     | 3000  | Mn                        | NO              |

|                                |       |                    |              |
|--------------------------------|-------|--------------------|--------------|
|                                | 4000  | Si                 | NO           |
|                                | 5000  | Mg                 | NO           |
|                                | 6000  | Si, Mg             | SI           |
|                                | 7000  | Zn                 | Si           |
|                                | 8000  | Otros              |              |
| <b>Aleaciones de fundición</b> | 100.0 | Al 99% min         | NO           |
|                                | 200.0 | Cu                 | SI           |
|                                | 300.0 | Si, Cu, Mg         | La mayoría   |
|                                | 400.0 | Si                 | Sólo algunas |
|                                | 500.0 | Mg                 | NO           |
|                                | 600.0 | Series poco usadas |              |
|                                | 700.0 | Zn                 | Si           |
|                                | 800.0 | Sn                 | SI           |

Tabla 2: Clasificación de las aleaciones de aluminio según su capacidad para ser tratadas térmicamente.

### 2.2.3. Principales elementos empleados en aleaciones de aluminio

Los elementos químicos más empleados como aleantes para el aluminio son: Si, Mg, Cu y Zn. Estos elementos se conocen como básicos o principales, ya que se introducen en las aleaciones de aluminio en grandes cantidades. Otros elementos relevantes empleados en las aleaciones de aluminio son: el Mn y el Titanio (Ti). Todos ellos tienen una influencia directa en la estructura final de la aleación [16][17]. El Si, por ejemplo, mejora las propiedades a tracción y la colabilidad del aluminio. Por otro lado, la presencia de Mg mejora la dureza de la aleación en los casos en que se combina con tratamientos térmicos, favoreciendo la precipitación de la fase  $Mg_2Si$ . El Cu, aunque favorece la aleación, conlleva también la precipitación de intermetálicos que pueden reducir la ductilidad de la aleación. Así mismo, el Mn se emplea generalmente para prevenir la influencia de impurezas tales como el Fe que fragiliza la aleación[3][18].

Como se ha mencionado anteriormente, los elementos aleantes influyen en gran medida en la estructura y las propiedades de la aleación. A continuación, se detallan los efectos provocados por los aleantes más comunes para el caso de las aleaciones de aluminio [15] [19].

- Hierro: está presente en todas las aleaciones de aluminio como impureza. El hierro Fe con Al y Si produce intermetálicos de fase ternaria (AlFeSi) que tienen forma

de agujas. Estas producen concentraciones de esfuerzos que reducen la ductilidad de la aleación.

- Silicio: disminuye el punto de fusión de la aleación y el coeficiente de expansión térmica, pero aumenta la resistencia al desgaste debido a la fase dura que se forma en la microestructura. En grandes cantidades, mejora la mojabilidad y fluidez de las aleaciones, aunque el hierro reduce su solubilidad.
- Magnesio: el sistema AlMg es la base de las aleaciones de forja y de fundición de la serie cinco. Se caracterizan por tener excelentes propiedades frente a resistencia y resistencia a la corrosión. En el caso de las aleaciones AlSiMg, el Mg ayuda a elevar la dureza por precipitación y las hace tratables térmicamente, aunque por lo general son aleaciones que no son tratables térmicamente.
- Cobre: posee alta solubilidad y mejora la resistencia, así como la dureza y maquinabilidad, aunque reduce la resistencia a corrosión. El sistema AlCu es la base de las aleaciones de forja y fundición de la serie dos. En concentraciones de entre 4-6% responde mejor a los tratamientos térmicos consiguiendo mayor resistencia con alta ductilidad.

#### **2.2.4. Principales mecanismos de endurecimiento de materiales metálicos**

Son varios los métodos que se han ideado para modificar las propiedades mecánicas de los materiales con el fin de adaptarlos a la aplicación en la cual vayan a ser empleados. En este sentido, entendiendo que los movimientos de las dislocaciones son las causantes de la deformación plástica del material, si queremos mejorar las propiedades del material (resistencia a tracción y límite elástico), basta con limitar el movimiento de las dislocaciones. A continuación, se detallan los principales mecanismos de endurecimiento empleados en los materiales metálicos [16].

- Endurecimiento por solución sólida: este mecanismo de endurecimiento consiste en añadir átomos de soluto de un elemento a otro, lo que da lugar a defectos puntuales sustitutivos o intersticiales. Así, los átomos de soluto generan distorsiones en la red cristalina que impiden el movimiento de las dislocaciones. Esta barrera que se genera imparte tensiones de compresión o tracción dependiendo del tamaño del refuerzo, haciendo que los átomos de soluto actúen como barreras potenciales. Este efecto genera un fortalecimiento del material [20].

- Endurecimiento por segundas fases (Orowan) o endurecimiento por precipitación: Este efecto se debe a que, en la mayoría de los sistemas binarios, alea el material por encima de una concentración dada por el diagrama de fases provoca la formación de una segunda fase. Esta segunda fase también se puede crear a partir de tratamientos térmicos o mecánicos. En este caso, las partículas que componen los precipitados de segunda fase actúan como barrera al movimiento de dislocaciones de manera similar que ocurre con los átomos de soluto introducidos en el caso del endurecimiento por solución sólida [20].

En el caso de las aleaciones de aluminio, la mejora de las propiedades mecánicas de las aleaciones debidas al tratamiento térmico depende del cambio en la solubilidad de los constituyentes de la aleación con la temperatura. En primer lugar, la aleación debe tratarse a una temperatura justo por debajo de la temperatura eutéctica durante un tiempo suficientemente largo como para permitir la solución de la segunda fase. Tras un enfriamiento a temperatura ambiente, el material se calienta a una temperatura inferior a la temperatura de solubilización, lo que permite la precipitación controlada de las fases, que permite controlar las propiedades mecánicas del material en función de los requerimientos [16][20].

- Endurecimiento por deformación: Se conoce como endurecimiento por deformación plástica a nivel macroscópico que tiene el efecto de incrementar la densidad de dislocaciones del material. A medida que el material se satura con nuevas dislocaciones, se crea una resistencia a la formación de nuevas dislocaciones y a su movimiento. En cristales metálicos, el movimiento de las dislocaciones es lo que produce la deformación plástica (irreversible) a medida que se propagan por la estructura del cristal. Esto lleva a un incremento en la resistencia del material y a la consecuente disminución en la ductilidad [16].
- Endurecimiento por el tamaño de grano o endurecimiento de Hall Petch: En este caso, los límites de grano actúan como barrera al movimiento por dos razones principales.
  - o Teniendo en cuenta que los granos continuos tienen orientaciones distintas, una dislocación que pase a otro grano hace que este tenga que cambiar la dirección de su movimiento. Este efecto es mayor cuanto mayor sea la diferencia de orientación entre granos.

- El desorden atómico dentro del límite de grano produce una discontinuidad entre los planos de deslizamiento de dos granos contiguos.

### **2.2.5. Aleaciones de aluminio-silicio**

Una vez conocidas las principales aleaciones de aluminio y en base al marco en el que se ha realizado la tesis en la que se pretenden desarrollar nuevos materiales que cumplan las exigencias de la industria de la automoción, se ha considerado realizar un estudio más en detalle de las aleaciones aluminio-silicio [14]-[25].

La principal razón por la que las aleaciones Al-Si se emplean comúnmente es que poseen buenas propiedades mecánicas, además de una buena fluidez que facilita el llenado de los componentes. La mejora de la fluidez del material se debe al alto contenido de silicio que poseen y facilita la creación de piezas con geometrías complejas coladas tanto en moldes de arena, como en permanentes o inyectadas [26]. La Figura 1, muestra un ejemplo de una pieza fabricada con una aleación Al-Si.



*Figura 1: Pieza colada con aleación Al-Si [27].*

#### **2.2.5.1. Diagrama y formación de fases**

Los diagramas de fases representan los límites de estabilidad de las distintas fases de un sistema químico en equilibrio, con respecto a variables como la composición o la temperatura y son una de las herramientas más útiles para comprender los efectos de la introducción de distintas concentraciones de un elemento en una aleación. Por un lado, proporcionan la temperatura de solidificación y, ayudan en la elección del tratamiento óptimo a realizar, en base a las fases que se precipitan. Por otro lado, los diagramas de fases ayudan a determinar las fases de equilibrio que se forman y su temperatura de disolución. Por último, permite identificar los porcentajes máximos que se pueden añadir

de cada uno de los elementos de aleación. Esto último previene la cristalización de partículas gruesas primarias [15].

En la Figura 2, se muestra el diagrama de fases binario Al-Si. Las aleaciones Al-Si logran ser sistemas eutécticos debido a que la adición de aleantes causa una disminución en la curva liquidus, la cual une los puntos de fusión de los aleantes puros (aluminio y silicio), con el punto eutéctico. Entendiendo por eutéctico, a la composición en la que la fase mixta sólida desaparece. Este punto corresponde a una concentración de Si del 12,6% y una temperatura de 577°C.

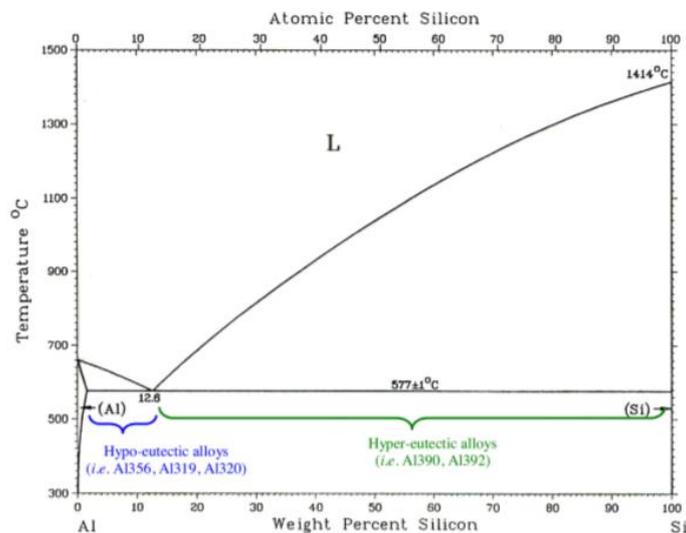


Figura 2: Diagrama de fases Al-Si[28].

En la microestructura de las aleaciones Al-Si, se observa la existencia de dos fases sólidas independientes. Por un lado, se encuentra el aluminio,  $\alpha$ , y por otro el silicio,  $\beta$ . En el proceso de solidificación ambas fases sólidas se depositan en los núcleos de los granos hasta que la aleación se solidifica por completo [29].

El tamaño de grano de la aleación depende de la velocidad de solidificación, siendo este más pequeño cuanto más rápida sea la solidificación del material. De esta manera, el tamaño de grano de los componentes fabricados a partir de moldes de arena en los que la aleación solidifica lentamente (ver Figura 3a) es mayor que en los casos en los que el componente se ha fabricado en molde permanente (ver Figura 3b).

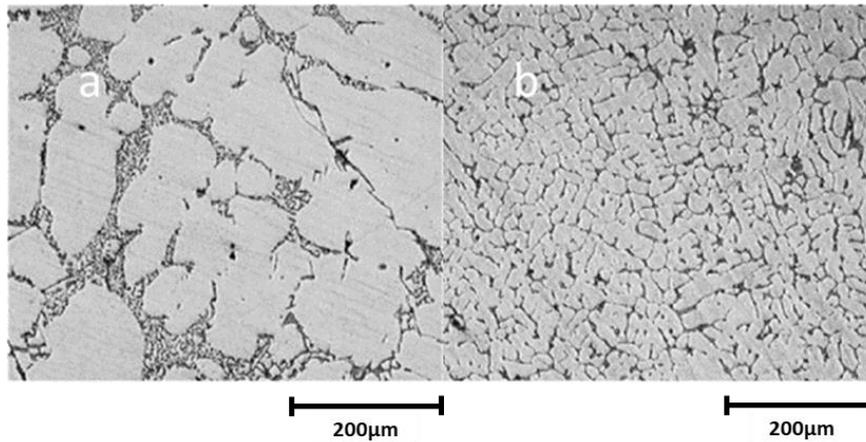


Figura 3: Microestructura de la aleación Al-Si, a) molde de arena b) molde permanente [26].

Las aleaciones Al-Si, por lo general, contienen otros elementos aleantes además del Si. Estos elementos, forman segundas fases. Las partículas resultantes de las segundas fases se dividen en cuatro tipos dependiendo de su mecanismo de formación y su capacidad para disolverse [21]:

- Partículas primarias: como su propio nombre indica son las primeras que solidifican. En sistemas Al-Si, generalmente están constituidas de silicio puro. El aumento de su tamaño implica una reducción de las propiedades mecánicas, por lo que su control es muy importante [30].
- Constituyentes: son intermetálicos o cristales metálicos. Estos traen consecuencias negativas en cuanto a las propiedades mecánicas. Se forman durante la solidificación de aleaciones. En el caso de las aleaciones de Al-Si, el Si es, generalmente, soluble en Al, pero esta propiedad se ve afectada si el Si se alea con algunos elementos tales como el Mg. Esta es la razón por la cual la fase constituyente  $Mg_2Si$  es soluble sólo en algunas aleaciones de Al, siendo insoluble en otras tales como la 7075 [17].
- Dispersoides: están presentes en las aleaciones de forja y se forman por la precipitación de aleantes de solubilidad limitada en aluminio sólido. Estos elementos suelen ser metales de transición que se combinan fácilmente con el aluminio. Son dos los efectos adversos principales debidos a la presencia de este tipo de partículas que tienen relación con el fortalecimiento de la aleación. Por un lado, limitan el movimiento de los granos, lo cual favorece la fractura transgranular. Por otro lado, favorecen la nucleación de microporos debidos al

desprendimiento de la interfase de la matriz. Por ambas razones, es muy importante controlar los dispersoides [17].

- Precipitados: son fases que se forman durante cualquier operación térmica que se realice por debajo de la temperatura de sólido. Estos se pueden disolver realizando los tratamientos térmicos adecuados de solubilización. Posteriormente, si no se realiza un enfriamiento lo suficientemente rápido, pueden formarse precipitados gruesos durante el temple [8].

## **2.2.6. Aleaciones de altas prestaciones para inyección**

En el siguiente apartado se ha explicado tanto el proceso de inyección a alta presión (de sus siglas en inglés, HPDC) como las características principales de las cuatro aleaciones de altas prestaciones para inyección analizadas en este trabajo. Tres de las aleaciones analizadas, tienen un alto contenido de Si y se emplean comúnmente en la industria. La cuarta, es una aleación novedosa con bajo contenido en Si, pero que presenta buenas propiedades mecánicas. Las diferentes aleaciones se han comparado en base a sus composiciones químicas y a las propiedades mecánicas que presentan. Este análisis ha permitido seleccionar la aleación más adecuada para este estudio.

### **2.2.6.1. Introducción: HPDC (High Pressure Die Casting)**

El HPDC es un proceso de fundición en el que el metal fundido se inyecta a alta presión y velocidad. Existen dos tipos de procesos de inyección a alta presión: (1) HPDC de cámara caliente y, (2) HPDC de cámara fría.

En el proceso conocido como HPDC de cámara caliente, el material se mantiene dentro de la propia máquina de fundición a presión de donde se extrae hacia la cámara para que finalmente la acción del pistón inyecte el material en el molde (Figura 4a). Por otro lado, se encuentra el proceso de HPDC de cámara fría. En este caso el material se funde en un horno independiente y se transfiere a un horno mantenedor del cual se vierte a una cámara de llenado para su inyección (Figura 4b).

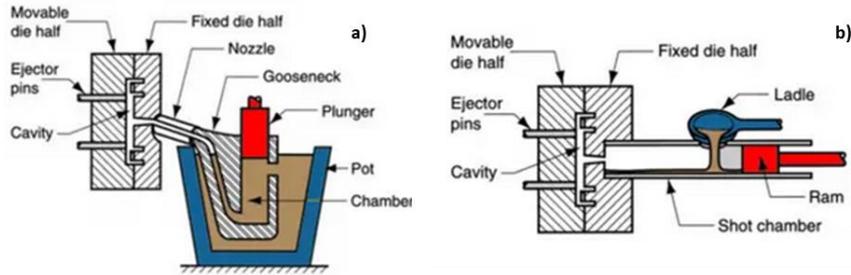


Figura 4: Esquemas de los dos tipos de HPDC [31].

Esta tecnología permite fabricar piezas grandes y complejas. Además, permite reducir el peso de las piezas debido a que se pueden producir componentes con paredes finas lo cual es muy beneficioso de cara a cumplir las normativas vigentes en cuanto a la reducción de peso de los automóviles.

Dentro de su capacidad para la fabricación de piezas complejas, cabe destacar la posibilidad de fabricar componentes estructurales. En definitiva, estas máquinas permiten la fabricación de piezas de aleaciones ligeras con gran precisión y acabados superficiales superiores a los obtenidos en otros procesos convencionales de fundición como la fundición por gravedad. Estos buenos acabados permiten obtener propiedades uniformes a lo largo de toda la pieza [32]. Además, los moldes empleados en el proceso HPDC permite fabricar piezas grandes de pared delgada que solidifican a gran velocidad, reduciendo así el tamaño de grano de la microestructura final del material y mejorando sus propiedades mecánicas.

En los siguientes apartados se presenta una revisión bibliográfica en relación con las características principales de las cuatro aleaciones de aluminio estudiadas. Concretamente se han analizado las propiedades de las aleaciones AlSi10MnMg que comercializas las empresas Rheinfelden y Trimat, la aleación AlSi9Mn y la aleación AlMg4Fe2 de la empresa Rheinfelden.

#### 2.2.6.2. Aleación AlSi10MnMg de la empresa Rheinfelden

La aleación de fundición, AlSi10MnMg, comercializada por Rheinfelden Group se caracteriza por poseer un gran alargamiento tras tratamiento térmico. Dicha aleación está basada en una aleación Al-Si, en la que el alto contenido de Si precipitación que mejora la fluidez del material. El contenido de Si del material es cercano al punto eutéctico y,

por tanto, se estudia como si se tratase de una aleación binaria Al-Si modificada [33]. Su composición química es la que se muestra a continuación en la Tabla 3:

| [%]         | Si   | Fe   | Cu   | Mn  | Mg  | Zn   | Ti   | Otros | Bal. |
|-------------|------|------|------|-----|-----|------|------|-------|------|
| <b>Min.</b> | 9.5  |      |      | 0.5 | 0.1 |      |      |       |      |
| <b>Max.</b> | 11.5 | 0.15 | 0.03 | 0.8 | 0.5 | 0.07 | 0.15 | Sr    | Al   |

*Tabla 3: Composición química de la aleación AlSi10MnMg [33].*

### **Composición química**

La aleación AlSi10MnMg, es una aleación con base aluminio de pureza de 99.8%. Su elevado contenido de Si (8.5-10.25%) genera una excelente colabilidad. Además, con el fin de que la fase de Si quede finamente distribuida, se añade estroncio (Sr), elemento comúnmente empleado como modificador. Esto permite valores altos de alargamiento y ayuda a la esferoidización del Si durante los tratamientos térmicos que se le puedan realizar a la aleación.

El contenido de Mg se ajusta teniendo en cuenta las aplicaciones en las cuales se va a emplear la aleación. Cabe mencionar que el contenido de Mg tiene el mismo efecto que la adición de Fe a la aleación. Ambos ayudan a que la aleación no se adhiera al molde.

### **Propiedades mecánicas**

Según los datos del proveedor dicha aleación puede alcanzar valores de alargamiento por encima del 15% y valores de límite elástico de aproximadamente 260MPa para componentes fabricados mediante HPDC. Además, presenta propiedades tales como: excelente colabilidad, no adherencia al molde y excelente maquinabilidad, que son imprescindibles para la inyección a presión.

En la Tabla 4, se muestran los valores que la empresa Rheinfelden proporciona para la aleación AlSi10MnMg. Como se puede observar, tras tratamiento térmico T6, estos valores se adecúan a los requerimientos del mercado.

Cabe mencionar que los valores que se recogen en la Tabla 4, se han obtenido tras un proceso de optimización y en unas condiciones de proceso muy controladas. Las muestras ensayadas a tracción se han fabricado por inyección a alta presión y en un molde específicamente diseñado para estos ensayos del cual se obtendrán las probetas de tracción empleadas en los ensayos.

| <b>Tratamiento</b> | <b>YS</b> | <b>UTS</b> | <b>Alargamiento</b> | <b>Dureza</b> |
|--------------------|-----------|------------|---------------------|---------------|
|                    | [MPa]     | [Mpa]      | [%]                 | [HBW]         |
| <b>F</b>           | 120-150   | 250-290    | 5-11                | 75-95         |
| <b>T5</b>          | 155-245   | 275-340    | 4-9                 | 80-110        |
| <b>T4</b>          | 95-140    | 210-260    | 15-22               | 60-75         |
| <b>T6</b>          | 210-280   | 290-340    | 7-12                | 90-110        |
| <b>T7</b>          | 120-170   | 200-240    | 15-20               | 60-75         |

*Tabla 4: Propiedades mecánicas de la aleación AlSi10MnMg [33].*

### 2.2.6.3. Aleación AlSi10MnMg de la empresa Trimat

La aleación AlSi10MnMg comercializada por la empresa Trimat es una aleación que posee buena colabilidad gracias al alto porcentaje de Si que posee. Su gran fluidez facilita que esta pueda emplearse para fabricar piezas complejas y de pared delgada [34].

#### Composición química

Teniendo en cuenta el % en peso de cada elemento, esta aleación, al igual que la anteriormente analizada del grupo Rheinfelden, entra en los rangos de las aleaciones AlSi10MnMg. En la Tabla 5, se puede observar la composición química de la aleación AlSi10MnMg que comercializa la empresa Trimat.

| [%]         | <b>Si</b> | <b>Fe</b> | <b>Cu</b> | <b>Mn</b> | <b>Mg</b> | <b>Zn</b> | <b>Ti</b> | <b>Otros</b> |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------|
| <b>Min.</b> | 9.5       |           |           | 0.4       | 0.1       |           | 0.03      |              |
| <b>Max.</b> | 11.0      | 0.25      | 0.05      | 0.7       | 0.4       | 0.07      | 0.12      | 0.2          |

*Tabla 5: Composición química de la aleación Trimal 05[34].*

#### Propiedades mecánicas

Esta aleación, desarrollada para aquellos componentes que requieren altas propiedades estáticas y dinámicas, suele emplearse en los procesos de fundición a alta presión. Además de poseer excelentes propiedades mecánicas, la aleación es resistente a corrosión. Tanto es así que, los componentes producidos con dicho material no necesitan protección para la corrosión.

Del mismo modo, en la Tabla 6, se muestran las propiedades mecánicas de la aleación, teniendo en cuenta los diferentes tratamientos a los cuales se ha sometido la aleación.

| <b>Tratamiento</b> | <b>YS</b> | <b>UTS</b> | <b>Alargamiento</b> | <b>Dureza</b> |
|--------------------|-----------|------------|---------------------|---------------|
|                    | [MPa]     | [MPa]      | [%]                 | [HBW]         |
| <b>F</b>           | 120-150   | 240-290    | 5-12                | 72-100        |
| <b>T5</b>          | 160-220   | 280-320    | 4-10                | 85-110        |
| <b>T4</b>          | 100-140   | 190-250    | 13-18               | 60-75         |
| <b>T6</b>          | 200-270   | 290-350    | 6-13                | 85-110        |
| <b>T7</b>          | 120-170   | 200-250    | 10-16               | 70-80         |

Tabla 6: Propiedades mecánicas de la aleación Trimal 05 [34].

#### 2.2.6.4. Aleación AlSi9Mn de la empresa Trimat

La aleación AlSi9Mn, es una aleación empleada para procesos de fundición a alta presión (HPDC) desarrollada por la empresa Trimet. Tres de las características más destacables de esta aleación son: alta ductilidad y una buena absorción de energía. Por último, cabe destacar que no requiere de tratamiento térmico [35].

#### Composición química

Gracias a la concentración de silicio presente en la aleación (8.5-10.25%) la aleación se puede emplear para la fabricación de estructuras complejas. Además, su bajo contenido en hierro evita la formación de fases intermetálicas. La adherencia al molde se reduce gracias a la adición de Mg y molibdeno (Mo). Por otro lado, se introduce Sr como modificador de la microestructura [36]. Los porcentajes de Cu, Mn y Circonio (Zr) presentes en la aleación proporcionan mayor resistencia a temperatura ambiente.

En la Tabla 7 se muestra la composición química específica de la aleación.

| [%]         | Si    | Fe   | Cu   | Mn  | Mg   | Mo  | Zr  | Zn   | Ti   | V    | Otros | Bal. |
|-------------|-------|------|------|-----|------|-----|-----|------|------|------|-------|------|
| <b>Min.</b> | 8.5   |      | 0.02 | 0.3 |      |     | 0.1 |      |      | 0.03 |       |      |
| <b>Max.</b> | 10.25 | 0.15 | 0.05 | 0.6 | 0.08 | 0.3 | 0.3 | 0.05 | 0.06 | 0.10 | 0.15  | Al   |

Tabla 7: Composición química del Trimal 37 [35].

#### Propiedades mecánicas

A continuación, se muestran los valores bibliográficos de las propiedades mecánicas de la aleación tanto en su estado en bruto de colada (F), como tras tratamiento térmico de recocido (O).

| Tratamiento | YS      | UTS     | Alargamiento | Dureza |
|-------------|---------|---------|--------------|--------|
|             | [MPa]   | [MPa]   | (%)          | HB     |
| <b>F</b>    | 120-140 | 220-290 | 8-15         | 80-90  |
| <b>O</b>    | 100-120 | 200-240 | 10-18        | 65-75  |

Tabla 8: Propiedades mecánicas del Trimal 37 [35].

### 2.2.6.5. Aleación AlMg4Fe2 de la empresa Rheinfelden

Las propiedades que se pueden obtener con la aleación AlMg4Fe2 comercializada por la empresa Rheinfelden han asombrado tanto a la industria de la fundición como a la industria de la automoción. Por un lado, se han obtenido altos valores de alargamiento en ausencia de tratamiento térmico. Por otro lado, el límite elástico alcanzado, únicamente se había obtenido con la aleación AlSi10MnMg, tras someter esta al tratamiento térmico T7 [37].

#### Composición química

La aleación AlMg4Fe2 tiene como base el eutéctico Al-Fe-Mg. Considerado el contenido despreciable de Si que posee y su alto contenido en Fe, su composición puede afectar a la adherencia al molde y a la vida útil de este.

En esta aleación el hierro está presente en un elevado porcentaje de aproximadamente 1.6%. El contenido de Mg es de alrededor de 4.3%, estando este valor siempre entre 4-4.6%.

En este tipo de aleaciones se omite la modificación del eutéctico. Además, el tratamiento térmico puede evitarse debido a que no repercute en cambios de fase.

En la Tabla 9, se observa la composición química de la aleación con sus valores máximos y mínimos para cada elemento.

| [%]         | Si  | Fe  | Cu  | Mn   | Mg  | Zn  | Ti  | Otros |
|-------------|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-------|
| <b>Min.</b> | -   | 1.5 | -   | -    | 4.0 | -   | -   | -     |
| <b>Max.</b> | 0.2 | 1.7 | 0.2 | 0.15 | 4.6 | 0.3 | 0.2 | Be    |

Tabla 9: Composición química del AlMg4Fe2 [37].

#### Propiedades mecánicas

Del mismo modo que se ha especificado en las demás aleaciones, la Tabla 10 muestra las propiedades mecánicas que se han obtenido de la bibliografía para la aleación AlMg4Fe2.

| <b>Tratamiento</b> | <b>Espesor pared</b> | <b>YS</b> | <b>UTS</b> | <b>Alargamiento</b> | <b>Dureza</b> |
|--------------------|----------------------|-----------|------------|---------------------|---------------|
|                    | [mm]                 | [MPa]     | [MPa]      | [%]                 | [HBW]         |
| <b>F</b>           | 2-4                  | 120-150   | 240-280    | 10-22               | 65-75         |

*Tabla 10: Propiedades mecánicas del AlMg4Fe2 [37].*

Tras el análisis realizado, consideradas la buena relación resistencia/ductilidad que posee la aleación, se ha escogido la aleación AlSi10MnMg de Rheinfelden para la realización de las pruebas experimentales que se han desarrollado a lo largo del trabajo. Una vez conocida la aleación, se han analizado los diferentes tipos de compuestos metálicos que existen y su clasificación en función de matriz metálica y refuerzo introducido.

## **2.3. COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA DE ALUMINIO (Al-MMCs)**

Los compuestos o composites son sistemas en los cuales dos o más materiales, se encuentran correctamente integrados entre sí. Estos materiales pueden diferenciarse entre sí en forma y en composición química [38]. Concretamente, los compuestos de matriz metálica en los que se centra el estudio forman un nuevo material a partir de una matriz metálica de aluminio.

En los siguientes apartados se presentan más en detalle los compuestos de matriz metálica de aluminio, debido a que son estos los que se trabajaran en la presente tesis doctoral.

### **2.3.1. Características generales**

Son dos los grupos de materiales englobados con el nombre de compuestos de matriz metálica (MMC). Por un lado, se encuentran aquellos materiales destinados a aplicaciones de corte y desgaste y por otro, aquellos de alta rigidez, resistencia y módulo específico. Estos últimos suelen destinarse a aplicaciones estructurales en la industria aeronáutica y automóvil. En el primer grupo se encuentran las matrices metálicas de transición (Co (cobalto), Fe, Ni (niquel)), y en el segundo las aleaciones ligeras (Al, Ti, Mg). El estudio que se presenta a continuación se centra en este segundo grupo [16][39].

A la hora de determinar el método de fabricación empleado para la creación del compuesto de matriz de aluminio se debe tener en cuenta el producto final para el cual se va a emplear el material. El método de fabricación se determinará teniendo en cuenta los

siguientes factores: (1) tipo de matriz y refuerzo, (2) capacidad de introducir el refuerzo en la matriz, (3) optimización de las propiedades del material, (4) capacidad para fabricar el producto final y (5) eficiencia económica del proceso [40].

Los materiales compuestos se han desarrollado e investigado debido sobre todo a que gracias a ellos se pueden obtener propiedades difíciles de conseguir con materiales sin reforzar [41]. Una de las claras desventajas de estos compuestos es la disminución de sus propiedades a temperaturas menores a 200°C lo cual limita sus aplicaciones a componentes críticos [19][42].

Por lo general, las matrices metálicas en las que se introducen refuerzos para generar compuestos cumplen alguna de las siguientes funciones [16]:

- Proporcionar la unión de los elementos que constituyen el refuerzo.
- Proteger el refuerzo del ambiente exterior (aire, humedad).
- Repartir las cargas de los elementos de los refuerzos. La matriz debe deformarse plásticamente para tensiones interiores de ruptura

### **2.3.2. Tipos de MMCs**

Las aleaciones de Al presentan una disminución notable de las propiedades mecánicas a temperaturas relativamente bajas (aprox. 200°C), lo que limita su utilización en componentes críticos de la industria del automóvil. Una manera de mejorar dichas propiedades es la adición de una fase de refuerzo dura, típicamente una cerámica, obteniendo así un MMC [43].

En la Figura 5 se observa una clasificación de los diferentes MMCs que se pueden formar teniendo en cuenta la composición química de la partícula de refuerzo introducida a las aleaciones que comúnmente forman MMCs.

| Matrices              | Refuerzos                      |  |   |         |    |    |     |                                |       |    |                  |     |   |   |    |
|-----------------------|--------------------------------|--|---|---------|----|----|-----|--------------------------------|-------|----|------------------|-----|---|---|----|
|                       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> | B | Grafito | Mo | Nb | SiC | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Acero | Ti | TiB <sub>2</sub> | TiC | W | Y | Zr |
| Aluminio              | •                              | •  | • | •       |    |    | •   | •                              |       |    |                  | •   |   | • | •  |
| Beriliuros            |                                | •  |   |         |    | •  | •   | •                              |       | •  | •                | •   |   | • | •  |
| Cobre                 |                                |  |   | •       |    |    | •   |                                |       |    | •                |     | • |   |    |
| Hierro                |                                |  |   |         |    |    |     |                                | •     |    |                  |     |   |   |    |
| Aluminuros de hierro  |                                |  |   |         |    | •  | •   |                                |       | •  | •                |     |   | • | •  |
| Plomo                 | •                              |  |   |         |    |    |     |                                |       | •  |                  |     |   |   |    |
| Magnesio              | •                              |  |   | •       |    |    |     | •                              |       |    |                  |     |   |   |    |
| Aluminuros de níquel  |                                | •  |   |         |    | •  | •   | •                              |       | •  | •                | •   |   | • | •  |
| Superaleaciones       |                                |  |   |         | •  | •  |     |                                | •     |    |                  |     | • |   |    |
| Titanio               |                                |  |   | •       |    |    | •   |                                |       | •  | •                | •   |   |   |    |
| Aluminuros de titanio |                                | •  |   |         |    | •  | •   | •                              |       | •  | •                | •   |   | • | •  |

Figura 5: Compatibilidad matriz – refuerzo [44].

Por otro lado, en la Figura 6, se muestra la clasificación de los diferentes refuerzos, en base a su forma.

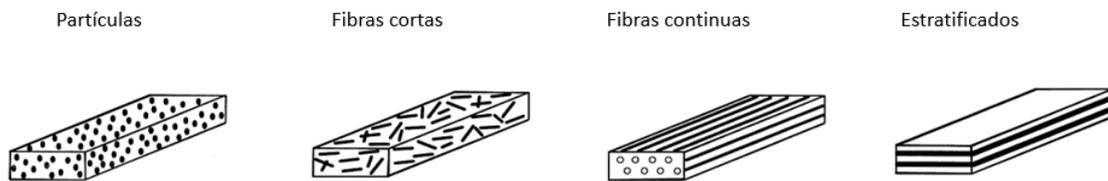


Figura 6: Tipos de refuerzos según forma [41].

En los siguientes apartados se incluyen más detalles de las características de cada tipo de refuerzo.

### 2.3.2.1. Partículas

Las partículas requeridas en cada caso dependerán de las propiedades que se quieran obtener y de la aplicación en la cual se vayan a emplear. En la actualidad se emplean boruros, carbo-boruros, carburos, óxidos, nitruros y compuestos intermetálicos. Son los más económicos y se diferencian del resto por su capacidad para obtener una mayor isotropía de las propiedades [43].

El control del tamaño y la pureza son los principales requisitos para poder usarlos como refuerzo debido a que estas partículas, impiden o dificultan el movimiento de las dislocaciones de la matriz metálica haciendo que la matriz soporte la mayor parte de la carga aplicada.

### 2.3.2.2. Fibras cortas o “whiskers”

Son fibras cortas microcristalinas con una resistencia extremadamente alta. Su elevada resistencia se debe a la ausencia de imperfecciones cristalinas. Tienen un diámetro de

unas pocas micras y una longitud de unos pocos milímetros. La mayor desventaja de este tipo de refuerzos es la no uniformidad de sus dimensiones y propiedades. Su precio es menor al de las fibras continuas, siendo menores también las propiedades que se obtienen tras su introducción [41].

### **2.3.2.3. Fibras continuas**

Las fibras continuas no se usan mucho debido a su alto coste y difícil procesabilidad. Además, su uso puede conllevar cambios estructurales a altas temperaturas. Asimismo, la posible disolución de la fibra en la matriz puede traer consigo una oxidación no ventajosa para el material. Sin embargo, el desarrollo de las fibras cerámicas permite mejorar las propiedades mecánicas de los materiales, de una manera estable a altas temperaturas. Estos refuerzos, tienen un alto módulo elástico, no se oxidan y tienen baja densidad [45].

Los refuerzos de fibras continuas son muy sensibles al ataque químico de la matriz, tanto es así que una mínima interacción puede significar un decrecimiento significativo en la resistencia del refuerzo.

### **2.3.3. Nomenclatura**

Los compuestos de matriz metálica de aluminio o aleación de aluminio tienen una nomenclatura definida según la norma ANSI H35.5 [46]. De esta manera, cada aleación se codificará dependiendo de: (1) tipo de refuerzo empleado, (2) porcentaje en volumen empleado, (3) el formato del refuerzo introducido y, (4) el tratamiento térmico aplicado al material.

Así, por ejemplo, siguiendo la norma ANSI H35.5, en caso de tener una muestra de la aleación A356, reforzada con partículas de TiC en un porcentaje de un 10% y a la cual se le haya aplicado un tratamiento térmico T6, dicha muestra podría codificarse como: 356.0/TiC/10p T6 [47][48].

### **2.3.4. Uso y ventajas de los MMCs convencionales**

Los balances de propiedades mecánicas que se obtienen con los MMCs hacen que estos materiales se empleen en algunas aplicaciones industriales. A modo de ejemplo se podría nombrar el sector de la automoción donde los composites metálicos se emplean para la fabricación de ciertas piezas tales como; pistones o cilindros del bloque del motor. Sin

embargo, su gran coste hace que su aplicabilidad esté limitada a ciertos componentes con especificaciones concretas.

Además, aunque los MMCs permiten la mejora de multitud de propiedades una de sus mayores limitaciones es que por el momento no se ha logrado un compuesto con refuerzo micrométrico que permita el aumento tanto de la ductilidad, como de la resistencia. Esta limitación ha llevado a que muchos estudios hayan disminuido el tamaño de la partícula [49]. Las investigaciones realizadas con partículas cerámicas de tamaño nanométrico muestran que, gracias a las propiedades extraordinarias que poseen las pequeñas partículas, se pueden llegar a conseguir combinaciones de propiedades mecánicas muy interesantes. Este es el caso de ciertas aleaciones de aluminio que han sido reforzadas con partículas cerámicas de tamaño nanométrico en las que se observa una mejora de la resistencia a tracción, manteniendo o incluso mejorando la ductilidad de la aleación. La introducción de partículas de tamaño nanométrico ha dado lugar a la denominación de compuestos de matriz metálica nano - reforzados que se explican en detalle en el siguiente apartado.

### **2.3.5. Compuestos de matriz metálica nano - reforzados**

Los MMNCs se suelen emplear con el objetivo de resolver los principales problemas de los materiales compuestos convencionales. El principal problema de los materiales compuestos convencionales es la fractura permanente de las piezas de gran tamaño. Esto se debe a la baja ductilidad obtenida como consecuencia de la introducción de los materiales de refuerzo. A la hora de seleccionar el refuerzo que se va a emplear en el compuesto de matriz metálica, es indispensable conocer la combinación de propiedades que se puede llegar a conseguir con la matriz y el refuerzo empleado en cada caso. La Figura 7 muestra resume una clasificación de los distintos MMCs que se pueden formar en función de la matriz metálica y el tipo de refuerzo empleados.

| Matriz metálica  | Tipo de refuerzo en la matriz |   |  |
|--|-------------------------------|---|--|
| Aluminio<br>Magnesio<br>Zinc<br>Cobre<br>Berilio<br>Plomo<br>Cobalto<br>Titanio                                      | Reforzado con partículas      | <b>Discontinuas (dispersas o aleatorias):</b><br>Finas, medias, gruesas<br>Esferas huecas   | <b>Materiales para refuerzos discontinuos</b><br>Alúmina                      Carburo de tungsteno<br>Grafito (carbono)        Nitruro de aluminio<br>Carburo de silicio        Nitruro de titanio<br>Nitruro de silicio        Carburo de titanio<br>Magnesio                    Carburo de boro<br>Ti<br><b>Materiales para refuerzos continuos</b><br>Alúmina                    Nitruro de boro<br>Aluminuros                Carburo de boro<br>Magnesio                    Boro<br>Di boruro de titanio      Niobio<br>Carburo de silicio        Zafiro<br>Grafito (carbono)        Ti<br><b>Materiales para refuerzos tipo láminas y tipo preformas</b><br>Pueden ser, como los usados para refuerzos continuos y discontinuos |
|  | Reforzado con fibras          | <b>Continuas alineadas:</b><br>Fibras continuas<br>Filamentos<br>Monofilamentos<br>Alambres<br><b>Discontinuas (alineadas o aleatorias):</b><br>Fibras cortas o picadas<br>Whiskers |  |
| Aleaciones de Fe<br>Aleaciones de Al<br>Aleaciones de Cu<br>Aleaciones de Mg<br>Aleaciones de Co<br>Aleaciones de Ti | Reforzado con láminas         | Hojas laminadas<br>Capas (Tipo sánduche)  |  |
| Superalcaciones  | Reforzado con preformas       | Formas ordenadas  |  |

Figura 7: Clasificación de los MCM según el tipo de refuerzo [38].

Cuando se trabaja con refuerzos de tamaño nanométrico, un factor indispensable para obtener buenos resultados es, la dispersión uniforme de las partículas en la matriz, lo cual en ocasiones no es algo fácil de obtener ya que por su pequeño tamaño tienden a aglomerarse. Otro de los factores que se debe estudiar es la estabilidad térmica que poseen, ya que en ocasiones estos compuestos no son estables a altas temperaturas.

Consideradas las investigaciones realizadas en relación a la introducción de las nanopartículas [16] [50] [51] se puede concluir que, debido al pequeño tamaño de su refuerzo, los MMNCs permiten mejorar de manera simultánea tanto la resistencia como la ductilidad.

### 2.3.5.1. Principales familias de MMCs de matriz ligera

#### Al-MMCs

Los Al-MMC surgieron en la década de los 80 en EEUU (Estados Unidos) como un proyecto de investigación, aunque estos no se emplearon a nivel industrial hasta el año 1983. La primera empresa en apostar por esta combinación de materiales en el sector del automóvil fue Toyota [52].

Actualmente, hay una clara tendencia hacia la optimización de los procesos de producción que conlleve, entre otras cosas, a una reducción de costes. En relación con esta reducción de costes, la fabricación de materiales compuestos es una alternativa interesante ya que permite obtener materiales con propiedades moderadas y más ligeros, manteniendo costes similares a los generados para la fabricación de materiales convencionales [53]. Además

de su excelente resistencia, ductilidad y comportamiento frente a corrosión, los MMCs de aluminio destacan por su capacidad para modificar sus propiedades y poder así satisfacer los requerimientos de distintas aplicaciones.

Teniendo en cuenta que existe una clara tendencia relacionada con la mejora de la eficiencia de las técnicas de producción en masa y la reducción de costes, una de las alternativas interesantes es reforzar el aluminio con partículas. Ello se debe principalmente a que estos materiales son capaces de ofrecer propiedades moderadas, con un peso menor de la pieza y un precio similar.

En el caso de los Al-MMCs, las investigaciones se centran en las técnicas más baratas, por lo que los compuestos formados a partir de refuerzos discontinuos (fibras cortas o partículas), son los que están cobrando mayor importancia.

En relación con el modo en el cual se fabrican los compuestos de matriz de aluminio, son varias las vías que se han desarrollado. Por un lado, se emplean procesos convencionales en estado líquido y métodos de metalurgia de polvos para la fabricación de Al-MMCs reforzados con partículas. Por otro, existen nuevas técnicas tales como la deposición por spray o la fabricación in situ, en las que el refuerzo se genera durante el proceso de fabricación debido a reacciones químicas. Estos nuevos desarrollos se caracterizan por ser más eficientes y económicas. Estos últimos, sin embargo, tienen un desarrollo menor en la actualidad.

En cuanto a los refuerzos empleados para la fabricación de compuestos de aluminio, destacan el carburo de silicio (SiC) y la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Las partículas de SiC se emplean comúnmente para la fabricación de compuestos de aluminio a pesar de tener una densidad ligeramente superior a la de la matriz (ver Figura 8). El interés de este compuesto se debe a su bajo precio y a la capacidad para proporcionar al compuesto alta resistencia al desgaste y módulo elástico [54].

Por su parte la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es más inerte que el SiC y más resistente a la corrosión. Además, se puede emplear para fabricación y uso a altas temperaturas. Con el objetivo de mejorar la mojabilidad de la alúmina en el líquido, la matriz puede alearse y el refuerzo introducirse recubierto. Algunos de los elementos empleados para recubrir las partículas son el Co y/o el Ni. Otro de los refuerzos que se emplean comúnmente es el carburo de Titanio (TiC).

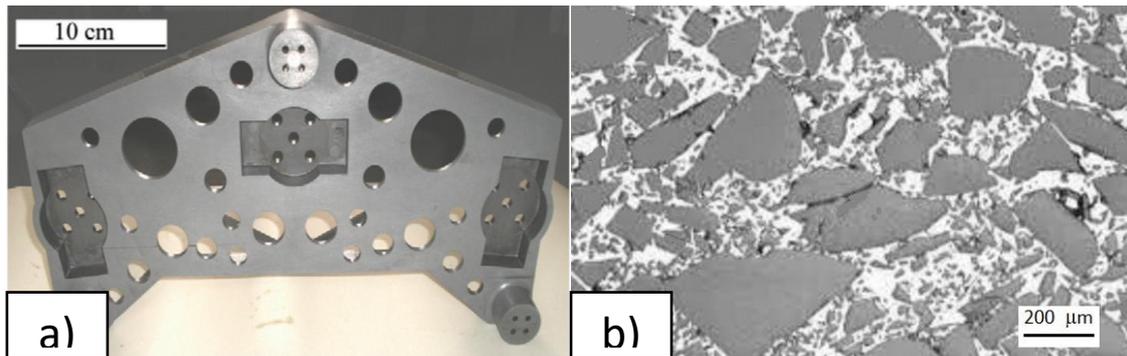


Figura 8: a) Componente aeronáutico fabricado con Al-SiC b) Microestructura SiC<sub>p</sub>/Al [55].

Tras conocer los principales compuestos de matriz metálica de aluminio que se fabrican por vía líquida, se mencionan los procesos que se están desarrollando para la fabricación in situ de los compuestos de aluminio.

Los nuevos procesos que se están desarrollando se basan principalmente en dos principios: las reacciones controladas entre un metal líquido y un gas con la consiguiente formación del refuerzo en el metal y las reacciones endotérmicas entre componentes para formar refuerzo. Este último proceso se conoce como síntesis autopropagada a altas temperaturas (de sus siglas en inglés, SHS).

### **MMC con matriz de Titanio**

El Ti es uno de los materiales más empleados para aplicaciones aeroespaciales. Es más denso que el aluminio, aunque posee la mejor relación resistencia/densidad dentro de los llamados metales ligeros (Al, Mg y Ti).

En el Ti esta relación es incluso mejor que la obtenida para aceros medios. Gracias a su elevado punto de fusión, mantiene su resistencia a altas temperaturas, lo cual lo hace especialmente adecuado para la fabricación de compuestos de los motores de propulsión empleados en la industria aeroespacial [56]. Además, tiene una buena resistencia a la corrosión y a la oxidación.

El mayor problema del Ti es su elevada reactividad, por lo que requiere de procesos de fabricación con atmósfera controlada. Durante el proceso de fabricación de los compuestos de Ti, a altas temperaturas, es difícil evitar la reacción entre la matriz y refuerzo. Por ello, recubrimientos tales como el C que se observa en la Figura 9c) presentan gran interés de cara a intentar mejorar la intercara entre la fibra y la matriz. La pega del empleo de estos recubrimientos es su elevado coste. Esto hace que su empleo se limite a aplicaciones con requerimientos muy concretos.

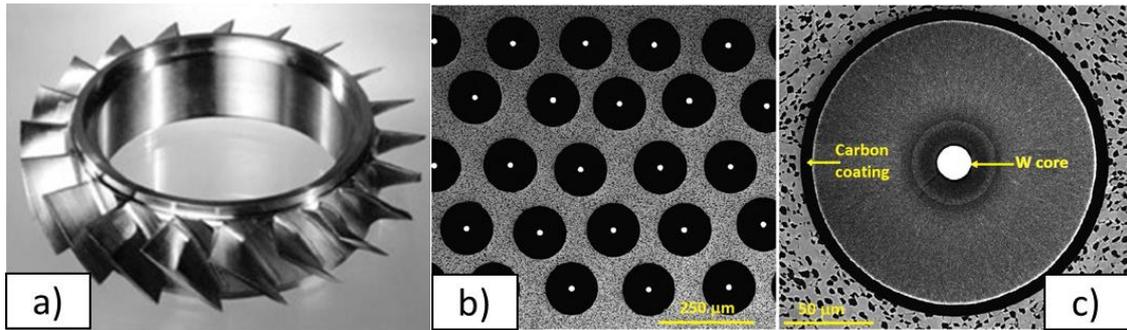


Figura 9: a) Componente aeroespacial fabricado con aleación de Ti reforzada con SiC. Micrografía SiC/Ti [57].

### MMC con matriz de Magnesio

El Mg es el material estructural más ligero, siendo este un 35% más ligero que el aluminio. Sin embargo, debido a ser un metal altamente inflamable, que entra en combustión fácilmente cuando se encuentra en contacto de virutas o de polvo, su empleo se limita a la fabricación de componentes con requerimientos muy concretos.

Las propiedades mecánicas y rigidez de los compuestos de matriz metálica de Mg (Mg-MMCs) son comparables con los materiales de base aluminio. Sin embargo, su comportamiento frente a la corrosión es pobre. En la actualidad, los recubrimientos galvanizados mejoran el comportamiento frente a corrosión del material reforzado con carbono, aunque pueden provocar que las fibras se separen de la matriz [40].

Debido a su alto coste y difícil fabricación el uso de los Mg-MMCs se limita a aplicaciones en satélites espaciales.

### 2.3.6. Propiedades mecánicas de los MMCs

En los siguientes apartados se presentan algunas consideraciones que se deben tener en cuenta para comprender la influencia que tiene introducir partículas de refuerzo en las propiedades mecánicas de los compuestos.

#### 2.3.6.1. Límite elástico

Se entiende por límite elástico al esfuerzo máximo para el que la deformación es reversible [54]. En el caso de los materiales nano - reforzados, el tamaño de las partículas introducidas tiene un papel importante en el comportamiento del material frente a este parámetro. En general, refuerzos pequeños proporcionan altos valores de límite elástico. Cabe destacar que la proporción de refuerzo introducido no tiene por qué ser elevado para que se observen mejoras en las propiedades mecánicas del material. Tanto es así que con

adiciones menores al 5% de refuerzo discontinuo, se puede conseguir una mejora tanto en la resistencia como en el límite elástico de diferentes aleaciones de aluminio.

Además del tamaño de la partícula, otros factores que contribuyen a la mejora del límite elástico son: la forma de la partícula, las tensiones térmicas residuales y los mecanismos de refuerzo de la matriz.

### **2.3.6.2. Resistencia a tracción y ductilidad**

La resistencia a tracción es un valor característico de los materiales que se define como el esfuerzo de tracción mecánico máximo capaz de soportar una probeta sometida a un esfuerzo a ruptura, antes de romper [54]. Previo a la fractura del material, este se va deformando, es decir, soporta un cambio en el tamaño y forma debido a tensiones internas producidas por una o más fuerzas aplicadas.

La resistencia a tracción de los MMCs reforzados con partículas depende de la relación entre dimensiones, fracción de volumen y distribución del refuerzo, así como de los tratamientos térmicos a los que haya sido sometido el material y la calidad de la unión formada entre el refuerzo y la matriz.

Se observa que a medida que disminuye el tamaño de refuerzo introducido, la resistencia a tracción del material tiende a aumentar. Aunque este aumento de la resistencia a tracción generalmente conlleve un decrecimiento de la ductilidad de la aleación. Las investigaciones realizadas con partículas nanométricas concluyen que, gracias a la correcta dispersión de las partículas y a su pequeño tamaño, se consigue un aumento simultaneo de la resistencia a tracción del material y de su ductilidad [53][58][59].

### **2.3.6.3. Conductividad térmica**

La conductividad térmica es la propiedad física de los materiales que permite describir el transporte de energía, en forma de calor, a través de un cuerpo con masa debido a un gradiente de temperatura. Para el caso de los materiales compuestos que se analizan en el estudio, este valor dependerá del tipo de refuerzo introducido.

En el caso de los refuerzos cerámicos, aislantes, a mayor fracción en volumen de refuerzo, menor será la conductividad térmica del material. Además, esta propiedad también se verá afectada por el modo en el cual se encuentre distribuido el refuerzo [53].

### **2.3.7. Aspectos importantes en los refuerzos**

En el siguiente apartado se detallan los aspectos que se deben tener en cuenta a la hora de seleccionar el refuerzo empleado para fabricar un compuesto de matriz metálica.

#### **2.3.7.1. Tipo de unión entre matriz y refuerzo**

Uno de los aspectos más importantes que se deben tener en cuenta a la hora de fabricar los MMCs, es la unión entre matriz y refuerzo. A continuación, se explican dos tipos de unión: (1) unión mecánica y, (2) unión química.

##### **Unión mecánica**

La mayoría de las fibras tienen una rugosidad debida al proceso de fabricación. En los MMCs esta rugosidad se transmite a la interfaz generando una unión mecánica que tiene una mayor eficacia frente a esfuerzos cortantes. Sin embargo, para los casos en los que se deben soportar esfuerzos a tracción, otras uniones son más efectivas.

##### **Unión química**

La unión química es aquella que ocurre debido a reacciones químicas entre la matriz y el refuerzo. Estas reacciones generalmente se dan a altas temperaturas y, para poder controlar los resultados obtenidos, es necesario conocer los productos de reacción química.

La unión química en MMCs implica el transporte atómico por difusión. Dicho de otro modo, en los casos en los cuales existe unión química, entre materiales, sólo existe transporte de masa y no de carga. Además, si el contacto entre el metal líquido y el refuerzo se prolonga en el tiempo, este puede provocar una reacción química significativa, que afecte de manera negativa al comportamiento del compuesto.

#### **2.3.7.2. Mojabilidad**

Se entiende por mojabilidad a la medida de la capacidad de interacción de los líquidos con otros fluidos y/o superficies sólidas [60]. Esta propiedad es característica de cada material y varía en función de cuál sea el medio en el cual se va a realizar la interacción. En el caso de las partículas nanométricas, uno de los mayores inconvenientes a la hora de fabricar MMNCs es la pequeña superficie de contacto entre matriz y refuerzo. Esto hace que los valores empleados comúnmente para un material no sean los que deben emplearse en caso de que la interacción se realice con partículas de escala nanométrica.

Son tres los tipos de mojabilidad que se conocen.

- Mojabilidad de adhesión, en la cual la superficie de un material sólido se aproxima a la superficie de un material líquido hasta poner ambos en contacto.
- Mojabilidad de extensión, en el cual el material líquido se extiende por el sólido.
- Mojabilidad de inmersión, en la cual un material sólido se sumerge en un material líquido.

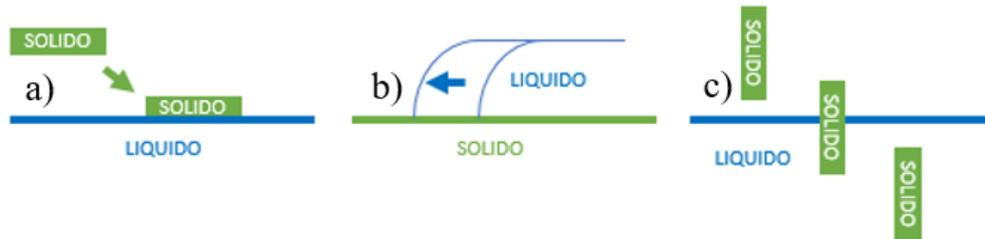


Figura 10: Tipos de mojabilidad. a) Adhesión b) Extensión c) Inmersión [38].

El ángulo de mojabilidad se puede evaluar a partir del ángulo  $\theta$ , de un material respecto de otro tal y como se observa en la Figura 11. Los ángulos de contacto bajos ( $\theta < 90^\circ$ ) son representativos de una buena mojabilidad. En cambio, ángulos mayores indican una mala mojabilidad y una difícil incorporación de estos materiales en el metal líquido. Este fenómeno también está relacionado con los términos de cohesión y adhesión de las fuerzas intermoleculares. Cuando el ángulo de contacto es menor a  $90^\circ$  las fuerzas de adhesión son mayores que las de cohesión y esto genera una presión capilar que hace que espontáneamente las gotas de este metal líquido infiltren los poros de la cerámica [59][61].



Figura 11: Ángulo de mojabilidad de una gota líquida sobre una superficie sólida.

Además de ser evaluado directamente por una medida angular, también se ha observado que el ángulo de mojabilidad de las partículas con el metal líquido varía en función de la temperatura a la cual se encuentra el metal en el proceso de adición de la partícula.

### 2.3.8. Métodos de fabricación

Existen cinco técnicas principales para fabricar los MMCs. Estas se conocen como: (1) fabricación en estado líquido, (2) fabricación en estado sólido, (3) fabricación en estado semisólido, (4) fabricación por deposición y (5) fabricación in situ. La elección del proceso empleado en cada caso se deberá hacer teniendo en cuenta factores como: el tipo de refuerzo, las propiedades finales requeridas y el coste de cada una de las técnicas.

- Proceso en estado sólido, en el cual tanto el refuerzo como la matriz se encuentran en estado sólido. Se caracteriza por la capacidad para procesar materiales de altas prestaciones. Ej. Pulvimetalurgia.
- Proceso en estado líquido en el que los refuerzos sea cual sea su forma (discontinuos, partículas, etc.) se introducen en una matriz líquida. Ej. *Stir Casting*.
- Proceso en estado semisólido. En este caso el refuerzo, independientemente de su forma se introduce en la matriz cuando esta se encuentra en estado semisólido y se debe tener en cuenta la viscosidad de la matriz. Ej. *Compocasting*.
- Proceso de deposición. Basada en la técnica de producción de polvos vía atomización, mediante la cual un chorro de metal líquido se pulveriza por acción de un gas inerte, formándose partículas de metal que chocan con el material de refuerzo en forma de polvo. De esta manera se obtienen partículas de compuesto que se depositan en un preforma. Ej. Deposición asistida por aerosol (*Spray forming*).
- Proceso de fabricación in situ. La técnica de fabricación in situ para procesar compuestos de matriz metálica se basa en una reacción química que resulta en la formación de refuerzos finos, uniformemente distribuidos y relativamente estables con intercaras limpias.

Teniendo en cuenta los métodos existentes para la fabricación de compuestos de matriz metálica, se puede realizar una clasificación según estos hayan sido fabricados in situ, es decir, a través de reacciones químicas que ocurren en el propio material fundido, o ex situ. Estas últimas se añaden al caldo tras un proceso de fabricación. Tienen como punto a favor que su fabricación se puede controlar con más facilidad. Su punto débil está en la introducción de los compuestos en el caldo. En ambos casos se debe destacar la importancia de que las partículas se encuentren dispersas por todo el material, sin generar

aglomeraciones con el fin de obtener un material homogéneo con propiedades mecánicas superiores a las del material base.

#### **2.3.8.1. Ex situ**

##### **Colada de agitación (Stir Casting)**

Debido a su simplicidad y rentabilidad, la agitación mecánica es una de las técnicas más extendida para la producción de MMNCs y MMCs de aluminio. Teniendo en cuenta la simplicidad del proceso, cabe destacar la capacidad de aplicar dicho método a grandes volúmenes de metal. La fase de refuerzo generalmente se agrega a la matriz y se distribuye en estado fundido mediante la aplicación de agitación mecánica a través de un agitador o hélice. Asimismo, este proceso podría realizarse en estado semisólido [62].

Por lo general, es difícil obtener una distribución homogénea del nano - refuerzo debido a la baja mojabilidad de las nanopartículas dentro de la matriz fundida, aunque en algunos casos se ha verificado la correcta introducción de estas en el caldo [63].

Los factores que se deben tener en cuenta para mejorar las propiedades mecánicas del material reforzado son:

- Tipo, tamaño y cantidad de refuerzo.
- Velocidad y tiempo de agitación.
- Temperatura de agitación y colada.
- Mojabilidad del refuerzo en la matriz.
- Reacciones químicas que pueden darse entre matriz y refuerzo.

Una de las técnicas empleadas para la dispersión de las nanopartículas se da gracias al método conocido como vortex, que consiste en agitar la masa fundida e introducir las partículas en el vórtice formado en la parte central del crisol. De este modo, además de conseguir una correcta distribución de las partículas, se incrementa el rendimiento del porcentaje introducido.

Las partículas se pueden dispersar previamente mediante molienda de bolas (ball milling) con el fin de eliminar las aglomeraciones iniciales y reducir los problemas de mojabilidad. Además, las partículas se pueden mezclar previamente con cierta proporción de polvo de aluminio, lo que facilitará su introducción en el caldo.

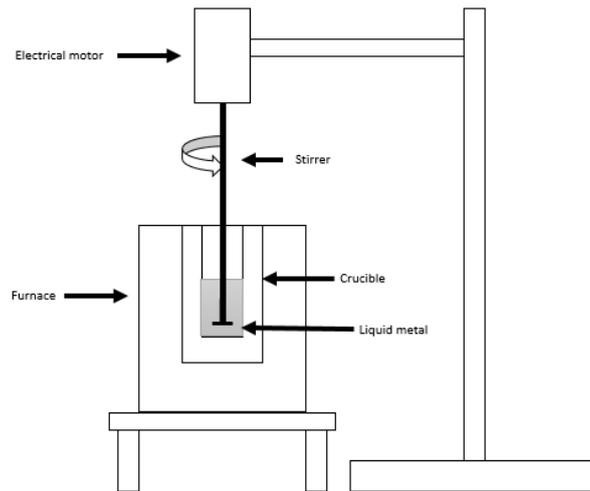


Figura 12: Esquema del proceso *Stir Casting* [64].

### Compcasting

Es una variante del *stir casting* en la que las partículas se incorporan al metal en estado semisólido al mismo tiempo que se agita la matriz. De este modo, se busca un cambio microestructural del material a la vez que se trata de conseguir una dispersión homogénea del refuerzo. El tamaño de grano del compuesto fabricado por *compcasting* es, generalmente, menor que el proceso de *stir casting* [62].

### Colada centrífuga

La colada centrífuga se ha empleado para fabricar piezas anulares reforzadas con partículas. La disposición óptima del refuerzo puede lograrse induciendo una fuerza centrífuga durante la colada. De este modo, se obtiene, un gradiente de fabricación de volumen de refuerzo. Estos materiales pueden fabricarse mediante distintos procesos siendo la colada centrífuga el único proceso por vía líquida, que consiste en incorporar las partículas duras de refuerzo en el metal fundido e introducir la mezcla en un molde cilíndrico que rota. El material compuesto solidifica en las paredes internas del molde bajo la fuerza centrífuga de la rotación. El gradiente de partículas depende del tamaño, velocidad de rotación del molde y de la densidad y viscosidad del metal fundido, así como de la velocidad de solidificación.

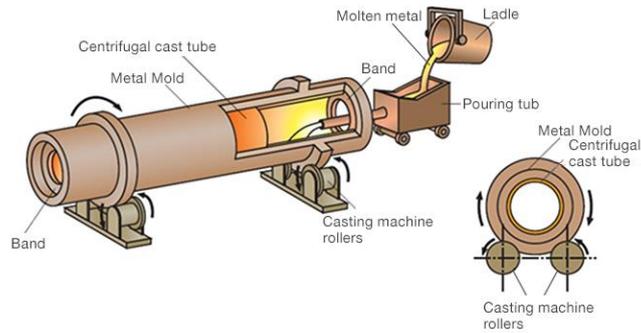


Figura 13: Esquema del proceso de colada centrífuga [65].

### Colada asistida por ultrasonidos (para nano - refuerzos)

La colada asistida por ultrasonidos consiste en introducir una sonda ultrasónica en el metal fundido (normalmente en el rango de frecuencia de 18-20kHz) durante o después de añadir la fase de refuerzo (ver Figura 14). Este proceso es eficaz para eliminar aglomeraciones de nano - refuerzos que suelen formarse debido a la relación superficie/volumen de las nanopartículas.

Uno de los mayores inconvenientes de este proceso es el efecto local que tienen los ultrasonidos. Sin embargo, una posible solución para ampliar el proceso podría ser el tratamiento por flujo de la masa fundida, que consiste en forzar el flujo de la masa fundida en una cámara de tratamiento por ultrasonidos para que un pequeño sonotrodo pueda tratar un gran volumen de metal [16].

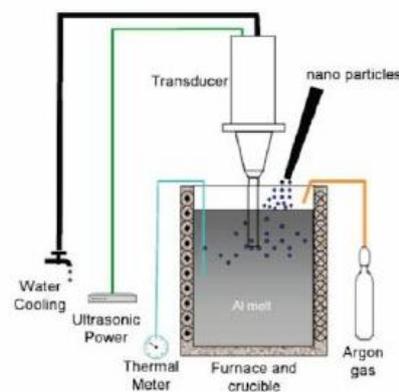


Figura 14: Esquema de la colada asistida por ultrasonidos [66].

## Otros procesos ex situ en fase líquida

### - **Squeeze casting o infiltración por presión**

La colada por *squeeze casting* o infiltración por presión implica forzar la matriz metálica líquida a través de una preforma de fibra corta o de partículas. En este proceso, el metal líquido se inyecta mediante presión en una preforma porosa. La preforma se obtiene mezclando un aglomerante, un líquido portante y la fase de refuerzo, filtrando la mezcla posteriormente. A continuación, la preforma se seca y trata térmicamente con el fin de que sea dimensionalmente estable durante el proceso de infiltración de metal líquido mediante presión.

Las principales ventajas de este método son: tiempo de procesado corto, capacidad para fabricar formas complejas y mínima porosidad residual.

### - **Inyección a presión**

Este método se basa en el proceso convencional de la inyección de aluminio a alta presión o HPDC. En general, este proceso permite obtener componentes más complejos en comparación con los métodos de fundición en coquilla de gravedad y baja presión. Se caracteriza por tiempos de ciclo rápidos, y ello conlleva, inevitablemente un atrapamiento indebido de gas debido al flujo altamente turbulento de metal en la cavidad.

Los procesos de inyección pueden emplearse también para la fabricación de materiales compuestos reforzados localmente. Con este proceso se consigue reducir el coste gracias a que únicamente se refuerza la zona más crítica del componente.

El refuerzo local se suele realizar mediante:

- Insertos de compuestos comerciales reforzados con partículas.
- Preformas porosas rígidas realizadas con fibras cerámicas cortas.

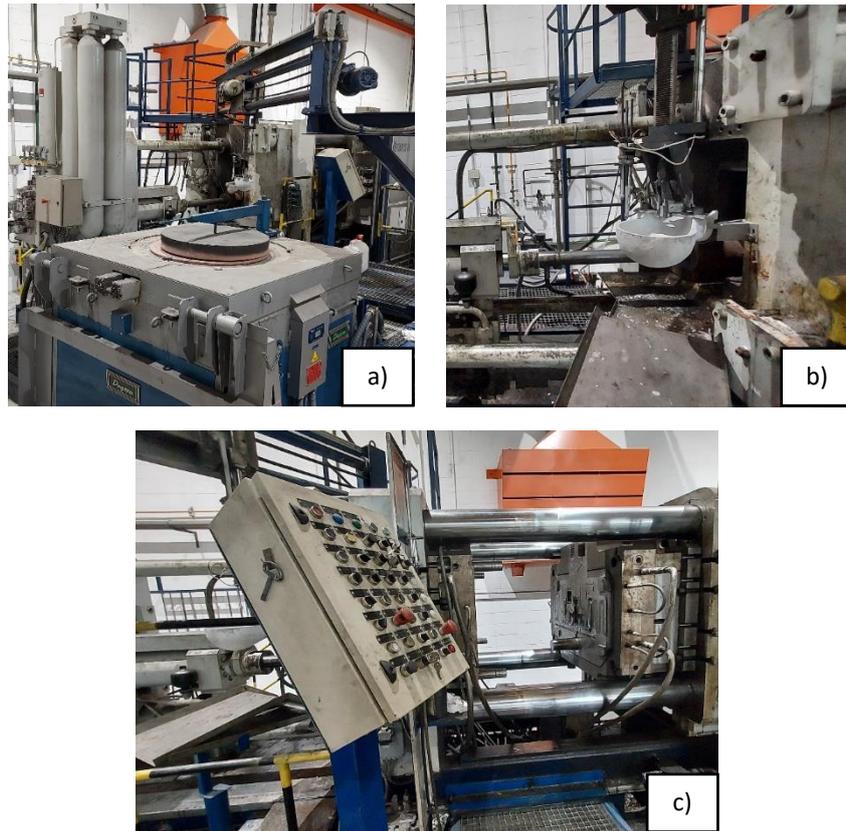


Figura 15: Máquina de Inyección a alta presión de Tecnalia. a) Horno b) Cuchara y pistón de inyección y, c) Molde y control del molde.

### 2.3.8.2. In situ

La tecnología de fabricación in situ para procesar compuestos de matriz metálica consiste en una reacción química de la cual se obtienen refuerzos finos, uniformemente distribuidos y relativamente estables con intercaras limpias [67].

Las rutas de procesado in situ tienen el potencial para superar la mojabilidad gracias a una intercara limpia entre las partículas cerámicas y la matriz metálica y la posibilidad de conseguir una dispersión final de partículas estables termodinámicamente. Sin embargo, en ocasiones, como resultado de la reacción química se obtienen fases no deseadas que deben ser controlados ya que conllevan un empeoramiento de las propiedades del material. Los procesos de fabricación in situ se pueden clasificar en dos grandes grupos: procesos reactivos y procesos morfológicos.

#### Método in situ de reacción gas-líquido

La inyección de gas es una de las rutas más prometedoras. En este proceso, el gas se introduce en la matriz metálica, a una temperatura fija, para inducir la formación de

compuestos cerámicos estables y finos a través de reacciones químicas entre el gas y el metal fundido [68].

Gracias a este proceso, se pueden formar distintos tipos de partículas de refuerzo cerámicas eligiendo la combinación apropiada de matriz y fase gaseosa con los parámetros de procesos apropiados. Entre las fases cerámicas que se pueden obtener, destacan: AlN, TiN, TiC y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para la fabricación de las dos primeras es común emplear N<sub>2</sub> o NH<sub>3</sub> como gas teniendo en cuenta que el amoníaco (NH<sub>3</sub>) tiene la clara desventaja de la toxicidad y de la posibilidad de que el hidrógeno (H<sub>2</sub>) se disuelva en el metal. El oxígeno (O<sub>2</sub>) empleado habitualmente para la producción de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede actuar como gas de combustión, mientras que el metano usado para la generación de partículas de TiC es muy inflamable.

### **Método in situ de reacción sólido-líquido**

En procesos reactivos sólido-líquido los elementos reaccionan en presencia de una tercera fase metálica que actúa como medio solvente.

La síntesis por combustión o síntesis de alta temperatura autopropagada (SHS), se ha desarrollado como una técnica para producir MMCs. Se basa en la conversión de energía química en energía térmica.

Por su parte, la síntesis de reacción directa (DRS) se refiere a un proceso en la que se añaden polvos reactantes a un metal fundido dando lugar a reacciones exotérmicas entre los reactantes o entre el reactante y algún componente del metal fundido que forman las partículas de refuerzo.

En cuanto a la dispersión exotérmica, se trata de una síntesis a alta temperatura en el que la fuerza motriz es la diferencia entre las temperaturas de fusión de los diferentes componentes. En este proceso, los polvos de los componentes elementales de la fase cerámica se calientan en presencia de una tercera fase metálica, siendo la fase metálica la matriz del producto a obtener.

### **Métodos in situ de reacción líquido-líquido**

En los procesos reactivos líquido-líquido, dos corrientes de metal fundido que contienen inclusiones cerámicas interactúan entre sí en un reactor para formar partículas refractarias. Esta tecnología es efectiva, si el producto que se desea obtener es, por

ejemplo, un compuesto de matriz de cobre, reforzado con partículas de  $TiB_2$  de tamaño nanométrico.

### **Ventajas y desventajas de los compuestos in situ**

A continuación, se van a mencionar algunos avances que se consiguen gracias al procesado in situ de los refuerzos, tras ellos se detallarán las desventajas propias del proceso debidas sobre todo a los procesos químicos que ocurren de manera incontrolable y que dan lugar a los compuestos fabricados in situ.

- Ventajas:
  - Los refuerzos sinterizados in situ son termodinámicamente estables.
  - La mojabilidad de las partículas con la matriz es buena y debido a la interfaz limpia, la unión entre la matriz y la partícula es buena, lo que mejora las propiedades a altas temperaturas.
  - La distribución de los refuerzos en la matriz es, generalmente, mejor.
- Desventajas:
  - Las reacciones químicas que ocurren entre matriz y refuerzo son difíciles de controlar.
  - Se forman fases no deseadas como producto de algunas reacciones químicas.
  - El tamaño de las partículas de la fase dispersa viene determinado por las condiciones de solidificación.

## **2.3.9. Aplicaciones**

Gracias a las mejoras en las propiedades que proporcionan los MMCs, estos se pueden emplear en múltiples aplicaciones. A continuación, se muestran algunos de los sectores en los que los compuestos de materiales metálicos tienen mayor presencia.

### **2.3.9.1. Industria de la automoción**

Teniendo en cuenta, los requerimientos en relación con los gases de efecto invernadero impuestos por la Unión Europea, en los últimos años la industria de la automoción se ha visto obligada a desarrollar nuevos materiales y procesos que minimicen el consumo de combustible. De ahí la importancia de las investigaciones que se están llevando a cabo con el objetivo de conseguir materiales avanzados. Teniendo en cuenta este contexto, los MMCs cobran gran importancia gracias a sus excelentes propiedades y a la capacidad que

poseen para modificar estas dependiendo de la aplicación en la cual se vaya a emplear [69][70]. Cabe destacar que la reducción del peso total del vehículo que se pueden conseguir con materiales compuestos conlleva una clara reducción del consumo de combustible necesario.

Las primeras aplicaciones comerciales de los Al-MMCs fueron los frenos de disco del Lotus Elise y del Plymouth Prowler. Después siguieron los frenos de tambor traseros del Volkswagen Lupo 3L y del Ford Prodigy. El Toyota RAV4-EV también los aplicó y se confirmó la viabilidad de utilizar aluminio reforzado con partículas para coches de bajo peso [71]. La Figura 16 muestra los frenos de tambor fabricado por ULTALITE® con una aleación Al-Si7Mg2 reforzada con un 20% de partículas que pesa 2.3 Kg, menos de la mitad que un freno de tambor de hierro fundido convencional.



*Figura 16: Freno de tambor rediseñado por Cyco Systems y fabricado por ULTALITE® [71]*

Una vez conocida la aplicabilidad de los Al-MMCs en la fabricación en frenos de disco y frenos de tambor, los Al-MMCs se han empleado para fabricar otros componentes tales como bielas o pistones (ver Figura 17) [72]. Además, en el caso de algunos refuerzos como el SiC que poseen una elevada conductividad térmica, se obtienen ventajas adicionales. El mayor problema de dichos materiales es, que tienen un coste elevado.

Del mismo modo existe la posibilidad de emplear MMCs para la fabricación de piezas del motor, tales como cilindros del motor. Sin embargo, estas aleaciones no pueden emplearse en las zonas más críticas debido a que las condiciones de trabajo son muy severas y los requerimientos en cuanto a propiedades de desgaste, fátiga y fluencia muy elevados.



*Figura 17: Pistón fabricado con Al-MMC [72].*

A pesar del gran número de ventajas que proporcionan los MMCs se debe tener en cuenta la dificultad que existe en la actualidad en cuanto a la fabricación a gran escala de dichos materiales. Por ello, es muy importante que se siga apostando por la continua investigación relacionada con la mejora de las técnicas de fabricación de los MMCs.



*Figura 18: Travesaño del asiento de un automóvil fabricado en la planta semi-industrial de TECNALIA. El material con el cual se han fabricado las piezas es: aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

### **2.3.9.2. Industria aeronáutica**

En la actualidad son pocas las aplicaciones de los MMCs para la fabricación de componentes aeronáuticos debido a que en esta industria se requieren materiales con elevada resistencia, rigidez y bajo peso. Es por ello por lo que, y teniendo un coste mayor, los MMCs de fibras continuas son los más interesantes. A continuación, se mencionan algunos componentes fabricados a partir de MMCs y que se emplean comúnmente en la industria aeronáutica: cojinetes de cajas de cambios, piezas giratorias críticas, racks donde se colocan los componentes electrónicos, etc.

En este sector, la calidad requerida a los componentes es muy elevada y, por ello, el incremento en el coste de fabricación de piezas de MMCs con fibras continuas no es tan delimitante como en otros sectores.



*Figura 19: Motor de avión fabricado con Al-MMC [69].*

### **2.3.9.3. Industria eléctrica/electrónica**

Existe un aumento de la demanda de carcasas para aplicación eléctricas, con alta estanqueidad. Este es el caso de los transformadores de alta y media potencia que están sumergidos en aceites para su refrigeración. En este tipo de componentes el objetivo principal de la introducción de las nanopartículas no es tanto la mejora de sus propiedades mecánicas, sino la disminución de su porosidad.



*Figura 20: Componente base en el módulo IGBT, fabricado empleando un compuesto metálico Al/SiC [73].*

## **2.4. SOLIDIFICACIÓN**

A continuación, se explica en detalle el proceso de la nucleación que ocurre en los átomos a medida que el material solidifica y qué marca el comportamiento de esa solidificación [74].

### 2.4.1. Generalidades

Se conoce por nucleación al comienzo de un cambio de estado de una región pequeña, según el cual, los átomos se unen y ordenan pasando de estado líquido a sólido. Para que la nucleación ocurra se necesita un tamaño mínimo de conglomerado de átomos que se define como radio crítico. Antes de alcanzar el tamaño necesario, es decir, de formar núcleo, los átomos se van aglomerando en lo que se conoce como embriones. A medida que estos embriones alcanzan el tamaño del radio crítico van formando núcleos. Si el embrión no alcanza el radio crítico, los átomos se separan disolviéndose de nuevo en el líquido[75].

En la Figura 21 se observa el proceso de creación de los núcleos y su relación con el cambio de energía libre. Se puede apreciar cómo para el radio crítico ( $r^*$ ) el sistema se encuentra en el máximo de la energía libre total del sistema sólido-líquido  $\Delta G^*$  [75]. Esta energía máxima, se conoce también como energía de activación para la que se da la nucleación. La curva de energía total de la esfera, núcleo, se obtiene a partir de la resta de las curvas de energía absorbida y liberada.

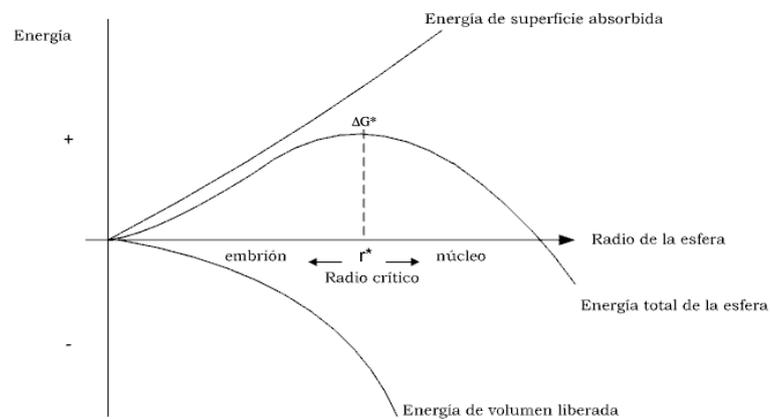


Figura 21: Diferencias entre las energías libres del sistema [76].

### 2.4.2. Nucleación homogénea y heterogénea

Cuando existe un cambio de fase, de líquido a sólido, se forma una superficie que representa la interfase entre el sólido y el entorno que lo rodea. Los átomos, líquidos, que se encuentran en la superficie poseen mayor energía que los que se encuentran en el interior (sólidos).

En sistemas que no sean materiales puros o binarios eutécticos con una temperatura de transición definida únicamente por la termodinámica, las fases líquida y sólida pueden

coexistir en un rango de temperaturas, en lo que se conoce como estado semisólido. Esto ocurre en sistemas con más de un elemento. A temperaturas por debajo de la temperatura de fusión, el estado sólido tiene una energía libre menor y se da un estado de equilibrio. El proceso de solidificación teórico ocurre a la temperatura de fusión (de sus siglas en inglés  $T_m$ ), y se pueden diferenciar dos nucleaciones, la homogénea y la heterogénea. Tal y como se observa en la Figura 22, en la nucleación homogénea, se obtienen núcleos perfectamente esféricos, a diferencia de los obtenidos en los casos en los cuales la nucleación es heterogénea. En los segundos la forma de los núcleos dependerá, en gran medida, de la mojabilidad entre partícula y material fundido.

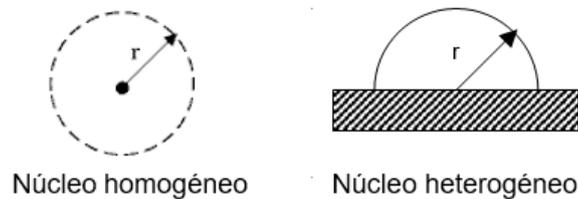


Figura 22: Nucleación homogénea y heterogénea [76].

En la Figura 23, se muestran las curvas de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura del material. Se observa que durante un tiempo determinado (tiempo en el cual se da la solidificación del material) coexisten ambos estados.

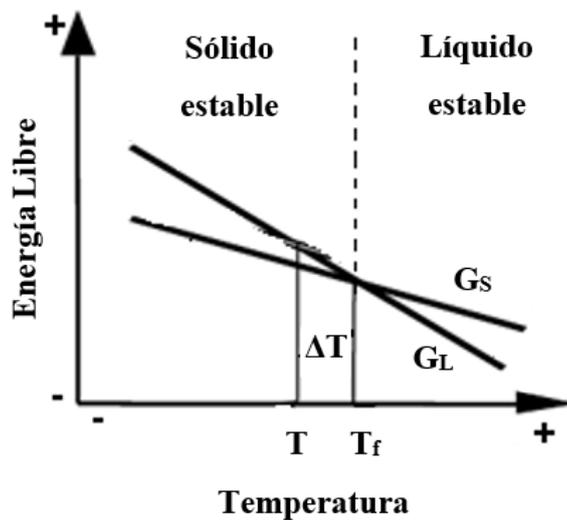


Figura 23: Coexistencia de líquido y sólido [77].

### 2.4.3. Modelo de nucleación homogénea y, teoría de Gibbs

Siguiendo con la teoría de Gibbs, a continuación, se presenta el desarrollo matemático del cual se obtiene la expresión final para el cálculo de la energía libre de Gibbs, simplificada a núcleos esféricos y homogéneos.

En este modelo se analiza el cambio de fase, de líquido a sólido, teniendo en cuenta el cambio de energía libre entre fases y el cambio de energía libre creada por la introducción de una nueva superficie. Así, la energía libre de la superficie se puede expresar como:

$$\Delta G_{hom} = V\Delta G_v + A_s \gamma \quad (1)$$

Donde  $V$ =volumen del núcleo,  $\Delta G_v$ = variación de la energía de Gibbs volumétrica,  $A_s$ = área superficial y  $\gamma$ = tensión superficial.

Teniendo en cuenta la tercera ley de la termodinámica se conoce que:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno} = 0$$

$$\Delta S_{entorno} = - \Delta S_{sistema}$$

$$\Delta S_{sistema} = \frac{\Delta H_{sistema}}{T}$$

$$\Delta S_{entorno} = \frac{\Delta H_{entorno}}{T} = - \frac{\Delta H_{sistema}}{T}$$

De modo que la energía libre de Gibbs se podría definir como:

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T\Delta S \quad (2)$$

Donde  $\Delta G_v$  es la diferencia de energía de Gibbs volumétrica entre un mol de fase sólida y un mol de fase líquida,  $\Delta S$  es el cambio de entropía entre el sólido formado y el líquido inicial y,  $T$  es la temperatura de transformación de fase.

En el proceso de cambio de fase de líquido a sólido donde el sólido tiene un volumen específico mayor que el líquido,  $\gamma$  es negativa. Por tanto, a cualquier temperatura, por debajo de la de fusión, el valor total de la energía libre  $\Delta G$  es la suma de  $\Delta G_v$  y  $\gamma$ .

De este modo, teniendo en cuenta que,  $\Delta G \approx 0$  en la temperatura de fusión pueden coexistir los estados líquido y sólido y, en base a lo definido en la ecuación ( 2) se llega a la siguiente expresión:

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_v}{T_m} \quad (3)$$

Donde,  $\Delta S_m$  es la entropía de fusión,  $\Delta H_v$  es la entalpía de fusión o calor latente de fusión y  $T_m$  es la temperatura de fusión.

Teniendo en cuenta las ecuaciones ( 2) y ( 3) se obtiene que:

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T \frac{\Delta H_v}{T_m} = \frac{T_m \Delta H_v - T \Delta H_v}{T_m} = \frac{\Delta H_v (T_m - T)}{T_m}$$

$$\Delta G_v = \frac{\Delta T \Delta H_v}{T_m} \quad (4)$$

En base a la teoría de Gibbs, el valor de  $\Delta G$  aumenta hasta que alcanza su valor máximo en el valor del radio crítico ( $r^*$ ), para radios superiores el valor de  $\Delta G$  decrece (ver Figura 24). El crecimiento inicial del cambio de energía libre ocurre a temperaturas por debajo de la  $T_m$ . Esto se debe a la influencia de la energía de superficie de la fase creciente. Para valores pequeños de  $r$ , la superficie tiene mayor influencia en el cambio de energía que el volumen.

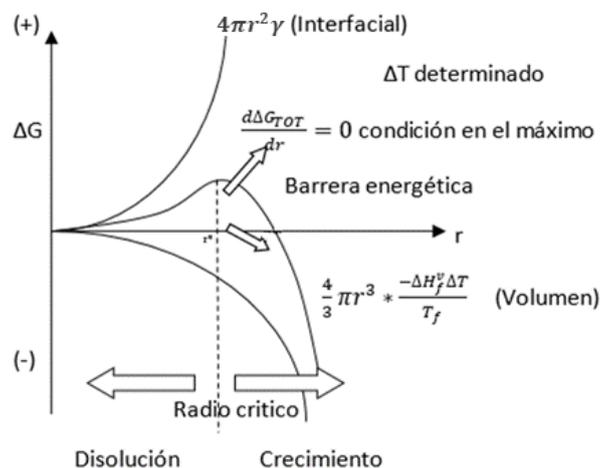


Figura 24: Teoría de Gibbs.

Teniendo en cuenta la ecuación ( 1), si se considera un núcleo esférico del que se desconoce el radio, tomando las ecuaciones geométricas que definen el volumen y el área de una esfera, la variación total de la energía libre de Gibbs se puede expresar como sigue:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (5)$$

En base al teorema de Fermat [78], la derivada de una función coincide con la pendiente de la recta tangente que pasa por el punto de estudio. En el caso de los extremos relativos, dicha recta tangente es horizontal y por tanto la pendiente, nula. A la hora de calcular la expresión para la energía libre mínima necesaria para la nucleación se debe tener en cuenta que este valor coincide con el obtenido para el  $r^*$ . En la representación gráfica de la curva que se observa en la Figura 24, ese valor coincide con el valor máximo de la curva que representa la energía libre total.

De este modo, a partir de la ecuación ( 5), el valor del  $r^*$  se podría obtener de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta G}{dr} &= 4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma \\ \frac{d\Delta G}{dr} &= 4\pi r^{*2} \Delta G_v + 8\pi r^* \gamma = 0 \\ r^* &= - \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \end{aligned} \quad (6)$$

Sustituyendo la expresión anterior para el radio crítico en la ecuación ( 5),  $\Delta G^*$  se puede reescribir como:

$$\Delta G^* = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{-2\gamma}{\Delta G_v}\right)^3 \Delta G_v + 4\pi \cdot r \left(\frac{-2\gamma}{\Delta G_v}\right)^2 \gamma \quad (7)$$

Asimismo, teniendo en cuenta las ecuaciones ( 4) y ( 7), se podría reescribir como sigue:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{\Delta G_v^2} \left(\frac{T_m}{\Delta T \Delta H_v}\right) \quad (8)$$

#### 2.4.4. Modelo de nucleación heterogénea, partícula esférica

Se dice que la nucleación es heterogénea cuando el núcleo se forma sobre impurezas o en las paredes que contienen el líquido [79]. En este caso, el núcleo no se encuentra totalmente rodeado de material líquido. Cuando la masa fundida contiene partículas sólidas, o en contacto con un crisol cristalino u capa de óxido, la probabilidad de la nucleación de núcleos pequeños aumenta a medida que disminuye el número de átomos, o la energía de activación requerida para su formación.

Este proceso de nucleación heterogénea es el que comúnmente ocurre en la fundición industrial. En la Figura 25 se representa esquemáticamente el proceso de nucleación heterogénea. Se muestra un volumen elemental que consta de átomos en fase sólida que definen un núcleo en contacto con una superficie de sustrato [80].

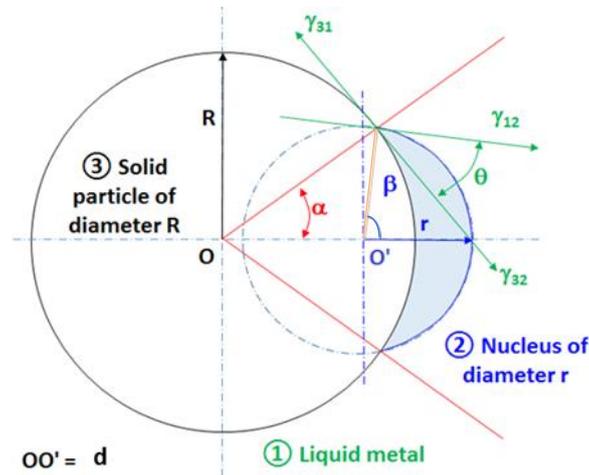


Figura 25: Nucleación de una partícula esférica.

El equilibrio entre sólido, líquido y sustrato se puede describir como la variación de energía libre de Gibbs. Como se indica en los apartados anteriores,  $\Delta G$  se calcula como la diferencia entre la energía liberada y la absorbida por el sistema y, se puede expresar como:

$$\Delta G = (\text{Energía creación interfaz debida a la nucleación}) \\ - (\text{Energía de interfaz ganada debido al sustrato})$$

Por otro lado, y teniendo en cuenta la Figura 25, la superficie del núcleo en contacto con el metal líquido se puede expresar como:

$$S_{12} = 2\pi r^2(1 - \cos\beta) \quad (9)$$

Donde  $S_{12}$  es el área de la superficie comprendida entre líquido y el núcleo que se está formando,  $r$  es el radio del núcleo y  $\beta$  es el ángulo entre planos.

Asimismo, la superficie del núcleo en contacto con la partícula esférica es:

$$S_{23} = 2\pi R^2(1 - \cos\alpha) \quad (10)$$

Donde  $S_{23}$  es el área de la superficie comprendida entre el núcleo y la partícula sólida,  $R$  es el radio de la partícula, y  $\alpha$  es el ángulo entre el núcleo y la partícula sólida.

El volumen del núcleo, por su parte se calcula a partir de la diferencia entre el volumen de la parte formada en relación con el radio  $R$  de la partícula sólida y volumen de la parte obtenida a partir del radio  $r$  del metal líquido.

$$V_{TOTAL} = V_1 - V_2$$

Donde,  $V_1$  corresponde al volumen formado en relación con la partícula sólida y  $V_2$  corresponde al volumen formado a partir del metal líquido.

En primer lugar, se calcula el volumen  $V_1$ :

$$V_1 = \frac{1}{3}\pi h_1^2(3R_1 - h_1)$$

Donde  $R_1=r$  y  $h_1=r-r\cos\beta$ .

$$V_1 = \frac{1}{3}\pi[(r - r\cos\beta)^2(3r - (r - r\cos\beta))]$$

De donde se obtiene que el  $V_1$  se puede expresar como:

$$V_1 = \frac{1}{3}\pi r^3(2 - 3\cos\beta + \cos^3\beta)^2$$

$$V_1 = \frac{1}{3}\pi r^3[(1 - \cos\beta)^2(2 + \cos\beta)] \quad (11)$$

Análogamente, el volumen  $V_2$ , se puede expresar como:

$$V_2 = \frac{1}{3}\pi h_2^2(3R_2 - h_2)$$

Donde  $R_2=R$  y  $h_2=R-R\cos\alpha$ .

$$V_2 = \frac{1}{3}\pi(R - R\cos\alpha)^2[(3R - (R - R\cos\alpha))]$$

De donde se obtiene que  $V_2$  se puede expresar como:

$$V_2 = \frac{1}{3}\pi R^3(2 - 3\cos\alpha + \cos^3\alpha)^2$$

Desarrollando esta última expresión, el volumen  $V_2$  se puede expresar como:

$$V_2 = \frac{1}{3}\pi R^3[(1 - \cos\alpha)^2(2 + \cos\alpha)] \quad (12)$$

Por tanto, el volumen total del núcleo se puede expresar como:

$$V = \frac{\pi}{3}[r^3(1 - \cos\beta)^2(2 + \cos\beta) - R^3(1 - \cos\alpha)^2(2 + \cos\alpha)] \quad (13)$$

A continuación, se presenta la relación que existe entre los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\theta$ .

$$\alpha + \theta + \frac{\pi}{2} - \beta = \frac{\pi}{2} \quad \Rightarrow \quad \beta = \alpha + \theta$$

Por otro lado, y teniendo en cuenta las superficies de contacto, el ángulo de mojabilidad se define de la siguiente manera:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{13} - \gamma_{23}}{\gamma_{12}} \quad (14)$$

A continuación, se estudia la condición necesaria para que el ángulo de mojabilidad se mantenga constante a medida que crece el núcleo. Dicho estudio se realiza para ángulos de mojabilidad menores que  $90^\circ$  y también para aquellos casos en los que  $\theta > 90^\circ$ .

Para  $\theta < 90^\circ$ , se conoce que:

$$\frac{d}{\text{sen}\theta} = \frac{r}{\text{sen}\alpha} = \frac{R}{\text{sen}(\pi - \beta)}$$

Del mismo modo, para  $\theta > 90^\circ$ , se conoce que:

$$\frac{d}{\text{sen}\theta} = \frac{r}{\text{sen}\alpha} = \frac{R}{\text{sen}(\pi - \alpha - \beta)} = \frac{R}{\text{sen}\beta}$$

En ambos casos:

$$d^2 = r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta \quad (15)$$

Asimismo, los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\theta$ , se pueden relacionar con los radios  $R$  y  $r$ , de la siguiente manera:

$$\text{sen}\alpha = \frac{r}{d} \text{sen}\theta \quad (16)$$

$$\text{sen}\beta = \frac{R}{r} \text{sen}\alpha \quad (17)$$

$$\text{tan}\alpha = \frac{r \text{sen}\theta}{R - r \cos\theta} \quad (18)$$

Una vez obtenidos los valores de superficies en contacto, volúmenes y relaciones de ángulos que intervienen en el proceso de nucleación, la Energía de Gibbs del sistema se puede reescribir como sigue:

$$\Delta G = \Delta G_V V + \gamma_{12} S_{12} + (\gamma_{23} - \gamma_{13}) S_{23}$$

$$\Delta G = \Delta G_V V + \gamma_{12} S_{12} - \gamma_{12} \cos\theta S_{23}$$

$$\Delta G = \frac{\pi}{3} \Delta G_V [r^3(1 - \cos\beta)^2(2 + \cos\beta) - R^3(1 - \cos\alpha)^2(2 + \cos\alpha)] + 2\pi\gamma_{12}[r^2(1 - \cos\beta) - R^2 \cos\theta(1 - \cos\alpha)] \quad (19)$$

Teniendo en cuenta la relación que existe entre  $\cos\alpha$  y  $\text{tan}\alpha$  (ecuación (18)), se tienen las siguientes expresiones:

$$\cos\alpha = \sqrt{\frac{1}{1 + \text{tan}^2\alpha}} = \sqrt{\frac{1}{1 + \left(\frac{r \text{sen}\theta}{R - r \cos\theta}\right)^2}}$$

Que a su vez se pueden reescribir como sigue:

$$\cos\alpha = \frac{(R - r \cos\theta)}{\sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr \cos\theta}}$$

Asimismo, considerando  $d = \sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr\cos\theta}$  y  $m = \cos\theta$ , la expresión del  $\cos\alpha$  se puede expresar como:

$$\cos\alpha = \frac{R - rm}{d} \quad (20)$$

Teniendo en cuenta lo obtenido para las ecuaciones (17) y (20), y sabiendo que el  $\cos\beta = \cos(\alpha + \theta)$ , se tiene que:

$$\cos\beta = \left(\frac{R - rm}{d}\right)\cos\theta - \frac{r\sin\theta}{d}\sin\theta$$

Desarrollando las expresiones anteriores y teniendo en cuenta las razones trigonométricas, la expresión para el cálculo de  $\cos\beta$  se puede reescribir como sigue:

$$\cos\beta = \frac{Rm - r}{d} \quad (21)$$

Una vez obtenidas las relaciones de todos los ángulos que interfieren en el cálculo del radio crítico y teniendo en cuenta que su valor mínimo coincide con el extremo relativo, la función para el cálculo de la Energía de Gibbs se procede al cálculo de las derivadas necesarias para su obtención. Para ello, se asume  $A = \cos\beta$  y  $B = \cos\alpha$  y teniendo en cuenta las ecuaciones (19)(20):

$$\frac{\partial A}{\partial r} = \frac{-\sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr\cos\theta} - \frac{(2r - 2R\cos\theta)}{2\sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr\cos\theta}}(R\cos\theta - r)}{(\sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr\cos\theta})^2}$$

$$\frac{\partial A}{\partial r} = \frac{R^2(m^2 - 1)}{d^3} \quad (22)$$

Expresado de otra forma, se obtiene que:

$$\frac{\partial A}{\partial r} = \frac{\cos^2\beta - 1}{d}$$

$$\frac{\partial A}{\partial r} = \frac{A^2 - 1}{d} \quad (23)$$

Análogamente, se realiza el cálculo de  $\frac{\partial B}{\partial r}$ , se obtiene que:

$$\frac{\partial B}{\partial r} = \frac{Rr(m^2 - 1)}{d^3} \quad (24)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (23), la expresión anterior se puede reescribir como:

$$\frac{\partial B}{\partial r} = \frac{r}{R} \frac{\partial A}{\partial r} \quad (25)$$

Volviendo a la ecuación (5), y teniendo en cuenta las definiciones de los parámetros, A, B y m, la energía de Gibbs del sistema se puede escribir como:

$$\Delta G = \frac{\pi}{3} \Delta G_V [r^3(2 - 3A + A^3) - R^3(2 - 3B + B^3)] + 2\pi\gamma_{12}[r^2(1 - A) - mR^2(1 - B)] \quad (26)$$

Con el objetivo de simplificar las derivadas que se requieren para el cálculo del radio crítico, se definen dos ecuaciones provenientes de la ecuación (26),  $g_1$  y  $g_2$ .

$$g_1(r) = r^3(2 - 3A + A^3) - R^3(2 - 3B + B^3) \quad (27)$$

$$g_2(r) = r^2(1 - A) - mR^2(1 - B) \quad (28)$$

Teniendo en cuenta las definiciones anteriores, la derivada de la ecuación (27), se puede expresar como:

$$\frac{\partial g_1(r)}{\partial r} = 3r^2(2 - 3A + A^3) + 3r \frac{\partial A}{\partial r} [r^2(A^2 - 1) + R^2(1 - B^2)]$$

Tras el cálculo pertinente, se obtiene que:

$$[r^2(A^2 - 1) + R^2(1 - B^2)] = 0$$

Y, por tanto:

$$\frac{\partial g_1(r)}{\partial r} = 3r^2(2 - 3A + A^3) \quad (29)$$

Análogamente, se realiza la derivada de  $g_2$  en función de  $r$ , de la que se obtiene que:

$$\frac{\partial g_2(r)}{\partial r} = 2r(1 - A) + \frac{\partial A}{\partial r} r(mR - r)$$

Lo que se puede reescribir como:

$$\frac{\partial g_2(r)}{\partial r} = r(2 - 3A + A^3) \quad (30)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (26), la derivada de la Energía de Gibbs se puede expresar a su vez como:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = \frac{\pi}{3} \Delta G_v \left[ \frac{\partial g_1}{\partial r} \right] + 2\pi\gamma_{12} \left[ \frac{\partial g_2}{\partial r} \right]$$

Dadas las ecuaciones (29) y (30), la derivada de la Energía de Gibbs se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = r(\pi r \Delta G_v + 2\pi\gamma_{12})(2 - 3A + A^3)$$

Teniendo en cuenta que  $A = \cos\beta$ :

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = r[\pi r \Delta G_v + 2\pi\gamma_{12}](2 + \cos\beta)(1 - \cos\beta)^2 \quad (31)$$

Por concepto de extremo relativo, se tiene que, para el radio crítico, correspondiente al punto de  $\Delta G_{\text{máx}}$  la  $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$ . Y, por tanto:

$$\pi r^* \Delta G_v + 2\pi\gamma_{12} = 0$$

De donde se obtiene que la expresión para el radio crítico es la siguiente:

$$r^* = \frac{-2\gamma_{12}}{\Delta G_v} \quad (32)$$

Como en  $r^*$ , el valor de  $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial r^2} < 0$ , el radio crítico corresponde a un valor máximo de la energía de Gibbs. Este resultado es conforme con las formulaciones que se pueden encontrar documentos de la bibliografía [80][81].

Por tanto, la energía de Gibbs asociada al radio crítico se deduce de las relaciones anteriores y se escribe de la siguiente manera:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{12}^3}{3\Delta G_v^2} F(m, x) \quad (33)$$

Donde  $x = \frac{R}{r^*}$  y  $F(m, x)$  es el factor de forma de Fletcher [80][81].

$$F(m, x) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \left( \frac{mx - 1}{g} \right)^3 + x^3 \left[ 2 - 3 \left( \frac{x - m}{g} \right) + \left( \frac{x - m}{g} \right)^3 \right] + 3mx^2 \left( \frac{x - m}{g} - 1 \right) \right\}$$

Siendo  $g = \sqrt{1 + x^2 - 2mx}$ ,  $m = \cos\theta$ .

## 2.5. MODELIZACIÓN

Una vez analizada la solidificación para el caso en el que la aleación se refuerza con partículas esféricas, en el presente apartado se realiza una introducción al concepto de modelización [82]. Para ello se define el concepto de modelo matemático, así como los diferentes modos de clasificación.

Además, se mencionan algunos de los softwares capaces de predecir ciertas propiedades mecánicas de los materiales en base a las características tanto del material como del componente que se desea fabricar.

Finalmente, se detalla la metodología de trabajo que emplea el software con el cual se ha simulado la solidificación del material.

### 2.5.1. Introducción

Entendiendo por modelo, la representación abstracta de un sistema real, la modelización es un método mediante el cual se construyen hipótesis teóricas o modelos computacionales de un proceso concreto sometido a reglas. Para poder modelizar un proceso o predecir el modo en que un material se va a comportar es necesario realizar una descripción rigurosa [83]. Esto se debe a que cuantos más datos concretos del proceso se conozcan, mejor será la aproximación realizada mediante el modelo.

Existen diversos modos de formalización de los métodos. Por un lado, se encuentra el explícitamente matemático, el cual a su vez puede ser cuantitativo (análisis matemático, cálculo de probabilidad) o cualitativo (álgebra, lógica). Por otro lado, se encuentra el computacional el cual es implícitamente matemático [84].

## **2.5.2. Softwares de modelado empleados en fundición**

Actualmente, el modelado de diferentes fenómenos físicos que se dan en los procesos de fabricación entre los que se encuentra la fundición de aluminio, se lleva a cabo mediante modelos numéricos que permiten integrar diferentes teorías y considerar diferentes fenómenos de forma simultánea. Existen multitud de programas o softwares para el modelado de procesos que se basan en análisis numérico. En este apartado se presentan los softwares comerciales más relevantes y con aplicación relacionada con el tema de la tesis doctoral.

### **2.5.2.1. ThermoCalc®**

Este software se emplea para la predicción del diagrama de fases y propiedades termo mecánicas [85]. Comenzó a desarrollarse en el año 1970 y su evolución ha sido tal que, en la actualidad, se puede emplear como herramienta para el desarrollo de materiales y procesos. Gracias a este programa y a la mejora de las capacidades de los ordenadores, los cálculos termodinámicos se han vuelto más sencillos y accesibles. Además, cada vez existen más bases de datos termodinámicas que proporcionan datos de multitud de materiales de los que el software puede valerse para mejorar y ampliar las predicciones. Por otro lado, el software permite incorporar fácilmente datos precisos sobre las propiedades de los materiales y los equilibrios de fase, empleando para ello diversos lenguajes de programación (Matlab®, C++® o FORTRAN®).

ThermoCalc® también es capaz de reproducir los resultados obtenidos mediante DICTRA®, que es un módulo capaz de simular transformaciones de fase controladas por difusión. A través de DICTRA® se pueden simular procesos tales como la homogeneización, la carburización, la microsegregación y el engrosamiento de aleaciones multicomponentes.

Del mismo modo el software consta de otro módulo de precipitación llamado PRISMA®, mediante el cual se puede predecir el proceso de nucleación. Este módulo tiene en cuenta el crecimiento del grano, en función del tratamiento térmico aplicado. Con el fin de

simular lo que ocurre en el material durante el tratamiento térmico, el software emplea la teoría de Langer-Schwartz [86] y el enfoque numérico Kampmann-Wagner, que tiene en cuenta condiciones arbitrarias de los tratamientos para sistemas multicomponente [87].

#### **2.5.2.2. ProCast®**

ProCast® es un software de elementos finitos que contiene una gran cantidad de módulos y herramientas enfocados a modelización del proceso de fundición. Estos módulos se emplean con el objetivo de predecir las propiedades mecánicas de los materiales tras su fabricación, lo que permite optimizar los procesos de fundición con el objetivo de alcanzar los requerimientos industriales.

Además, este programa también se puede emplear con el fin de predecir distorsiones y tensiones residuales [88].

#### **2.5.2.3. ANSYS® Mechanical**

ANSYS® Mechanical Enterprise es un software que emplea el método de elementos finitos (FEM) para el análisis estructural. Este programa cubre una gran gama de aplicaciones y su uso abarca desde la fase de diseño de geometrías hasta su optimización en base a diferentes análisis que se pueden realizar. Con ANSYS® Mechanical Enterprise se pueden modelar materiales avanzados, cargas ambientales complejas y requisitos específicos de la industria.

En cuanto a los materiales, el software es capaz de modelar desde materiales hiperelásticos hasta metales, teniendo incluso capacidad para modelar materiales definidos por el propio usuario [89].

#### **2.5.2.4. ANSYS® Fluent**

El software ANSYS® Fluent contiene amplias capacidades de modelado físico necesarias para modelar flujo, turbulencia, transferencia de calor y reacciones para aplicaciones industriales que van, por ejemplo, desde el flujo de aire sobre el ala de un avión hasta la combustión en un horno.

#### **2.5.2.5. CompuTherm®**

CompuTherm® LLC es una empresa derivada de la Universidad de Wisconsin-Madison que se estableció en 1996. El enfoque original de la compañía fue desarrollar Software y bases de datos para el cálculo termodinámico y de diagramas de fases, pero su capacidad

actual ha ido más allá. En la actualidad el Software Pandat<sup>®</sup> y las bases de datos termodinámicas para diversas aleaciones desarrolladas por CompuTherm<sup>®</sup> son comúnmente empleadas en todo el mundo.

Además de los módulos de cálculo y optimización del diagrama de fase, el módulo de precipitación y el módulo de difusión se están desarrollando actualmente en el marco del software Pandat<sup>®</sup>. Las bases de datos termodinámicas CompuTherm<sup>®</sup> cubren aleaciones basadas en Al, Ni, Ti, Mg, Fe, etc. También se están desarrollando las bases de datos de movilidad para una variedad de sistemas de aleación [90].

#### **2.5.2.6. MSC Marc<sup>®</sup>**

MSC Marc<sup>®</sup> es un software que tiene la capacidad de simular todo tipo de no linealidades. También tiene capacidad para simular la fabricación y llevar a cabo análisis de productos, predecir daños, fallos y propagación de grietas.

Una vez presentados los softwares comerciales más empleados para el análisis de las propiedades y características de los materiales empleados en los procesos de fundición, en el próximo apartado se detalla el software específico empleados durante el desarrollo de la tesis y la metodología que sigue dicho software.

### **2.5.3. Metodología CALPHAD y software empleado**

#### **2.5.3.1. Metodología CALPHAD**

La necesidad de descubrir nuevas aleaciones sin tener que recurrir al ineficiente método de prueba y error ha llevado al desarrollo de nuevas técnicas computacionales basadas en la metodología para el cálculo de los diagramas de fase. Esta metodología de trabajo fue introducida por L. Kaufman en 1959 aunque su desarrollo mediante métodos computacionales no se realizó hasta 1970 [91] y se conoce por sus siglas en inglés *CAL*culat*ion of PH*ase *D*igrams como, CALPHAD.

La metodología CALPHAD permite el cálculo de las propiedades termodinámicas de cada fase gracias al método de minimización de la energía libre de Gibbs para lo cual se emplean bases de datos en las que se han introducido toda la información experimental y teórica disponible sobre las fases de equilibrio. Esta metodología de trabajo permite obtener como resultado los diferentes diagramas de fase y ciertas propiedades

termodinámicas de las aleaciones. A partir de esas predicciones se pueden obtener también las fases estables y sus propiedades termodinámicas en regiones en las que se carece de información experimental. En la Figura 26, se ha descrito la metodología CALPHAD en cuatro sencillos pasos.

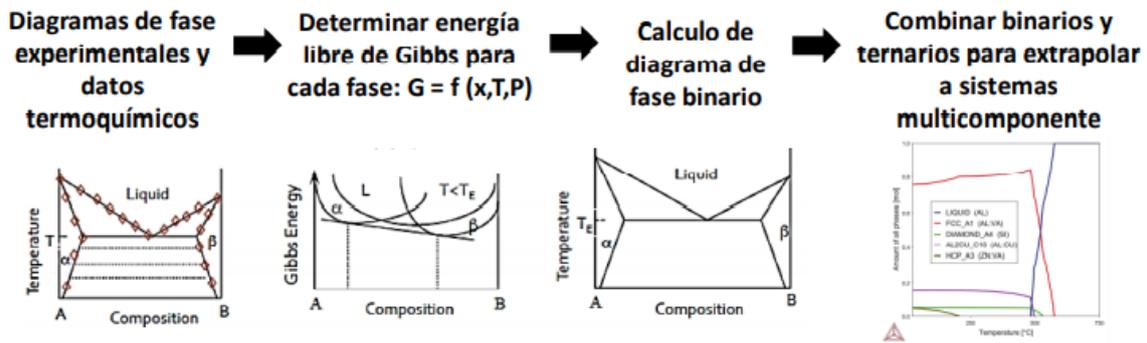


Figura 26: Esquema metodología CALPHAD [84].

En primer lugar, se obtiene un diagrama de fases experimental y los datos termodinámicos disponibles en las bases de datos comerciales. En el segundo paso se determina la energía libre de Gibbs para cada fase en función de su composición química, temperatura y presión. Una vez determinadas las energías libres de Gibbs para cada fase, se recalcula el diagrama de fases inicial, obtenido como resultado el diagrama de fase binario para las condiciones definidas. Por último, se obtiene el diagrama de fases termodinámicamente estables mediante la combinación de compuestos binarios y ternarios que permite extrapolar el resultado a sistemas multicomponente.

### 2.5.3.2. Software empleado – ThermoCalc®

En esta tesis se ha empleado el software ThermoCalc® para la modelización de la solidificación del material, el estudio del equilibrio de fases y la influencia de la introducción de las partículas nanométricas. A continuación, se presentan algunas consideraciones realizadas en el trabajo para el uso del software.

La decisión de emplear ThermoCalc® se basa en el buen acoplamiento computacional del diagrama de fases y la termodinámica que posee el software, y en el uso del método CALPHAD.

La metodología CALPHAD intenta promover la termodinámica computacional mediante el desarrollo de modelos que representan las propiedades termodinámicas de varias fases que permiten la predicción de las propiedades de sistemas multicomponente a partir de

subsistemas binarios y ternarios. De alguna manera, el software engloba la evaluación crítica de los datos y su incorporación en bases de datos consistentes. Además, se puede emplear para optimizar y derivar parámetros termodinámicos. Del mismo modo, el desarrollo y uso de las bases de datos de cálculo permiten mejorar la comprensión de diversos procesos industriales y tecnologías.

En la aproximación de CALPHAD para la modelización termodinámica, el modelado de la energía de Gibbs de las fases individuales y el acoplamiento del equilibrio de fases y de la termodinámica son clave para desarrollar descripciones termodinámicas consistentes o materiales multicomponente con fundamentos sólidos y poder predictivo. Estos dos conjuntos de datos se deducen de la minimización de la energía de Gibbs de fases individuales bajo restricciones dadas.

### **Transformación de datos**

El software ThermoCalc<sup>®</sup>, confía en productos y bases generadas tras la obtención de datos experimentales de buena calidad. Estos datos, sirven como datos de entrada para el software.

Tras la ejecución del cálculo, se generan datos de salida. El valor añadido del programa se debe a la capacidad de comparar dichos datos de salida con los datos obtenidos de manera experimental. Gracias al método CALPHAD se pueden realizar cálculos con sistemas de orden mayor a tres, sistemas multifase y multicomponente, importantes para la industria.

Se puede decir que la base de datos es una colección de polinomios que describen la energía de Gibbs de las fases individuales de un sistema como función de la temperatura, la presión y la composición (ver Figura 26).

### **Entrada y salida de datos**

En cuanto a los datos, se pueden diferenciar tres grupos principales: datos de entrada, datos procesados y datos de salida. Los datos de entrada se introducen en el programa para su transformación, refinamiento y evaluación. Finalmente, se obtiene un resultado que se mostrará como dato de salida.

Los datos de entrada se pueden dividir a su vez en dos grupos: experimentales y teóricos. Una vez introducidos los datos, estos son procesados y las energías de Gibbs obtenidas se almacenan como funciones polinómicas. Los datos finales, mostrados como datos de

salida predicen el comportamiento de sistemas multicomponente de elevado orden que son relevantes para la industria. Para la realización de estas predicciones, se emplean únicamente datos de sistemas constituyentes de orden menor a tres.

En la Figura 27 se muestra el método CALPHAD empleado para la obtención de cálculos predictivos relacionados con la termodinámica, partiendo de datos experimentales, reglas empíricas y fundamentos teóricos.

Las fuentes de datos termodinámicas pueden a su vez ser experimentales o teóricas. Los datos experimentales, engloban todos los obtenidos de diagramas de fases binarios y ternarios, datos termodinámicos para fases de componentes y medidas de actividad. En cambio, los teóricos serían aquellos datos provenientes de estimaciones y cálculos iniciales. Para los casos de ordenes mayores a tres, se toman como dato valores reales para aleaciones de menor orden.

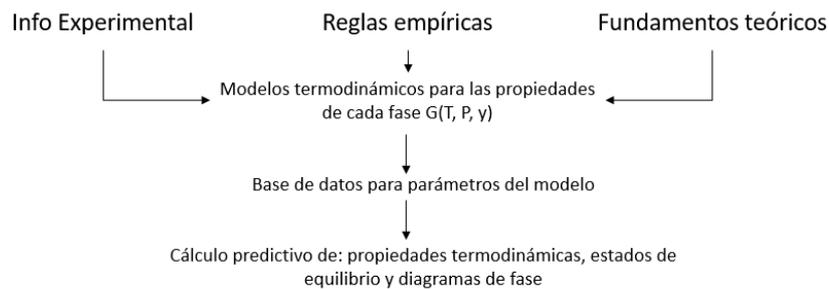


Figura 27: Método CALPHAD.

## Capítulo 3 sujeto a confidencialidad por la autora

# 4. Capítulo

## Nucleación heterogénea

### 4.1. INTRODUCCIÓN

A lo largo del capítulo denominado nucleación heterogénea, se describen los diferentes modelos matemáticos desarrollados en la presente tesis doctoral. El objetivo de este estudio es conocer de manera teórica la influencia que tiene la introducción de nanopartículas cerámicas de distinta forma y tamaño en la nucleación de la aleación AlSi10MnMg.

El estudio parte del trabajo que otros autores han realizado con el fin de intentar comprender de manera teórica la influencia que tiene la introducción de nanopartículas esféricas de tamaño nanométrico en aluminio fundido [80].

A partir de la formulación conocida, en el presente trabajo se han desarrollado los modelos específicos para dos posibles casos de introducción de partículas cúbicas: (1) núcleo formado en la cara del cubo y, (2) núcleo formado en el vértice del cubo. Además, se ha desarrollado el caso en el que las nanopartículas introducidas tienen forma tetraédrica.

Los desarrollos matemáticos que se han realizado están basados en las ecuaciones que definen la energía libre de Gibbs. Partiendo de estas ecuaciones, se han obtenido las superficies en contacto y volúmenes necesarios para obtener las ecuaciones de Gibbs aplicadas a cada caso. Una vez obtenidas las ecuaciones características de las energías libres de Gibbs, en base a la formulación desarrollada en el subapartado 2.4.4, se han obtenido los radios críticos a partir de los cuales se formarán los núcleos.

Por otro lado, a partir de la teoría clásica de nucleación (del inglés, CNT), y teniendo en cuenta la teoría del flujo de nucleación, se ha desarrollado un modelo matemático capaz de predecir la cristalización de la aleación. Este desarrollo, ha permitido predecir

semicuantitativamente el tamaño de grano en base al porcentaje, tamaño, forma y composición de la partícula introducida. Los valores obtenidos se han comparado con los tamaños de grano obtenidos de las muestras fabricadas experimentalmente.

## 4.2. DIFERENTES POSIBILIDADES DE NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA

En el siguiente punto se explican los diferentes modelos matemáticos que se han desarrollado a lo largo de la tesis doctoral para el estudio de la nucleación heterogénea de la aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas nanométricas de diferente forma, composición y tamaño.

Por un lado, se exponen los desarrollos realizados para el estudio de la solidificación en base a la forma de la partícula introducida y, por otro, se analiza la influencia que se observa en cada caso debido a variar el tamaño de la partícula y su ángulo de mojabilidad. Además, el desarrollo numérico se ha aplicado a dos casos concretos: (1) introducción de nanopartículas de TiC cúbicas y, (2) introducción de nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esféricas.

### 4.2.1. Núcleo formado en una cara del cubo

A lo largo de este apartado, se detalla el desarrollo teórico que se ha realizado para el caso en el que la nucleación comienza en la cara de una partícula cúbica. Tal y como se ha mencionado anteriormente, el modelo numérico parte del trabajo que otros autores han realizado para el caso en el que la nucleación se ha dado a partir de partículas esféricas [80]. Además, se ha impuesto la condición de ángulo de mojabilidad constante a medida que crece el núcleo. La Figura 38 muestra la geometría a partir de la cual se han obtenido el desarrollo.

Considerada la geometría definida en la Figura 38 y el teorema del seno [104], se han escrito las siguientes relaciones:

$$\frac{r}{\sin\left(\frac{\pi}{2}\right)} = \frac{c - a}{\sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)} = \frac{X}{\sin\theta} \quad (34)$$

Donde,  $r$  es el radio del núcleo,  $c$  es la mitad del lado de la partícula cúbica y  $\theta$  es el ángulo de mojabilidad de la partícula.

Y, conocida la siguiente relación trigonométrica:

$$\sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) = \cos \theta$$

Se ha definido la distancia  $a$ , como:

$$a = c - r \cos \theta \quad (35)$$

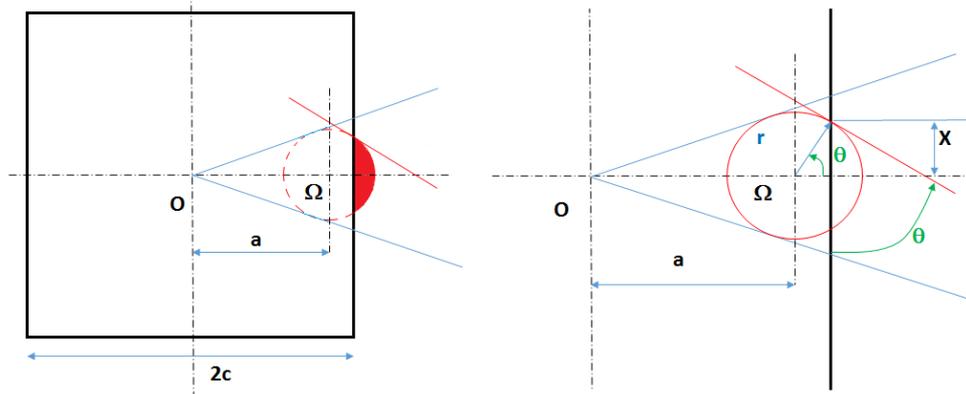


Figura 38: Esquema de un núcleo desarrollándose sobre una de las caras de una partícula cúbica con un ángulo de mojabilidad

Por otro lado, conocido el desarrollo matemático realizado para el caso de nucleación a partir de partículas esféricas (ver punto 2.4.4), la expresión de la energía de Gibbs crítica para el caso de nucleación a partir de una partícula cúbica que nuclea en una de sus caras, se define como:

$$\Delta G_v^* = \frac{16\pi\gamma_{12}^3}{3\Delta G_v^2} F(\theta)_{cubo\_cara} \quad (36)$$

Donde,

$$F(\theta)_{cubo\_cara} = \frac{1}{4}(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$$

De modo que:

$$r^*_{cubo\_cara} = \frac{-2\gamma_{12}}{\Delta G_v} \quad (37)$$

#### 4.2.2. Modelo de solidificación heterogénea a partir de una partícula cúbica con núcleo en una esquina

En el siguiente subapartado se detalla el desarrollo matemático para el caso en el que la nucleación se da en el vértice de una partícula cúbica. En este caso, al igual que ocurre en el caso en que se estudia la nucleación a partir de una cara de la partícula, el ángulo de mojabilidad se ha mantenido constante.

En este caso, el núcleo de radio  $r$  se desarrolla en una esquina de la partícula de lado  $2c$ . A fin de mantener el ángulo de mojabilidad constante, se ha entendido que el centro de la partícula se desplaza hacia el interior o exterior del cubo, tal y como muestra la Figura 39.

Además, la Figura 39, muestra como por razones geométricas, el ángulo de mojabilidad mínimo es de  $45^\circ$  (para ángulos inferiores, la nucleación ocurre en la cara del cubo). Asimismo, se observa como en caso de poseer un ángulo de mojabilidad de  $90^\circ$ , el centro del núcleo y la esquina del cubo, coinciden y el núcleo crece centrado en la esquina.

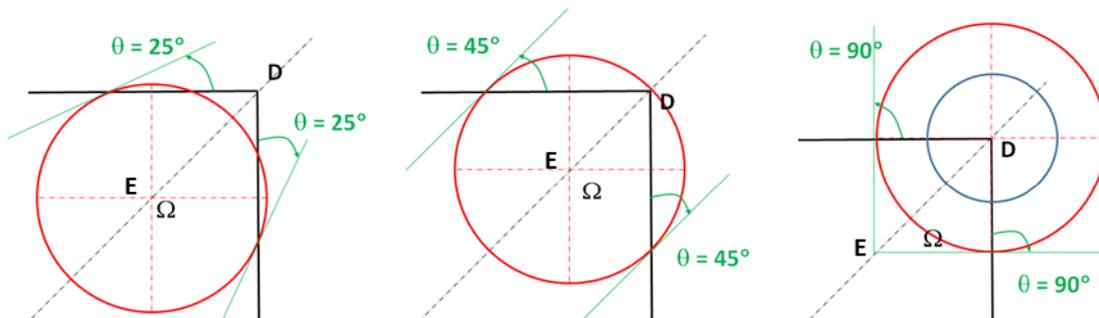


Figura 39: Influencia del ángulo de mojabilidad sobre la posibilidad de crecimiento del núcleo a partir de una esquina de la partícula cúbica

La posición del centro del núcleo a medida que este crece viene definida por la línea ED Figura 39. Siendo  $\Omega$ , el centro del núcleo, sus coordenadas se pueden definir de la siguiente manera:

$$X_{\Omega} = c - r \cos\theta$$

$$Y_{\Omega} = c - r \cos\theta$$

$$Z_{\Omega} = c - r \cos\theta$$

La posición de los puntos  $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$ , intersección del núcleo con las aristas de la partícula cúbica es en el referencial del cubo, véase Figura 40:

$$I_1 \begin{bmatrix} c - r \cdot (\cos\theta + \sin\theta) \\ c \\ c \end{bmatrix} \quad I_2 \begin{bmatrix} c \\ c - r \cdot (\cos\theta + \sin\theta) \\ c \end{bmatrix} \quad I_3 \begin{bmatrix} c \\ c \\ c - r \cdot (\cos\theta + \sin\theta) \end{bmatrix}$$

Y conociendo que la posición del punto D viene definida por:

$$D \begin{bmatrix} c \\ c \\ c \end{bmatrix}$$

Por su parte, la Figura 40 muestra la geometría en la que se ha basado la deducción del cálculo de la energía libre de Gibbs para el caso en el que la nucleación se da a partir del vértice de una partícula cúbica.

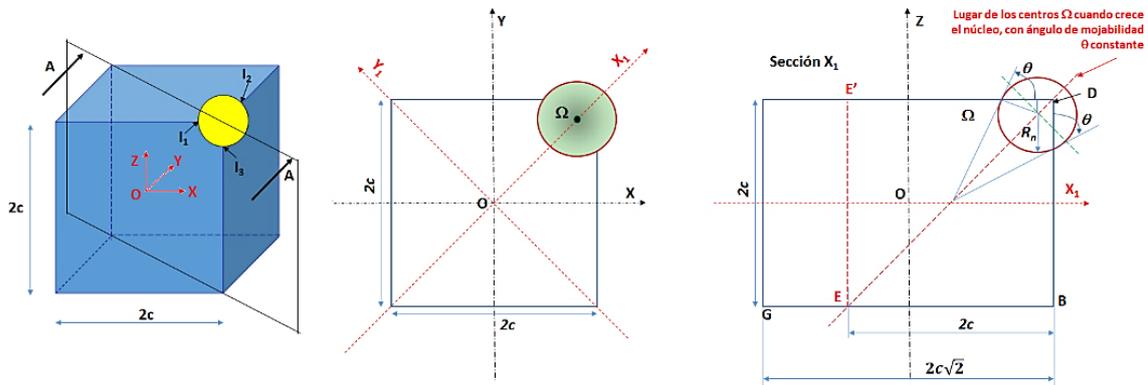


Figura 40: Esquema de un núcleo desarrollándose sobre una de las esquinas de una partícula cúbica con un ángulo de mojadabilidad  $\theta < 90^\circ$ . El centro del núcleo no coincide con la esquina de la partícula cúbica.

En la Figura 40, la imagen de la izquierda muestra una representación general del comienzo de formación del núcleo a partir del vértice de una partícula cúbica. Mientras que las dos imágenes de la derecha muestran el detalle de dos vistas (frontal y corte AA) obtenidas a partir de la primera imagen. En este caso en el que la partícula cúbica nuclea a partir de un vértice, el radio de absorción debe tenerse en cuenta como una nueva restricción para que se dé la nucleación. La deducción de este radio de absorción se puede observar en el Anexo 1.

Conocida la geometría general del caso estudiado, en la configuración que se muestra en la Figura 41, se observa como la superficie  $S_{23}$  es independiente del tamaño de la partícula cúbica. Además, considerada la simetría que se observa en la intersección del núcleo esférico con las 3 caras del cubo, la superficie  $S_{23}$  se puede expresar como:

$$S_{23} = 3. [Superficie\ triángulo\ \overline{I_1I_2D} + Superficie\ casquete\ \overline{I_1LI_2}]$$

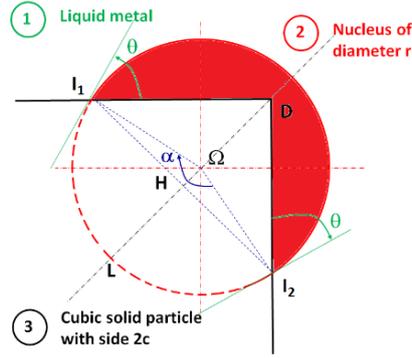


Figura 41: Detalle del esquema de crecimiento del núcleo sobre una partícula cúbica con un ángulo de mojado  $\theta < 90^\circ$ . El centro del núcleo no coincide con la esquina de la partícula cúbica.

Teniendo en cuenta la fórmula general empleada para el cálculo de la superficie del casquete, se conoce que:

$$S_{casquete} = \frac{r^2}{2} (\alpha - \sin\alpha) \quad (38)$$

Y, el valor de la superficie del triángulo que se forma en la parte central de la circunferencia, que se expresa de la siguiente manera (ver Figura 41):

$$\overline{I_1I_2} = 2\overline{HI_2} = 2\overline{I_2D} \cos \frac{\pi}{4} = 2r(\cos\theta + \sin\theta) \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\overline{HD} = \overline{HI_2} = \overline{I_2D} \cos \frac{\pi}{4} = r(\cos\theta + \sin\theta) \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$S_{triangulo} = \frac{r^2}{2} (\cos\theta + \sin\theta)^2 \quad (39)$$

Y, conocidas las relaciones trigonométricas básicas [104], el ángulo  $\alpha$ , se puede expresar en función del ángulo  $\theta$ , como:

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{\overline{I_1I_2}}{2r} = \frac{2r(\cos\theta + \sin\theta) \frac{\sqrt{2}}{2}}{2r} = \sin\left(\frac{\pi}{4} + \theta\right)$$

$$\alpha = 2\theta + \frac{\pi}{2} \quad (40)$$

Y, por tanto, la superficie  $S_{23}$ , se puede expresar como:

$$S_{23} = 3\left[\frac{r^2(\cos\theta + \sin\theta)}{2} + r^2(\alpha - \sin\alpha)\right] \quad (41)$$

Tras resolver numéricamente, la expresión para  $S_{23}$  se expresa de la siguiente manera:

$$S_{23} = \frac{3r^2}{2} h_3(\theta) \quad (42)$$

Donde la expresión general de  $h_3(\theta)$ , obtenida numéricamente se expresa como:

$$h_3(\theta) = 0.3570758524 + 0.7369844695 * \cos\theta + 1.179334371 * \cos^2\theta$$

Del mismo modo que ocurre para la superficie  $S_{23}$ , la superficie  $S_{12}$  también es independiente del tamaño de la partícula cúbica. En este caso, la superficie del núcleo en contacto con el metal líquido se ha obtenido por integración y aproximación, limitando esa porción de esfera a los puntos I1, I2 e I3. La regresión matemática se ha realizado para distintos radios del núcleo (1nm a 1mm) y ángulos de mojabilidad (de 0 y 180°). La expresión final obtenida que define la superficie  $S_{12}$  se expresa como:

$$S_{12} = 4\pi r^2 h_2(\theta) \quad (43)$$

Donde la expresión  $h_2(\theta)$ , se expresa como:

$$h_2(\theta) = 0.8665609048 - 0.276518036\cos\theta - 0.4422067834\cos^2\theta$$

Una vez calculadas las superficies que intervienen en la obtención de la energía de Gibbs del sistema, se procede al cálculo del volumen. En esta configuración, el volumen  $V_2$  es también independiente del tamaño de la partícula cúbica y al igual que ha ocurrido en el cálculo de las superficies, la expresión final del volumen en función del ángulo de mojabilidad se ha determinado por integración y aproximación. Finalmente, el volumen se expresa como:

$$V_2 = \frac{4\pi}{3} r^3 h_1(\theta) \quad (44)$$

Donde  $h_1(\theta)$ , se puede expresar como:

$$h_1(\theta) = 0.8815967897 - 0.654080314\cos\theta - 0.5033064535\cos^2\theta$$

Finalmente, la energía libre de Gibbs del sistema quedaría de la siguiente manera:

$$\Delta G = \Delta G_v \frac{4\pi}{3} r^3 h_1(\theta) + \gamma_{12} 4\pi r^2 h_2(\theta) + \gamma_{12} \cos\theta \frac{3\pi}{2} r^2 h_3(\theta) \quad (45)$$

Con el objetivo de obtener el radio crítico, se realiza la derivada de la expresión obtenida para la ecuación de Gibbs del sistema (ecuación (45)). Como las expresiones  $h_1(\theta)$ ,  $h_2(\theta)$  y  $h_3(\theta)$ , no dependen del radio, la derivada se expresa como:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$$

$$0 = 4\pi r \Delta G_v [h_1(\theta)] + 8\pi \gamma_{12} [h_2(\theta)] + 3\pi \gamma_{12} \cos\theta [h_3(\theta)]$$

Donde, tanto  $\Delta G^*$  como  $r^*$  necesarios para la nucleación se expresan de la siguiente manera:

$$r^*_{cubo\_esquina} = \frac{-2\gamma_{12}}{\Delta G_v} \left[ \frac{8[h_2(\theta)] + 3\cos\theta[h_3(\theta)]}{8[h_1(\theta)]} \right] \quad (46)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{12}^3}{3\Delta G_v^2} F_{cubo\_esquina}(\theta) \quad (47)$$

Donde,

$$F_{cubo\_esquina}(\theta) = 3 \left[ \frac{-1}{12} f_{cuboesquina}(\theta) h_1(\theta) + h_2(\theta) - \frac{3}{8} h_3(\theta) \cos\theta \right] f^2_{cuboesquina}(\theta)$$

Tras obtener las ecuaciones características para los dos casos estudiados en los que la nucleación se da a partir de una partícula cúbica, se estudia el caso en el que la nucleación comienza a partir de una partícula tetraédrica.

### 4.2.3. Núcleo formado en el vértice de un tetraedro regular

Para el caso del núcleo formado a partir del vértice de la partícula tetraédrica, se ha supuesto que el centro del núcleo coincide con un vértice de la partícula, tal y como se observa en la Figura 42.

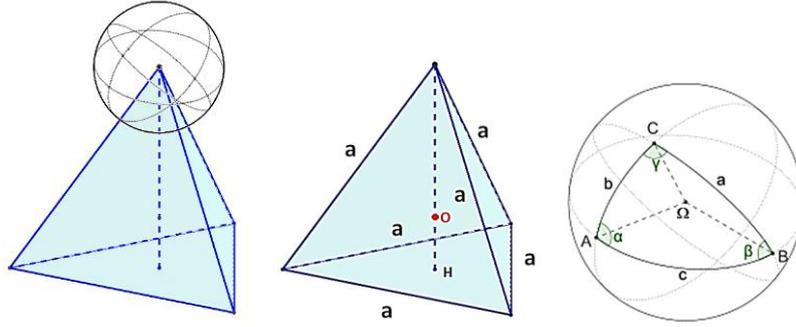


Figura 42: Esquema de un núcleo desarrollándose sobre una de las esquinas de una partícula tetraédrica con un ángulo de mojabilidad  $\theta < 90^\circ$ . El centro del núcleo coincide con la esquina de la partícula.

Teniendo en cuenta que tanto el núcleo como la partícula son pequeños, tal y como se muestra en la Figura 42, la superficie  $S_{23}$ , se puede definir en base al triángulo esférico  $A\Omega C$  asimilable a un polígono regular de tres lados. De este modo, la superficie  $S_{23}$  se puede definir como:

$$S_{23} = \frac{\pi}{2} r^2$$

Una vez obtenida la superficie del núcleo que se encuentra en contacto con la partícula, se ha calculado la superficie del núcleo en contacto con el metal líquido. Para determinar la superficie  $S_{12}$ , se aplica el teorema de Girard, que dice: si  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son las medidas en radianes de los ángulos del triángulo esférico  $ABC$ , en una esfera de radio  $r$ , el área de este triángulo esférico es igual a  $(\alpha + \beta + \gamma - \pi) r^2$ .

Por otro lado, conocida la superficie de una esfera  $S_{\text{esfera}} = 4\pi r^2$ , se puede concluir que:

$$S_{12} = 4\pi r^2 - (\alpha + \beta + \gamma - \pi) r^2 \quad (48)$$

Además, como por condición de tetraedro regular, se puede decir que:

$$\alpha = \beta = \gamma = \arccos\left(\frac{\cos \theta}{1 + \cos \theta}\right)$$

Se ha concluido que  $a=b=c$ , es la medida en radianes del arco  $AB$ ,  $AC$  o  $BC$ . Cual sea el radio del núcleo, la medida en radianes del arco será siempre  $\frac{\pi}{3}$ .

$$\alpha = \beta = \gamma = \arccos\left[\frac{\cos\left(\frac{\pi}{3}\right)}{1 + \cos\left(\frac{\pi}{3}\right)}\right] = \arccos\left(\frac{1}{3}\right) \quad (49)$$

Por tanto, la superficie del núcleo en contacto con el metal líquido se puede definir como:

$$S_{12} = \left[ 5\pi - 3\arccos\left(\frac{1}{3}\right) \right] r^2 \quad (50)$$

Para el cálculo del volumen, teniendo en cuenta que tanto el núcleo como el tetraedro regular son pequeños, se puede asimilar el volumen del núcleo al volumen de una esfera de radio r.

$$V_{esfera} = \frac{4\pi}{3} r^3$$

$$V_{tetraedro\ regular} = \frac{1}{3} \left( \frac{r^2 \sqrt{3}}{2} \right) \left( \sqrt{\frac{2}{3}} r \right)$$

$$V_2 = \frac{4\pi}{3} r^3 - \frac{\sqrt{2}}{12} r^3 \quad (51)$$

En base a los cálculos realizados, la energía de Gibbs del sistema se puede expresar como:

$$\Delta G = \Delta G_v \left[ \frac{16\pi - \sqrt{2}}{12} \right] r^3 + \gamma_{12} \left[ 5\pi - 3\arccos\left(\frac{1}{3}\right) + \frac{\pi}{2} \cos\theta \right] r^2 \quad (52)$$

Donde  $\Delta G_v$  es la variación de energía libre de Gibbs volumétrica, r es el radio del núcleo,  $\gamma_{12}$  es la tensión superficial y,  $\theta$  es el ángulo de mojabilidad.

A partir de la ecuación (52), el  $r^*$  se puede obtener a partir de la derivada de la ecuación respecto de r, como:

$$0 = \Delta G_v \left[ \frac{16\pi - \sqrt{2}}{12} \right] 3r^2 + \gamma_{12} \left[ 5\pi - 3\arccos\left(\frac{1}{3}\right) + \frac{\pi}{2} \cos\theta \right] 2r$$

$$r_{tetraedro}^* = \frac{-2\gamma_{12} \sqrt{2} \left[ 12 \operatorname{atan}\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right) - \pi(\cos\theta + 10) \right]}{\Delta G_v (1 - 8\sqrt{2}\pi)}$$

Que se puede expresar como:

$$r_{tetraedro}^* = \frac{-2\gamma_{12}}{\Delta G_v} f_{tetraedro}(\theta) \quad (53)$$

con

$$f_{tetraedro}(\theta) = \frac{\sqrt{2} [12 \operatorname{atan}\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right) - \pi(\cos \theta + 10)]}{1 - 8\sqrt{2}\pi}$$

Del mismo modo, la energía de Gibbs crítica viene definida por la ecuación:

$$\Delta G_{tetraedro}^* = \frac{16\pi\gamma_{12}^3}{3\Delta G_v} F_{tetraedro}(\theta) \quad (54)$$

con

$$F_{tetraedro}(\theta) = \frac{\sqrt{2} (8\sqrt{2}\pi - 1)}{16\pi} f_{tetraedro}^3(\theta)$$

#### 4.2.4. Influencia del tipo y del tamaño de la partícula sobre el radio crítico del núcleo

En la Tabla 11 se muestran los  $r^*$  obtenidos para los distintos casos de nucleación a partir de partículas estudiados, así como los factores de forma asociados de modo que todos los radios queden definidos a partir de la ecuación obtenida para el caso homogéneo.

| Tipo de partícula                                       | Radio crítico  | Factor de forma relativo al radio   |
|---|--|---|
| Esférica  | $r_{esfera}^* = \frac{-2\gamma_{12}}{\Delta G_v}$                                | 1   |
| Cúbica con núcleo en una faceta                         | $r_{cubo_cara}^* = \frac{-2\gamma_{12}}{\Delta G_v}$                             | 1   |
| Cúbica con núcleo en una esquina $\theta \geq 45^\circ$ | $r_{cubo_esquina}^* = \frac{-2\gamma_{12}}{\Delta G_v} f_{cubo_esquina}(\theta)$ | $f_{cubo_esquina}(\theta) = \frac{8 \cdot h_2(\theta) - 3h_3(\theta) \cdot \cos\theta}{8 \cdot h_1(\theta)}$                                |
| Tetraédrica   | $r_{tetraedro}^* = \frac{-2\gamma_{12}}{\Delta G_v} f_{tetraedro}(\theta)$       | $f_{tetraedro}(\theta) = \frac{\sqrt{2} [12 \operatorname{atan}\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right) - \pi(\cos \theta + 10)]}{1 - 8\sqrt{2}\pi}$ |

Tabla 11. Radio crítico y factor de forma asociado para diferentes tipos de partículas sólidas.

Se observa como sea cual sea la geometría de la partícula sólida sobre la cual se inicia la nucleación heterogénea, el factor de forma ligado al  $r^*$  es independiente de la dimensión de dicha partícula.

Una vez conocido, el factor de forma, la Figura 43, presenta la evolución de dicho valor en función del ángulo de mojabilidad. Considerados los valores que toman las curvas

obtenidas, se concluye que los modelos con partícula esférica o cúbica con nucleación en la cara, el radio crítico es mínimo e independiente tanto de las dimensiones de la partícula sólida como del ángulo de mojabilidad.

Además, se observa que para el caso en el que la nucleación comienza en la esquina de una partícula cúbica, el factor de forma correspondiente es inferior a 1 para ángulos de mojabilidad inferiores a  $90^\circ$ . Por su parte, en caso de que la nucleación se dé en el vértice de una partícula tetraédrica, el factor de forma es inferior a 1 para ángulos de mojabilidad menores a  $90^\circ$  y, superior a 1 para  $\theta > 90^\circ$ . Estas dos últimas geometrías resultan ser las más interesantes con respecto al radio crítico del núcleo siempre y cuando haya un ángulo de mojabilidad inferior a  $90^\circ$ .

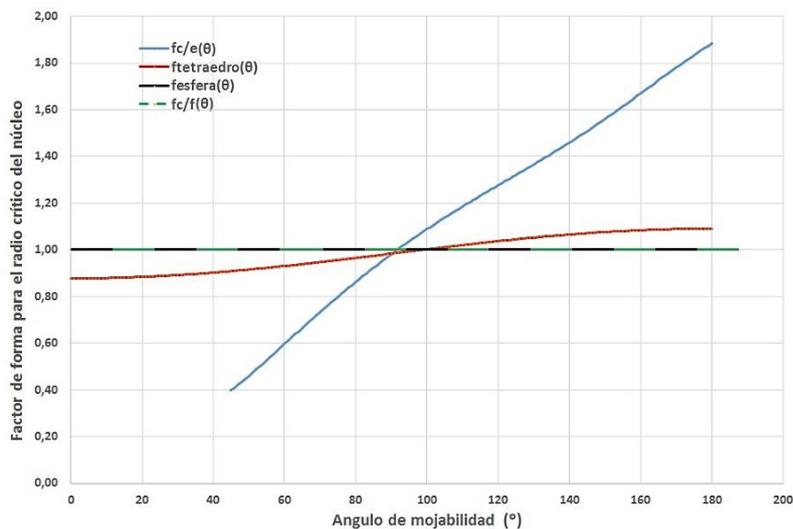


Figura 43. Evolución de los diferentes factores de forma del radio crítico del núcleo en función del ángulo de mojabilidad.

#### 4.2.5. Influencia del tipo y del tamaño de la partícula sobre la energía de Gibbs crítica

A continuación, en la Tabla 12 se detallan las ecuaciones obtenidas para el estudio de la energía de Gibbs, en función de la forma de la partícula a partir de la cual comienza la nucleación.

| Tipo de partícula                                       | Energía de Gibbs crítica   | Factor de forma relativo a la energía crítica de Gibbs   |
|---|--|--|
| Esférica  | $\Delta G_{esfera}^*$ $= \frac{16\pi\gamma_{12}^3}{3\Delta G_v^2} \cdot F(m, x)$                           | $F_{esfera}(m, x) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \left( \frac{mx - 1}{g} \right)^3 \right.$ $+ x^3 \left[ 2 - 3 \left( \frac{x - m}{g} \right) + \left( \frac{x - m}{g} \right)^3 \right]$ $\left. + 3mx^2 \left( \frac{x - m}{g} - 1 \right) \right\}$ <p>con <math>g = \sqrt{1 + x^2 - 2mx}</math>; <math>x = R/r^*</math>; <math>m = \cos\theta</math></p> |
| Cúbica con núcleo en una cara                           | $\Delta G_{cubo\_cara}^*$ $= \frac{16\pi \cdot \gamma_{12}^3}{3\Delta G_v^2} \cdot F_{cubo\_cara}(\theta)$ | $F_{cubo\_cara}(\theta) = \frac{1}{4} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$  |
| Cúbica con núcleo en una esquina $\theta \geq 45^\circ$ | $\Delta G_{cubo\_esquina}^*$ $= \frac{16\pi\gamma_{12}^3}{3\Delta G_v^2} \cdot F_{cubo:esquina}(\theta)$   | $F_{cubo\_esquina}(\theta) = 3 \left[ \frac{-1}{12} f_{cubo\_esquina}(\theta) \cdot h_1(\theta) + h_2(\theta) \right.$ $\left. - \frac{3}{8} h_3(\theta) \cdot \cos\theta \right] \cdot f_{cubo\_esquina}^2(\theta)$   |
| Tetraédrica   | $\Delta G_{tetraedro}^*$ $= \frac{16\pi\gamma_{12}^3}{3\Delta G_v^2} \cdot F_{tetraedro}(\theta)$          | $F_{tetraedro}(\theta) = \frac{\sqrt{2} (8\sqrt{2}\pi - 1)}{16\pi} f_{tetraedro}^3(\theta)$  |

Tabla 12. Energía de Gibbs crítica y factor de forma asociado para diferentes tipos de partículas sólidas.

Una vez obtenidas las expresiones características para la obtención de  $\Delta G^*$ , Figura 44 muestra la barrera energética que hay que superar para que el núcleo dé nacimiento a un grano (energía de Gibbs crítica). En este caso, se obtiene que la  $\Delta G^*$  es mínima para para el caso en el que las partículas de refuerzo son esféricas o cubicas con nucleación en la cara. Por su parte, para el caso en el que la nucleación se da a partir de una partícula tetraédrica, se observa como el factor varía entre 0.85 y 1.7, aumentando este a medida que aumenta el ángulo de mojabilidad. Para la partícula cúbica con nucleación en la esquina, ese factor aumenta rápidamente con el ángulo de mojabilidad para alcanzar un valor alrededor de 17.

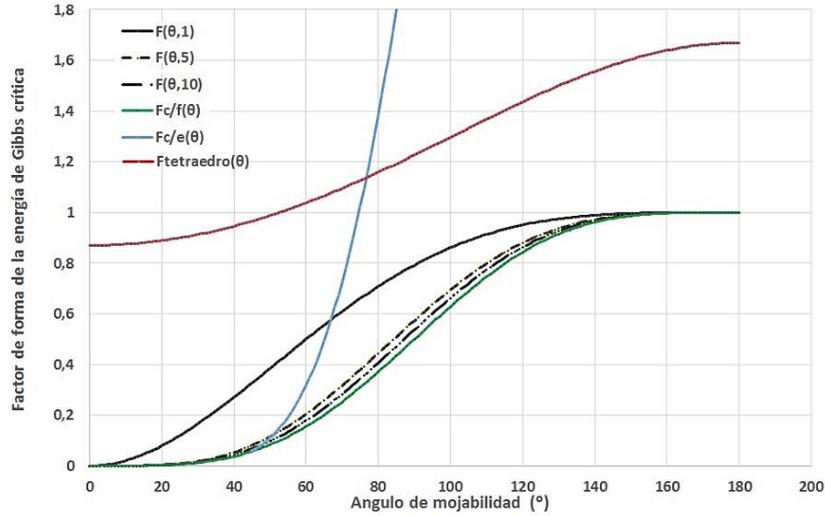


Figura 44: Evolución de los diferentes factores de forma de la energía de Gibbs crítica en función del ángulo de mojabilidad.

Considerando el factor de forma del caso homogéneo ligado a la  $\Delta G^*$ ,  $F(\theta) = 1$ , a continuación, se evalúa si los factores obtenidos para los cuatro casos de nucleación estudiados (ver Tabla 12) reducen el valor de la  $\Delta G^*$  favoreciendo la nucleación. En los casos en los que  $F(\theta) > 1$ , el valor de  $\Delta G^*$  será mayor que el homogéneo y, por tanto, el caso estudiado no favorece la nucleación.

Con el objetivo de poder comparar los distintos casos, en todos ellos se va a suponer un ángulo de mojabilidad  $\theta=60^\circ$  y un  $x=3$ :

- 1) Nucleación a partir de una partícula esférica donde el factor de forma se expresa como:

$$F(m, x) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \left( \frac{mx - 1}{g} \right)^3 + x^3 \left[ 2 - 3 \left( \frac{x - m}{g} \right) + \left( \frac{x - m}{g} \right)^3 \right] + 3mx^2 \left( \frac{x - m}{g} - 1 \right) \right\}$$

$$\text{con } g = \sqrt{1 + x^2 - 2mx}; \quad x = R/r^*; \quad m = \cos\theta$$

$$F(m, x) = 0.87016$$

- 2) Nucleación a partir de una partícula cúbica, para el caso en el que la nucleación se da en la cara:

$$F_{\text{cubo\_cara}}(\theta) = \frac{1}{4} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$$

$$F_{\text{cubo\_cara}}(\theta) = 0.15625$$

- 3) Nucleación a partir de una partícula cúbica, para el caso en el que la nucleación se da en el vértice:

$$F_{cubo\_esquina}(\theta) = 3 \left[ \frac{-1}{12} f_{cubo\_esquina}(\theta) \cdot h_1(\theta) + h_2(\theta) - \frac{3}{8} h_3(\theta) \cdot \cos\theta \right] f_{cubo\_esquina}^2(\theta)$$

Con

$$h_1(\theta) = 0.8815967897 - 0.654080314 \cos\theta - 0.5033064535 \cos^2\theta$$

$$h_2(\theta) = 0.8665609048 - 0.276518036 \cos\theta - 0.4422067834 \cos^2\theta$$

$$h_3(\theta) = 0.3570758524 + 0.7369844695 * \cos\theta + 1.179334371 * \cos^2\theta$$

$$F_{cubo:esquina}(\theta) = 2.88137$$

4) Nucleación a partir de una partícula tetraédrica

$$F_{tetraedro}(\theta) = \frac{\sqrt{2} (8\sqrt{2}\pi - 1)}{16\pi} f_{tetraedro}^3(\theta)$$

$$F_{tetraedro}(\theta) = 1.11902$$

## 4.2.6. Visualización del modo de nucleación en función de la forma de la partícula

Una vez obtenidas las ecuaciones características para el cálculo de las energías de Gibbs críticas para que se dé la nucleación en función de la forma de la partícula empleada como germen de nucleación, en el Anexo 1 se presentan los códigos desarrollados para poder visualizar el modo en el cual se estima que ocurre la nucleación en cada uno de los casos estudiados.

A continuación, se muestran las figuras correspondientes a la evolución de la absorción de la partícula en cada caso, para una partícula de diámetro equivalente 80nm y un  $\theta=60^\circ$ .

### 4.2.6.1. Partículas esféricas

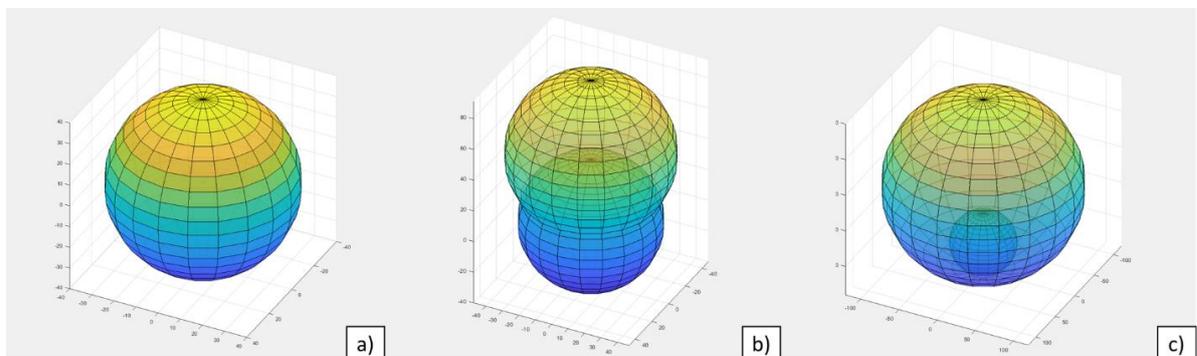


Figura 45: Nucleación a partir de partículas esféricas. (a) partícula esférica, (b) comienzo de la nucleación y (c) absorción de la partícula por parte del núcleo.

En la Figura 45 se observa como la partícula esférica evoluciona hasta absorber por completo la partícula esférica. En los casos en los que la completa absorción de la partícula se haya llevado a cabo, se considera que la partícula ha trabajado como germen de solidificación y, por tanto, las características propias de la partícula son favorables para que se dé la nucleación y las nanopartículas introducidas afinen el grano.

#### 4.2.6.2. Partículas cúbicas

En el caso de la nucleación a partir de partículas cúbicas, teniendo en cuenta que son dos los desarrollos matemáticos que se han realizado se han realizado dos modelos con los que se observa la evolución del crecimiento del núcleo; (1) núcleo que crece en el vértice de una partícula cúbica y, (2) núcleo que crece en la cara de la partícula cúbica.

##### Nucleación en el vértice de la partícula cúbica

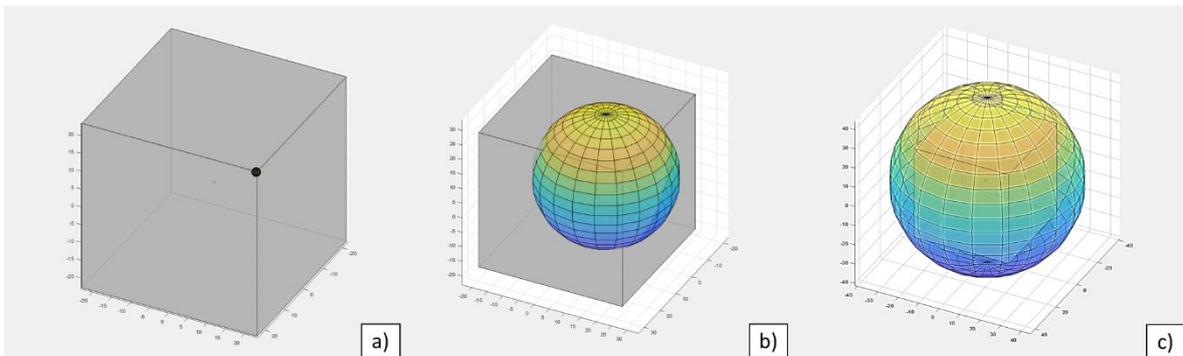


Figura 46: Nucleación que comienza en un vértice de una partícula cúbica. (a) partícula cúbica, (b) comienzo de la nucleación y (c) absorción de la partícula por parte del núcleo.

La Figura 46 muestra la evolución del núcleo que germina en el vértice de una partícula cúbica. Al igual que en el resto de las soluciones desarrolladas, se ha considerado que el núcleo formado es esférico y que absorbe por completo la partícula.

##### Nucleación en la cara de la partícula cúbica

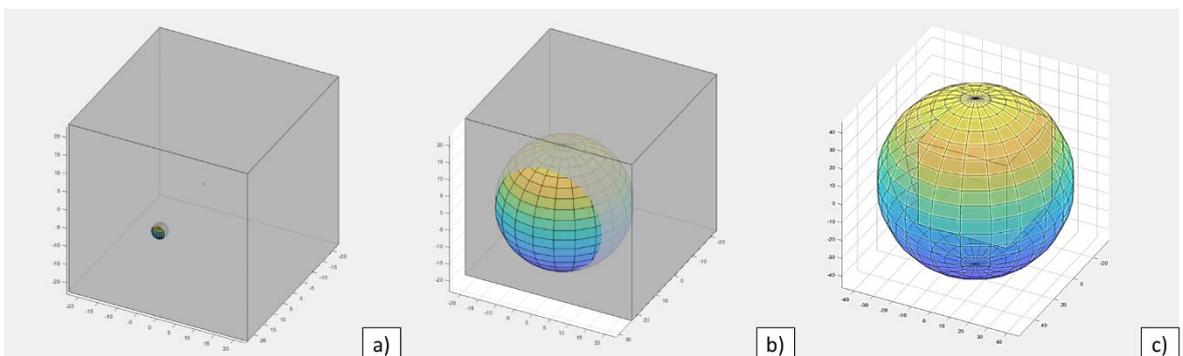


Figura 47: Nucleación que comienza en la cara de una partícula cúbica. (a) partícula cúbica, (b) comienzo de la nucleación y (c) absorción de la partícula por parte del núcleo.

Del mismo modo, la Figura 47 muestra la evolución del núcleo esférico formado a partir de una partícula cúbica para el caso en el que la nucleación ocurre en una de las caras de la partícula.

#### 4.2.6.3. Partículas tetraédricas con nucleación en una esquina

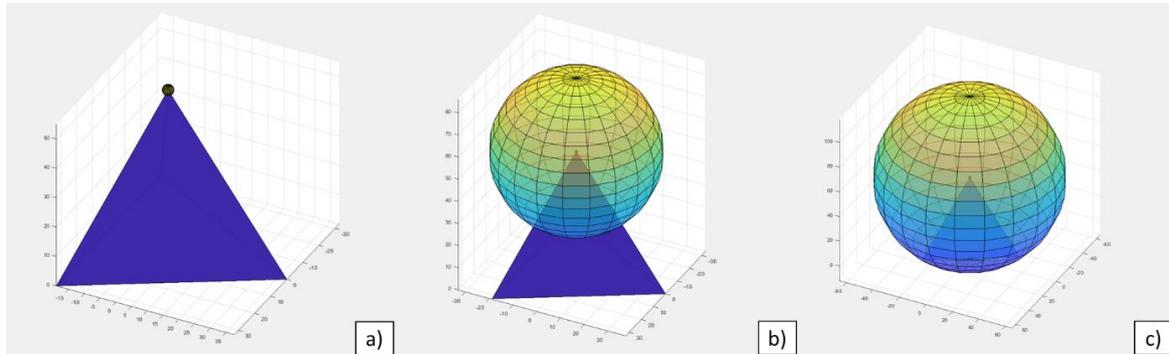


Figura 48: Nucleación que comienza en un vértice de una partícula tetraédrica. (a) partícula tetraédrica, (b) comienzo de la nucleación y (c) absorción de la partícula por parte del núcleo.

De manera análoga a los casos anteriormente analizados, la Figura 48 muestra la evolución del núcleo para el caso en el que la nucleación ocurre en el vértice de una partícula tetraédrica.

#### 4.2.7. Influencia del tipo y del tamaño de la partícula sobre la energía de Gibbs

En el siguiente apartado se describe el estudio realizado para determinar la influencia que tiene el tipo y el tamaño de la partícula que se emplea como agente nucleante en la energía de Gibbs.

Para estudiar la variación de energía de Gibbs se toman valores genéricos de entropía y de energía superficial para una aleación de aluminio tomados de bibliografía:

- Entropía de fusión volumétrica  $\Delta S_f = 1060000 \text{ J/m}^3\text{K}$
- Energía superficial  $\gamma_{12} = 0,093 \text{ J/m}^2$

Por otro lado, se ha considerado que sea cual sea la geometría de la partícula sólida, el subenfriamiento  $\Delta T$  es constante e igual a 1K. Se han considerado partículas esféricas de 50nm, 100nm y 250nm. Para poder comparar los resultados obtenidos para partículas esféricas, con los obtenidos para partículas cúbicas y tetraédricas se suponen tamaños de partícula que hagan que cumplan la condición de volumen constante.

#### 4.2.7.1. Influencia del ángulo de mojabilidad sobre las partículas esféricas

Para el caso de las partículas esféricas, se observa como sea cual sea el tamaño de la partícula, las curvas de energía de Gibbs obtenidas mantienen la forma (véase Figura 49, Figura 50 y Figura 51).

Si se comparan las curvas obtenidas para distintos ángulos de mojabilidad, se observa como para los tres tamaños de partícula estudiados (50nm, 100nm y 250nm), mayor valor de energía libre de Gibbs se da para el ángulo de mojabilidad  $\theta=90^\circ$ , siendo este ángulo el máximo de entre los estudiados.

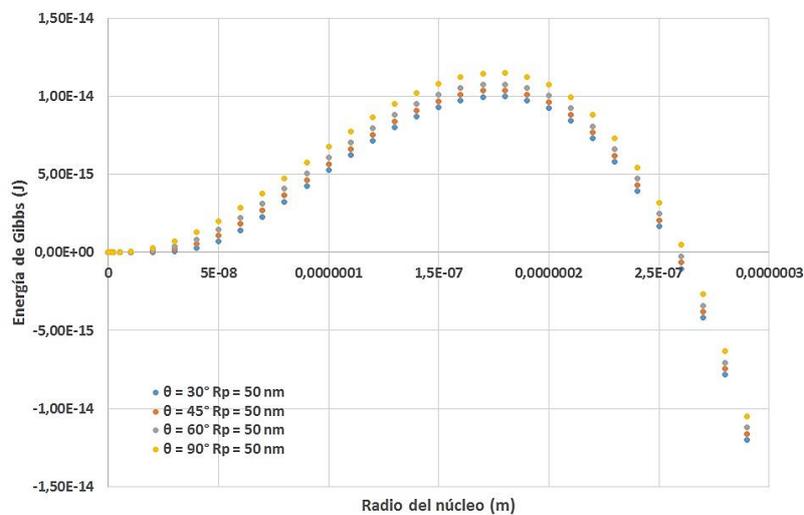


Figura 49: Influencia del ángulo de mojabilidad sobre la energía de Gibbs para partículas esféricas de 50nm.

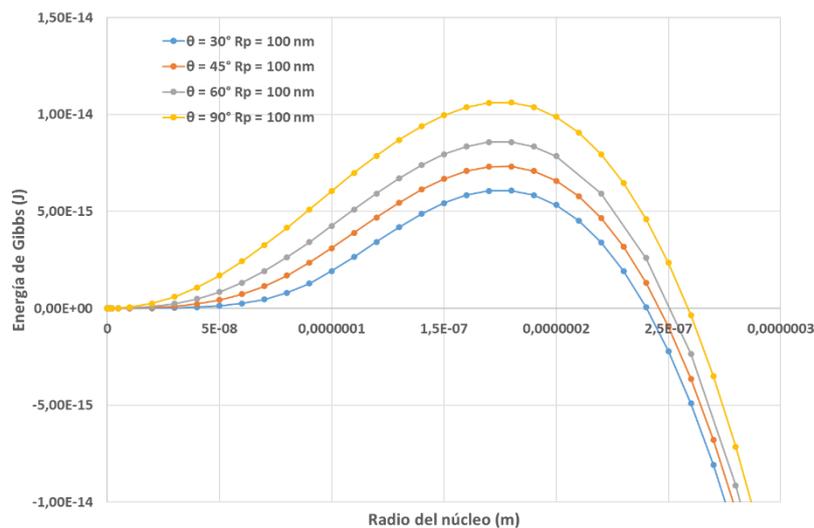


Figura 50: Influencia del ángulo de mojabilidad sobre la energía de Gibbs para partículas esféricas de 100nm.

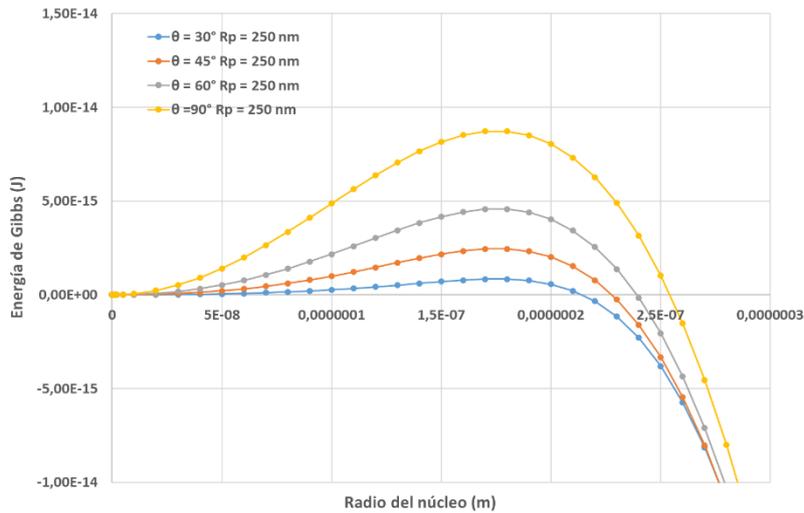


Figura 51: Influencia del ángulo de mojabilidad sobre la energía de Gibbs para partículas esféricas de 250nm.

#### 4.2.7.2. Influencia del tamaño de las partículas esféricas

Tal y como se puede observar en las Figura 52 y Figura 53, manteniendo constante el ángulo de mojabilidad, se observa como los valores de radio críticos para que se dé la nucleación se mantienen constantes para distintos tamaños de partículas esféricas. Sin embargo, a mayor tamaño de partícula es mayor la energía libre de Gibbs necesaria para que se dé la nucleación.

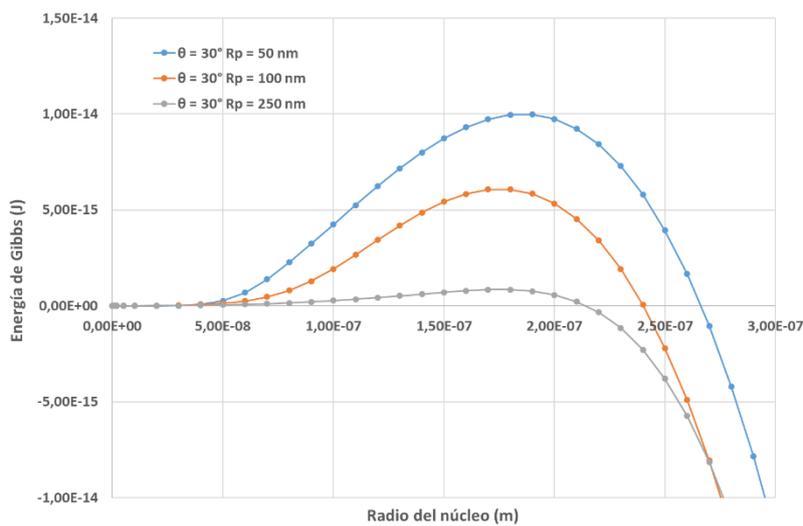


Figura 52: Influencia del radio de la partícula esférica sobre la energía de Gibbs para ángulo de mojabilidad θ=30°.

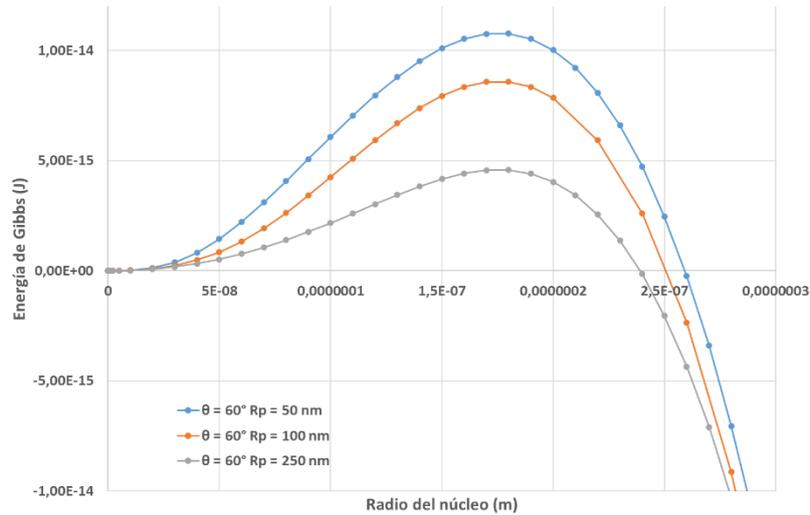


Figura 53: Influencia del radio de la partícula esférica sobre la energía de Gibbs para ángulo de mojabilidad  $\theta=60^\circ$ .

#### 4.2.7.3. Influencia simultánea del tamaño de partícula y ángulo de mojabilidad de las partículas esféricas

La Figura 54 compara de manera simultánea el comportamiento de la curva de la energía de Gibbs al variar tanto el ángulo de mojabilidad ( $\theta=30^\circ$  y  $\theta=60^\circ$ ), como el tamaño de la partícula esférica (100nm y 250nm).

Se observa como el radio crítico para el cual se da la nucleación, no varía en función del tamaño y el ángulo de mojado. Sin embargo, se observa variación en los valores de energía de Gibbs críticos. Estos valores son mayores para los casos en los que el tamaño de partícula es menor. El valor máximo se obtiene para el caso de partículas de 100nm con  $\theta=60^\circ$ .

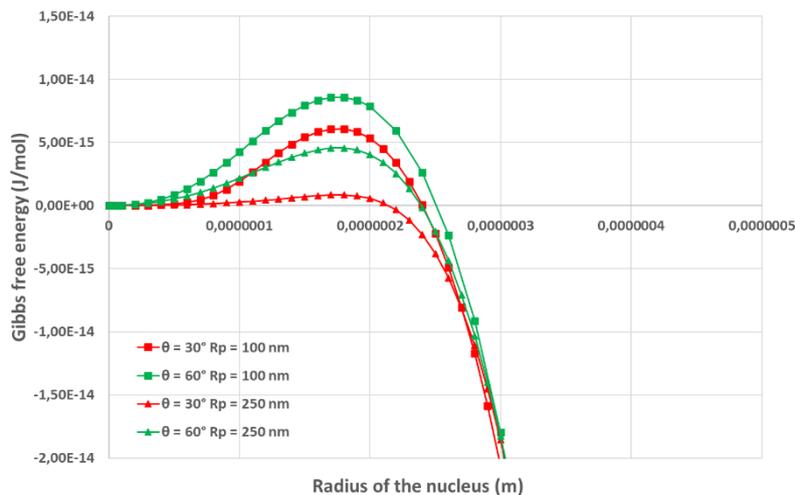


Figura 54: Influencia de la variación simultánea del radio de la partícula y del ángulo de mojabilidad sobre la variación de la energía libre de Gibbs en función del radio de nucleación.

#### 4.2.7.4. Influencia del ángulo de mojabilidad en partículas cúbicas

Considerado el desarrollo matemático realizado para predecir las ecuaciones a partir de las cuales se obtienen los valores de  $\Delta G^*$  y  $r^*$  en función del radio de la partícula introducida como refuerzo, se observa como en el caso de nucleación a partir de partículas cúbicas, son dos los modelos desarrollados.

Por un lado, se estudia el caso para el cual el núcleo se ha formado en una de las caras del cubo y, por otro lado, el caso en el que la nucleación se da en uno de los vértices de la partícula con radio de curvatura de 1nm.

##### Núcleo formado en la cara del cubo

Para el caso de la partícula cúbica que tiene un tamaño de lado,  $2c$ , igual a 403nm, se observa como el radio crítico para el cual se da la nucleación permanece constante (ver Figura 55). Cabe mencionar, que el tamaño de la partícula se ha escogido tal que pueda compararse con el caso en el que las partículas que se emplean como nucleante fueran partículas esféricas de 250nm.

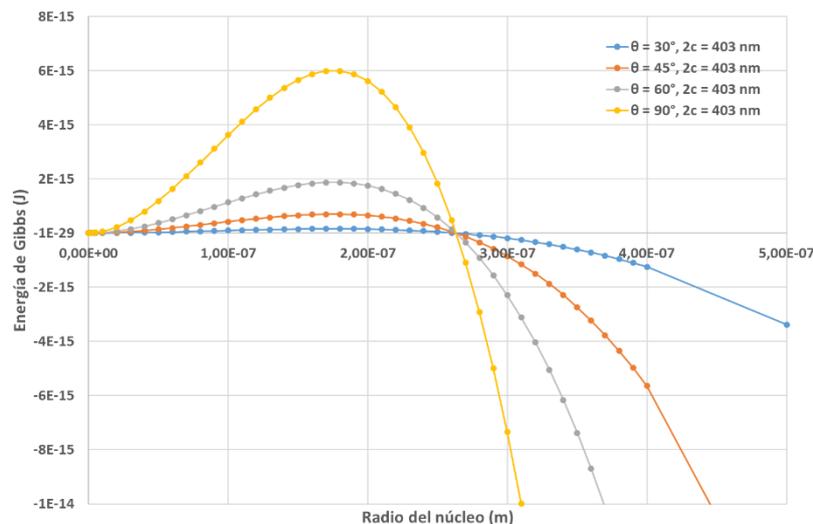


Figura 55: Influencia del ángulo de mojabilidad sobre la energía de Gibbs cuando la nucleación comienza en la cara de una partícula cúbica.

Se observa como en el caso en el que la nucleación comienza en la cara de una partícula cúbica, los valores de energía necesarios para que se dé la nucleación varían en gran medida en función del ángulo de mojabilidad.

De lo observado en la Figura 55 se puede concluir que, para valores de ángulo de mojabilidad bajos en los que  $\theta \leq 60^\circ$ , los valores máximos de energía de Gibbs son

bastante similares. Sin embargo, en el caso para el cual  $\theta = 90^\circ$  (caso extremo), el valor máximo de la energía de Gibbs incrementa significativamente.

### Núcleo formado en el vértice del cubo

A continuación, a partir de la formulación obtenida para el caso en el que la nucleación se da en el vértice de una partícula cúbica. En la Figura 56 se estudia la influencia que tiene el ángulo de mojabilidad para una partícula cúbica de lado  $2c=80,6\text{nm}$ . Se ha escogido esta medida de modo que los resultados puedan compararse con los obtenidos para partículas esféricas de  $50\text{nm}$ .

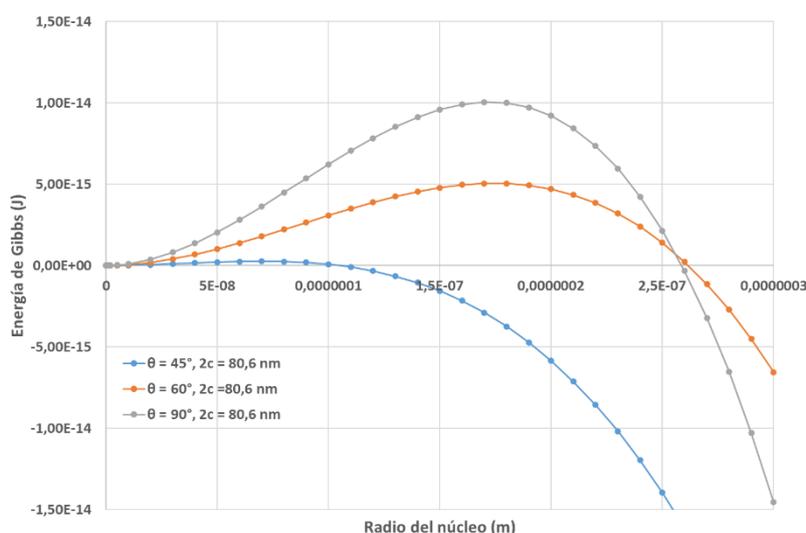


Figura 56: Influencia del ángulo de mojabilidad sobre la energía de Gibbs cuando la nucleación comienza en el vértice de una partícula cúbica.

En este caso, se observa como el valor del radio crítico depende claramente del ángulo de mojabilidad entre la partícula nucleante y el metal líquido. Se observa como para  $\theta = 45^\circ$ , es muy difícil definir un radio crítico que permita la nucleación. Sin embargo, se observa como para ángulos mayores, sí se puede determinar un valor crítico de energía libre de Gibbs relacionado a un radio crítico. En los casos,  $\theta = 60^\circ$  y  $\theta = 90^\circ$ , se obtienen valores de radio crítico similares. En cambio, se observa como a mayor ángulo de mojabilidad, aumenta también la energía necesaria para nucleación.

#### 4.2.7.5. Influencia del ángulo de mojabilidad en partículas tetraédricas

##### Núcleo formado en un vértice

Para el caso en el que la nucleación comienza en el vértice de la partícula tetraédrica, se observa como el ángulo de mojabilidad no afecta en gran medida ni al radio crítico, ni a la energía libre de Gibbs necesaria para nucleación.

Esta no influencia del ángulo de mojabilidad que ocurre en el caso en el que la partícula de refuerzo tiene forma tetraédrica se ha relacionado con la condición geométrica de tetraedro regular para el cual el único ángulo de mojabilidad posible es  $\theta = 60^\circ$ .

En cuanto al tamaño de la partícula, en el caso de las partículas tetraédricas, se supone que la arista del tetraedro tiene un tamaño  $a=164.4\text{nm}$ , comparable al caso de partícula esférica de  $80\text{nm}$ .

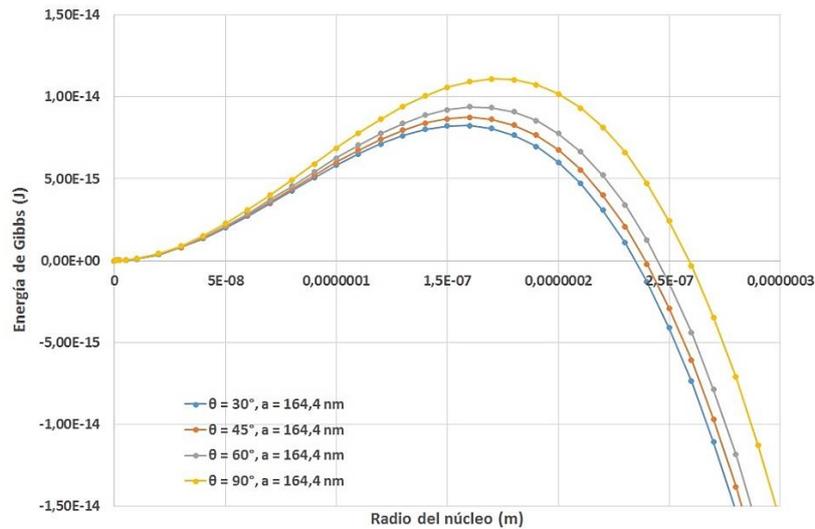


Figura 57: Influencia del ángulo de mojabilidad sobre la energía de Gibbs cuando la nucleación comienza en el vértice de una partícula tetraédrica.

Tras analizar por separado cada caso de nucleación en función de la forma de la partícula de refuerzo empleada, su tamaño y el ángulo de mojabilidad de la partícula, a continuación, se ha realizado una comparativa global de los casos.

#### 4.2.7.6. Influencia de la geometría de la partícula

A fin de comparar las diferentes geométricas analizadas, se ha considerado mantener constante el volumen de la partícula. Para ello, se han adecuado los tamaños de partícula cúbica y tetraédrica de manera que se puedan asemejar al volumen ocupado por la partícula esférica de  $50\text{nm}$ .

La Figura 58 compara la influencia de la geometría de la partícula sobre la variación de la energía libre de Gibbs en función del radio del núcleo. De las curvas que se observan, se concluye que, para el volumen de partícula escogido, en el caso de las partículas cúbicas y tetraédricas con ángulo de mojabilidad  $\theta = 60^\circ$  no se puede calcular el radio crítico para el cual se daría la nucleación. Sin embargo, en el caso de las partículas

esféricas, si se puede determinar el radio crítico correspondiente a la energía libre de Gibbs crítica para el cual la nucleación se da a partir de la partícula nanométrica.

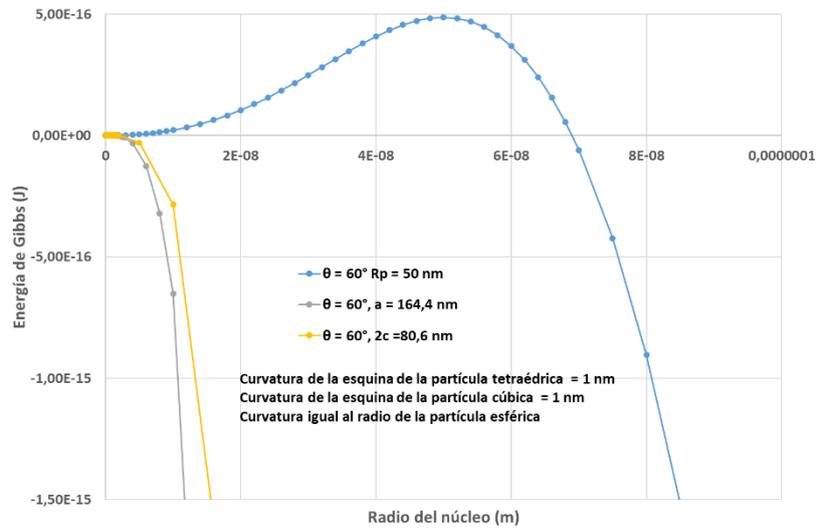


Figura 58: Influencia de la geometría de la partícula sobre la variación de la energía libre de Gibbs en función del radio del núcleo. El volumen de las partículas cúbicas y tetraédricas es similar al volumen de la partícula esférica.

## 4.2.8. Influencia de la curvatura de la partícula sobre la energía de Gibbs

### 4.2.8.1. Núcleo formado en el vértice de un cubo de curvatura 1nm

Se estudia el caso en el que la nucleación se da a partir de una partícula cúbica que tiene un radio de curvatura de 1nm. En este caso, tal y como muestra la Figura 59, el ángulo de mojabilidad afecta tanto al valor de energía de Gibbs máximo como al radio crítico necesario para que se dé la nucleación.

Para  $\theta \geq 60^\circ$ , el radio crítico no se ve afectado. Sin embargo, cuanto mayor es el ángulo de mojabilidad, mayor es la energía libre de Gibbs necesaria para nucleación. En el caso  $\theta = 45^\circ$ , la gráfica de energía libre de Gibbs se ha desplazado hacia la derecha, siendo el radio crítico el mayor de los casos estudiados.

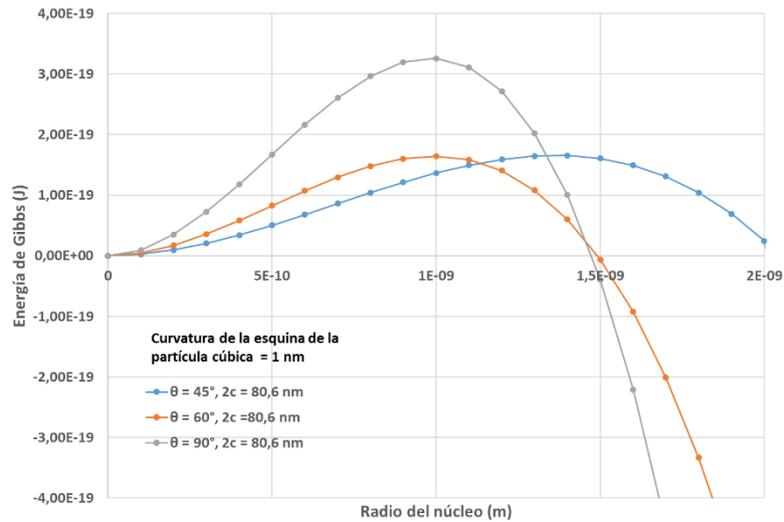


Figura 59: Influencia de la variación del ángulo de mojabilidad de las partículas cúbicas sobre la variación de la energía libre de Gibbs en función del radio del núcleo cuando la nucleación se da a partir de un vértice del cubo de curvatura 1nm

#### 4.2.8.2. Núcleo formado en el vértice de un tetraedro de curvatura 1nm

La Figura 60 muestra como en el caso de que la nucleación deba darse a partir de una partícula tetraédrica con radio de curvatura de 1nm, tanto los valores de energías de Gibbs libres, como los radios críticos a partir de los cuales se dan la nucleación, son similares, sea cual sea el ángulo de mojabilidad entre la partícula y el líquido.

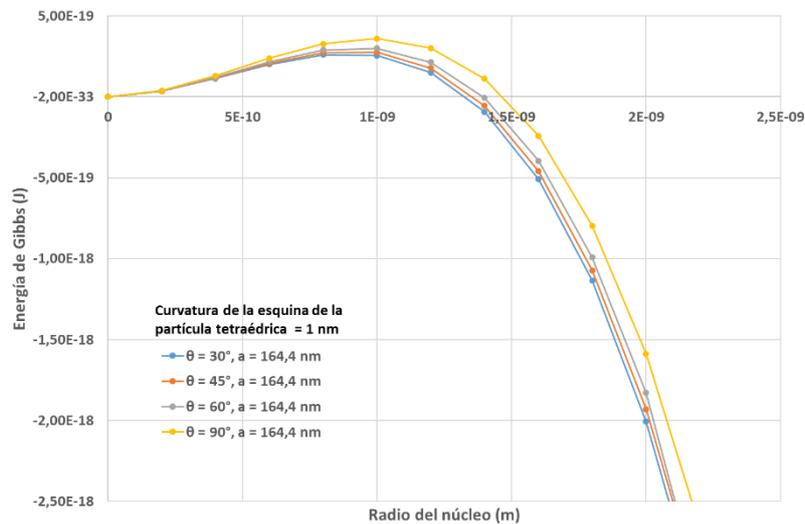


Figura 60: Influencia del radio de curvatura de la esquina de la partícula tetraédrica y del ángulo de mojabilidad sobre la variación de la energía libre de Gibbs en función del radio del núcleo para una partícula sólida tetraédrica con nucleación en un vértice

#### 4.2.9. Aplicación a nanopartículas de TiC y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una aleación de Aluminio-Silicio

Tras el análisis teórico realizado en el cual se ha comparado la influencia de variar la forma, el tamaño y el ángulo de mojabilidad de las partículas que sirven de germen de nucleación. Conocido el tamaño y forma de las partículas empleadas para la fabricación de los materiales nano – reforzados que se han estudiado en el presente trabajo, se estudia la influencia teórica que debería tener la introducción de estas partículas en la aleación AlSi10MnMg empleada en los experimentos. Para la realización de dicho estudio se han considerado los datos que se resumen en la Tabla 13.

| <b>Matriz</b>  | <b>Aleación/<br/>refuerzo</b> | <b>Contenido de<br/>Si</b> | <b>Contenido de<br/>Mn</b> | <b>Contenido de<br/>Mg</b>  |
|--|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
|  | AlSi10MnMg                    | $9 \leq \%Si \leq 11,5$    | $0,4 \leq \%Mn \leq 0,8$   | $0,1 \leq \%Mg \leq 0,6$    |
| <b>Partículas de<br/>TiC</b>                         | Tamaño                        | Geometría                  | Frac. Vol.                 | R. curvatura                |
|  | 40-60nm                       | Cubica                     | 0,3%                       | 8nm                         |
|  | 80nm                          |                            |                            |                             |
|  | 250nm                         |                            |                            |                             |
| <b>Partículas de<br/>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | Tamaño                        | Geometría                  | Fracción<br>volumen        | en Radio<br>de<br>curvatura |
|  | 80nm                          | Esférica                   | 0,3%                       | 40nm                        |

Tabla 13: Características de las aleaciones reforzadas con partículas nanométricas

Una vez se han definido los porcentajes de refuerzo introducidos, así como su tamaño, composición y forma, con el fin de poder comparar la formulación matemática desarrollada con los experimentos realizados, se ha implementado el modelo para el caso en el cual la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con partículas de TiC y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para ello se ha impuesto que el ángulo de mojabilidad de ambas partículas era el mismo y que la entropía en función del volumen  $\Delta S_f$  de la aleación AlSi10MnMg es  $2,34 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3\text{K}$ . Del mismo modo, se ha supuesto una energía interfacial  $\gamma_{12}$  de  $0,86 \text{ J/m}^2$ .

La Figura 61 compara las energías de Gibbs necesarias para que se dé la nucleación a partir de partículas esféricas y cúbicas, en una aleación AlSi10MnMg.

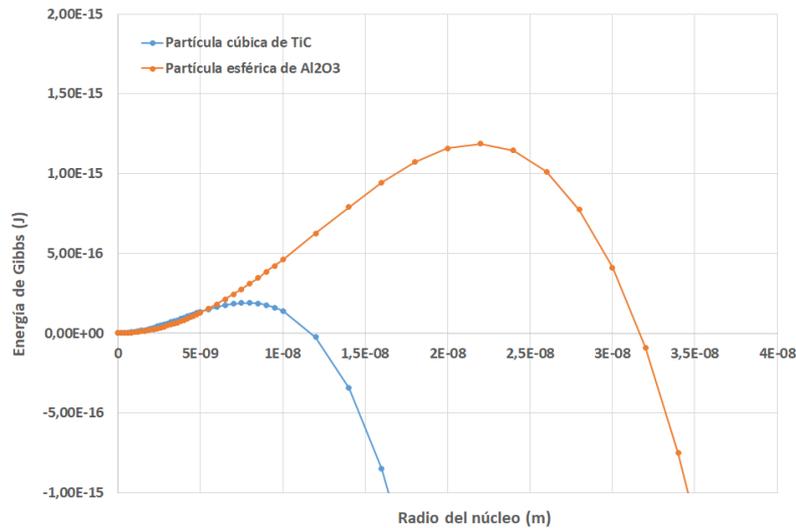


Figura 61: Comparativa de la energía de Gibbs necesaria para nuclear a partir de partículas de TiC y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 80nm.

Considerada la comparativa observada en la Figura 61, la nucleación de la fase primaria de AlSi10MnMg parece ser más fácil con las partículas cúbicas de TiC que con las partículas esféricas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En su crecimiento el germen puede absorber la partícula o no.

### 4.3. SUBENFRIAMIENTO

El subenfriamiento es un proceso que experimentan los metales líquidos en su solidificación. Consiste en la existencia de un breve tiempo en el cual el metal se encuentra líquido aún y estando a temperaturas por debajo de la temperatura teórica a la cual solidifica [105].

Una vez formado el núcleo sólido, éste se extiende rápidamente por toda la muestra. En este punto la temperatura del metal se eleva debido al calor latente propio del cambio de fase. Una vez superado el cambio de fase, la muestra empieza a enfriarse hasta que cambia completamente de estado sólido a líquido [106].

Entendido el concepto de subenfriamiento, se conoce que existe una relación entre  $\Delta G_v$  y el subenfriamiento que se puede expresar como:

$$\Delta G_v = -\Delta S_f \Delta T$$

Donde,  $\Delta T$  es el subenfriamiento global. Dicho valor viene dado por la suma del subenfriamiento por curvatura, del subenfriamiento cinético interfacial, del

subenfriamiento por soluto y del subenfriamiento térmico. Este subenfriamiento se puede expresar de la siguiente manera:

$$\Delta T = \Delta T_r + \Delta T_{i,r} + \Delta T_C + \Delta T_{th}$$

$\Delta T_r$  es el subenfriamiento debido a la curvatura de la partícula heterogénea

$$\Delta T_r = \frac{2\Gamma}{R} \quad \text{y} \quad \Gamma = \frac{\gamma_{23}}{\Delta S_f}$$

$\Delta T_{i,r}$  es el subenfriamiento cinético interfacial

$$\Delta T_{i,r} = \frac{v_f}{\mu_0}$$

donde  $v_f$  es la velocidad de la interfaz sólido-líquido y  $\mu_0$  se puede aproximar mediante:

$$\mu_0 = \frac{D^l \Delta S_f V_m^s}{\alpha R_g T_M}$$

$D^l$  es la difusión de la especie en el líquido,  $\Delta S_f$  es la entropía volumétrica de fusión,  $V_m^s$ , es el volumen molar de la fase sólida a la distancia de separación que es del orden de magnitud de la distancia intraatómica,  $R_g$  es la constante de gas ideal y, por último,  $T_M$  es la temperatura fusión.

En la mayoría de los análisis de solidificación de aleaciones metálicas a bajas velocidades de crecimiento se ignora el subenfriamiento cinético interfacial. Sin embargo, se vuelve significativo durante la solidificación rápida, así como para los materiales facetados que se solidifican a cualquier velocidad de enfriamiento  $\Delta T_{th}$  es el subenfriamiento térmico y  $\Delta T_C$  el subenfriamiento por soluto.

$$\Delta T_{th} = T_i^s - T^\infty$$

$$\Delta T_C = m_L (w^{ls/l} - w^{l\infty})$$

El subenfriamiento térmico es negativo en el caso de un crecimiento columnar, de hecho, el campo de temperatura aumenta en la interfaz sólido-líquido. No es el caso durante la solidificación equiaxial donde el calor latente del proceso se difunde delante del grano y, por lo tanto, la temperatura disminuye en la masa fundida circundante con la distancia desde la interfaz.

Consideradas las temperaturas características a partir de las cuales se obtiene el subenfriamiento, en el caso de estudio se ha considerado un único valor general que determina el subenfriamiento total. Este valor se ha obtenido de manera experimental para cada uno de los casos estudiados a partir de las curvas de solidificación obtenidas en los ensayos experimentales (ver punto 5.6.2.).

## 4.4. MODELO DE CRECIMIENTO DE LOS NÚCLEOS GENERADOS A PARTIR DE LAS PARTÍCULAS SÓLIDAS

### 4.4.1. Flujo de germinación

La teoría de nucleación clásica (de sus siglas en inglés CNT) proviene del trabajo realizado por varios autores en relación con la germinación en base al conocimiento termodinámico [107] [108] [109]. En este estudio, se utiliza un modelo analítico para calcular los tiempos de nucleación en función de la temperatura para la aleación AlSi10MnMg, aproximada a un sistema binario Al-Si. Para ello, se ha supuesto que el proceso de solidificación está controlado por la nucleación. Por lo tanto, una estimación del tiempo que tarda en formarse el núcleo crítico es suficiente para entender la selección de fases. De estos estudios se obtuvieron los fundamentos de la teoría clásica de la nucleación retomando los conceptos de capilaridad y equilibrio termodinámico de Gibbs [110][111].

$$J = J_s e^{-\frac{\Delta t}{\tau}} \quad (55)$$

Donde  $J_s$  es la tasa de nucleación en estado estacionario,  $\tau$  es el tiempo transcurrido,  $\Delta t$  es el tiempo de incubación característico.

A su vez, la tasa de nucleación en estado estacionario denominada también como cálculo de germinación en estado estacionario (número de gérmenes críticos de radio  $r^*$  formados por unidad de tiempo y volumen) se expresa de la siguiente manera [112][113]:

$$J_s = N_s Z D_k \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (56)$$

con  $N_s$ , el número de sitios de germinación heterogéneos potencialmente disponibles por unidad de volumen (sus unidades corresponden a número de sitios/m<sup>3</sup>);  $Z$ , una constante, factor de Zeldovich que expresa la probabilidad de que crezca un germen de radio  $r^*$ . Por lo tanto, este factor es siempre menor que 1;  $D_k$ , la tasa de unión de los átomos de soluto al germen. Representa la frecuencia a la que un átomo de soluto se condensa en un germen (para asegurar su crecimiento) durante su desplazamiento aleatorio en el metal líquido (se expresa en Hz);  $\Delta G^*$ , la barrera de potencial o energía de germinación crítica cuya expresión dependerá del caso que se esté estudiando. Las ecuaciones características para cada uno de los casos se muestran en la Tabla 12.

En el caso de un germen de fase sólida de forma esférica,  $Z$  y  $\beta$  se expresan como sigue [111][114]:

$$D_k = \frac{Dx}{\left(\frac{a_j}{\sqrt{2}}\right)^4} S_{12} \quad (57)$$

Donde  $D$ , es la difusividad del Si en el Al;  $x$ , es la concentración del soluto en la aleación en porcentaje en peso;  $a_j$  es el tamaño de la celda unitaria del Al;  $S_{12}$ , es la superficie de la intercara entre el líquido y partícula [115].

Considerados los parámetros necesarios a partir de los cuales se define el flujo de germinación, a continuación, se detalla el desarrollo matemático empleado para la obtención del parámetro  $Z$ .

Teniendo en cuenta que el parámetro  $Z$ , expresa la probabilidad de que crezca un germen de radio  $r^*$ , este se relaciona con la energía necesaria para nucleación. De este modo conocido que la energía de Gibbs heterogénea se puede expresar como la suma de la energía de Gibbs superficial y volumétrica, como:

$$\Delta G^{het} = \Delta G_{sup}^{het} + \Delta G_{vol}^{het} \quad (58)$$

Y, conocido que:

$$\Delta G_{sup}^{het} = \gamma_{12} S_{12} + \gamma_{12} \cos \theta S_{12} \quad (59)$$

$$\Delta G_{vol}^{het} = \Delta \mu N^{het} \quad (60)$$

Donde,  $\gamma_{12}$ , es la tensión superficial entre líquido y núcleo;  $\theta$  es el ángulo de mojabilidad entre líquido y partícula; S denota la superficie en contacto entre líquido y núcleo;  $\Delta \mu$  es el potencial de formación entre líquido y sólido;  $N^{het}$  es el número de sitios posibles para nucleación.

A su vez,  $N^{het}$  se puede expresar como:

$$N^{het} = \frac{V_{nucleo}^{het}}{V_m} \quad (61)$$

Donde,  $V_{nucleo}^{het}$ , es el volumen del núcleo en formación y  $V_m$ , es el volumen molar del núcleo.

Además, considerando que el facto Z, depende de la segunda derivada de la energía de Gibbs en función del número de sitios libres, se procede al cálculo de dicha derivada.

$$\frac{\partial \Delta G_{sup}^{het}}{\partial N^{het}} = \frac{\partial \Delta G_{vol}^{het}}{\partial N^{het}} + \delta \quad (62)$$

$$\delta = \left( \frac{\partial \Delta G_{sup}^{het}}{\partial r} \right) \left( \frac{\Delta N^{het}}{\partial r} \right)^{-1} \quad (63)$$

Una vez obtenida la primera derivada, la segunda se puede expresar como:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_n}{\partial N^{het^2}} = \frac{\partial \delta}{\partial r} \left( \frac{\partial r}{\partial N^{het}} \right) \quad (64)$$

De este modo se obtiene la segunda derivada de la energía de Gibbs respecto de los sitios de posible nucleación, para cada uno de los casos analizados. La obtención de las derivadas para cada una de las cuatro formas de partícula estudiadas se detalla en el Anexo 3, a la vez que se detalla el cálculo del parámetro Z para cada una de las formas de nucleación analizadas:

$$Z = \sqrt{\frac{-1}{2\pi k_B T} \left( \frac{\partial^2 \Delta G_n}{\partial N^{het^2}} \right)_{n^*}} \quad (65)$$

Donde Z, es el factor de Zeldovich;  $k_B$ , es la constante de Boltzmann;  $\frac{\partial^2 \Delta G_n}{\partial n^2}$ , es la segunda derivada de la energía crítica de nucleación respecto del número de sitios de nucleación posibles.

La expresión para el flujo de germinación dada anteriormente supone que se alcanza el estado estacionario, que hemos considerado en nuestro modelo.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que el régimen estacionario se alcanza después de un tiempo de incubación. Para tener en cuenta el régimen transitorio, el flujo de germinación en estado estacionario debe multiplicarse por una función de incubación  $f(\tau, t)$  independiente de la forma de los gérmenes y, convencionalmente, expresada de la siguiente manera [107] [116] [117]:

$$f(\tau, t) = \exp\left(\frac{-\tau}{t}\right) \quad \text{con } \tau = \frac{2}{\pi D_k Z^2} \quad (66)$$

Tras emplear la teoría del flujo de germinación, en el caso estudiado, se ha considerado un flujo de germinación por unidad de volumen. Dicho desarrollo matemático se ha implementado en el código que aparece en el Anexo 3.

# 5. Capítulo

## Caracterización

### microestructural y ATD

#### 5.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se ha realizado la caracterización microestructural de las cinco muestras estudiadas a lo largo de la tesis doctoral. En primer lugar, se ha realizado un estudio detallado de la aleación AlSi10MnMg empleada como matriz. Este estudio consta de: (1) análisis general de la microestructura de la aleación AlSi10MnMg a partir de imágenes obtenidas con el microscopio óptico (MO), (2) caracterización de las fases principales presentes en la aleación a partir del análisis realizado mediante SEM y Difracción de Rayos-X (DRX), y, (3) mapeo de la aleación AlSi10MnMg.

Una vez conocida la microestructura general de la aleación AlSi10MnMg, se han estudiado cada una de las muestras nano - reforzadas con el objetivo de observar su distribución en la matriz de aluminio. Todos los ensayos de caracterización microestructural se han realizado en estado en bruto de colada, sin aplicar ningún tratamiento térmico a las muestras.

De las cuatro muestras de material nano - reforzado analizadas, tres, corresponden a las aleaciones nano - reforzadas con partículas de TiC (250nm, 80nm y 40-60nm). La cuarta muestra analizada es la nano - reforzada con partículas cerámicas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (80nm). Tal y como se ha mencionado, el objetivo de estos análisis es la búsqueda de las nanopartículas en la matriz. Sin embargo, la pequeña cantidad (<0.1% en peso) de refuerzo introducido y el tamaño nanométrico de las partículas, ha complicado la búsqueda de estas en la muestra. El análisis de las aleaciones nano – reforzadas consiste en un análisis de SEM y DRX que permite detectar la presencia de los refuerzos introducidos. Además, el caso de las aleaciones nano - reforzadas con partículas de TiC

(40-60nm) y de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (80nm), se ha realizado un mapeo de los elementos que componen el nano – refuerzo para facilitar su búsqueda en la muestra observada.

Finalmente, en el punto se detalla la validación del modelo matemático de predicción de tamaño de grano desarrollado a lo largo de la tesis doctoral. Para ello se han comparado las micrografías obtenidas de las muestras experimentales con las obtenidas de manera teórica.

## 5.2. METODOLOGÍA

Las muestras caracterizadas se han preparado siguiendo el estándar, ASTM E3-11, de preparación metalográfica de muestras [118]. Para ello, las muestras se han cortado y embutido para su posterior pulido. Este pulido ha de ser tal que la muestra se pueda ver con claridad en el microscopio.

Una vez preparadas las muestras, se ha procedido a observar su microestructura. En primer lugar, se ha caracterizado en detalle la matriz AlSi10MnMg. Para ello, se ha observado la muestra mediante MO con el objetivo de observar la estructura general de la matriz [101].

Además, se ha realizado un estudio más detallado de la microestructura de las cinco muestras mediante SEM. Tal y como se ha explicado en anteriores apartados, son dos los equipos empleados para dicha caracterización. A continuación, se detallan las características principales de ambos equipos:

- 1) Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5910LV, el cual lleva acoplado una microsonda EDS INCA Act-X capaz de identificar los elementos presentes en las diferentes muestras estudiadas. La técnica permite la detección de elementos químicos con número atómico mayor al Boro ( $Z=5$ ). Para una correcta detección del elemento, la concentración de este ha de ser mayor a un 0.4% en peso. Este equipo se encuentra en las instalaciones de Tecnalía [101].
- 2) Microscopio de barrido de doble haz, Helios Nanolab 600 SEM / FIB de Thermo Fisher (FEI) con haz de iones de Galio. Además, el microscopio lleva acoplado el detector Octane Elect EDX de EDAX [102]. Este equipo pertenece al CIC-Nanogune.

En ambos casos se ha empleado la técnica DRX que permite abordar la identificación de las fases cristalinas. Esta técnica permite detectar las distintas fases presentes en la muestra, de una manera semicuantitativa y en base a los espectros conocidos de cada sólido cristalino. Como resultado se obtiene un espectro en el cual la intensidad de cada pico depende del porcentaje de elemento que se ha detectado en cada medición.

Una vez conocida la metodología que se ha seguido para la realización del análisis microestructural de las diferentes muestras, se muestra el detalle de cada una de las muestras.

En primer lugar, se ha estudiado la estructura general de la matriz (AlSi10MnMg). Seguidamente, se han mostrado las imágenes que verifican la presencia de nanopartículas de refuerzo en las cuatro muestras nano - reforzadas.

### **5.3. ESTUDIO MICROESTRUCTURAL, MATRIZ**

Tal y como se ha mencionado anteriormente, en el presente apartado se muestra la caracterización microestructural que se le ha realizado a la aleación base (AlSi10MnMg), empleada como matriz.

El objetivo de la caracterización, realizada mediante MO y SEM, es observar la microestructura general de las muestras coladas en las condiciones de trabajo de la tesis doctoral. Estas imágenes, se compararán más adelante con las obtenidas de probetas de material reforzado con diferentes partículas cerámicas (TiC y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

#### **5.3.1. Microscopio óptico**

La Figura 62, muestra la microestructura de la aleación AlSi10MnMg observada a 50 aumentos (X50) mientras que, la Figura 63 lo hace a 200 aumentos (X200). Estas imágenes permiten observar la microestructura de la aleación que de manera general presenta una estructura fina de brazos dendríticos de fase  $\alpha$ -Al rodeada de un eutéctico de Al-Si.

Teniendo en cuenta las mediciones realizadas en la Figura 63b, se ha calculado el espacio interdendrítico o *Secondary dendritic arm spacing* (de sus siglas en inglés, SDAS) de la aleación y, se ha obtenido que la media aritmética de las mediciones realizada da como resultado un SDAS de 1.8  $\mu\text{m}$ .

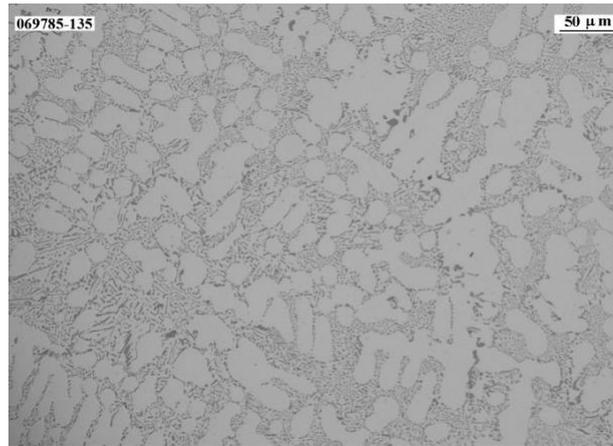


Figura 62: Microestructura de la aleación AlSi10MnMg X50.

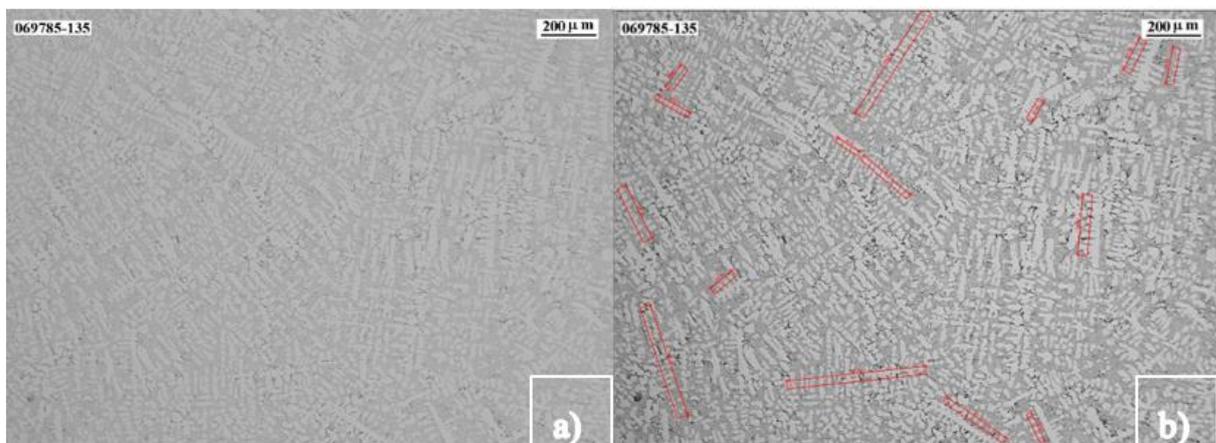


Figura 63: a) Microestructura de la aleación AlSi10MnMg X200, b) Detalle de las SDAS medidas para obtener un tamaño medio.

Tras la caracterización general de la microestructura de la aleación AlSi10MnMg, se ha analizado el contenido de los diferentes elementos presentes en la muestra. Para ello se ha realizado un mapeo general de la muestra.

### 5.3.2. Microestructura general AlSi10MnMg

La Figura 64 muestra el mapeo que se le ha realizado a una imagen de la aleación base obtenida a 250 aumentos (X250). En primer lugar, se ha analizado la presencia de los elementos más abundantes (Al, Si, Mg y Mn), así como de otros elementos que aparecen comúnmente en las muestras de aleación de aluminio (O, C). Finalmente, se ha analizado el contenido de Ti, para verificar que en la aleación base, no hay presencia de este elemento.

A continuación, se detalla el estudio concreto realizado en cada una de las imágenes (Figura 64).

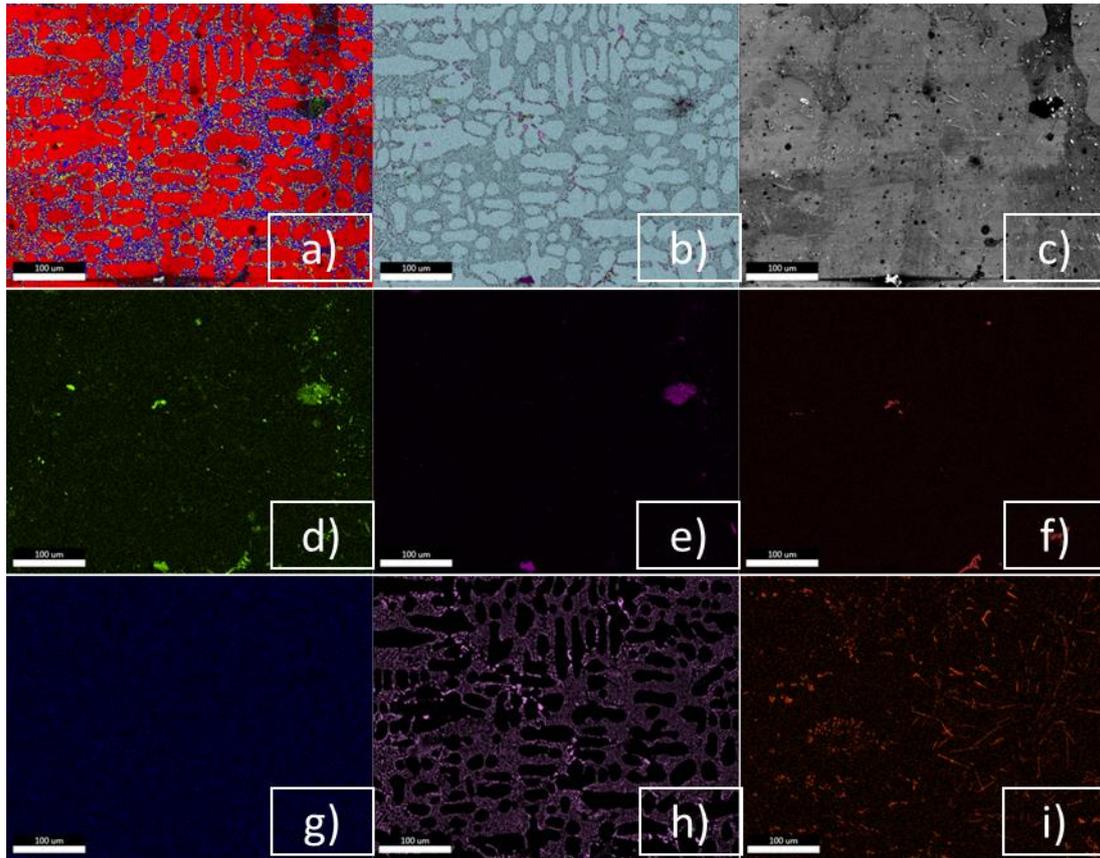


Figura 64: Mapeos realizados a una muestra de la aleación AlSi10MnMg. a) superposición de los elementos analizados, b) base Al/Si, c) imagen de la muestra, d) mapeo O, e) mapeo C, f) mapeo Mg, g) mapeo Ti, h) mapeo Si y, i) mapeo Mn

Considerado el mapeo que se le ha realizado a la muestra obtenida de la aleación AlSi10MnMg y, en base al conocimiento de las aleaciones Al-Si, la Figura 64 verifica la correcta distribución de los elementos que componen la aleación.

En el caso del Al, son dos las fases que se han detectado con claridad: (1) las dendritas de  $\alpha$ - Al y, (2) la fase del eutéctico binario Al-Si. En el caso del Si, se ha observado cómo además del eutéctico, existen zonas en las que la señal captada es mayor. Estos puntos se corresponden a la fase  $\beta$ -Si [28].

Por otro lado, se observa como elementos tales como el Mn y el Mg aparecen homogéneamente distribuidos. En el caso del O, la señal observada se ha relacionado con la oxidación superficial y, la aparición del C se ha relacionado con la contaminación superficial de la muestra observada.

### 5.3.3. EDX

El análisis EDX es una técnica de análisis elemental asociada a la microscopía electrónica que, basándose en las señales característica de cada elemento químico, revela la presencia

de elementos de una muestra. El resultado de este análisis se observa en un espectro semicuantitativo que muestra los picos de señal del punto estudiado [119].

En el siguiente punto se muestran los espectros obtenidos del análisis realizado a las diferentes fases observadas en la aleación AlSi10MnMg. Las fases observadas son:  $\alpha$ -Al, eutéctico Al-Si y la fase ternaria Al-Si-Mn.

### 5.3.3.1. Fase $\alpha$ -Al

Con el objetivo de verificar la estructura dendrítica de la aleación AlSi10MnMg empleada en el trabajo experimental realizado a lo largo de la tesis doctoral, en primer lugar, se ha obtenido el espectro que verifique la presencia de la fase  $\alpha$ -Al en la aleación. En la Figura 65, se observa el detalle de la zona de la cual se ha obtenido el espectro.

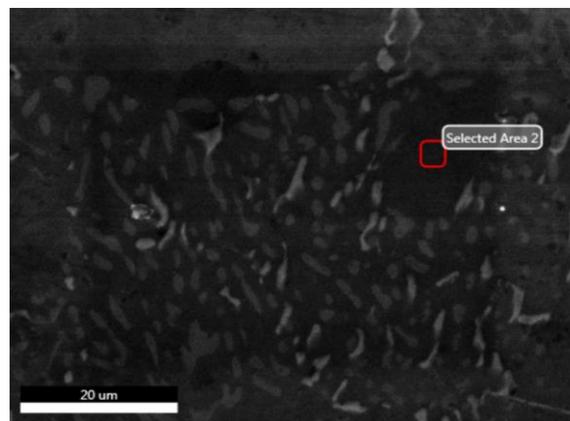


Figura 65: Fase  $\alpha$ -Al.

El espectro observado en la Figura 66, verifica que la fase encontrada bajo el punto analizado es la fase  $\alpha$ -Al debido a que el único pico que se aprecia es el del Al. El resto del área sombreada en el espectro es ruido de fondo propio del microscopio.

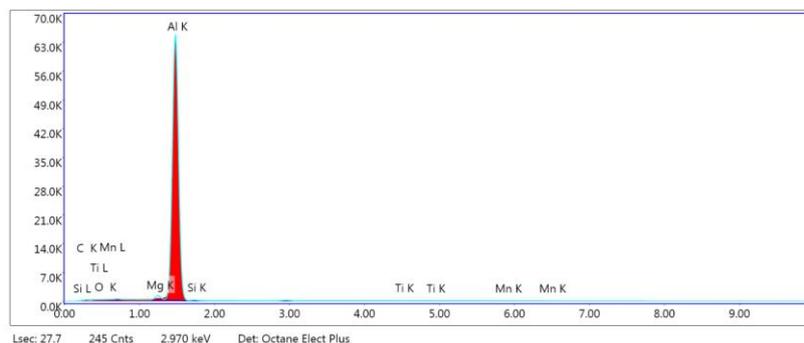


Figura 66: Espectro fase  $\alpha$ -Al.

Una vez verificada la presencia de la fase primaria  $\alpha$ -Al, se ha procedido a analizar la zona interdendrítica con el fin de encontrar la fase del eutéctico Al-Si.

### 5.3.3.2. Eutéctico Al-Si

Una vez analizada la fase de  $\alpha$ -Al, y teniendo en cuenta el diagrama de fases general de las aleaciones Al-Si, se ha tomado una muestra de la zona interdendrítica (ver Figura 67).

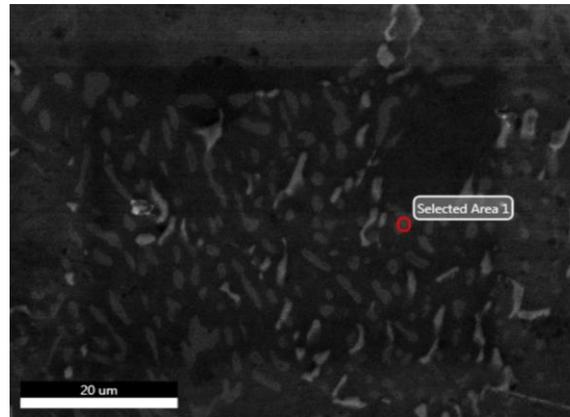


Figura 67: Eutéctico Al-Si.

El espectro de la Figura 68, verifica la presencia de la fase eutéctica Al-Si en la zona analizada.

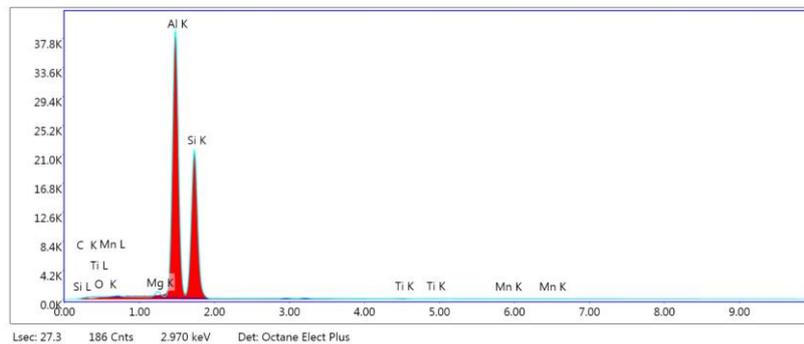


Figura 68: Espectro eutéctico Al-Si.

### 5.3.3.3. Fase Al-Si-Mn-Mg

Una vez analizadas las dos fases propias de las aleaciones Al-Si, se ha procedido a analizar otra zona de la muestra en la que se ha observado la presencia de alguna otra fase.

En este caso, la Figura 69, muestra la zona de la cual se ha obtenido el espectro (Figura 70) de la fase Al-Si-Mn-Mg.

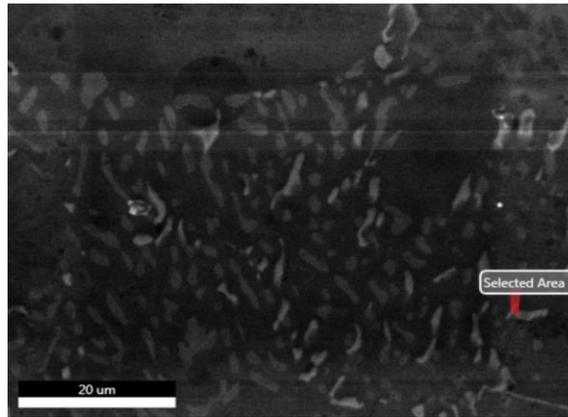


Figura 69: Fase Al-Si-Mn.

El espectro observado (Figura 70), verifica la presencia de los elementos principales de la aleación (Al, Si, Mn y Mg).

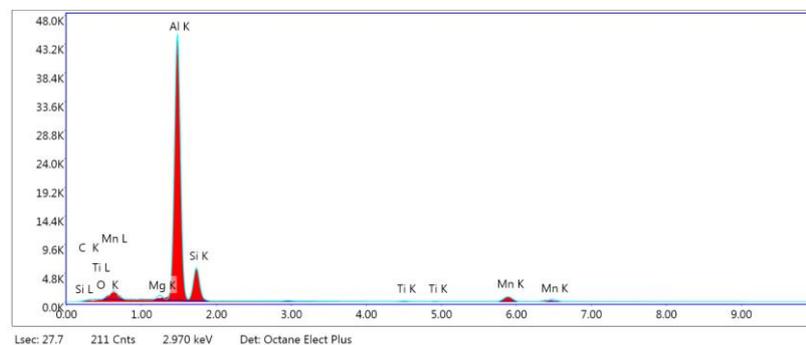


Figura 70: Espectro fase Al-Si-Mn.

Tras el análisis general realizado a la muestra, en los siguientes puntos se analizan las diferentes muestras nano - reforzadas que se han estudiado a lo largo de la tesis doctoral.

Con el objetivo de verificar la incorporación de las partículas cerámicas de TiC (250nm, 80nm y 40-60nm), se han analizado las tres muestras de la aleación reforzada. Del mismo modo, se ha analizado también la muestra obtenida de la aleación reforzada con nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

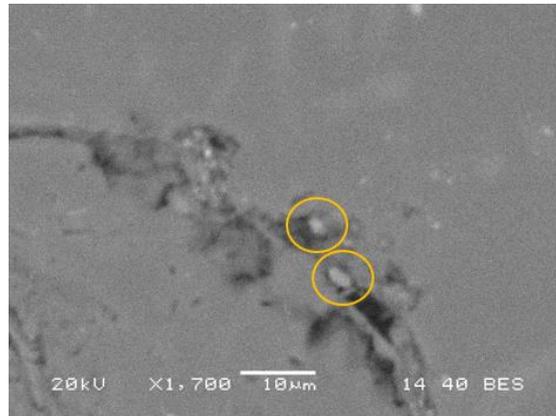
## 5.4. ALEACIÓN AISi10MnMg REFORZADA CON NANOPARTÍCULAS DE TiC

En el siguiente punto se ha realizado el estudio microestructural de las muestras reforzadas con partículas de TiC. El objetivo principal de este estudio es: verificar la correcta introducción y dispersión de las partículas de TiC en la matriz de aluminio. Para

ello se ha realizado un barrido a cada una de las muestras con el objetivo de encontrar las partículas. Además, considerada la tonalidad que toman en la imagen de SEM los distintos elementos químicos según su peso atómico, se ha considerado que las partículas de TiC se reflejarán con un tono más brillante (blanco) que la matriz lo que ha facilitado su búsqueda.

#### **5.4.1. Aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas submicrométricas de TiC**

En el caso de la muestra reforzada con partículas de TiC de 250nm, una vez encontradas las partículas (zona central de la Figura 71), se ha realizado un análisis por EDX de la zona de la muestra para verificar que las partículas brillantes observadas son partícula de TiC. La Figura 71 muestra una imagen de la muestra tomada a X1700.



*Figura 71: Micrografía a X1700 de la aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de TiC de 250nm*

Por su parte, la Figura 72, muestra el espectro obtenido en el punto en el cual se ha observado la pequeña aglomeración (<5µm) de partículas de TiC de 250nm.

En el espectro se aprecia como, debido a que el análisis revela los elementos detectados a una pequeña profundidad de la muestra, además de observarse los picos de Ti y de C, se observan también picos de Al, Si, Mg (elementos principales de la matriz). En el caso del Ca, los picos se relacionan con suciedad superficial que pueda tener la muestra.

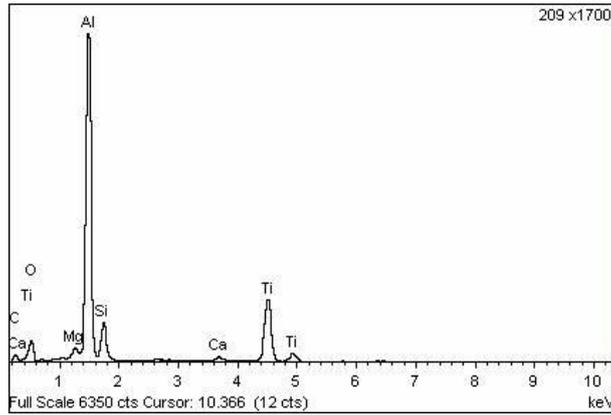


Figura 72: Espectro AlSi10MnMg con partícula de TiC.

### 5.4.2. Aleación AlSi10MnMg reforzada con nanopartículas TiC de 80nm

En el caso de la muestra de AlSi10MnMg reforzada con partículas de TiC de 80nm, de manera análoga al trabajo realizado para la aleación reforzada con partículas de 250nm, se han detectado zonas brillantes, que corresponden a partículas de TiC (ver Figura 74).

Conocido el tamaño nanométrico de las partículas y el pequeño porcentaje de estas en la aleación (<1% en peso), se han barrido la muestra con el objetivo de visualizar zonas en las que se observen pequeña aglomeración de partículas. Así, la Figura 73, que muestra pequeñas aglomeraciones de TiC (<1µm) se ha tomado a X5000.

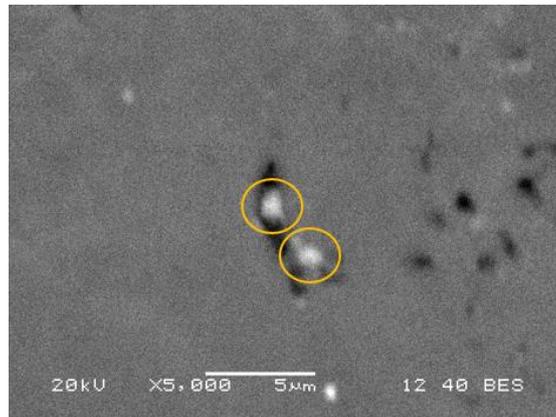


Figura 73: Micrografía a X5000 de la aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de TiC de 80nm.

Una vez localizadas las zonas en las que se han observado partículas brillantes, se ha realizado un análisis por EDX a fin de verificar que se trata de partículas de TiC. En este caso, tal y como ocurría en la muestra reforzada con partículas submicrométricas, el espectro muestra, por un lado, el pico de Ti y C correspondiente a las partículas de TiC y, por otro, los picos de los elementos principales de la aleación (Al, Si y Mg).

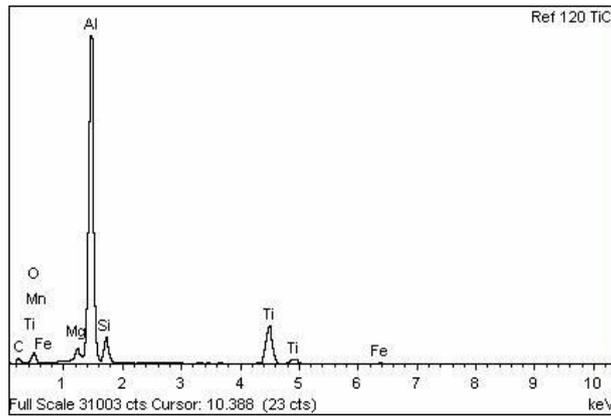


Figura 74: Espectro AlSi10MnMg + TiC 80nm.

### 5.4.3. Aleación AlSi10MnMg reforzada con nanopartículas de TiC de 40-60nm

En el caso de la muestra de aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de TiC de 40-60nm (Figura 75), además de realizar un análisis por EDX en el punto en el cual se ha encontrado la pequeña aglomeración de partículas (Figura 76), se ha realizado un mapeo para verificar que en esa zona se obtiene señal tanto para el C como para el Ti (Figura 77).

Al observar el detalle de la Figura 75, se ha observado como la zona analizada está compuesta por más de una partícula de TiC. Esto mismo se puede observar analizando en detalle la Figura 77, en la que las señales de C y Ti ( Figura 77 a) y b) respectivamente) muestran una bruma de puntos que podría estar relacionada con la aglomeración de pequeñas partículas de TiC (40-60nm). En este caso, las imágenes se han tomado a X4000.

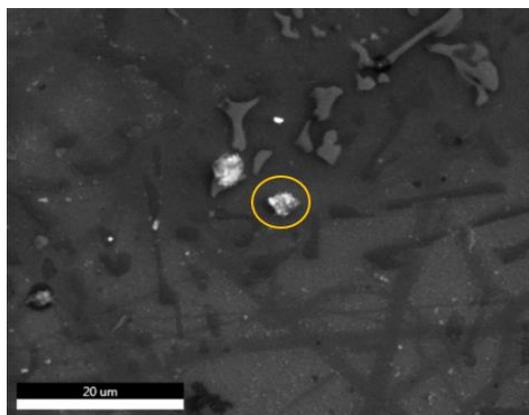


Figura 75: AlSi10MnMg + TiC 40-60nm.

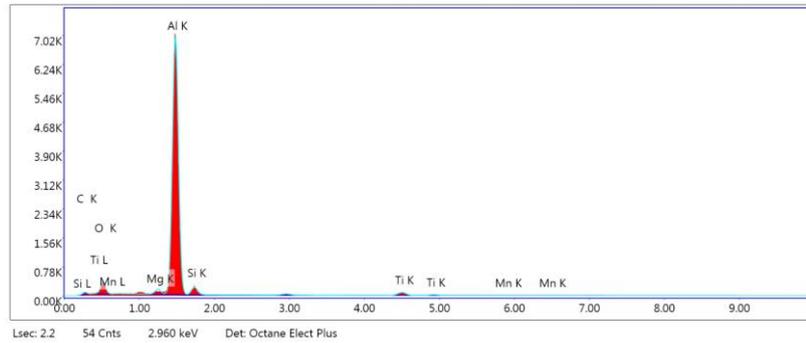


Figura 76: Espectro AlSi10MnMg + TiC 40-60nm.

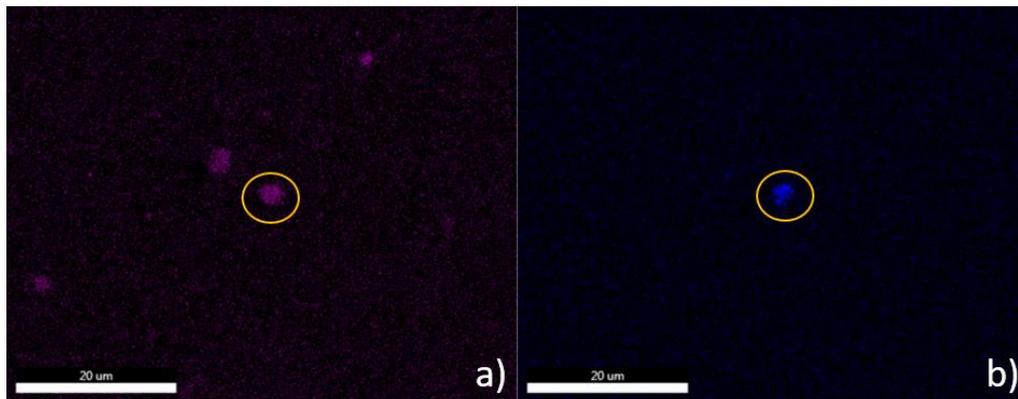


Figura 77: Mapeo muestra AlSi10MnMg reforzada con TiC 40-60nm. a) contenido de C, b) contenido de Ti.

Una vez observadas las muestras nano - reforzadas con partículas de TiC, se ha procedido a analizar la muestra reforzada con partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

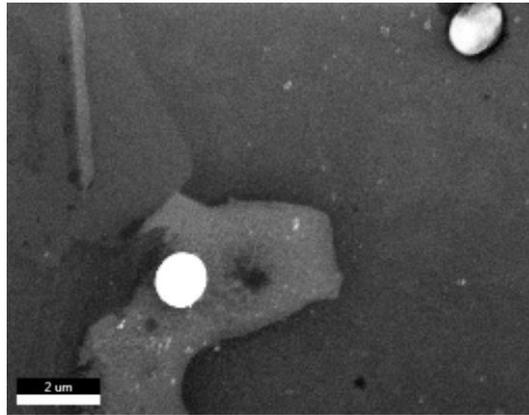
## 5.5. ALEACIÓN AlSi10MnMg REFORZADO CON NANOPARTÍCULAS DE $\text{Al}_2\text{O}_3$

En el siguiente punto se detalla el análisis microestructural que se le ha realizado a la muestra reforzada con nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En este caso, cabe mencionar, la difícil detección de dichas partículas debido a tratarse de un óxido de Al, siendo la base de la matriz metálica reforzada también Al.

### 5.5.1. Aleación AlSi10MnMg reforzado con nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80nm

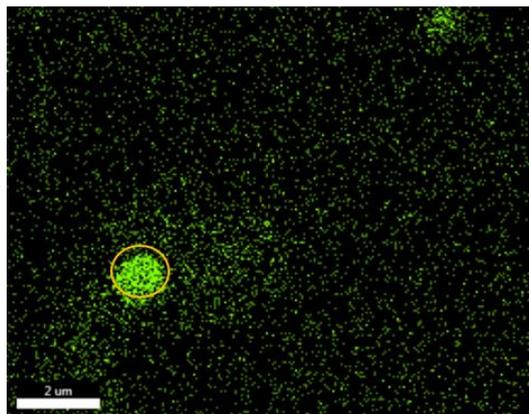
Para el caso en el cual la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la muestra se ha observado en un SEM que ha facilitado obtener la Figura 78 a

X10.000. En este caso, teniendo en cuenta que la partícula se trata de un óxido de Al y que la matriz a la cual se han introducido las nanopartículas de refuerzo es una aleación de Al, se ha realizado un mapeo, destacando la presencia de O. El objetivo del empleo de esta técnica ha sido relacionar la presencia de zonas con una intensidad de señal de O mayor. Estas zonas se han relacionado con la presencia de pequeñas aglomeraciones de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



*Figura 78: AlSi10MnMg + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 80nm.*

En la Figura 79 se ha destacado la zona en la cual se observa una intensidad mayor que corresponde a una mayor acumulación de O. Esta zona, se ha relacionado con una pequeña aglomeración de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, teniendo en cuenta las tecnologías que se han empleado para analizar la muestra que contiene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , no se puede afirmar lo analizado.



*Figura 79: Mapeo muestra AlSi10MnMg. Detección de acumulación de O.*

Tras la caracterización microestructural realizado, se ha analizado en detalle la solidificación de la aleación mediante dos vías: (1) análisis de la solidificación teórica, a partir de la composición química, mediante el software ThermoCalc<sup>®</sup> y, (2) análisis

detallado del subenfriamiento obtenido para cada uno de los materiales fabricados, a partir de las curvas de solidificación obtenidas experimentalmente.

## **5.6. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL DE LOS MMCs FABRICADOS**

En el siguiente punto, se detalla el ATD realizado a las muestras fabricadas experimentalmente a lo largo de la tesis doctoral. Para ello, con el objetivo de predecir las diferentes fases formadas durante la solidificación de la aleación base, se ha analizado la curva de solidificación obtenida de manera experimental y se ha comparado con el análisis obtenido mediante ThermoCalc® [85].

Una vez conocida la solidificación general de la aleación, se ha analizado el detalle de la zona en la que se da el subenfriamiento de la aleación. El estudio del subenfriamiento se ha realizado con el objetivo de observar diferencias entre las temperaturas características de la aleación base y las muestras nano - reforzadas.

Tal y como se ha menciona anteriormente, la solidificación de la aleación se ha estudiado por dos vías: (1) mediante el uso del software ThermoCalc® [85] y, (2) realizando un análisis térmico diferencial de la muestra de la aleación empleada a lo largo de la tesis doctoral.

Por un lado, para el estudio realizado mediante el software ThermoCalc®, se ha introducido la composición química obtenida mediante espectrometría de chispa para poder obtener la curva de solidificación de la aleación en porcentaje de fracción sólida frente a la temperatura. Por otro, se han captado y almacenado las temperaturas de solidificación de las muestras estudiadas a lo largo de la tesis doctoral. Una vez obtenida la curva de solidificación, se ha realizado el ATD haciendo hincapié en la zona del subenfriamiento. En esta zona de la curva se deben apreciar diferencias en cuanto a las temperaturas características obtenidas para la aleación base y las obtenidas para las diferentes muestras nano – reforzadas.

### **5.6.1. Estudio termodinámico teórico**

La Figura 80, muestra la curva de solidificación de la aleación AlSi10MnMg que se ha obtenido con ThermoCalc® [85], a partir de la composición química de la aleación base

que se ha obtenido mediante espectrometría de chispa. Además, para la obtención de las curvas de solidificación, se ha impuesto una velocidad de enfriamiento de 0.2 °C/s y un SDAS de 20µm. Se ha considerado que estas velocidades pueden asemejarse bastante a la realidad.

Las tres curvas que se pueden visualizar en la Figura 80, se han obtenido empleando el modo Clasic Scheil. Cada curva corresponde a lo siguiente: (1) la curva Classic Scheil en la que se aprecia la secuencia de solidificación de las fases, (2) el modelo Classic Scheil al que se le ha añadido la restricción de retrodifusión en la fase primaria y, (3) la curva punteada correspondiente a la curva de equilibrio.

De este modo, la Figura 80 muestra la secuencia de solidificación fuera de equilibrio de la aleación en los dos modelos calculados al comienzo de la solidificación es la siguiente:

- Líquido (L) → L + AlSi3Ti2 a 598 °C-
- L + AlSi3Ti2 + Al15Si (Mn, Fe)4 a 591 °C
- L + AlSi3Ti2 + Al15Si (Mn, Fe)4 + α-Al a 588 °C
- L + AlSi3Ti2 + Al15Si (Mn, Fe)4 + α-Al + Si a 575 °C

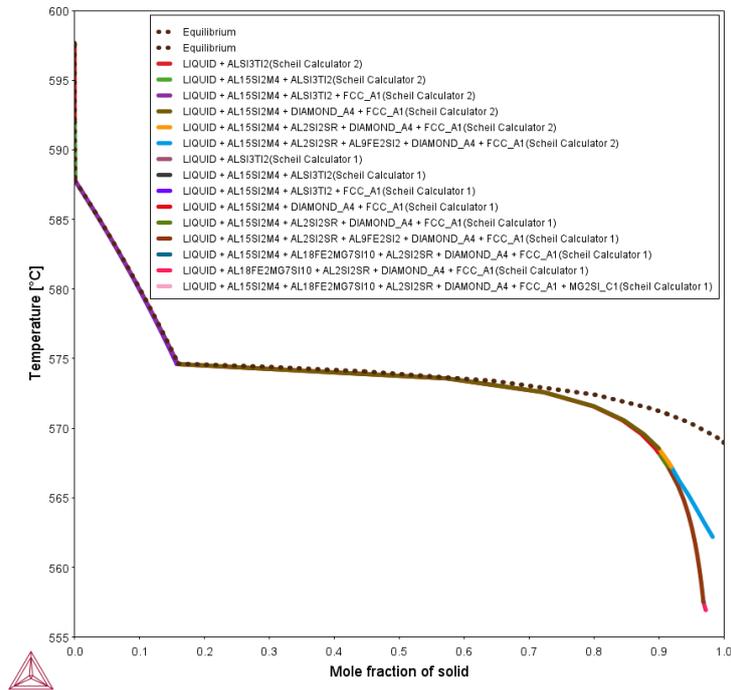


Figura 80: Curvas de solidificación para la aleación AlSi10MnMg.

Teniendo en cuenta que la nucleación a partir de las partículas cerámicas nanométricas ocurre en las primeras etapas de solidificación, se ha centrado el análisis de las curvas de solidificación en las primeras etapas.

En la Figura 81, se observa la curva de enfriamiento obtenida para la aleación AlSi10MnMg colada por gravedad y, su primera derivada. Se ha realizado el análisis de dichas curvas con el fin de obtener las temperaturas características de la aleación. Así, se han obtenido (ver Figura 81): la temperatura de vertido (del inglés,  $T_p$ ), la temperatura de liquidus ( $T_L$ ), la temperatura de precipitación del eutéctico Al-Si ( $T_{Al-Si}$ ) y la temperatura de solidus ( $T_{Sol}$ ).

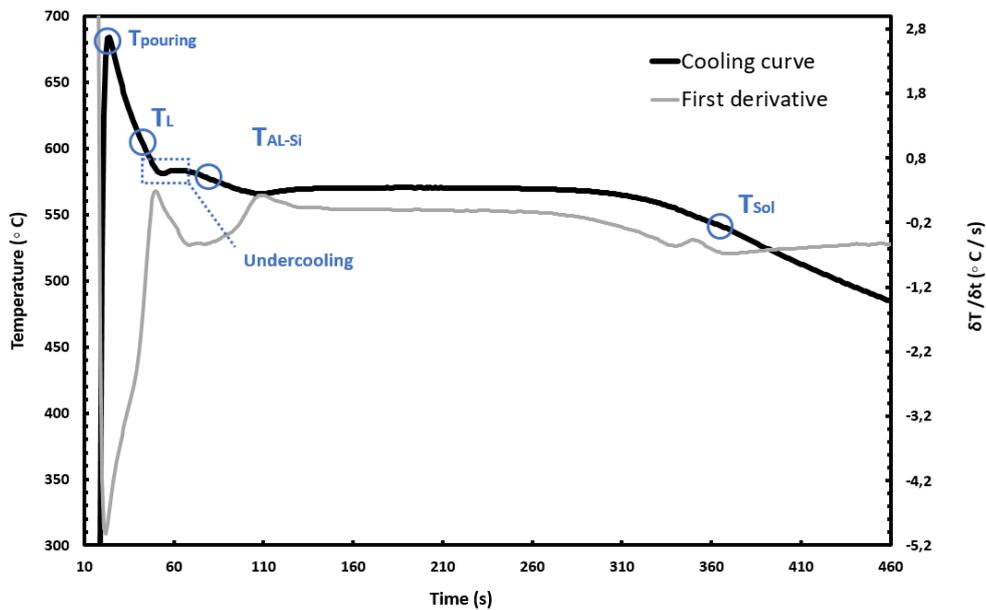


Figura 81: Curva de solidificación y diferencial de la aleación AlSi10MnMg.

### 5.6.2. Subenfriamiento

Teniendo en cuenta que, en caso de obtener una correcta incorporación de las partículas de refuerzo, estas afectan a la parte de la solidificación en la que se da el subenfriamiento, se ha analizado en detalle esta parte de la curva para cada una de las muestras que se han fabricado a lo largo de la tesis doctoral.

Este análisis permite determinar cualitativamente la efectividad de las partículas añadidas a la matriz, debido a que, a menor subenfriamiento, mayor es la influencia del refuerzo como afinador de grano. Para ello, se definen los siguientes parámetros, representativos a la hora de calcular el subenfriamiento [120]: (1)  $T_E$ , temperatura de equilibrio del líquido, (2)  $T_G$ , temperatura de crecimiento en estado estacionario del metal fundido, (3)  $T_N$ , temperatura a partir de la cual empieza la nucleación. Este punto se reconoce más fácilmente por un cambio repentino en la derivada. (4)  $T_{MIN}$ , la temperatura a la que los cristales recién nucleados han crecido hasta tal punto que el calor latente liberado se sale del equilibrio. Después de este tiempo, el metal fundido en realidad se calienta hasta la

temperatura de crecimiento de estado estacionario. Una vez conocidas las temperaturas características que se han analizado para cada caso, se ha calculado el tiempo requerido para este calentamiento. Este tiempo se conoce como:  $t_{rec}$ , periodo de recalcencia. En la Tabla 14, se han resumido las temperaturas y tiempos característicos obtenidos para las distintas muestras a partir del análisis de las curvas ATD que se muestran a lo largo del apartado.

| <b>Aleación</b>                                     | <b>T<sub>G</sub> (°C)</b> | <b>T<sub>N</sub> (°C)</b> | <b>T<sub>MIN</sub> (°C)</b> | <b>ΔT (°C)</b> | <b>t<sub>REC</sub> (s)</b> |
|---|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------|----------------------------|
| <b>AlSi10MnMg</b>                                   | 568.5                     | 577.2                     | 566.2                       | 2.30           | 68.3                       |
| <b>AlSi10MnMg+nTiC 250nm</b>                        | 582.6                     | 584.0                     | 580.6                       | 2.04           | 9.91                       |
| <b>AlSi10MnMg+nTiC 80nm</b>                         | 582.3                     | 584.2                     | 580.4                       | 1.96           | 9.74                       |
| <b>AlSi10MnMg+nTiC 40-60nm</b>                      | 583.2                     | 584.5                     | 581.6                       | 1.58           | 8.98                       |
| <b>AlSi10MnMg+nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 80nm</b> | 582.0                     | 583.4                     | 580.0                       | 2.01           | 8.74                       |

*Tabla 14: Detalles de los valores característicos del subenfriamiento para las distintas aleaciones.*

En el caso de la aleación AlSi10MnMg empleada como base, la nucleación de los primeros gérmenes se ha obtenido para una temperatura  $T_N$  superior a la temperatura de crecimiento  $T_G$ . Esta lógica se mantiene en los casos en los que la aleación se ha reforzado con las distintas nanopartículas. Sin embargo, en estos casos el valor del subenfriamiento  $\Delta T$  disminuye, prueba de un cierto afinamiento por parte de esas partículas.

Tras el análisis realizado se ha observado como la muestra que contiene TiC de un tamaño entre 40-60nm, posee el menor gradiente de temperaturas de entre las muestras de TiC analizadas, lo que indica una tendencia de mayor eficiencia de las partículas a medida que disminuye el tamaño de estas. Además, se ha observado como a tamaño similar, las partículas de TiC han modificado en mayor medida la curva de solidificación en comparación con las de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En los próximos apartados se muestra el detalle del subenfriamiento, obtenido a partir de las curvas de ATD, que se ha obtenido para cada muestra. Para ello, en primer lugar, se han realizado las suavizadas de las curvas de solidificación almacenadas por el sistema de captación de datos. Esta metodología de trabajo ha permitido eliminar el ruido de las curvas, generando curvas continuas con pendientes poco pronunciadas. Una vez obtenidas las curvas modificadas, se ha observa que estas se ajusten a las almacenadas y, que el error cometido sea despreciable. Partiendo de este punto, se realiza la derivada de la función suavizada con el objetivo de encontrar los puntos característicos de la zona en

la que se da el subenfriamiento. Para obtener las temperaturas críticas, se han analizado los pasos por cero de las curvas diferenciales, obteniendo para cada punto concreto el valor de la temperatura de la curva de solidificación. La importancia del paso por cero recae en el teorema de Fermat [78], que relaciona los máximos y mínimos relativos, con valores de pendientes nulas.

### 5.6.2.1. Aleación AlSi10MnMg

La Figura 82, muestra el detalle del subenfriamiento correspondiente a la curva de solidificación de la aleación, AlSi10MnMg.

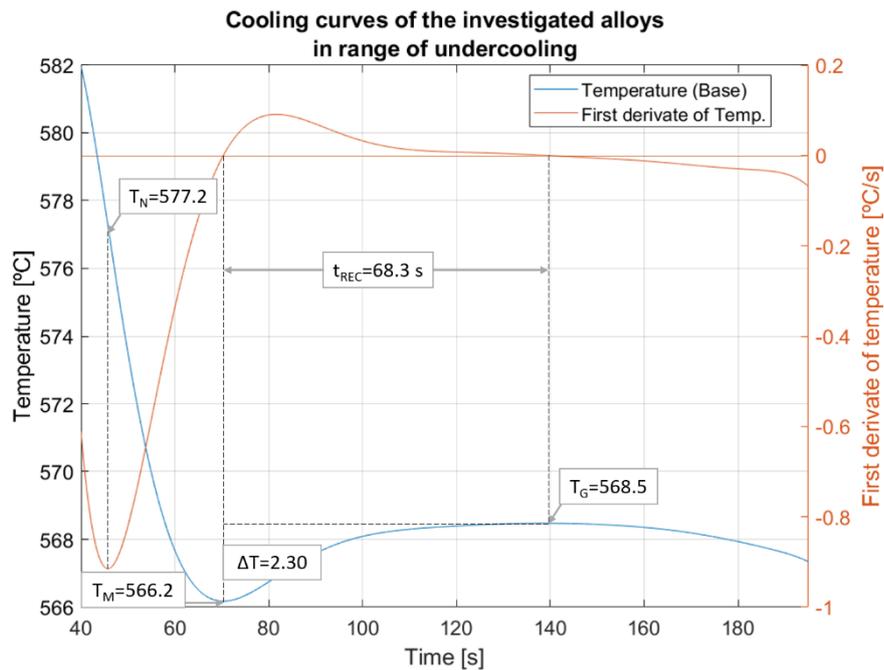


Figura 82:Detalle del subenfriamiento para la aleación base.

Tras analizar la curva, en la Tabla 15, se han resumido las temperaturas características para el subenfriamiento de la aleación empleada como referencia.

| Aleación   | T <sub>G</sub> (°C) | T <sub>N</sub> (°C) | T <sub>MIN</sub> (°C) | ΔT (°C) | t <sub>REC</sub> (s) |
|------------|---------------------|---------------------|-----------------------|---------|----------------------|
| AlSi10MnMg | 568.5               | 577.2               | 566.2                 | 2.30    | 68.3                 |

Tabla 15: Valore característicos del subenfriamiento de la aleación AlSi10MnMg.

Una vez analizado el subenfriamiento de la aleación AlSi10MnMg, se ha realizado el mismo estudio para los casos en los que la aleación se ha reforzado con nanopartículas de TiC y de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.6.2.2. Estudio termodinámico de las aleaciones reforzadas

En el siguiente punto se estudia en detalle la variación del subenfriamiento de la aleación AlSi10MnMg debido a la incorporación de partículas de TiC de diversos tamaños (250nm, 80nm y 40-60nm) y de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 80nm. Además de comparar cada una de las muestras con la aleación base, teniendo en cuenta que en ambos refuerzos se han fabricado muestras con partículas de 80nm, se ha realizado una comparación que permite determinar a igual tamaño, qué partícula es más eficaz.

#### TiC de 250nm

La Figura 83, muestra el detalle del subenfriamiento de la curva de solidificación de la aleación y, en la Tabla 16, se han resumido las temperaturas características para el caso en el cual la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con partículas de TiC de 250nm.

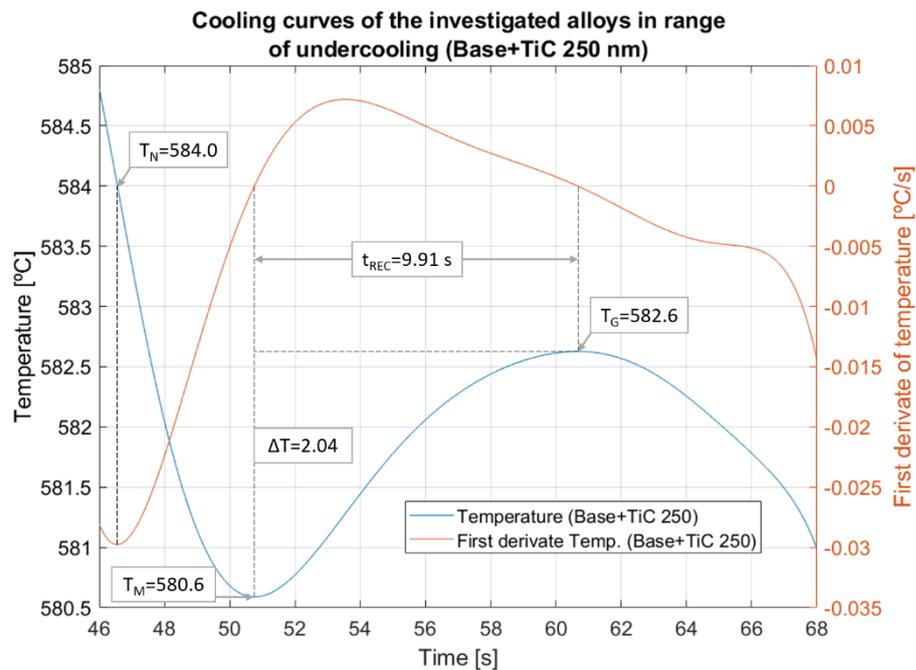


Figura 83:Detalle del subenfriamiento para la aleación reforzada con partículas de TiC 250nm.

El análisis realizado muestra como el gradiente de temperatura entre el  $\Delta T$  ha disminuido. Este efecto se puede relacionar con el hecho de que las partículas de TiC de 250nm estén comportándose como afinadores de grano de la matriz de aluminio. Asimismo, se aprecia como el tiempo de recalcancia se ha reducido en gran medida en relación con los valores obtenidos para la base.

| Aleación               | $T_G$ (°C) | $T_N$ (°C) | $T_{MIN}$ (°C) | $\Delta T$ (°C) | $t_{REC}$ (s) |
|------------------------|------------|------------|----------------|-----------------|---------------|
| AlSi10MnMg + TiC 250nm | 582.6      | 584.0      | 580.6          | 2.04            | 9.91          |

Tabla 16: Valores característicos del subenfriamiento de la aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas submicrométricas de TiC de 250nm.

### TiC y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 80nm

En este caso, con el objetivo de conocer a igual tamaño de partícula (80nm), cuál de los dos refuerzos empleados (TiC o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tiene una mayor influencia en la curva de solidificación, se han comparado sus curvas obteniendo lo siguiente (ver Figura 84):

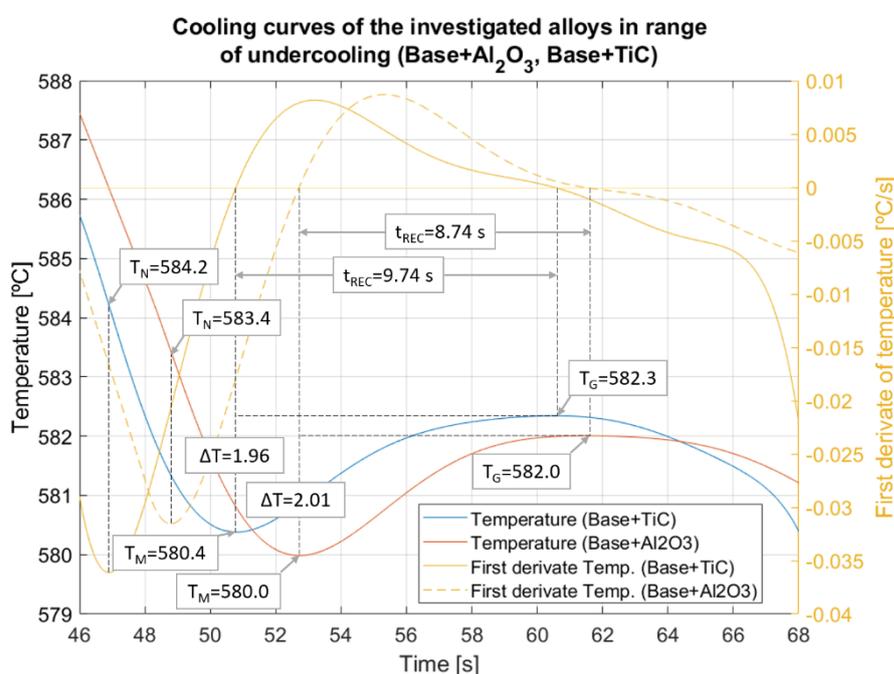


Figura 84: Detalle del subenfriamiento para la aleación reforzada con partículas de TiC y de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 80nm.

En la Tabla 17, se han detallado las temperaturas características para el subenfriamiento de la aleación AlSi10MnMg reforzada con nanopartículas de TiC o de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 80nm.

| Aleación                                       | $T_G$ (°C) | $T_N$ (°C) | $T_{MIN}$ (°C) | $\Delta T$ (°C) | $t_{REC}$ (s) |
|--|------------|------------|----------------|-----------------|---------------|
| AlSi10MnMg+TiC 80nm                            | 582.3      | 584.2      | 580.4          | 1.96            | 9.74          |
| AlSi10MnMg+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 80nm | 582.0      | 583.4      | 580.0          | 2.01            | 8.74          |

Tabla 17: Valores característicos del subenfriamiento de la aleación AlSi10MnMg reforzada con nanopartículas de TiC o de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 80nm.

Por un lado, se ha observado como el tiempo de recalcancia de la aleación reforzada con partículas de TiC de 80nm es similar al obtenido para la curva estudiada para el caso de la aleación reforzada con partículas de 250nm. En cuanto al gradiente de temperaturas

se observa que la diferencia obtenida para la muestra reforzada con partículas de 80nm es menor, aunque similar, a la obtenida para la muestra reforzada con partículas de 250nm.

Por otro lado, para el caso de la aleación reforzada con partículas de  $Al_2O_3$ , se ha observado que tanto, el tiempo de recalcancia como el gradiente de temperaturas obtenido para la muestra, es similar al obtenido para los casos en los que la matriz se ha reforzado con nanopartículas de TiC.

### TiC de 40-60nm

La Figura 85, muestra el detalle del subenfriamiento que se ha obtenido del análisis de la curva de solidificación para el caso en el cual la aleación AlSi10MnMg reforzada con nanopartículas de TiC de 40-60nm.

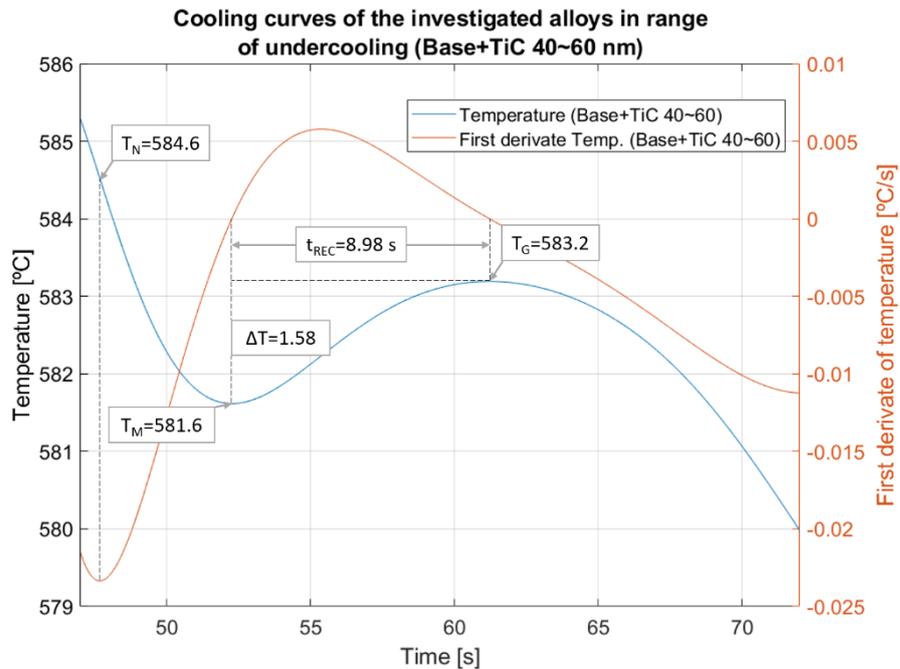


Figura 85: Detalle del subenfriamiento para la aleación reforzada con partículas de TiC 40-60nm.

A continuación, se detallan las temperaturas características para el subenfriamiento de la aleación AlSi10MnMg reforzada con nanopartículas de TiC de 40-60nm.

| Aleación                   | T <sub>G</sub> (°C) | T <sub>N</sub> (°C) | T <sub>MIN</sub> (°C) | ΔT (°C) | t <sub>REC</sub> (s) |
|----------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|---------|----------------------|
| <b>AlSi10MnMg+TiC40-60</b> | 583.2               | 584.5               | 581.6                 | 1.58    | 8.98                 |

Tabla 18: Valores característicos del subenfriamiento de la aleación AlSi10MnMg reforzada con nanopartículas de TiC de 40-60nm.

En el caso de las partículas de TiC de tamaño menor (40-60nm), se ha observado una ligera tendencia hacia la reducción tanto del tiempo de recalcificación como del gradiente de temperaturas.

Del análisis termodinámico realizado se concluye que con esta metodología de trabajo mediante la que se estudia la solidificación del material, se puede obtener una primera estimación del rendimiento de incorporación de las partículas o al menos de la eficacia de estas en cuanto a su influencia en la solidificación. A grandes rasgos, se observa como en el caso de las partículas de TiC, a menor tamaño de partícula, el valor del subenfriamiento también disminuye. Además, se ha observado como en los dos casos analizados en los que el tamaño de partícula introducido es el mismo, la influencia de la composición y forma de la partícula introducida no ha hecho que varíe en gran medida el valor del subenfriamiento.

Tras la caracterización microestructural y el análisis de las curvas de solidificación de las muestras estudiadas en la tesis doctoral, se han analizado los resultados obtenidos de los ensayos de tracción que se han realizado. Una vez obtenidas las medias y desviaciones típicas de cada una de las muestras, se ha realizado un análisis estadístico con el fin de predecir qué material, de entre los fabricados, es el que mejores propiedades mecánicas (resistencia a tracción y ductilidad) presenta. Para ello se ha realizado un estudio estadístico en base a los resultados obtenidos de los ensayos de tracción.

## **5.7. VALIDACIÓN DEL MODELO DE FLUJO DE GERMINACIÓN**

A continuación, se valida el modelo matemático que se ha desarrollado a lo largo de la tesis doctoral con el objetivo de predecir el tamaño de grano genérico de la aleación en función del tamaño, forma y composición de las partículas introducidas.

Para ello, en cada uno de los casos analizados, se ha comparado la micrografía obtenida del modelo, con la micrografía obtenida de muestras experimentales (atacadas químicamente y por EBSD). El objetivo del análisis experimental es establecer la distribución del tamaño de grano de cada una de las muestras para poder el área equivalente de los granos de una región. El parámetro obtenido se ha empleado para ajustar el modelo de predicción de tamaño de grano. Por último, se ha realizado un

pequeño estudio estadístico a partir de distintas micrografías, con el objetivo de tener el tamaño medio de los granos y su desviación típica.

### 5.7.1. Aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de TiC

A continuación, se muestran las micrografías experimentales y teóricas obtenidas para los casos en los cuales la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con partículas de TiC de diversos tamaños (250nm, 80nm y 40-60nm).

#### 5.7.1.1. Aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de TiC 250nm

La Figura 86 muestra la microestructura teórica obtenida del modelo matemático desarrollado para el caso en el que la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con partículas de TiC de 250nm.

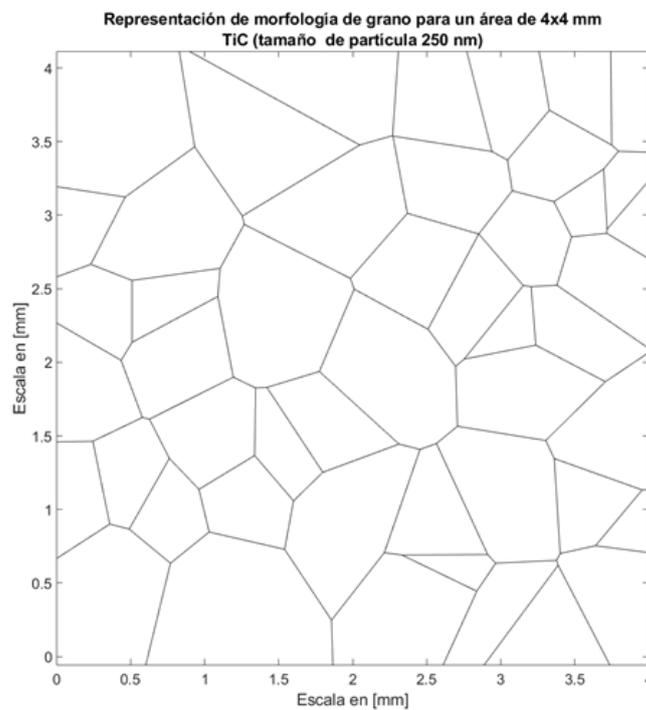


Figura 86: Micrografía teórica obtenida del modelo matemático para el caso en el que la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con partículas de TiC (250nm).

Con el objetivo de validar los resultados obtenidos del modelo matemático, en la Figura 87, se muestra tanto el tamaño de grano obtenido tras analizar la microestructura experimentalmente obtenida mediante análisis de imagen, como la caracterización por EBSD de la aleación reforzada con partículas de TiC (250nm). Los resultados de este análisis se han comparado con los teóricos mostrados en la Figura 86, observando que el

tamaño de grano obtenido experimentalmente es similar al obtenido a partir del desarrollo teórico.

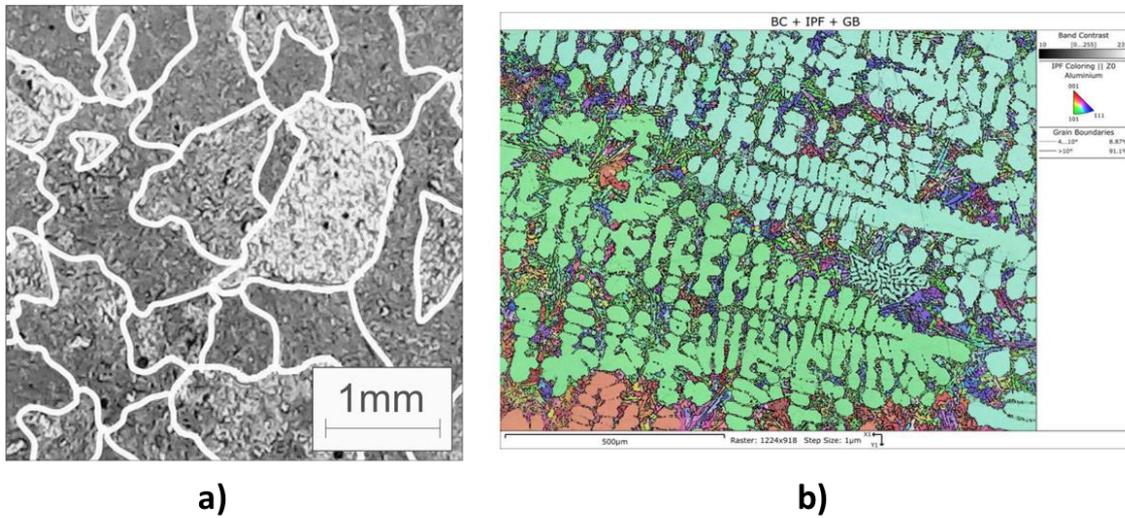


Figura 87: a) Resultados del análisis experimental del tamaño de grano b) Detalle del análisis por EBSD.

Por otro lado, la Figura 88 muestra el análisis estadístico realizado con el fin de obtener el tamaño medio de los granos obtenidos de manera experimental, así como la desviación típica de estos. Para el caso de la aleación reforzada con partículas de TiC (250nm) se ha obtenido un valor medio de tamaño de grano de 0.76698mm y una desviación típica de 0.27211mm.

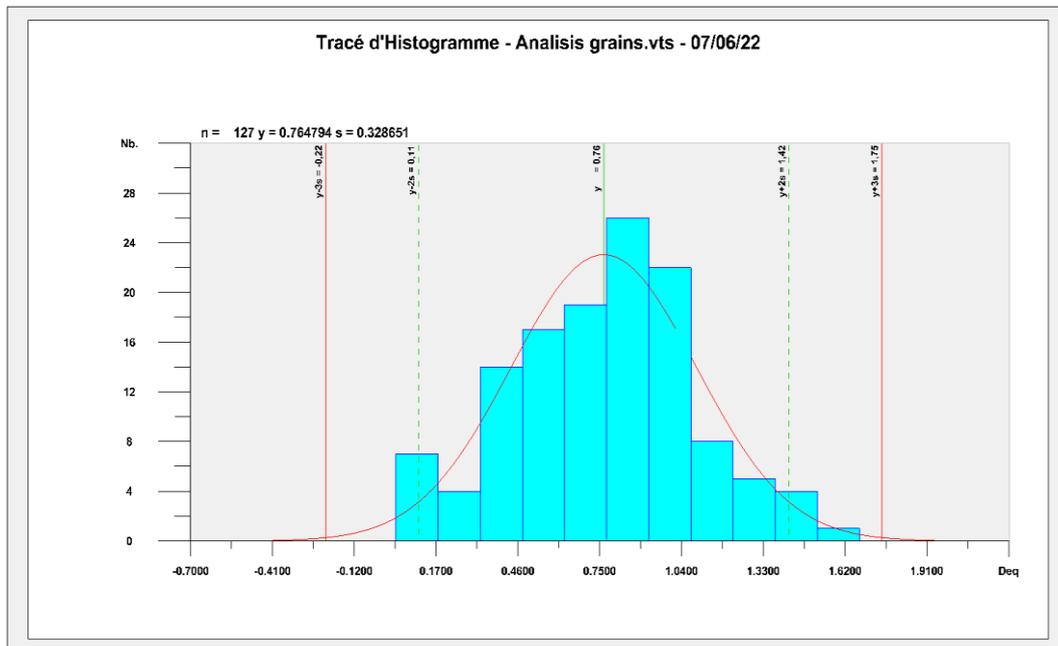


Figura 88: Distribución del tamaño de grano de la aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de TiC (250nm).

### 5.7.1.2. Aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de TiC 80nm

De manera análoga al estudio realizado para el caso en el que la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con partículas de TiC 80nm, la Figura 89 muestra la microestructura teórica obtenida del modelo matemático desarrollado para el caso en el que la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con partículas de TiC de 80nm.

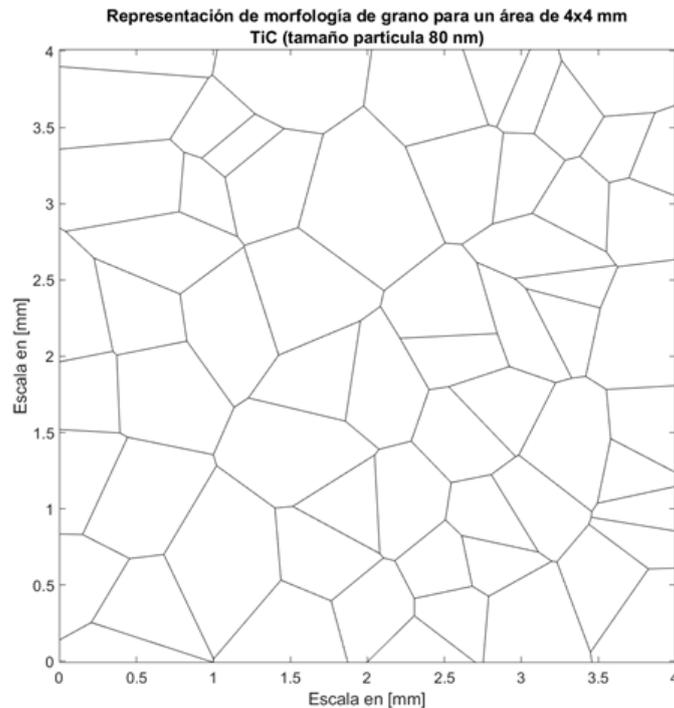


Figura 89: Micrografía teórica obtenida del modelo matemático para el caso en el que la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con partículas de TiC (80nm).

Del mismo modo, con el objetivo de validar los resultados obtenidos del modelo matemático, en Figura 90, se muestra tanto el tamaño de grano obtenido tras analizar la microestructura experimentalmente obtenida mediante análisis de imagen, como la caracterización por EBSD de la aleación reforzada con partículas de TiC (80nm). Los resultados de este análisis se han comparado con los teóricos mostrados en la Figura 89 y se observa una clara similitud en cuanto al número y tamaño de granos obtenidos de la muestra experimental en caso de comparar esta con la micrografía obtenida del desarrollo matemático.

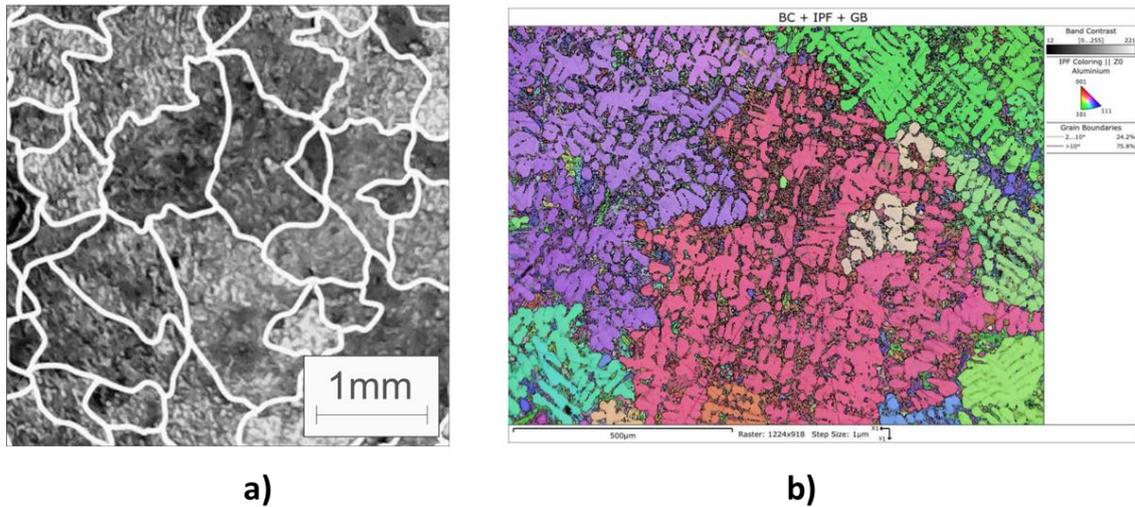


Figura 90: a) Resultados del análisis experimental del tamaño de grano b) Detalle del análisis por EBSD.

La Figura 91 muestra el análisis estadístico realizado para el caso de la aleación reforzada con partículas de TiC (80nm). En este caso, se ha obtenido un valor medio de tamaño de grano de 0.63719mm y una desviación típica de 0.27211mm.

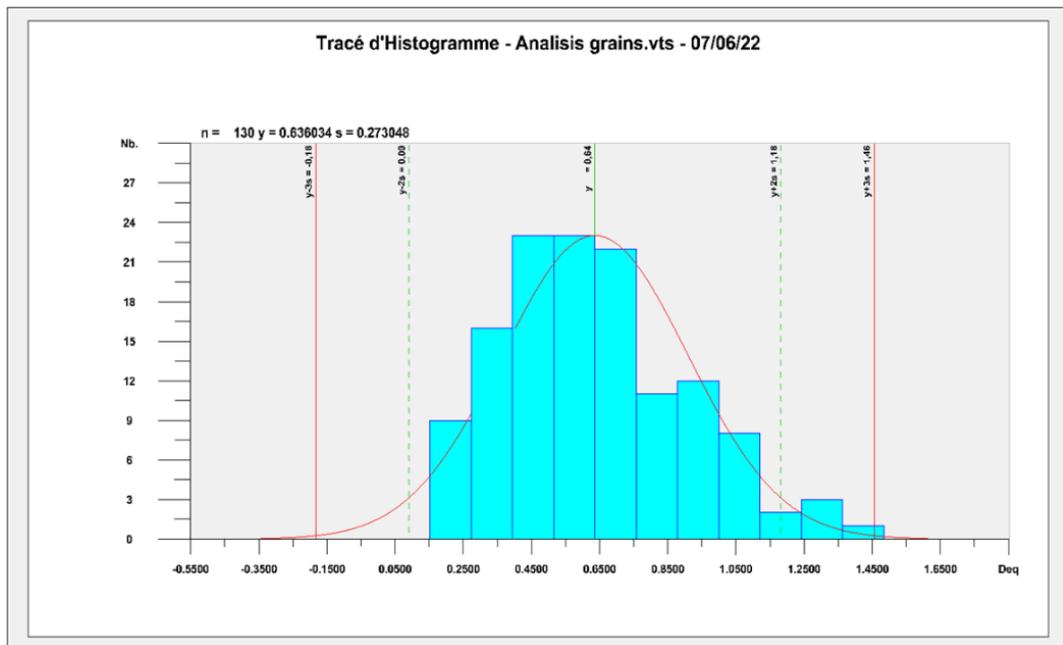
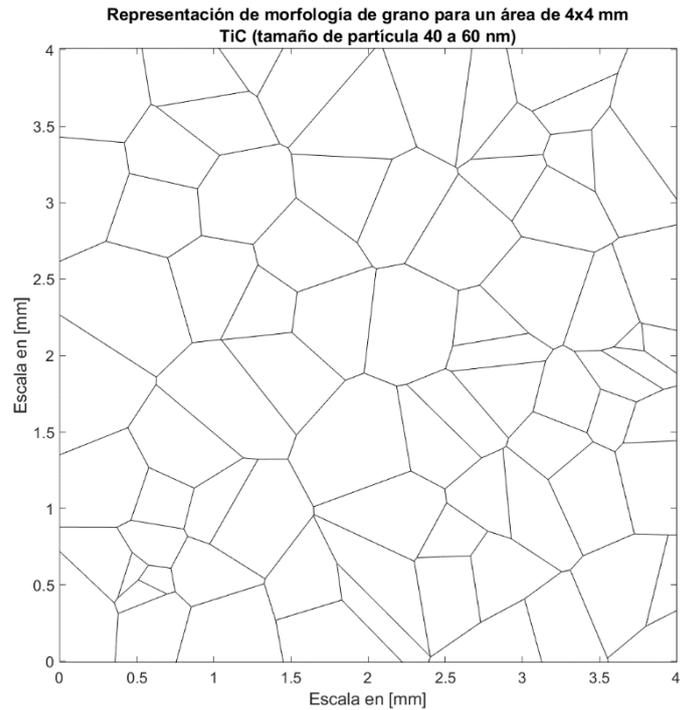


Figura 91: Distribución del tamaño de grano de la aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de TiC (80nm).

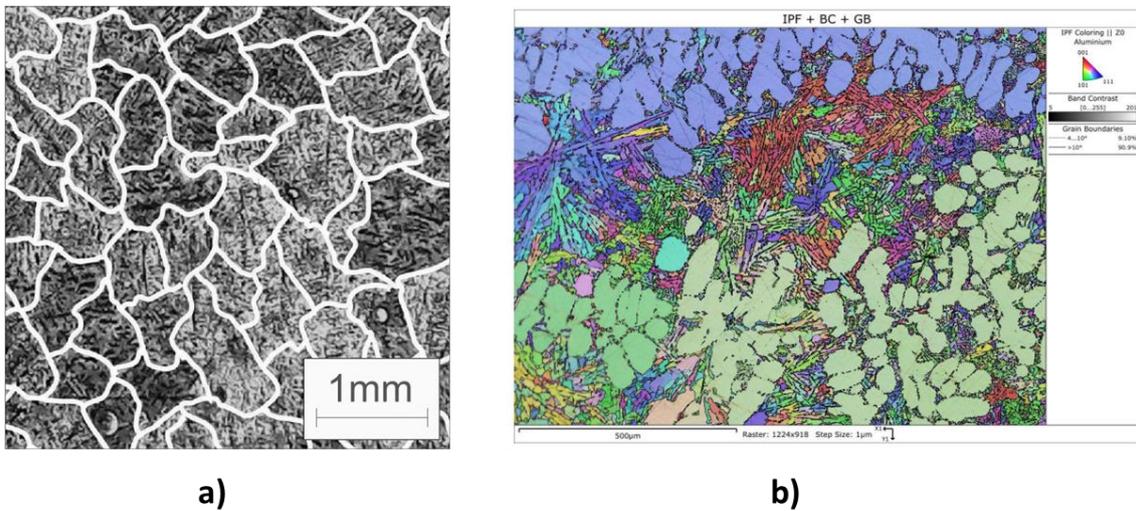
### 5.7.1.3. Aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de TiC 40-60nm

La Figura 92 muestra la microestructura teórica obtenida del modelo matemático desarrollado para el caso en el que la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con partículas de TiC de 40-60nm.



*Figura 92: Micrografía teórica obtenida del modelo matemático para el caso en el que la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con partículas de TiC (40-60nm).*

La Figura 93, muestra tanto el tamaño de grano obtenido tras analizar la microestructura experimentalmente obtenida mediante análisis de imagen, como la caracterización por EBSD de la aleación reforzada con partículas de TiC (40-60nm). Los resultados de este análisis se han comparado con los teóricos mostrados en la Figura 92 observando que el tamaño de grano teórico se asimila al obtenido experimentalmente.



*Figura 93: a) Resultados del análisis experimental del tamaño de grano b) Detalle del análisis por EBSD.*

Por otro lado, la Figura 94 muestra el análisis estadístico realizado con el fin de obtener el tamaño medio de los granos obtenidos de manera experimental, así como la desviación típica de estos. Para el caso de la aleación reforzada con partículas de TiC (40-60nm) se ha obtenido un valor medio de tamaño de grano de 0.58791mm y una desviación típica de 0.15344mm.

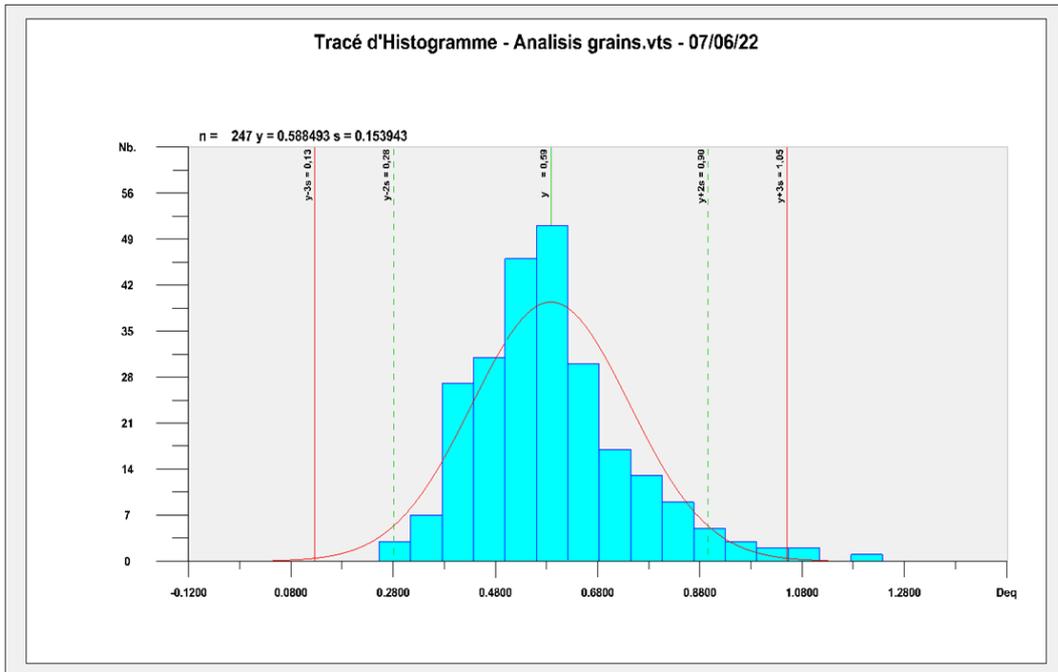


Figura 94: Distribución del tamaño de grano de la aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de TiC (40-60nm).

Del análisis realizado para los casos en los que la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con nanopartículas de TiC de diversos tamaños, se puede concluir que la disminución del tamaño de la partícula hace que la muestra presente una microestructura más fina.

## 5.7.2. Aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A continuación, se muestran las micrografías experimentales y teóricas obtenidas para los casos en los cuales la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (80nm).

### 5.7.2.1. Aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 80nm

La Figura 95 muestra la microestructura teórica obtenida del modelo matemático desarrollado para el caso en el que la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 80nm.

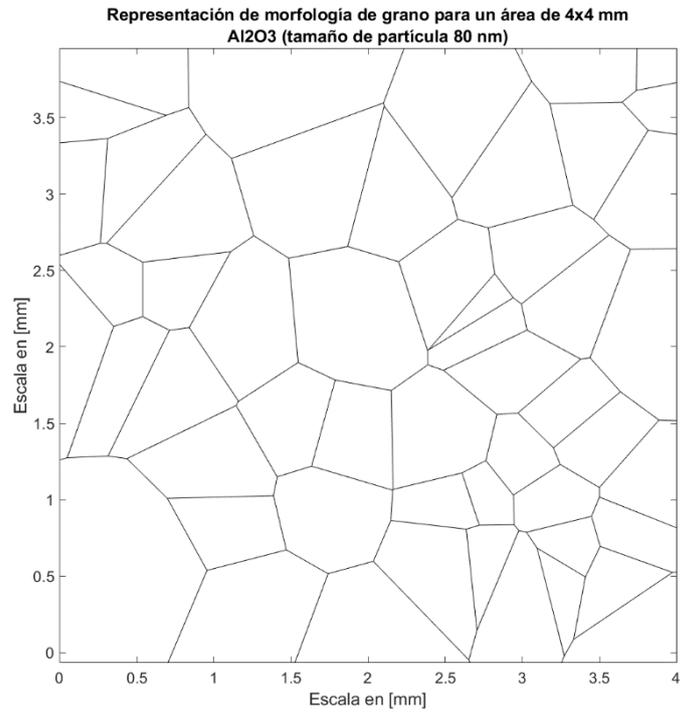


Figura 95: Micrografía teórica obtenida del modelo matemático para el caso en el que la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (80nm).

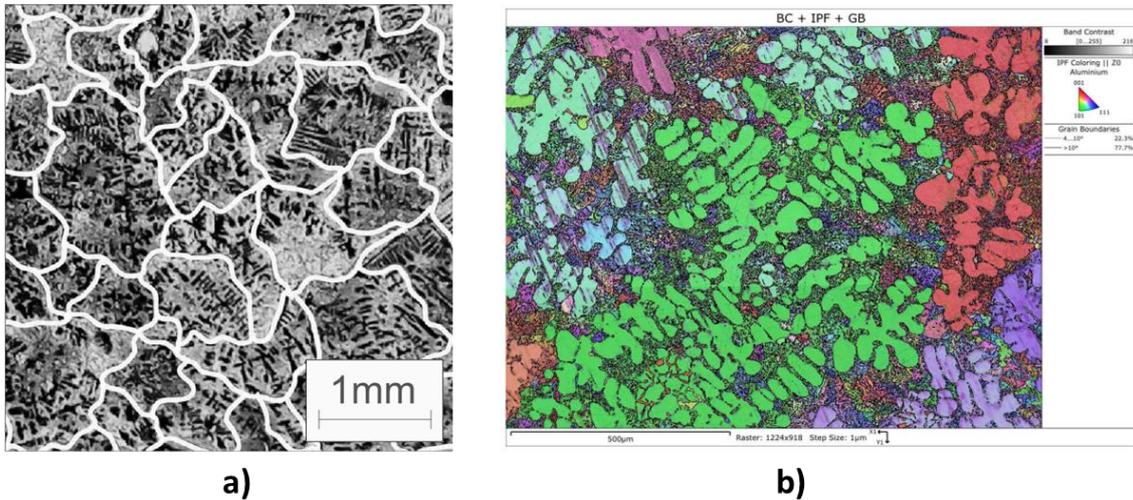


Figura 96: a) Resultados del análisis experimental del tamaño de grano b) Detalle del análisis por EBSD.

La Figura 97 muestra el análisis estadístico realizado con el fin de obtener el tamaño medio de los granos obtenidos de manera experimental, así como la desviación típica de estos. Para el caso de la aleación reforzada con partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (80nm) se ha obtenido un valor medio de tamaño de grano de 0.62473mm y una desviación típica de 0.21342mm. Estos valores obtenidos son similares a los obtenidos para el caso en el que la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con partículas de TiC de 80nm.

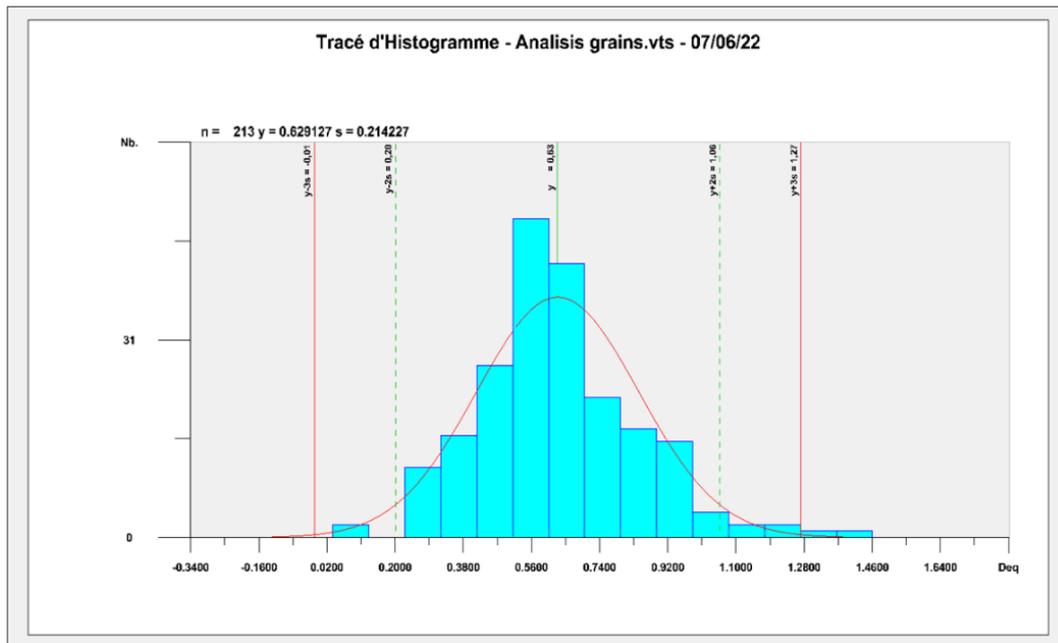


Figura 97: Distribución del tamaño de grano de la aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(80nm).

Del análisis realizado a las diferentes muestras, a modo de resumen se obtiene la Tabla 19:

| Material   | Experimental        |                          | Teórico             |                          | Eficiencia (%) |
|--|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|----------------|
|  | Diámetro medio (mm) | Desviación estándar (mm) | Diámetro medio (mm) | Desviación estándar (mm) |                |
| AlSi10MnMg + TiC 40-60nm                         | 0.58791             | 0.15344                  | 0.45394             | 0.14446                  | 3.37           |
| AlSi10MnMg + TiC 80nm                            | 0.63719             | 0.27211                  | 0.51226             | 0.14704                  | 2.72           |
| AlSi10MnMg + TiC 250nm                           | 0.76698             | 0.33696                  | 0.60030             | 0.20108                  | 2.09           |
| AlSi10MnMg + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 80nm | 0.62473             | 0.21342                  | 0.55113             | 0.17815                  | 2.91           |

Tabla 19: Resumen del análisis estadístico para el cálculo del tamaño de grano

En la Tabla 19 se observa como en caso de mantener el tamaño de la partícula introducida en 80nm, tanto en el caso de TiC como en la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el tamaño medio de grano es similar. Del mismo modo, en el caso del TiC, se observa una clara disminución del tamaño de grano a medida que disminuye el tamaño de partícula introducida. Estos datos son consistentes con el modelo matemático desarrollado. Por otro lado, se observa que la eficiencia de la introducción se encuentra entre un 2-3.5%, y que esta aumenta a medida que se reduce el tamaño de la partícula introducido. Este aumento del rendimiento de introducción está ligado a la mojabilidad de las partículas en la aleación. Los valores de rendimiento obtenidos son habituales para este tipo de proceso de fabricación.

Capítulo 6 sujeto a confidencialidad por la  
autora

# 7. Capítulo

## Conclusiones y líneas futuras

### 7.1. CONCLUSIONES

En esta tesis doctoral se ha investigado la influencia que tiene la introducción de nanopartículas cerámicas de TiC y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la aleación AlSi10MnMg, con el objetivo de mejorar la resistencia y la ductilidad de la aleación empleada como base.

Este análisis de mejora de propiedades se ha realizado siguiendo dos metodologías: (1) fabricación y ensayo de aleaciones nano – reforzadas y, (2) desarrollo de modelos numéricos capaces de predecir el comportamiento de las partículas según su forma, tamaño y composición.

Además, con el objetivo de analizar la distribución de las nanopartículas en la aleación de aluminio, se ha estudiado la microestructura general de la aleación y la presencia de nanopartículas en los materiales fabricados. A este análisis se le ha sumado el análisis térmico realizado que tiene por objetivo, determinar si la introducción de las partículas influye en la solidificación del material. Para ello, considerado el efecto nucleante con el que se han introducido las partículas, se estudia en detalle el subenfriamiento obtenido para cada una de las aleaciones nano - reforzadas estudiadas, comparando su curva con la obtenida para la aleación base.

#### 7.1.1. Modelo de nucleación

A continuación, se resumen las principales conclusiones obtenidas de los desarrollos matemáticos; (1) estudio de la nucleación a partir de partículas de refuerzo de distinta forma y tamaño y, (2) flujo de germinación y predicción del tamaño de grano.

### **7.1.1.1. Estudio de la nucleación a partir de partículas de refuerzo de distinta forma y tamaño**

- 1) Se ha observado que la formulación obtenida para el cálculo tanto de la  $\Delta G^*$  como del  $r^*$  varía en función de la geometría de la partícula introducida. Además, de la formulación obtenida, se ha concluido que tanto en el caso en el que la partícula introducida tiene forma esférica, como en el caso en el que la partícula es cúbica y en que la nucleación se da en una cara del cubo, el  $r^*$ , no depende del ángulo de mojabilidad de la partícula.
- 2) Del estudio realizado para el caso en el que la partícula es esférica se concluye que, si únicamente se varía el ángulo de mojabilidad, los  $r^*$  se mantienen similares, y que por el contrario los valores de  $\Delta G^*$  aumentan, a medida que aumenta el tamaño de la partícula.
- 3) Por su parte, tras analizar gráficamente la formulación obtenida para los casos en los que la nucleación se da a partir de una partícula cúbica, (1) nucleación en la cara y, (2) nucleación en el vértice, se concluye que en el primer caso, los valores de  $\Delta G^*$  varían en función del ángulo de mojabilidad, siendo este difícil de obtener para  $\theta = 60^\circ$ . Sin embargo, para el caso en el que la nucleación se da en el vértice de la partícula tanto  $\Delta G^*$  como sus  $r^*$  varían en función del ángulo de mojabilidad. En este segundo caso, el ángulo de mojabilidad  $\theta = 45^\circ$ , es el ángulo crítico en el cual los valores de  $\Delta G^*$  y  $r^*$  son difíciles de obtener.
- 4) Del mismo modo, se ha analizado la formulación obtenida para el caso en el que la nucleación se da a partir de una partícula tetraédrica, concluyendo que, en este caso, el ángulo de mojabilidad no afecta ni en el valor obtenido para  $\Delta G^*$  ni en el de  $r^*$ . Sin embargo, observada la geometría del tetraedro regular, se observa que la única opción de que la nucleación se dé en uno de sus vértices es que el ángulo de mojabilidad sea  $\theta = 60^\circ$ .

### **7.1.1.2. Modelo de predicción del tamaño de grano**

- 1) Partiendo de la CNT, se ha obtenido el flujo de germinación de la aleación Al-Si nano-reforzada. Además, el modelo desarrollado permite estimar, tanto la cantidad de granos que se van a formar por cada  $\text{mm}^2$  (asumiendo una distribución en base a superficie), como una distribución del tamaño de los mismos.
- 2) La distribución de granos obtenida se muestra por pantalla empleando la función de generación de polígonos de Voronoi de Matlab mediante la cual se simula la

microestructura de la aleación en base a la composición, tamaño, cantidad del refuerzo empleado. Además, se ha tenido en cuenta en cada caso el rendimiento de la introducción de las partículas en la aleación de aluminio.

### **7.1.2. Microestructura y análisis térmico**

En el siguiente apartado se mencionan las principales conclusiones obtenidas en relación con la microestructura y el análisis térmico realizado a las distintas muestras de material estudiadas a lo largo del trabajo.

- 1) Se ha verificado que la aleación tiene una gran semejanza con la aleación binaria Al – Si. La muestra tiene una estructura fina y contiene dendritas primarias y secundarias de  $\alpha$  – Al y eutéctico de Al – Si. Además, se ha observado la existencia de la fase  $\beta$  – Si, y la aparición de alguna fase cuaternaria Al – Si – Mn – Mg.
- 2) El análisis microestructural realizado a las muestras nano – reforzadas verifica la incorporación de las partículas de TiC de diversos tamaños (250nm, 80nm y 40-60nm) en la aleación AlSi10MnMg. Del mismo modo, se ha encontrado una pequeña aglomeración de partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (80nm).
- 3) En relación con análisis térmico realizado, se ha concluido que los cuatro refuerzos estudiados: (1) TiC de 250nm, (2) TiC de 80nm, (3) TiC de 40-60nm y (4) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 80nm, han reducido el subenfriamiento de la aleación, a la vez que han reducido el tiempo de recalcificación. En el caso del TiC en el que son varios los tamaños de partícula analizados, se ha observado que a medida que disminuye el tamaño de partícula introducido, disminuyen también los valores obtenidos para el subenfriamiento y para el tiempo de recalcificación. Además, se ha observado que al comparar el efecto de las partículas de TiC y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del mismo tamaño (80nm), el subenfriamiento toma valores similares. Sin embargo, para el caso en el que la aleación AlSi10MnMg se ha reforzado con nanopartículas de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se observa una reducción notable del tiempo de recalcificación.
- 4) La validación de la metodología de trabajo que analiza la influencia en el afinamiento del tamaño de grano de los refuerzos introducidos en la matriz a partir de las curvas de solidificación del material supone un gran avance debido a que esto permite reducir tanto el tiempo necesario para dar por bueno el material como el coste del análisis.

### 7.1.3. Propiedades mecánicas

Una vez analizada la influencia teórica de las partículas y verificada la incorporación de estas en el aluminio, se ha analizado la influencia de la introducción de los distintos refuerzos en las propiedades mecánicas del material de las cuales se han obtenido las siguientes conclusiones:

- 1) Considerados los resultados obtenidos de los ensayos de la tensión a ruptura uniaxial realizados a cada uno de los materiales estudiados: (1) aleación AlSi10MnMg y, (2) aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas, en caso de tomar por válido el valor promedio se obtiene que la aleación reforzada con partículas de TiC de 40-60nm es la aleación que presenta mayor resistencia a tracción y límite elástico. Sin embargo, la muestra reforzada con partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es con la que se obtiene el promedio mayor de alargamiento.
- 2) Por el contrario, si se consideran los valores analizados empleando el software de análisis estadístico Statgraphics®, se concluye que la aleación reforzada con partículas de TiC de 40-60nm es la que tiene mayor límite elástico. En cambio, según los grupos homogéneos obtenidos a partir de la desviación típica y del promedio de las muestras, para los casos en los que se analiza la resistencia última a tracción y el alargamiento no se podría escoger una muestra de entre las muestras de TiC reforzadas con partículas de TiC (40-60nm) y la de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (80nm). Además, en el caso del alargamiento, la aleación AlSi10MnMg reforzada con partículas de TiC (80nm) también debería tenerse en cuenta en base al análisis realizado mediante Statgraphics® (prueba de hipótesis).

A grandes rasgos, se ha observado una tendencia clara de mejora de propiedades mecánicas, resistencia y ductilidad, al incorporar nanopartículas (<100nm) de TiC y/o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a la aleación AlSi10MnMg.

Además, se ha demostrado que la introducción de partículas de TiC de tamaño submicrométrico no mejora las propiedades del material y que, a menor tamaño de partícula, se consigue una mejora de propiedades mayor. En el caso de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> únicamente se ha demostrado que las partículas de 80nm empleadas, son capaces de mejorar las propiedades mecánicas de la aleación,

## 7.2. LINEAS FUTURAS

En vista de las conclusiones obtenidas, se proponen las siguientes líneas de trabajo:

- 1) Considerado el estudio realizado con el objetivo de analizar la influencia de las partículas introducidas en base a su composición, forma y tamaño, se considera seguir con el estudio de esta línea, realizando algún ensayo experimental adicional con el objetivo de conocer las propiedades mecánicas que podrían llegar a alcanzarse con partículas esféricas de diferentes tamaños o con partículas piramidales.

En el caso de las partículas esféricas, podrían probarse tamaños diferentes al analizado en la tesis ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 80nm). En el caso de las partículas piramidales, el estudio podría suponer la fabricación de muestras de aleación nano - reforzada con partículas de SiC.

- 2) Conocida la influencia que tiene la incorporación de ciertas nanopartículas en la mejora de las propiedades mecánicas de la aleación AlSi10MnMg y, estimando correcta la metodología experimental empleada a lo largo de esta tesis doctoral, se considera replicar el trabajo realizado variando la matriz con el fin de analizar si para otras aleaciones también se replica esta tendencia.
- 3) Del mismo modo, se podría validar la metodología empleada para detectar la capacidad de afinamiento de las nanopartículas a partir del estudio del subenfriamiento. Esta metodología de trabajo se podría validar analizando alguna muestra fabricada con una matriz metálica diferente a la AlSi10MnMg.
- 4) La influencia de las nanopartículas se ha analizado ya en la planta piloto semiindustrial de Tecnalía, en la cual se han fabricado series de hasta 100Kg de aluminio nano - reforzado, quedando pendiente la fabricación de piezas nano - reforzadas con el refuerzo seleccionado.
- 5) Estudiar la viabilidad de aplicar el modelo desarrollado para la predicción del tamaño de grano en otras aleaciones de aluminio. Además, partiendo del conocimiento adquirido, se plantea extrapolar dicho modelo a otras aleaciones de fundición.
- 6) Estudiar la posibilidad de recubrir las nanopartículas cerámicas con el fin de mejorar su mojabilidad con el Al líquido y mejorar así la eficiencia de su introducción.



# 7'. Chapter

## Conclusions and future lines

### 7'.1. CONCLUSIONS

In this doctoral thesis, with the aim of improving the strength and ductility of the base alloy (AlSi10MnMg), the influence of the introduction of TiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic nanoparticles in the AlSi10MnMg alloy has been investigated.

This property improvement analysis has been carried out following two methodologies: (1) fabrication and testing of nano-reinforced alloys and, (2) development of numerical models capable of predicting the behaviour of the particles according to their shape, size, and composition.

In addition, to analyse the distribution of nanoparticles in the aluminium alloy, the general microstructure of the alloy and the presence of nanoparticles in the manufactured materials were studied. In addition to this analysis, a thermal analysis was carried out to determine whether the introduction of the particles influences the solidification of the material. To this end, taking into account the nucleating effect with which the particles have been introduced, the sub-cooling obtained for each of the nano-reinforced alloys studied is analysed in detail, comparing its curve with that obtained for the base alloy.

#### 7'.1.1. Nucleation model

The main conclusions obtained from the mathematical developments are summarised below; (1) study of nucleation from reinforcement particles of different shape and size and, (2) germination flow and grain size prediction.

##### 7'.1.1.1. Study of nucleation from reinforcement particles of different shape and size

- 1) It has been observed that the formulation obtained for the calculation of both  $\Delta G^*$  and  $r^*$  varies depending on the geometry of the introduced particle. Moreover, from the formulation obtained, it has been concluded that in cases where the

introduced particle is, spherical or cubic with nucleation on one side of the cube, the  $r^*$  does not depend on the wettability angle of the particle.

- 2) From the study carried out for the case in which the particle is spherical, it is concluded that, if only the wettability angle is varied, the  $r^*$  remain similar, and on contrary the values of  $\Delta G^*$  increase as the particle size increases.
- 3) On the other hand, after analysing graphically the formulation obtained for the cases in which nucleation occurs from a cubic particle, (1) nucleation on the face and, (2) nucleation at the vertex, it is concluded that in the first case, the values of  $\Delta G^*$  vary as a function of the wettability angle, this being difficult to obtain for  $\theta=60^\circ$ . However, for the case where nucleation occurs at the vertex of the particle, both  $\Delta G^*$  and its  $r^*$  vary as a function of the wettability angle. In this second case, the wettability angle  $\theta=45^\circ$ , is the critical angle at which the values of  $\Delta G^*$  and  $r^*$  are difficult to obtain.
- 4) Similarly, the formulation obtained for the case in which nucleation occurs from a tetrahedral particle has been analysed, concluding that, in this case, the wettability angle does not affect either the value obtained for  $\Delta G^*$  or that of  $r^*$ . However, looking at the geometry of the regular tetrahedron, it is observed that the only option for nucleation to occur at one of its vertices is for the wettability angle to be  $\theta=60^\circ$ .

#### **7'.1.1.2. Grain size prediction model**

- 1) Starting from the CNT, the germination flow of the nano-reinforced Al-Si alloy has been obtained. In addition, the developed model allows estimating both the number of grains to be formed per  $\text{mm}^2$  (assuming a surface-based distribution) and a grain size distribution.
- 2) The grain distribution obtained is displayed on screen using the Voronoi polygon generation function of Matlab which simulates the microstructure of the alloy based on the composition, size and amount of reinforcement used. In addition, the performance of the introduction of the particles into the aluminium alloy has been considered in each case.

#### **7.1.2. Microstructure and thermal analysis**

The following section mentions the main conclusions obtained in relation to the microstructure and the thermal analysis carried out on the different samples of material studied during the work.

- 1) It has been verified that the alloy has a great similarity with the binary alloy Al - Si. The sample has a fine structure and contains primary and secondary dendrites of  $\alpha$  - Al and eutectic Al - Si. In addition, the existence of the  $\beta$  - Si phase has been observed, and the appearance of some quaternary Al - Si - Mn - Mg phase.
- 2) The microstructural analysis carried out on the nano-reinforced samples verifies the incorporation of TiC particles of different sizes (250nm, 80nm and 40-60nm) in the AlSi10MnMg alloy. Likewise, a small agglomeration of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles (80nm) has been found.
- 3) In relation to the thermal analysis carried out, it was concluded that the four reinforcements studied: (1) 250nm TiC, (2) 80nm TiC, (3) 40-60nm TiC and (4) 80nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reduced the undercooling of the alloy, while reducing the recalescence time. In the case of TiC, where several particle sizes have been analysed, it has been observed that as the particle size introduced decreases, the values obtained for the undercooling and the recalescence time also decrease. Furthermore, it has been observed that when comparing the effect of TiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles of the same size (80nm), the subcooling takes similar values. However, for the case in which the AlSi10MnMg alloy has been reinforced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, a remarkable reduction of the recalescence time is observed.
- 4) The validation of the working methodology that analyses the influence on the grain size refinement of the reinforcements introduced in the matrix from the solidification curves of the material is a great step forward because this allows reducing both the time needed to consider the material as good and the cost of the analysis.

### **7.1.3. Mechanical properties**

Once the theoretical influence of the particles has been analysed and their incorporation in the aluminium has been verified, the influence of the introduction of the different reinforcements on the mechanical properties of the material has been analysed, from which the following conclusions have been obtained:

- 1) Considering the results obtained from the uniaxial tensile stress tests carried out on each of the materials studied: (1) AlSi10MnMg alloy and, (2) AlSi10MnMg alloy reinforced with particles, if the average value is taken as valid, it is obtained that the alloy reinforced with 40-60nm TiC particles is the alloy with the highest

tensile strength and yield strength. However, the sample reinforced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles is the one with the highest average elongation.

- 2) On the other hand, if the values analysed using Statgraphics<sup>®</sup> statistical analysis software are considered, it is concluded that the alloy reinforced with 40-60nm TiC particles is the one with the highest yield strength. On the other hand, according to the homogeneous groups obtained from the standard deviation and the average of the samples, for the cases in which the ultimate tensile strength and elongation are analysed, a sample could not be chosen from among the TiC samples reinforced with TiC particles (40-60nm) and the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample (80nm). Furthermore, in the case of elongation, the AlSi10MnMg alloy reinforced with TiC particles (80nm) should also be considered on the basis of the Statgraphics<sup>®</sup> analysis (hypothesis test).

Generally, a clear trend of improvement in mechanical properties, strength and ductility has been observed when incorporating nanoparticles (<100nm) to the AlSi10MnMg alloy. Similarly, it has been shown that the introduction of submicrometre-sized TiC particles does not improve the properties of the material and that the smaller the particle size, the greater the improvement in properties.

## **7'.2. FUTURE LINES**

In view of the conclusions obtained, the following lines of work are proposed:

- 1) Considering the study carried out with the aim of analysing the influence of the particles introduced based on their composition, shape and size, it is considered to continue with the study of this line, carrying out some additional experimental test with the aim of finding out the mechanical properties that could be achieved with spherical particles of different sizes or with pyramidal particles.  
In the case of spherical particles, different sizes to the one analysed in the thesis (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of 80nm) could be tested. In the case of pyramidal particles, the study could involve the fabrication of nano-alloy samples reinforced with SiC particles.
- 2) Knowing the influence that the incorporation of certain nanoparticles has on the improvement of the mechanical properties of the AlSi10MnMg alloy and, considering the experimental methodology used throughout this doctoral thesis to

be correct, it is considered to replicate the work carried out by varying the matrix in order to analyse whether this trend is also replicated for other alloys.

- 3) The methodology used to detect the capability of nanoparticles as refiner of the microstructure, based on the study of subcooling, could be validated analysing this influence in other alloys.
- 4) The influence of nanoparticles has already been analysed in Tecnalia's semi-industrial pilot plant, in which series of up to 100Kg of nano-reinforced aluminium have been manufactured.
- 5) To study the feasibility of applying the model developed for the prediction of grain size in other aluminium alloys. In addition, based on the knowledge acquired, it is proposed to extrapolate this model to other casting alloys.
- 6) Study the possibility of coating ceramic nanoparticles to improve their wettability in molten Al alloys and thus improve the efficiency of their introduction.



# Bibliografía

- [1] European.Comission, Reducing CO2 emissions from passenger cars, 2015. (n.d.). [https://ec.europa.eu/clima/policies/transport/vehicles/cars\\_en](https://ec.europa.eu/clima/policies/transport/vehicles/cars_en) (accessed September 28, 2018).
- [2] European Aluminium. Aluminum Content in Cars, 2016.
- [3] Tesis Doctoral, A.G. Esmeralda Gómez. Propiedades mecánicas en aleaciones de aluminio vaciadas desde temperatura ambiente hasta 300oC. Universidad Autónoma Nueva León, 2012.
- [4] D.J. Lloyd. Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites. *International Materials Reviews* 39, 1994, pp. 1-23.
- [5] J.E. Allison, G.S. Cole. Metal-matrix composites in the automotive industry: Opportunities and challenges. *JOM*, 1993, pp.19-24.
- [6] M. Qian, J. Ma. Heterogeneous nucleation on convex spherical substrate surface: A rigorous thermodynamic formulation of Fietcher's classical model and the new perspectives derived. *The journal of Chemical Physics* 130, 2009.
- [7] R. Shi, A.A. Luo. Applications of CALPHAD modelling and databases in advanced lightweight metallic materials. *CALPHAD*, 2018, Volume 62, pp. 1-17.
- [8] ASM Handbook of Aluminum, Volumen 1. *Physiscal Metallurgi and Processes*, 2003.
- [9] S.A. Sajjadi, H.R. Ezatpour, M. Torabi Parizi. Comparison of microstructure and mechanical properties of A356 aluminum alloy/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites fabricated by stir and compo-casting processes. *Materials and Design*, 2012, pp. 106-111.
- [10] A.E. Karantzalis, A.R. Kennedy. The grain refining action of TiB<sub>2</sub> and TiC particles added to aluminum by stir-casting method. *Materials Science Forum*, 1996, Volumes 217-222, pp. 253-258.
- [11] K. Zheng, D.J. Politis, L. Wang, J. Lin. A review of forming techniques for manufacturing lightweight complex-shaped aluminium panel components. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 2018, Volume 1, pp. 55-80.

- [12] F. Henriksson, K. Johansen. On material substitution in automotive BIWs – from steel to aluminum body sides. *Procedia CIRP*, 2016, Volume 50, pp. 683-688.
- [13] S. Jaganathan, S. Santhosh, P. Sakthivel. Optimization of Shrinkage Porosity in AlSi5Cu1Mg Alloy using Response Surface Methodology. *Materials Science and Engineering*, 2020.
- [14] J. Cais, P. Kraus, I. Lysonková. Influence of the homogenization temperature on the microstructure and properties of AlSi10CuNiMgMn alloy. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 2017, pp. 104-110.
- [15] P. Larrañaga, J.M. Gutiérrez, A. Loizaga, J. Sertucha, R. Suárez. A Computer-Aided System for Melt Quality and Shrinkage Propensity Evaluation Based on the Solidification Process of Ductile Iron. *American Foundry Society, AFS Transactions*, 2008.
- [16] L. Ceschini, A. Dahle, M. Gupta, A. E. Wollmar Jarfors, S. Jayalakshmi, A. Morri, F. Rotundo, S. Toschi, R. Arvind Singh. *Aluminum and Magnesium Metal Matrix Nanocomposites*, Springer, 2017.
- [17] *ASM Handbook of Metallography and Microstructures, Volume 9*. ASM International, The Materials Information Company, 2004.
- [18] [https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=effects\\_of\\_alloying\\_elements\\_on\\_properties\\_of\\_aluminum\\_alloys](https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=effects_of_alloying_elements_on_properties_of_aluminum_alloys)
- [19] *ASM Handbook of Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, Volume 2*. ASM International, The Materials Information Company, 1990.
- [20] [https://en.wikipedia.org/wiki/Strengthening\\_mechanisms\\_of\\_materials](https://en.wikipedia.org/wiki/Strengthening_mechanisms_of_materials)
- [21] Tesis Doctoral, F. Millán Delgado. Fabricación y caracterización de la aleación de aluminio reciclado con adición de silicio particulado. Universidad Nacional de Colombia, 2016.
- [22] P. Mukhopadhyay. Alloy Designation, Processing, and Use of AA6XXX Series Aluminium Alloys. *International Scholarly Research Network ISRN Metallurgy*, 2012.

- [23] J.L. Jorstad, D. Apelian. Hypereutectic Al-Si alloys: Practical processing techniques. Die casting Engineer, 2004, Volume 48, Issue 3, pp. 50-58.
- [24] D. Apelian. Aluminum cast alloys: enabling tools for improved performance. NADCA, 2009.
- [25] J. Davis. Corrosion of aluminum and aluminum alloys. ASM International, The Materials Information Society, 1994.
- [26] L.N. Lopez de Lacalle, J.A. Sánchez Galíndez, A. Lamikiz Mechaca. Mecanizado de alto rendimiento: procesos de arranque. Izaro Group, 2004.
- [27] <https://www.motor.es/que-es/aluminio>
- [28] M. Haghshenas, J. Jamali. Assessment of circumferential cracks in hypereutectic Al-Si clutch housings. Case Studies in Engineering Failure Analysis, 2017, Volume 8, pp.11-20.
- [29] G.F. Vander Voort, J. Asensio-Lozano. The Al-Si Phase Diagram. Microscopy and Microanalysis, 2009.
- [30] Tesis Doctoral, J.M. López Angulo. Estudio de la distribución de precipitados y propiedades mecánicas de la aleación AA7075-T651 soldada por fricción agitación. Instituto Politécnico Nacional, Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada, unidad Querétaro, 2014.
- [31] <https://cwmdiecast.com/2016/05/27/die-casting-101-hot-chamber-vs-cold-chamber/>
- [32] <http://dl.iran-mavad.com/sell/trans/en/Introduction%20Of%20High%20Pressure%20Die-Casting.pdf>
- [33] <http://rheinfeldten-alloys.eu/en/alloys/AlSi10MnMg/>
- [34] [https://www.trimet.eu/en/trimal\\_produktdlaetter\\_pdf/product-sheet\\_trimal-05\\_gb.pdf](https://www.trimet.eu/en/trimal_produktdlaetter_pdf/product-sheet_trimal-05_gb.pdf)
- [35] [https://www.trimet.eu/en/trimal\\_produktdlaetter\\_pdf/product-sheet\\_trimal-37\\_gb.pdf](https://www.trimet.eu/en/trimal_produktdlaetter_pdf/product-sheet_trimal-37_gb.pdf)

- [36] S.S. Dash, D.J. Li, X.Q. Zeng, D.I. Chen. Heterogeneous microstructure and deformation behavior of an automotive grade aluminium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, Volume 870.
- [37] Rheinfelden Alloys GmbH & Co, *Primary Aluminium: Alloys for Pressure Die Casting*, v3. 2015.
- [38] Tesis Doctoral, G. A. Barona López, J. C. Guilcamaigua Padilla. Caracterización de un material compuesto de matriz aleación de aluminio-silicio reforzada con partículas de carburo de silicio. Escuela politécnica nacional, Quito, 2018.
- [39] K.K. Chawla. *Composite Materials: Science and Engineering*. Springer, 2012.
- [40] J.N. Fridlyander. *Metal Matrix Composites*. Springer, Soviet Advanced Composites Technology Series, 1995.
- [41] M. Haghshenas, *Metal-Matrix Composites*. Elsevier, 2016.
- [42] B. Baradarani., R. Raiszadeh. Precipitation hardening of cast Zr-containing A356 aluminium alloy. *Materials and Design*, 2011, pp. 935–940.
- [43] K.K. Chawla. *Metal matrix composites*. Springer, 2012.
- [44] BDM Federal, Inc. *Metal Matrix Composites (MMC), An assessment of the MMC Technology Based Applications and Marketplace*. The North American Defense Industrial Base Organization (NADIBO), 1993.
- [45] Y.I. Nishida. *Introduction to Metal Matrix Composites, Fabrication and Recycling*. Springer, 2013.
- [46] ANSI H35.5. *Nomenclature System for Aluminium Metal Matrix Composite Materials*, 2017.
- [47] J. Kaufman. *Introduction to Aluminum Alloys and Tempers*. ASM International, 2000.
- [48] Tesis Doctoral, E. Fentes. Efecto de la microestructura en las propiedades de materiales compuestos base aluminio. Universitat Politècnica de Catalunya, 2007.

- [49] J. Liu, X. Huang, K. Zhao, Z. Zhu, X. Zhu, L. An. Effect of reinforcement particle size on quasistatic and dynamic mechanical properties of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, pp. 1367-1371.
- [50] D. Yuan, K. Hu, S. Lü, S. Wu and W. Gao. Preparation and properties of nano-SiC<sub>p</sub>/A356 composites synthesized with a new process. *Materials Science and Technology*, 2018, Issue 12, pp. 1415-1424.
- [51] Iman S. El-Mahallawi, A. Yehia Sbash, A. Eid Amer. Nanoreinforced Cast Al-Si Alloy with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Metals* 2015, pp. 802-821.
- [52] A.K. Sharma, R. Bhandari, A. Aherwar, R. Rimašauskiene, C. Pinca-Bretotean. A study of advancement in application opportunities of aluminum metal matrix composites. *Materials today: Proceedings* 26, 2020, pp- 2419-2424.
- [53] C. Edil da Costa, F. Velasco, J.M. Torralba. Materiales compuestos de matriz metálica. I parte. Tipos, propiedades, aplicaciones. *Revista Metalurgia*, 2000, pp. 179-192.
- [54] N. Parumandla, K. Adepu. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC Nano Reinforcements on Microstructure, Mechanical and Wear Properties of Surface Nanocomposites Fabricated by Friction Stir Processing. *Material Science (Medziagotyra)*, 2018, Volume. 24.
- [55] C. Yan, W. Lifeng, R. Jianyue. Multi-functional SiC/Al Composites for Aerospace Applications. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2018, pp. 578-584.
- [56] J.A. Hooker, P.J. Doorbar. Metal matrix composites for aeroengines. *Materials Science and Technology*, 2000, Volume 16, Issue 7-8, pp. 725-731.
- [57] <https://www.twi-global.com/who-we-are/who-we-work-with/industry-sectors/aerospace/space/space-projects/friction-stir-welding-of-titanium-silicon-carbide-composites-for-xenon-tanks-applications>
- [58] D. Surrya Prakash, V. Balaji, D. Rajesh, P. Anand, M. Karthick. Experimental investigation of nano reinforced aluminium based metal matrix composites. *Materials today proceedings*, 2021.
- [59] S. Yadav, S. Gangwar, S. Singh. Micro/Nano Reinforced Filled Metal Alloy Composites: A Review Over Current Development in Aerospace and Automobile

Applications. Material today: Proceedings, 2017. Volume 4, Issue 4, Part E, pp. 5571-5582.

[60] <http://web.mit.edu/nnf/education/wettability/wetting.html>

[61] Tesis Doctoral, M. C. Galeano Camacho. Síntesis y caracterización de un material compuesto de Aluminio-Cobre (Al-Cu) reforzado con partículas cerámicas de carburo de Titanio (TiC). Universidad libre facultad de ingeniería mecánica, Bogotá D.C., 2016.

[62] E. Mosisa, V.Y. Bazhin, S. Savchenkov. Review on Nano Particle Reinforced Aluminum Metal Matrix Composites. Research Journal of Applied Sciences, 2016, pp.188–196.

[63] S. Tahamtan, A. Halvae, M. Emamy, M.S. Zabihi. Fabrication of Al/A206-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano/micro composite by combining ball milling and stir casting technology. Materials and Design, 2013, Volume 49, pp. 347-359.

[64] S. Sakthivelu, P.P. Sethusundaram, M. Meignamoorthy, M. Ravichandran. Synthesis of Metal Matrix Composites through Stir Casting Process – a Review. Mechanics and Mechanical Engineering, 2020, pp. 357-370.

[65] [https://www.kubota.com/products/materials/technology/centrifugal\\_casting/](https://www.kubota.com/products/materials/technology/centrifugal_casting/)

[66] B.G. Narasimha, V.M. Krishna, A. M. Xavior. A Review of Processing of Particulate Metal Matrix Composites and its Properties. International Journal of Applied Engineering Research, 2013, Volume 8, pp. 647-666.

[67] Tesis Doctoral, Inigo Anza. Synthesis of Aluminum-Titanium Carbide Nanocomposites by the Rotating Impeller Gas-Liquid In-Situ Method. Worcester Polytechnic Institute, 2016.

[68] Q. Zheng and R. G. Reddy. Mechanism of in situ formation of AlN in Al melt using nitrogen gas. Journal of materials science, 2017, Volume 39, pp. 141-149.

[69] <https://www.machinedesign.com/materials/article/21835569/the-future-of-metal-is-in-matrix-composites>

- [70] S.T. Mavhungu, E.T. Akinlabi, M.A. Onitiri, F.M. Varachia. Aluminum Matrix Composites for Industry Use: Advances and Trends. *Procedia Manufacturing*, 2017, Volume 7, pp. 178-182.
- [71] A. S. Herrmann, K. Kayvantash. *Structural Materials and Processes in Transportation*. Wiley – VCH, 2013.
- [72] B. Stojanović, L. Ivanović. Application of aluminum hybrid composites in automotive industry. *Tehnički Vjesnik* 22, 2015, pp. 247-251.
- [73] M.Z. Bukhari, D. Brabazon, M.S.J. Hashmi. Application of Metal Matrix Composites of CuSiC and AlSiC as Electronics Packaging Materials. IMC 28th Conference Paper, 2011.
- [74] D.M. Stefanescu. *Science and Engineering of Casting Solidification*, Third Edition. Springer, 2015.
- [75] Tesis Doctoral, V. Paramo Lopez. Esferoidización del eutéctico en las aleaciones aluminio silicio. Universidad Autónoma de Nueva León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, 1998.
- [76] <https://docplayer.es/22781668-Tema-5-fases-solidas-en-los-materiales-formacion-de-la-microestructura.html>
- [77] <https://www.academia.edu/34299146/Nucleaci%C3%B3n>
- [78] K. M. Monks. Fermat's Method for Finding Maxima and Minima. Digital Commons, Ursinus College, 2019.
- [79] K. F. Kelton, A.L. Greer. *Nucleation in Condensed Matter*. Elsevier, Volume 15, pp. 165-226.
- [80] M. Qian, J. Ma. Heterogeneous nucleation on convex spherical substrate surfaces: A rigorous thermodynamic formulation of Fletcher's classical model and the new perspectives derived. *The Journal of Chemical Physics*, 2009.
- [81] N.H. Fletcher, J. Chem. Size effect in heterogeneous nucleation. *The Journal of Chemical Physics*, 2004.
- [82] [https://es.wikipedia.org/wiki/Modelo\\_matem%C3%A1tico](https://es.wikipedia.org/wiki/Modelo_matem%C3%A1tico)

- [83] P. Miidla. Numerical Modelling. IntechOpen, 2012
- [84] [http://matema.ujaen.es/jnavas/web\\_modelos/pdf\\_mmb08\\_09/introduccion.pdf](http://matema.ujaen.es/jnavas/web_modelos/pdf_mmb08_09/introduccion.pdf)
- [85] <https://thermocalc.com/>
- [86] G. Sundar, J.J. Hoyt, S. Spooner. Nucleation and growth in Al-Zn: A test of the Langer-Schwartz model. Physical Review B, 1992, Volume 6, Issue 21, pp. 14266-14269.
- [87] J-O Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, B. Sundman THERMO-CALC & DICTRA Computational Tools For Material Science. Calphad, 2002, Volume 26, Issue 2, pp. 273-312.
- [88] <https://www.esi-group.com/es/soluciones-de-software/procesos-y-fabricacion/fundicion/esis-procast-25-years-excellence-casting-simulation>
- [89] <https://www.ansys.com/en-gb/products/structures/ansys-mechanical-enterprise>
- [90] <http://www.computherm.com/>
- [91] P.J. Spencer. A brief history of CALPHAD. Calphad, 2008, Volume 32, Issue 1, pp. 1-8.
- [92] <https://www.us-nano.com/>
- [93] A. Kumar, M.M. Mahapatra, P.K. Jha. Effect of machining parameters on cutting force and surface roughness of in situ Al-4.5%Cu/TiC metal matrix composites. Measurement, 2013, Volume 48, pp. 325-332.
- [94] C. K. Nicholls, B. Boswell, I.J. Davies et al. Review of machining metal matrix composites. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2017, pp. 2429-2441.
- [95] D.K. Shukla, S. V. Kasisomayajula, V. Parameswaras. Epoxy composites using functional alumina platelets as reinforcements. Composite Science and Technology, 2008, Volume 68, Issue 14, pp. 3055-3063.
- [96] M. Ramezani, T. Neitzert. Mechanical milling of aluminum powder using planetary ball milling process. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2012, Volume 55, Issue 2.

- [97] Asep Bayu Dani Nandiyanto, Rena Zaen, Rosi Oktiani. Working Volume in High-Energy Ball-Milling Process on Breakage Characteristics and Adsorption Performance of Rice Straw Ash. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2018, Issue 11.
- [98] <https://es.wikipedia.org/wiki/Termopar>
- [99] B.P. Kafle. *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*. Elsevier, 2019.
- [100] *ASM Handbook, Materials Characterization, Volume 10*. ASM International, The Materials Information Company, 1986.
- [101] <https://www.tecnalia.com/>
- [102] <https://www.nanogune.eu/es>
- [103] ASTM E8/E8M-13a. *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*, 2015.
- [104] D. Sauchelli. *Trigonometría – 1a ed.* EDUCC – Editorial Universidad Católica de Córdoba, 2017.
- [105] W. Kurz and D.J. Fisher. *Fundamentals of solidification*. Trans Tech Publications, 1984.
- [106] J.A. Sarreal. G. J. Abbaschian. The effect of solidification rate on microsegregation. *Metallurgical Transactions A*, 1986, pp. 2063-2073.
- [107] R. Kampmann, R. Wagner. *Decomposition of Alloys: The Early Stages*, 2nd Acta-Scripta Metallurgy Conference, 1984, pp. 91–103.
- [108] M Volmer, A.Z. Weber. Nucleus formation in supersaturated systems. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1926, pp. 277-301.
- [109] M. Li, S. Ozawa, K. Kuribayashi. On determining the phase-selection principle in solidification from undercooled melts – Competitive nucleation or competitive growth? *Philosophical Magazine Letters*, 84, pp. 483-493.
- [110] J. Willard Gibbs. On the equilibrium of heterogeneous substances. *American Journal of Science and Arts*, 1878, Volume 16.

- [111] Y. B. Zeldovich. On the theory of new phase formation, Cavitation. Chemical Physics and Hydrodynamics, 2014, Volume 1, pp. 120-137.
- [112] A. Määttänen, H. Vehkamäki, A. Lauri, S. Merikallio, J. Kauhanen, J. Savijärvi, M. Kulmala. Nucleation studies in the Martian atmosphere. Journal of Geophysical Research. Planets, Wiley-Blackwell, 2005.
- [113] Tesis Doctoral, Naveed Iqbal. Solidification Real-Time Investigation of Grain Nucleation and Growth During Liquid to Solid Phase Transformation of Aluminum Alloys. Universidad Quaid-I-Azam, Islamabad, Pakistán, 2005.
- [114] Tesis Doctoral, Moubarak Gado. Modèle par éléments discrets multi physique du comportement des matériaux métalliques sous sollicitations thermo mécaniques extrêmes. L'Université de Bordeaux et de l'Université du Pays Basque, 2017.
- [115] S. Ichiro, K.I. Hirano, Y. Fukushima. Diffusion of silicon in aluminum. Metallurgical Transactions A, 1978, pp. 1811-1815.
- [116] J. Feder, K.C. Russell, J. Lothe, G.M. Pound. Homogeneous nucleation and growth of droplets in vapours. Advances in Physics, 1966, pp. 111-178.
- [117] M. Perez, M. Dumont, D. Acevedo-Reyes. Implementation of classical nucleation and growth theories for precipitation. Acta Materialia, 2008, Volume 56, Issue 9, pp. 2119-2132.
- [118] ASTM E3-11, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, 2017.
- [119] J. Wiley & Sons Ltd. Energy Dispersive Spectroscopy. Microscopy and Analysis, 2015.
- [120] L. Bâckerud, G. Chai et J. Tamminen. Solidification Characteristics of Aluminium Alloys. Vol.2, Foundry alloys. American Foundrymans Society, 1990.
- [121] <https://project-oasis.eu/>
- [122] X. Yuan, L. Chen, Y. Zhao, H. Di, F. Zhu. Dependence of grain size on mechanical properties and microstructures of high manganese austenitic steel. Procedia Engineering, 11th International Conference on Technology of Plasticity, 2014, pp. 143-148.
- [123] <https://statgraphics.net/>

- [124] A. Jiju. Design of Experiments for Engineers and Scientist. Elsevier, 2014.
- [125] C.M. Judd, G.H. McClelland, C.S. Ryan. Data Analysis: A Model Comparison Approach to Regression, ANOVA, and Beyond. Taylor & Francis Group, 2017.
- [126] <https://es.mathworks.com/products/matlab.html>
- [127] H. Vehkamäki, A. Määttänen, A. Lauri, I. Napari, M. Kulmala. Technical Note: The heterogeneous Zeldovich factor. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, pp. 309-313.



# Anexo 1: Modelos absorción de partícula

Los modelos que se presentan a continuación permiten visualizar la absorción de la partícula de refuerzo en base a la formulación matemática desarrollada. Teniendo en cuenta que en el trabajo realizado se ha considerado que las partículas introducidas se emplean como germen de solidificación, a continuación, se muestran los algoritmos que se han escrito en el software MATLAB [126] con el fin de comprender el modo en el que el núcleo absorbe las nanopartículas en función de su forma y tamaño.

El modelo que se muestra a continuación explica la forma en que las partículas esféricas son absorbidas por el núcleo. Para ello, se ha escrito el algoritmo capaz de dibujar un núcleo que crece hasta que absorbe por completo la partícula esférica.

## 1) Núcleo formado a partir de partículas esféricas

```
% programa crecimiento sobre esfera
d_esfe=input('diametro de la part. esférica [nm]:');
theta_esf=input('Ángulo de mojado esfera [°]:');
theta_esf=theta_esf/180*pi;
n_frames_esf=input('# frames esfera:');
r_abs_esf=(d_esfe/2)/cos(theta_esf); % radio de absorción
de núcleo (se asume cuando ha
% cubierto a la mitad de la esfera).
% -----
r_abs_esfera=linspace(0,r_abs_esf,round(n_frames_esf/2))
;
% -----
% Animación
% -----
figure(3)
view(117,33) % punto de vista
clf(3)
[X,Y,Z] = sphere; % coordenadas genéricas una esfera
r_part=d_esfe/2; % diámetro de la esfera partícula
dist_nucleo=sqrt(-
2.*(d_esfe./2).*r_abs_esfera.*cos(theta_esf) +...
(d_esfe./2).^2 + r_abs_esfera.^2); % dist centro esferas
for k_esf=1:round(n_frames_esf/2)
clf(3)
view(117,33) % punto de vista
```

```

X_part=X*r_part;
Y_part=Y*r_part;
Z_part=Z*r_part;
%color_part=[0.7 0.7 0.7];
surf(X_part,Y_part,Z_part,'FaceAlpha',0.9)
hold on
grid
view(117,33) % punto de vista
plot3(0,0,0,'*k')
axis equal
% esfera de núcleo
r_nuc=r_abs_esfera(k_esf);
cx_nuc=0;
cy_nuc=0;
cz_nuc=dist_nucleo(k_esf);
X2=X*r_nuc;
Y2=Y*r_nuc;
Z2=Z*r_nuc;
view(117,33)
surf(X2+cx_nuc,Y2+cy_nuc,Z2+cz_nuc,'FaceAlpha',0.6)
hold on
grid
pause(0.05)
F(k_esf) = getframe(gcf) ;
drawnow
end

% -----
% segunda etapa de absorción de partícula esférica
% -----
r_esf_etapa2=linspace(r_abs_esf,r_abs_esf+r_part,round(n_
_frames_esf/2));
r_final_etapa2=r_esf_etapa2(round(n_frames_esf/2));
dist_nucleo_2=linspace(dist_nucleo(k_esf),r_final_etapa2
-r_part,round(n_frames_esf/2));

for k_esf_2=1:round(n_frames_esf/2)
clf(3)
view(117,33) % punto de vista
X_part=X*r_part;
Y_part=Y*r_part;
Z_part=Z*r_part;
%color_part=[0.7 0.7 0.7];
surf(X_part,Y_part,Z_part,'FaceAlpha',0.9)
hold on
grid
view(117,33) % punto de vista
plot3(0,0,0,'*k')
axis equal
% esfera de núcleo parte 2

```

```

r_nuc_2parte=r_esf_etapa2(k_esf_2);
cx_nuc=0;
cy_nuc=0;
cz_nuc=dist_nucleo_2(k_esf_2);
X2_2parte=X*r_nuc_2parte;
Y2_2parte=Y*r_nuc_2parte;
Z2_2parte=Z*r_nuc_2parte;
view(117,33)
surf(X2_2parte+cx_nuc,Y2_2parte+cy_nuc,Z2_2parte+cz_nuc,
'FaceAlpha',0.6)
hold on
grid
pause(0.05)
F(k_esf_2+k_esf) = getframe(gcf) ;
drawnow
end

% create the video writer with 1 fps
writerObj = VideoWriter('vid_alumina.avi');
writerObj.FrameRate = 10;
% set the seconds per image

% open the video writer
open(writerObj);
% write the frames to the video
for i=1:length(F)
% convert the image to a frame
frame = F(i) ;
writeVideo(writerObj, frame);
end
% close the writer object
close(writerObj);

```

Con el objetivo de estudiar los dos casos para los que la nucleación se da a partir de una partícula cúbica, se ha considerado escribir un primer algoritmo capaz de dibujar la partícula cúbica. Una vez escrito el algoritmo capaz de dibujar el cubo, se han escrito los dos casos que se conocen para la nucleación a partir de partículas cúbicas: (1) nucleación a partir de una cara del cubo y, (2) nucleación a partir de un vértice del cubo.

## 2) Algoritmo que dibuja el cubo

```

function plotcube(varargin)
% Default input arguments
inArgs = { ...
[10 56 100] , ... % Default edge sizes (x,y and z)
[10 10 10] , ... % Default coordinates of the origin
point of the cube

```

```

.7          , ... % Default alpha value for the cube's
faces
[1 0 0]     ... % Default Color for the cube
};
% Replace default input arguments by input values
inArgs(1:nargin) = varargin;
% Create all variables
[edges,origin,alpha,clr] = deal(inArgs{:});
XYZ = { ...
[0 0 0 0]   [0 0 1 1]   [0 1 1 0] ; ...
[1 1 1 1]   [0 0 1 1]   [0 1 1 0] ; ...
[0 1 1 0]   [0 0 0 0]   [0 0 1 1] ; ...
[0 1 1 0]   [1 1 1 1]   [0 0 1 1] ; ...
[0 1 1 0]   [0 0 1 1]   [0 0 0 0] ; ...
[0 1 1 0]   [0 0 1 1]   [1 1 1 1]   ...
};
XYZ = mat2cell(...
cellfun( @(x,y,z) x*y+z , ...
XYZ , ...
repmat(mat2cell(edges,1,[1 1 1]),6,1) , ...
repmat(mat2cell(origin,1,[1 1 1]),6,1) , ...
'UniformOutput',false), ...
6,[1 1 1]);
cellfun(@patch,XYZ{1},XYZ{2},XYZ{3},...
repmat({clr},6,1),...
repmat({'FaceAlpha'},6,1),...
repmat({alpha},6,1)...
);
view(3);

```

### 3) Núcleo formado en la cara de una partícula cúbica

```

clc
d_cubo_cara=input('Valor de dia. part. equivalente
cúbica:');
a_cubo_cara=d_cubo_cara/(sqrt(3));
c_cubo_cara=a_cubo_cara/2;
P = [0,0,0] ; % punto de centro de cubo_cara
L = [2*c_cubo_cara,2*c_cubo_cara,2*c_cubo_cara] ; %
longitud de las caras del cubo_cara
O = P-L/2 ; % Cálculo del origen del cual P es
centro
theta_cubo_cara=input('Valor de theta cubo_cara [°]:');
theta_cubo_cara=theta_cubo_cara/180*pi;
% radio de absorción
r_max_abs_cubo_cara_1=c_cubo_cara/sin(theta_cubo_cara);
n_frames_cubo_cara=input('# frames cubo_cara:');
r_cubo_cara=linspace(0,r_max_abs_cubo_cara_1,round(n_fra
mes_cubo_cara/2));

```

```

centro_cubo_cara=zeros(round(n_frames_cubo_cara/2),2); %
radio, cx, cy, cz
centro_cubo_cara(:,1)=r_cubo_cara';
% coordenada de esfera de cubo cara
a_cubo_cara=c_cubo_cara-
r_cubo_cara*cos(theta_cubo_cara);
centro_cubo_cara(:,2)=a_cubo_cara;
% -----
% Animación
% -----
figure(1)
view(117,33)
clf(1)
[X,Y,Z] = sphere;
for k_cubo_cara=1:round(n_frames_cubo_cara/2)
clf(1)
view(117,33)
plotcube(L,O,.8,[0.7 0.7 0.7]); % use function plotcube
hold on
grid
view(117,33)
plot3(P(1),P(2),P(3),'*k')
axis equal
% Esfera (núcleo)
% clear X Y Z

r=centro_cubo_cara(k_cubo_cara,1); % radio de la esfera
% origen de la esfera
cx=centro_cubo_cara(k_cubo_cara,2);
cy=0;
cz=0;
% asignar radio a la esfera
X2=X*r;
Y2=Y*r;
Z2=Z*r;
view(117,33)
surf(X2+cx,Y2+cy,Z2+cz,'FaceAlpha',0.6)
pause(0.02)
F(k_cubo_cara) = getframe(gcf) ;
drawnow
end
r_inicio_etapa_2=centro_cubo_cara(k_cubo_cara,1);
%r_fin_etapa_2=3.*sqrt(3).*c_cubo_cara./(2.*sqrt(3).*cos
(theta_cubo_cara) + 1);
r_fin_etapa_2=sqrt(3.*c_cubo_cara.^2 + cx.^2 +
2.*cx.*c_cubo_cara);
r_esfera_etapa_2=linspace(r_inicio_etapa_2,r_fin_etapa_2
,round(n_frames_cubo_cara/2));
for k_cubo_cara_2=1:round(n_frames_cubo_cara/2)
clf(1)
view(117,33)

```

```

plotcube(L,O,.8,[0.7 0.7 0.7]); % use function plotcube
hold on
grid
view(117,33)
plot3(P(1),P(2),P(3),'*k')
axis equal
% Esfera (núcleo)
r_etapa2=r_esfera_etapa_2(k_cubo_cara_2);
% origen de la esfera
cx=centro_cubo_cara(k_cubo_cara,2);
cy=0;
cz=0;
X2_etapa2=X*r_etapa2;
Y2_etapa2=Y*r_etapa2;
Z2_etapa2=Z*r_etapa2;
view(117,33)
surf(X2_etapa2+cx,Y2_etapa2+cy,Z2_etapa2+cz,'FaceAlpha',
0.6)
pause(0.02)
F(k_cubo_cara+k_cubo_cara_2) = getframe(gcf) ;
drawnow
end
% create the video writer with 1 fps
writerObj = VideoWriter('vid_TiC_cubo_cara.avi');
writerObj.FrameRate = 10;
% set the seconds per image

% open the video writer
open(writerObj);
% write the frames to the video
for i=1:length(F)
% convert the image to a frame
frame = F(i) ;
writeVideo(writerObj, frame);
end
% close the writer object
close(writerObj);

```

#### 4) Núcleo formado en la esquina de una partícula cúbica

Para el caso en el que la nucleación comienza en el vértice de una partícula cúbica, a las ecuaciones de  $\Delta G^*$  y  $r^*$ , se les debe imponer la restricción del radio de absorción necesario para que geoméricamente pueda darse el caso de que la nucleación comience en el vértice de una partícula cúbica. En caso de no aplicar esta restricción el núcleo se formaría en tres de las caras de la partícula cúbica y no llegaría a germinar el núcleo.

A continuación, se muestra la deducción que se ha realizado para el cálculo del radio de absorción limitante:

$$\begin{aligned} \#1: \quad r_{\text{abs}} &= \sqrt{((2 \cdot c \cdot \sqrt{2} - (\sqrt{2} \cdot c - \sqrt{2} \cdot |r \cdot \cos(\theta) - c|))^2 + ((c - r \cdot \cos(\theta)) + c)^2)} \\ &\text{----> } r_{\text{abs}} = r \\ \#2: \quad r &= \sqrt{((2 \cdot c \cdot \sqrt{2} - (\sqrt{2} \cdot c - \sqrt{2} \cdot |r \cdot \cos(\theta) - c|))^2 + ((c - r \cdot \cos(\theta)) + c)^2)} \\ \#3: \quad r &= \sqrt{(4 \cdot c \cdot |r \cdot \cos(\theta) - c| + 3 \cdot r^2 \cdot \cos^2(\theta) - 8 \cdot c \cdot r \cdot \cos(\theta) + 8 \cdot c^2)} \\ &\text{----> resolviendo} \\ \#4: \quad \text{SOLVE}(r &= \sqrt{((2 \cdot c \cdot \sqrt{2} - (\sqrt{2} \cdot c - \sqrt{2} \cdot |r \cdot \cos(\theta) - c|))^2 + ((c - r \cdot \cos(\theta)) + c)^2}), r, \text{Real}) \\ \#5: \quad \left( \left( r = \frac{2 \cdot c \cdot (\sqrt{(1 - 2 \cdot \cos(\theta))^2} - \cos(\theta))}{1 - 3 \cdot \cos^2(\theta)} \vee r = \frac{2 \cdot c \cdot (\sqrt{(1 - 2 \cdot \cos(\theta))^2} + \cos(\theta))}{3 \cdot \cos^2(\theta) - 1} \right) \wedge r \cdot \cos(\theta) \geq c \right) \vee \left( r = \frac{2 \cdot \sqrt{3} \cdot c}{\sqrt{3} \cdot \cos(\theta) - 1} \wedge r \cdot \cos(\theta) \leq c \right) \vee \left( r = \frac{2 \cdot \sqrt{3} \cdot c}{\sqrt{3} \cdot \cos(\theta) + 1} \wedge r \cdot \cos(\theta) \leq c \right) \\ &\text{----> Y tomas:} \\ \#6: \quad r &= \frac{2 \cdot \sqrt{3} \cdot c}{\sqrt{3} \cdot \cos(\theta) + 1} \end{aligned}$$

Una vez conocida la restricción del radio de absorción, a continuación, se muestra el código empleado para visualizar la absorción de la partícula.

```

clc
d_cubo_esq=input('Valor de dia. part. equivalente
cúbica:');
a_cubo_esq=d_cubo_esq/(sqrt(3));
c_cubo_esq=a_cubo_esq/2;
P = [0,0,0] ; % punto de centro de cubo_esq
L = [2*c_cubo_esq,2*c_cubo_esq,2*c_cubo_esq] ; % longitud
de las caras del cubo_esq
O = P-L/2 ; % Cálculo del origen del cual P es
centro
theta_cubo_esq=input('Valor de theta cubo_esquina [45° a
90°]:');
theta_cubo_esq=theta_cubo_esq/180*pi;
r_max_abs_cubo_esq=2.*sqrt(3).*c_cubo_esq/(sqrt(3).*cos(
theta_cubo_esq) + 1);
n_frames_cubo_esq=input('# frames cubo_esq:');
r_cubo_esq=linspace(0,r_max_abs_cubo_esq,n_frames_cubo_e
sq);
centro_cubo_esq=zeros(n_frames_cubo_esq,4); % radio, cx,
cy, cz
centro_cubo_esq(:,1)=r_cubo_esq';
X_cubo_esq=c_cubo_esq-r_cubo_esq'.*cos(theta_cubo_esq);
Y_cubo_esq=c_cubo_esq-r_cubo_esq'.*cos(theta_cubo_esq);

```

```

Z_cubo_esq=c_cubo_esq-r_cubo_esq'.*cos(theta_cubo_esq);
centro_cubo_esq(:,2)=X_cubo_esq;
centro_cubo_esq(:,3)=Y_cubo_esq;
centro_cubo_esq(:,4)=Z_cubo_esq;
% -----
% Animación
% -----
figure(1)
view(117,33)
clf(1)
[X,Y,Z] = sphere;
if theta_cubo_esq<=acot(sqrt(2)/2)
r_crit_1=c_cubo_esq/cos(theta_cubo_esq);
rango_radio_1=linspace(0,r_crit_1,
round(n_frames_cubo_esq/2));
centro_cubo_esq_1=zeros(round(n_frames_cubo_esq/2),4); %
radio, cx, cy, cz
centro_cubo_esq_1(:,1)=rango_radio_1';
X_cubo_esq_1=c_cubo_esq-
rango_radio_1.*cos(theta_cubo_esq);
Y_cubo_esq_1=c_cubo_esq-
rango_radio_1.*cos(theta_cubo_esq);
Z_cubo_esq_1=c_cubo_esq-
rango_radio_1.*cos(theta_cubo_esq);
centro_cubo_esq_1(:,2)=X_cubo_esq_1;
centro_cubo_esq_1(:,3)=Y_cubo_esq_1;
centro_cubo_esq_1(:,4)=Z_cubo_esq_1;
% -----
% Animación
% -----
figure(1)
view(117,33)
clf(1)
[X,Y,Z] = sphere;
for k_cubo_esq_1=1:round(n_frames_cubo_esq/2)
clf(1)
view(117,33)
plotcube(L,0,.8,[0.7 0.7 0.7]); % use function plotcube
hold on
grid
view(117,33)
plot3(P(1),P(2),P(3),'*k')
axis equal
% Esfera (núcleo)
r_1=centro_cubo_esq_1(k_cubo_esq_1,1); % radio de la
esfera
% origen de la esfera
cx_1=centro_cubo_esq_1(k_cubo_esq_1,2);
cy_1=centro_cubo_esq_1(k_cubo_esq_1,3);
cz_1=centro_cubo_esq_1(k_cubo_esq_1,4);
% asignar radio a la esfera

```

```

X2_1=X*r_1;
Y2_1=Y*r_1;
Z2_1=Z*r_1;
view(117,33)
surf(X2_1+cx_1,Y2_1+cy_1,Z2_1+cz_1,'FaceAlpha',0.6)
pause(0.02)
F(k_cubo_esq_1) = getframe(gcf) ;
drawnow
end
r_abs_2=sqrt(3).*c_cubo_esq;
r_inicio_2=rango_radio_1(k_cubo_esq_1);
rango_radio_2=linspace(r_inicio_2,r_abs_2,round(n_frames
_cubo_esq/2));
centro_cubo_esq_2=zeros(round(n_frames_cubo_esq/2),4); %
radio, cx, cy, cz
centro_cubo_esq_2(:,1)=rango_radio_2';
X_cubo_esq_2=c_cubo_esq-
rango_radio_2.*cos(theta_cubo_esq);
Y_cubo_esq_2=c_cubo_esq-
rango_radio_2.*cos(theta_cubo_esq);
Z_cubo_esq_2=c_cubo_esq-
rango_radio_2.*cos(theta_cubo_esq);
centro_cubo_esq_2(:,2)=X_cubo_esq_2;
centro_cubo_esq_2(:,3)=Y_cubo_esq_2;
centro_cubo_esq_2(:,4)=Z_cubo_esq_2;
% -----
% Animación
% -----
for k_cubo_esq_2=1:round(n_frames_cubo_esq/2)
clf(1)
view(117,33)
plotcube(L,0,.8,[0.7 0.7 0.7]); % use function plotcube
hold on
grid
view(117,33)
plot3(P(1),P(2),P(3),'*k')
axis equal
% Esfera (núcleo)
r_2=centro_cubo_esq_2(k_cubo_esq_2,1); % radio de la
esfera
% origen de la esfera
cx_2=0;
cy_2=0;
cz_2=0;
% asignar radio a la esfera
X2_2=X*r_2;
Y2_2=Y*r_2;
Z2_2=Z*r_2;
view(117,33)
surf(X2_2+cx_2,Y2_2+cy_2,Z2_2+cz_2,'FaceAlpha',0.6)
pause(0.02)

```

```

F(k_cubo_esq_1+k_cubo_esq_2) = getframe(gcf) ;
drawnow
end
else
for k_cubo_esq=1:n_frames_cubo_esq
clf(1)
view(117,33)
plotcube(L,O,.8,[0.7 0.7 0.7]); % use function plotcube
hold on
grid
view(117,33)
plot3(P(1),P(2),P(3),'*k')
axis equal
% Esfera (núcleo)
% clear X Y Z
r=centro_cubo_esq(k_cubo_esq,1); % radio de la esfera
% origen de la esfera
cx=centro_cubo_esq(k_cubo_esq,2);
cy=centro_cubo_esq(k_cubo_esq,3);
cz=centro_cubo_esq(k_cubo_esq,4);
% asignar radio a la esfera
X2=X*r;
Y2=Y*r;
Z2=Z*r;
view(117,33)
surf(X2+cx,Y2+cy,Z2+cz,'FaceAlpha',0.6)
pause(0.02)
F(k_cubo_esq) = getframe(gcf) ;
drawnow
end
end
% create the video writer with 1 fps
writerObj = VideoWriter('vid_TiC.avi');
writerObj.FrameRate = 10;
% set the seconds per image
% open the video writer
open(writerObj);
% write the frames to the video
for i=1:length(F)
% convert the image to a frame
frame = F(i) ;
writeVideo(writerObj, frame);
end
% close the writer object
close(writerObj);

```

Una vez estudiados los casos de absorción de partícula esférica y cúbica, de manera análoga a estos casos, se ha escrito el caso en el que la nucleación se da a partir de una partícula tetraédrica.

## 5) Núcleo formado en el vértice de un tetraedro

```
% programa tetra
figure(2)
clf(2)
% dimensiones de tetraedro
d_tetra=input('diámetro equivalente de la part.
tetraédrica [nm]:');
a_tetra=2*d_tetra/sqrt(6);
apote=a_tetra*sqrt(3)/6;
p1=[a_tetra/2,-apote,0];
p2=[0,a_tetra*sin(pi/3)-apote,0];
p3=[-a_tetra/2,-apote,0];
p4=[0,0,sqrt(6)/3*a_tetra];
n_frames_tetra=input('# frames tetraédro:');
r_abs_tetra=a_tetra; % radio de absorción de núcleo
r_tetra=linspace(0,r_abs_tetra,n_frames_tetra);
% -----
% Animación
% -----
figure(2)
view(117,33)
clf(2)
Coor_tetra=[p1;p2;p3;p4];
Conectiv_tetra=[1 2 3 4]; % matriz de conectividad
[X,Y,Z] = sphere;
for k_tetra=1:n_frames_tetra
clf(2)
view(117,33)
tetramesh(Conectiv_tetra,Coor_tetra); % use function
tetramesh
hold on
grid
view(117,33)
plot3(0,0,sqrt(6)/3*a_tetra,'*k')
axis equal
r=r_tetra(k_tetra); % radio de la esfera
cx=0;
cy=0;
cz=sqrt(6)/3*a_tetra;
% asignar radio a la esfera
X2=X*r;
Y2=Y*r;
Z2=Z*r;
view(117,33)
surf(X2+cx,Y2+cy,Z2+cz,'FaceAlpha',0.6)
pause(0.02)
F(k_tetra) = getframe(gcf) ;
```

```
drawnow
end
% create the video writer with 1 fps
writerObj = VideoWriter('vid_tetra.avi');
writerObj.FrameRate = 10;
% set the seconds per image

% open the video writer
open(writerObj);
% write the frames to the video
for i=1:length(F)
% convert the image to a frame
frame = F(i) ;
writeVideo(writerObj, frame);
end
% close the writer object
close(writerObj);
```

# Anexo 2: Cálculo de los parámetros de Zeldovich

Los siguientes apartados muestran los desarrollos matemáticos que se han realizados para calcular el parámetro de Zeldovich heterogéneo ( $Z_{het}$ ). Este desarrollo se ha aplicado a cada uno de los desarrollos realizados, en función de la forma de la partícula introducida y la zona de la partícula en la que se da la nucleación. La ecuación ( 67) muestra la formulación genérica del parámetro  $Z_{het}$  [127].

$$Z_{het} = \sqrt{\frac{-1}{2\pi K_B T} \left( \frac{\partial^2 \Delta G^{het}}{\partial (N^{het})^2} \right)} \quad (67)$$

donde  $\Delta G^{het}$  es la energía de Gibbs heterogénea,  $K_B$  es la constante de Boltzman y,  $N^{het}$  es el número de sitios libres.

Además, conocida la definición de  $\Delta G^{het}$  que dice que:

$$\Delta G^{het} = \Delta G_{sup}^{het} + \Delta G_{vol}^{het}$$

Y conocido a su vez que:

$$\Delta G_{sup}^{het} = \gamma_{12} S_{12} + \gamma_{12} \cos \theta S_{12}$$

$$\Delta G_{vol}^{het} = \Delta \mu \Delta N^{het}$$

donde,  $\Delta \mu$  es el potencial de formación entre líquido y partícula y  $N^{het}$  es el número de moléculas que forman el núcleo.

## 1) Nucleación a partir de una partícula esférica

Teniendo como base la ecuación que define el parámetro  $Z_{het}$ , el desarrollo matemático que se muestra a continuación calcula el valor de dicho parámetro para el caso en el que la nucleación comienza a partir de una partícula esférica.

$$\#1: S_{12} = 2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \left( 1 + \frac{r - R \cdot \cos(\theta)}{\sqrt{(-2 \cdot R \cdot r \cdot \cos(\theta) + R^2 + r^2)}} \right)$$

$$\#2: S_{23} = \frac{2 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot r \cdot \cos(\theta) - 2 \cdot \pi \cdot R^3}{\sqrt{(-2 \cdot R \cdot r \cdot \cos(\theta) + R^2 + r^2)}} + 2 \cdot \pi \cdot R^2$$

$$\#3: V = - \frac{\pi \cdot (R \cdot r \cdot (R^2 + r^2) \cdot \cos(\theta) - R^4 - r^4)}{\sqrt{(-2 \cdot R \cdot r \cdot \cos(\theta) + R^2 + r^2)}} + \frac{\pi \cdot (2 \cdot R^3 \cdot r \cdot \cos(\theta) - 3 \cdot R^2 \cdot r^2 \cdot (R^2 + r^2) \cdot \cos(\theta)^2 + 3 \cdot R \cdot r \cdot (R^4 + r^4) \cdot \cos(\theta) - R^6 - r^6)}{3 \cdot (-2 \cdot R \cdot r \cdot \cos(\theta) + R^2 + r^2)^{3/2}} - \frac{2 \cdot \pi \cdot R^3}{3} + \frac{2 \cdot \pi \cdot r^3}{3}$$

$$\#4: \Delta G_{hs} = \gamma_{12} \cdot S_{12} + \gamma_{12} \cdot \cos(\theta) \cdot S_{23}$$

$$\#5: \partial r N_h = -$$

$$\frac{\pi \cdot (2 \cdot \sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)} \cdot (\sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)} \cdot (R \cdot m + R^2 \cdot r \cdot (m - 1) + 3 \cdot R \cdot m \cdot r^2 - 4 \cdot r^3) - R^4 \cdot m + R^3 \cdot r - 3 \cdot R^2 \cdot r^2 + 7 \cdot R \cdot m \cdot r^3 - 4 \cdot r^4) + (2 \cdot \sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)} \cdot (R^3 - r^3) - 2 \cdot R^4 + 2 \cdot R^3 \cdot m \cdot r + R^2 \cdot r^2) \cdot \cos(\theta) - R^6 - r^6)}{3 \cdot \sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)}} - \frac{2 \cdot \pi \cdot R^3}{3} + \frac{2 \cdot \pi \cdot r^3}{3}$$

#6:  $\partial r \Delta G_{\text{hs}} = -$

$$\begin{aligned}
 & \frac{2 \cdot \pi \cdot \gamma_{12} \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (R \cdot m + 2 \cdot r^2)}{R \cdot m \cdot r - 3 \cdot r^3 - R \cdot m^2 + R \cdot r \cdot (m - 2) + 5 \cdot R \cdot m \cdot r^2 - 3 \cdot r^3} + (R \cdot m - r) \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (R \cdot m - r^2) - R \cdot m^3 + R \cdot m^2 \cdot r + R \cdot m \cdot r^2 - r^3 \\
 & \frac{2 \cdot \pi \cdot \gamma_{12} \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (R \cdot m + 2 \cdot r^2)}{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)^{3/2}} \\
 & \frac{r) \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (R \cdot m - r^2) - R \cdot m^3 + R \cdot m^2 \cdot r + R \cdot m \cdot r^2 - r^3}{- r^3)}
 \end{aligned}$$

#7:  $\partial r \Delta G_{\text{hs}} = -$

$$\begin{aligned}
 & \frac{2 \cdot \pi \cdot \gamma_{12} \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (R \cdot m + 2 \cdot r^2)}{R \cdot m \cdot r - 3 \cdot r^3 - R \cdot m^2 + R \cdot r \cdot (m - 2) + 5 \cdot R \cdot m \cdot r^2 - 3 \cdot r^3} + (R \cdot m - r) \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (R \cdot m - r^2) - R \cdot m^3 + R \cdot m^2 \cdot r + R \cdot m \cdot r^2 - r^3 \\
 & \frac{2 \cdot \pi \cdot \gamma_{12} \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (R \cdot m + 2 \cdot r^2)}{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)^{3/2}} \\
 & \frac{r) \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (R \cdot m - r^2) - R \cdot m^3 + R \cdot m^2 \cdot r + R \cdot m \cdot r^2 - r^3}{- r^3)}
 \end{aligned}$$

#8:  $\frac{d}{dr}$

$$\frac{6 \cdot Vm \cdot \gamma_{12} \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2})}{2 \cdot \sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2} \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (R \cdot m + R \cdot r \cdot (m - 1) + 3 \cdot R \cdot m \cdot r - 4 \cdot r^2) - R \cdot m^2 + R \cdot r \cdot (m - 2) + 5 \cdot R \cdot m \cdot r - 3 \cdot r^2) + (R \cdot m - r) \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (R \cdot m - r) - R \cdot m^2 + 3 \cdot r^2) + (2 \cdot \sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (R^2 - r^2) - 2 \cdot R^2 + 2 \cdot R \cdot m \cdot r + R \cdot r^2 \cdot (m \cdot r + R \cdot m \cdot r - r^2))}{(m^2 - 1) + 2 \cdot R \cdot m \cdot r - 2 \cdot r^2} \cdot (R \cdot m - r)$$

#9:  $\frac{18 \cdot Vm \cdot \gamma_{12} \cdot r \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (2 \cdot \sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (2 \cdot R^2 - 7 \cdot R \cdot m \cdot r + 5 \cdot r^2) + 2 \cdot R \cdot m \cdot (m^2 - 3) + 9 \cdot R \cdot r \cdot (m^2 + 1) - 24 \cdot R \cdot m \cdot r}{(m^2 - 1) + 2 \cdot R \cdot m \cdot r - 2 \cdot r^2}$

$$\begin{aligned}
& + 10 \cdot r^3 \cdot (\sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)} \cdot (\sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)} \cdot (R \cdot m^2 + 2 \cdot R \cdot m \cdot r - 3 \cdot r^2) - R \cdot m^3 + R \cdot r \cdot (m - 2) + 5 \cdot R \cdot m \cdot r^2 - 3 \cdot r^3) + (R \cdot m^2 - r) \cdot (\sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)} \cdot (R \cdot m - r) - R \cdot m^2 + R \cdot m \cdot r + R \cdot m \cdot r^2 - r) \cdot (\sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)} \cdot (R \cdot m + R \cdot r \cdot (m - 1) + 3 \cdot R \cdot m \cdot r^2 - 4 \cdot r^3) - r^3) + r \cdot (\sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)} \cdot (R \cdot (m^2 - 6 \cdot m + 9 \cdot m + 4) + 5 \cdot R \cdot m^2 - 4 \cdot r^3) - R \cdot m^3 + R \cdot r^2 - 3 \cdot R \cdot r^2 + 7 \cdot R \cdot m \cdot r^3 - 4 \cdot r^4) + (2 \cdot \sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)} \cdot (R \cdot m \cdot r \cdot (m^2 - 2 \cdot m - 7) - 6 \cdot R \cdot r^2 \cdot (m^2 - 34 \cdot m - 7) - 80 \cdot R \cdot m \cdot r^3 + r^3) - 2 \cdot R \cdot r^3 + 2 \cdot R \cdot m \cdot r^4 + R \cdot r^2 \cdot (m^2 - 1) + 2 \cdot R \cdot m \cdot r^3 - (2 \cdot m^2 + 3) + 72 \cdot R \cdot r^2 \cdot (4 \cdot m^2 + 1) - 168 \cdot R \cdot m \cdot r^5 + 32 \cdot r^6) + 4 \cdot R \cdot m^7 - 2 \cdot r^4) \cdot (R \cdot m - r)^2 \\
& - 45) + 2 \cdot R \cdot r \cdot (37 \cdot m^4 + 246 \cdot m^2 + 37) - 380 \cdot R \cdot m \cdot r^3 \cdot (m + 1) + 8 \cdot R \cdot r^5 \cdot (5 \cdot m^2 + 1) - 200 \cdot R \cdot m \cdot r^6 + 32 \cdot r^7)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& 18 \cdot Vm \cdot \gamma 12 \cdot r \cdot (\sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)}) \cdot (2 \cdot \sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)}) \cdot (2 \cdot R^2 \sim \\
\#10: & \frac{7 \cdot R \cdot m \cdot r + 5 \cdot r^2}{+ 2 \cdot R^3 \cdot m \cdot (m - 3) + 9 \cdot R^2 \cdot r \cdot (m + 1) - 24 \cdot R \cdot m \cdot r^2} \sim \\
& \frac{+ 10 \cdot r^3}{+ (\sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)}) \cdot (\sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)}) \cdot (R^2 \cdot m^2 + 2 \cdot R \cdot m \cdot r - 3 \cdot r^2)} \sim \\
& \frac{- R \cdot m \cdot r - 3 \cdot r^2}{- R^3 \cdot m^2 + R^2 \cdot r \cdot (m - 2) + 5 \cdot R \cdot m \cdot r^2 - 3 \cdot r^3} + (R \cdot m^2 \sim \\
& \frac{\sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)} \cdot (2 \cdot \sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)})}{- r) \cdot (\sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)}) \cdot (R^2 \cdot m - r^2) - R^3 \cdot m + R^2 \cdot m \cdot r + R \cdot m \cdot r^2} \sim \\
& \frac{2}{\cdot (\sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)}) \cdot (R^2 \cdot m + R^2 \cdot r \cdot (m - 1) + 3 \cdot R \cdot m \cdot r^2 - 4 \cdot r^3)} \sim \\
& \frac{- r^3)}{+ r) \cdot (\sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)}) \cdot (R^2 \cdot (m^6 - 6 \cdot m^4 + 9 \cdot m^2 + 4) + 5 \cdot r^3)} \sim \\
& \frac{4}{- R^4 \cdot m + R^3 \cdot r - 3 \cdot R^2 \cdot r^2 + 7 \cdot R \cdot m \cdot r^3 - 4 \cdot r^4} + (2 \cdot \sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)}) \cdot (R^2 \cdot m^5 - 2 \cdot m^4 - 7) - 6 \cdot R^4 \cdot r^2 \cdot (m^4 - 34 \cdot m^2 - 7) - 80 \cdot R^3 \cdot m \cdot r^3} \sim \\
& \frac{+ r^2}{+ r^2) \cdot (R^3 - r^3) - 2 \cdot R^4 + 2 \cdot R^3 \cdot m \cdot r + R^2 \cdot r^2 \cdot (m^2 - 1) + 2 \cdot R \cdot m \cdot r^3} \sim \\
& \frac{2}{(2 \cdot m^2 + 3) + 72 \cdot R^2 \cdot r^2 \cdot (4 \cdot m^2 + 1) - 168 \cdot R \cdot m \cdot r^5 + 32 \cdot r^6} + 4 \cdot R^7 \cdot m^7} \sim \\
& \frac{2 \cdot r^4}{(R \cdot m - r^2)} \sim \\
& \frac{2}{(m^2 - 3) - 2 \cdot R^6 \cdot r \cdot (11 \cdot m^4 - 42 \cdot m^2 - 9) + 4 \cdot R^5 \cdot m \cdot r^2 \cdot (7 \cdot m^4 - 40 \cdot m^2 - 9)} \sim
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{-45 + 2 \cdot R \cdot r \cdot (37 \cdot m^4 + 246 \cdot m^2 + 37) - 380 \cdot R^3 \cdot m \cdot r^4 \cdot (m + 1) + \xi}{\sim} \\
& \frac{8 \cdot R^2 \cdot r^5 \cdot (5 \cdot m^2 + 1) - 200 \cdot R \cdot m \cdot r^6 + 32 \cdot r^7}{\sim} \left[ - \right. \\
& \frac{\pi \cdot (2 \cdot \sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)} \cdot (\sqrt{(R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2)} \cdot (R \cdot m + R \cdot r \cdot (n - 1) + 3 \cdot R \cdot m \cdot r^2 - 4 \cdot r^3) - R^4 \cdot m + R^3 \cdot r - 3 \cdot R^2 \cdot r^2 + 7 \cdot R \cdot m \cdot r^3 - 4 \cdot r^4) + 3 \cdot \sqrt{m} \cdot (R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2) \cdot r^2)}{3/2} \\
& \left. \frac{r^2 \cdot (m^2 - 1) + 2 \cdot R \cdot m \cdot r^3 - 2 \cdot r^4 \cdot (R \cdot m - r)}{\sim} \right]^{-1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\#11: Z_{het} = & \sqrt{\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot kb \cdot T}} \cdot \left[ \frac{54 \cdot Vm \cdot \gamma \cdot 12 \cdot r \cdot (R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2) \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (2 \cdot \sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2})}{-2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2} \cdot (2 \cdot R^2 - 7 \cdot R \cdot m \cdot r + 5 \cdot r^2) + 2 \cdot R^3 \cdot m \cdot (m - 3) + 9 \cdot R^2 \cdot r \cdot (m^2 + 1) - 24 \cdot R \cdot m \cdot r^2 + 10 \cdot r^3} \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \right. \\
& - R \cdot m \cdot r + r^2 \cdot (R^2 \cdot m^2 + 2 \cdot R \cdot m \cdot r - 3 \cdot r^2) - R^3 \cdot m^2 + R^2 \cdot r \cdot (m - 2) + 5 \cdot R \cdot m \cdot r^2 - 3 \cdot r^3} \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (R^2 \cdot m - r^2) - \\
& + r^2 \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (R^2 \cdot m + R^2 \cdot r \cdot (m - 1) + 3 \cdot R \cdot m \cdot r^2 - 4 \cdot R \cdot m^3 + R^2 \cdot m \cdot r + R \cdot m \cdot r^2 - r^3) + r^2 \cdot (\sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (R^2 \cdot (m^3 - 2 \cdot r) - R^3 \cdot m + R^2 \cdot r - 3 \cdot R \cdot r^2 + 7 \cdot R \cdot m \cdot r^3 - 4 \cdot r^4) + (2 \cdot \sqrt{R^2 - 2 \cdot R \cdot m \cdot r + r^2}) \cdot (2 \cdot R \cdot m^4 - 6 \cdot m^3 + 9 \cdot m^2 + 4) + 9 \cdot R \cdot m \cdot r \cdot (m^5 - 2 \cdot m^4 - 7) - 6 \cdot R^2 \cdot r^2 \cdot (m^4 - 3 \cdot m \cdot r + r^2) \cdot (R^2 - r^2) - 2 \cdot R^4 + 2 \cdot R^3 \cdot m \cdot r + R^2 \cdot r^2 \cdot (m^2 - 1) + 2 \cdot R \cdot m \cdot r^2 \cdot (4 \cdot m^2 - 7) - 80 \cdot R^3 \cdot m \cdot r^2 \cdot (2 \cdot m^3 + 3) + 72 \cdot R^2 \cdot r^2 \cdot (4 \cdot m^4 + 1) - 168 \cdot R^3 \cdot (m^3 - 2 \cdot r) \cdot (R \cdot m - r^2)) \\
& \left. + m \cdot r^5 + 32 \cdot r^6 + 4 \cdot R \cdot m \cdot (m^7 - 3) - 2 \cdot R^2 \cdot r \cdot (11 \cdot m^4 - 42 \cdot m^2 - 9) + 4 \cdot R^3 \cdot m^2 \right]
\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
& 1) \frac{6}{-6 \cdot (-1)^4 + 9 \cdot (-1)^2 + 4} + 9 \cdot R \cdot (-1) \cdot r \cdot ((-1)^4 - 2 \cdot (-1)^2 - 7) \sim \\
& \frac{2}{R^2 - 2 \cdot R \cdot (-1) \cdot r + r^2} \cdot (R^3 - r^3) - 2 \cdot R^4 + 2 \cdot R^3 \cdot (-1) \cdot r + R^2 \cdot r^2 \cdot ((-1)^4 - 2 \cdot (-1)^2 - 7) \sim \\
& \frac{4}{-6 \cdot R^2 \cdot r \cdot ((-1)^4 - 34 \cdot (-1)^2 - 7) - 80 \cdot R^3 \cdot (-1) \cdot r^3 \cdot (2 \cdot (-1)^2 + 3) \sim} \\
& 1) \frac{2}{-1} + 2 \cdot R \cdot (-1) \cdot r^3 - 2 \cdot r^4 \cdot (R \cdot (-1) - r^3) \sim \\
& + 72 \cdot R^2 \cdot r^4 \cdot (4 \cdot (-1)^2 + 1) - 168 \cdot R^5 \cdot (-1) \cdot r^6 + 32 \cdot r^7 \cdot (4 \cdot (-1)^2 + 1) \cdot ((-1)^4 - 2 \cdot (-1)^2 - 7) \sim \\
& \frac{2}{-1} - 3) - 2 \cdot R^6 \cdot r \cdot (11 \cdot (-1)^4 - 42 \cdot (-1)^2 - 9) + 4 \cdot R^5 \cdot (-1) \cdot r^2 \cdot (7 \cdot (-1)^4 - 2 \cdot (-1)^2 - 9) \sim \\
& \frac{4}{-1} - 40 \cdot (-1)^2 - 45) + 2 \cdot R^4 \cdot r^3 \cdot (37 \cdot (-1)^4 + 246 \cdot (-1)^2 + 37) - 38 \cdot R^5 \cdot (-1) \cdot r^4 \cdot (11 \cdot (-1)^4 - 42 \cdot (-1)^2 - 9) \sim \\
& \frac{3}{0 \cdot R^3 \cdot (-1) \cdot r^4 \cdot ((-1)^2 + 1) + 88 \cdot R^2 \cdot r^5 \cdot (5 \cdot (-1)^2 + 1) - 200 \cdot R \cdot (-1) \cdot r^6} + 32 \cdot r^7 \cdot (4 \cdot (-1)^2 + 1) \cdot ((-1)^4 - 2 \cdot (-1)^2 - 7) \sim \\
& \left. \frac{6}{+ 32 \cdot r^7} \right)
\end{aligned}$$

#13:

$$Z_{het} = \frac{|V_m| \cdot \sqrt{\left( \frac{\gamma_{12}}{T \cdot kb} \right)}}{2 \cdot \pi \cdot r^2}$$

## 2) Nucleación a partir de partículas cúbicas

### a. Núcleo comienza a formarse en una cara de la partícula cúbica

El desarrollo que se presenta a continuación muestra los cálculos que se han realizado, en base a la metodología descrita inicialmente para calcular el parámetro de Zeldovich en el caso particular en el que la nucleación comienza en la cara de una partícula cúbica.

$$\#1: \Delta G_{hs} = \gamma_{12} \cdot S_{12} + \gamma_{12} \cdot \cos(\theta) \cdot S_{23}$$

$$\#2: d^2 = r^2 + R^2 - 2 \cdot r \cdot R \cdot \cos(\theta)$$

$$\#3: X = \frac{R}{r}$$

$$\#4: m = \cos(\theta)$$

-----> Sustitución de las áreas S12 y S23

$$\#5: \Delta G_{hs} = \gamma_{12} \cdot (2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot (1 - \cos(\theta))) + \gamma_{12} \cdot \cos(\theta) \cdot \pi \cdot X^2$$

$$\#6: \Delta G_{hs} = \gamma_{12} \cdot (2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot (1 - m)) + \gamma_{12} \cdot m \cdot \pi \cdot (r \cdot \sqrt{(1 - m^2)})^2$$

$$\#7: \frac{d}{dr} (\Delta G_{hs} = \gamma_{12} \cdot (2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot (1 - m)) + \gamma_{12} \cdot m \cdot \pi \cdot (r \cdot \sqrt{(1 - m^2)})^2)$$

$$\#8: 0 = -2 \cdot \pi \cdot \gamma_{12} \cdot r \cdot (m^3 + m - 2)$$

$$\#9: \partial_r \Delta G_{hs} = -2 \cdot \pi \cdot \gamma_{12} \cdot r \cdot (m^3 + m - 2)$$

-----> volumen casquete

$$\#10: V = \frac{\pi}{3} \cdot r^3 \cdot (2 + \cos(\theta)) \cdot (1 - \cos(\theta))^2$$

$$\#11: V = \frac{\pi}{3} \cdot r^3 \cdot (2 + m) \cdot (1 - m)^2$$

$$\#12: N_h = \frac{\frac{\pi}{3} \cdot r^3 \cdot (2 + m) \cdot (1 - m)^2}{V_m}$$

$$\#13: N_h = \frac{\pi \cdot r^3 \cdot (m + 2) \cdot (m - 1)^2}{3 \cdot V_m}$$

$$\#14: \frac{d}{dr} \left( N_h = \frac{\pi \cdot r^3 \cdot (m + 2) \cdot (m - 1)^2}{3 \cdot V_m} \right)$$

$$\#15: 0 = \frac{\pi \cdot r^2 \cdot (m + 2) \cdot (m - 1)^2}{V_m}$$

-----> Primer producto de derivadas

$$\#16: \theta = (-2 \cdot \pi \cdot \gamma_{12} \cdot r \cdot (m^2 + m - 2)) \cdot \left( \frac{\pi \cdot r^2 \cdot (m+2) \cdot (m-1)^2}{V_m} \right)^{-1}$$

$$\#17: \theta = \frac{2 \cdot V_m \cdot \gamma_{12} \cdot (m^2 + m + 2)}{r \cdot (1 - m) \cdot (m + 2)}$$

$$\#18: \frac{d}{dr} \left( \theta = \frac{2 \cdot V_m \cdot \gamma_{12} \cdot (m^2 + m + 2)}{r \cdot (1 - m) \cdot (m + 2)} \right)$$

$$\#19: 0 = \frac{2 \cdot V_m \cdot \gamma_{12} \cdot (m^2 + m + 2)}{r^2 \cdot (m - 1) \cdot (m + 2)}$$

-----> Segundo producto de derivadas

$$\#20: \partial^2 \Delta G / N^2 = \frac{2 \cdot V_m \cdot \gamma_{12} \cdot (m^2 + m + 2)}{r^2 \cdot (m - 1) \cdot (m + 2)} \cdot \left( \frac{\pi \cdot r^2 \cdot (m+2) \cdot (m-1)^2}{V_m} \right)^{-1}$$

$$\#21: \partial^2 \Delta G / N^2 = \frac{2 \cdot V_m \cdot \gamma_{12} \cdot (m^2 + m + 2)}{\pi \cdot r^4 \cdot (m+2)^2 \cdot (m-1)^3}$$

-----> sustituyendo en Zeldovich

$$\#22: Z_h = \sqrt{\left[ -\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot k_b \cdot T} \cdot \frac{2 \cdot V_m \cdot \gamma_{12} \cdot (m^2 + m + 2)}{\pi \cdot r^4 \cdot (m+2)^2 \cdot (m-1)^3} \right]}$$

$$\#23: Z_h = \frac{\sqrt{(m^2 + m + 2)} \cdot \sqrt{\left( \frac{\gamma_{12}}{T \cdot k_b \cdot (1 - m)^3} \right)} \cdot \left| \frac{V_m}{m + 2} \right|}{\pi \cdot r^2}$$

-----> caso extremo m=-1, es decir cos(180°)

$$\#24: Z_h = \frac{\sqrt{((-1)^2 + -1 + 2)} \cdot \sqrt{\left( \frac{\gamma_{12}}{T \cdot k_b \cdot (1 - -1)^3} \right)} \cdot \left| \frac{V_m}{-1 + 2} \right|}{\pi \cdot r^2}$$

$$\#25: \quad Z_h = \frac{|V_m| \cdot \sqrt{\left( \frac{y_{12}}{T \cdot kb} \right)}}{2 \cdot \pi \cdot r}$$

**b. Núcleo comienza a formarse en un vértice de la partícula cúbica**

De manera análoga al desarrollo que se ha mostrado para el caso en el que la nucleación se da en la cara de una partícula cúbica, a continuación, se presenta el desarrollo matemático que se ha llevado a cabo para calcular el parámetro de Zeldovich en el caso particular en el que la nucleación comienza en el vértice de una partícula cúbica. Se ha detectado un pequeño error en la expresión obtenida para este caso que se ha relacionado con la resolución numérica de las ecuaciones de nucleación para el caso en el que la nucleación comienza en el vértice de una partícula cúbica.

$$\#1: \quad V_2 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot h_{10}$$

$$\#2: \quad h_{10} = 0.8815967897 - 0.654080314 \cdot \cos(\theta) - 0.5033064535 \cdot \cos^2(\theta)$$

$$\#3: \quad V_2 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (0.8815967897 - 0.654080314 \cdot \cos(\theta) - 0.5033064535 \cdot \cos^2(\theta))$$

$$\#4: \quad S_{12} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot h_{20}$$

$$\#5: \quad h_{20} = 0.8665609048 - 0.276518036 \cdot \cos(\theta) - 0.4422067834 \cdot \cos^2(\theta)$$

$$\#6: \quad S_{12} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot (0.8665609048 - 0.276518036 \cdot \cos(\theta) - 0.4422067834 \cdot \cos^2(\theta))$$

$$\#7: \quad S_{23} = \frac{3 \cdot \pi \cdot r^2}{2} \cdot h_{30}$$

$$\#8: \quad h_{30} = 0.3570758524 + 0.7369844695 \cdot \cos(\theta) + 1.179334371 \cdot \cos^2(\theta)$$

$$\#9: \quad S_{23} = \frac{3 \cdot \pi \cdot r^2}{2} \cdot (0.3570758524 + 0.7369844695 \cdot \cos(\theta) + 1.179334371 \cdot \cos^2(\theta))$$

Sea

$$\#10: \Delta Ghs = \gamma_{12} \cdot (S_{12} + S_{23} \cdot \cos(\theta))$$

-----> con:

$$m = \cos(\theta)$$

$$\#11: \Delta Ghs = \gamma_{12} \cdot \left[ 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot (0.8665609048 - 0.276518036 \cdot \cos(\theta) - 0.4422067834 \cdot \cos(\theta)^2) + \left( \frac{3 \cdot \pi \cdot r^2}{2} \cdot (0.3570758524 + 0.7369844695 \cdot \cos(\theta) + 1.179334371 \cdot \cos(\theta)^2) \right) \cdot \cos(\theta) \right]$$

$$\#12: \Delta Ghs = \gamma_{12} \cdot \left[ 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot (0.8665609048 - 0.276518036 \cdot m - 0.4422067834 \cdot m^2) + \left( \frac{3 \cdot \pi \cdot r^2}{2} \cdot (0.3570758524 + 0.7369844695 \cdot m + 1.179334371 \cdot m^2) \right) \cdot m \right]$$

$$\#13: N_h = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (0.8815967897 - 0.654080314 \cdot \cos(\theta) - 0.5033064535 \cdot \cos(\theta)^2)}{V_m}$$

$$\#14: N_h = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (0.8815967897 - 0.654080314 \cdot m - 0.5033064535 \cdot m^2)}{V_m}$$

$$\#15: N_h = - \frac{\pi \cdot r^3 \cdot (5033064535 \cdot m^2 + 6540803140 \cdot m - 8815967897)}{7500000000 \cdot V_m}$$

$$\#16: \Delta Ghs = \frac{\pi \cdot \gamma_{12} \cdot r^2 \cdot (35380031130 \cdot m^3 - 13267008587 \cdot m^2 - 11409167308 \cdot m + 69324872384)}{20000000000}$$

$$\#17: \frac{d}{dr} \left( \Delta Ghs = \frac{\pi \cdot \gamma_{12} \cdot r^2 \cdot (35380031130 \cdot m^3 - 13267008587 \cdot m^2 - 11409167308 \cdot m + 69324872384)}{20000000000} \right)$$

$$\#18: 0 = \frac{\pi \cdot \gamma_{12} \cdot r \cdot (35380031130 \cdot m^3 - 13267008587 \cdot m^2 - 11409167308 \cdot m + 69324872384)}{10000000000}$$

$$\#19: \frac{d}{dr} \left( N_h = - \frac{\pi \cdot r^3 \cdot (5033064535 \cdot m^2 + 6540803140 \cdot m - 8815967897)}{7500000000 \cdot V_m} \right)$$

$$\#20: 0 = - \frac{\pi \cdot r^2 \cdot (5033064535 \cdot m^2 + 6540803140 \cdot m - 8815967897)}{2500000000 \cdot V_m}$$

$$\begin{aligned}
\#21: \theta &= \frac{\pi \cdot \gamma_{12} \cdot r \cdot (35380031130 \cdot m^3 - 13267008587 \cdot m^2 - 11409167308 \cdot m + 69324872384)}{10000000000} \cdot \left( - \frac{\pi \cdot r^2 \cdot (5033064535 \cdot m^2 + 6540803140 \cdot m - 8815967897)}{2500000000 \cdot V_m} \right)^{-1} \\
\#22: \theta &= - \frac{V_m \cdot \gamma_{12} \cdot (35380031130 \cdot m^3 - 13267008587 \cdot m^2 - 11409167308 \cdot m + 69324872384)}{4 \cdot r \cdot (5033064535 \cdot m^2 + 6540803140 \cdot m - 8815967897)} \\
\#23: \frac{d}{dr} \left( \theta = - \frac{V_m \cdot \gamma_{12} \cdot (35380031130 \cdot m^3 - 13267008587 \cdot m^2 - 11409167308 \cdot m + 69324872384)}{4 \cdot r \cdot (5033064535 \cdot m^2 + 6540803140 \cdot m - 8815967897)} \right) \\
\#24: 0 &= \frac{V_m \cdot \gamma_{12} \cdot (35380031130 \cdot m^3 - 13267008587 \cdot m^2 - 11409167308 \cdot m + 69324872384)}{4 \cdot r^2 \cdot (5033064535 \cdot m^2 + 6540803140 \cdot m - 8815967897)} \\
\#25: \partial^2 G / \partial N_2^2 &= \frac{V_m \cdot \gamma_{12} \cdot (35380031130 \cdot m^3 - 13267008587 \cdot m^2 - 11409167308 \cdot m + 69324872384)}{4 \cdot r^2 \cdot (5033064535 \cdot m^2 + 6540803140 \cdot m - 8815967897)} \cdot \left( - \frac{\pi \cdot r^2 \cdot (5033064535 \cdot m^2 + 6540803140 \cdot m - 8815967897)}{2500000000 \cdot V_m} \right)^{-1} \\
\#26: \partial^2 G / \partial N_2^2 &= - \frac{625000000 \cdot V_m \cdot \gamma_{12} \cdot (35380031130 \cdot m^3 - 13267008587 \cdot m^2 - 11409167308 \cdot m + 69324872384)}{\pi \cdot r^4 \cdot (5033064535 \cdot m^2 + 6540803140 \cdot m - 8815967897)^2} \\
\#27: Z_{he} &= \sqrt{ \left( - \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T} \cdot \left( - \frac{625000000 \cdot V_m^2 \cdot \gamma_{12} \cdot (35380031130 \cdot m^3 - 13267008587 \cdot m^2 - 11409167308 \cdot m + 69324872384)}{\pi \cdot r^4 \cdot (5033064535 \cdot m^2 + 6540803140 \cdot m - 8815967897)^2} \right) \right) }
\end{aligned}$$

#28:  $Z_{he} =$

$$12500 \cdot \sqrt{2} \cdot \left| \frac{V_m}{5033064535 \cdot m^2 + 6540803140 \cdot m - 8815967897} \right| \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{12} \cdot (35380031130 \cdot m - 13267008587 \cdot m - 1140916 \cdot m)}{T \cdot kb}}$$


---


$$\frac{7308 \cdot m + 69324872384}{\pi \cdot r^2}$$

Se asume que el ángulo crítico es 90° (se comete error por aproximación numérica) de los  $h_{\theta}$

#29:  $Z_{he} =$

$$12500 \cdot \sqrt{2} \cdot \left| \frac{V_m}{5033064535 \cdot 0^2 + 6540803140 \cdot 0 - 8815967897} \right| \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{12} \cdot (35380031130 \cdot 0^3 - 13267008587 \cdot 0^2 - 1140916 \cdot 0)}{T \cdot kb}}$$


---


$$\frac{7308 \cdot 0 + 69324872384}{\pi \cdot r^2}$$

aproxiamción con  $\cos(90^\circ)=0$

#30:  $Z_{he} = \frac{0.1680543186 \cdot |V_m| \cdot \sqrt{\left(\frac{\gamma_{12}}{T \cdot kb}\right)}}{r^2}$

-----> Valor real al que se debería de llegar:

#31:  $Z_h = \frac{|V_m| \cdot \sqrt{\left(\frac{\gamma_{12}}{T \cdot kb}\right)}}{2 \cdot \pi \cdot r^2}$

#32:  $Z_h = \frac{0.159154943 \cdot |V_m| \cdot \sqrt{\left(\frac{\gamma_{12}}{T \cdot kb}\right)}}{r^2}$

### 3) Nucleación en el vértice de una partícula tetraédrica

A continuación, se muestra el desarrollo matemático realizado para el caso en el que la nucleación comienza en el vértice de una partícula tetraédrica. Tal y como se ha mostrado al final de la formulación, la expresión obtenida no es exactamente la teórica. Este error se ha relacionado con las aproximaciones geométricas que se han realizado para el cálculo de las superficies y volúmenes del casquete que forma el núcleo.

$$\#1: V = r^3 \cdot \left( \frac{4 \cdot \pi}{3} - \frac{\sqrt{2}}{12} \right)$$

$$\#2: S_{12} = \left( 5 \cdot \pi - 3 \cdot \text{ACOS} \left( \frac{1}{3} \right) \right) \cdot r^2$$

$$\#3: S_{23} = \frac{\pi \cdot r^2}{2}$$

-----  
Zeldovich de núcleo en tetraedro  
-----

$$\#4: \Delta G_{hs} = \gamma_{12} \cdot S_{12} + \gamma_{12} \cdot \text{COS}(\theta) \cdot S_{23}$$

$$\text{---- } \theta_{\text{tetra}} = 60^\circ = \pi/3 \text{ ----}$$

$$\#5: \Delta G_{hs} = \gamma_{12} \cdot S_{12} + \gamma_{12} \cdot \text{COS} \left( \frac{\pi}{3} \right) \cdot S_{23}$$

$$\#6: \Delta G_{hs} = S_{12} \cdot \gamma_{12} + \frac{S_{23} \cdot \gamma_{12}}{2}$$

$$\#7: \Delta G_{hs} = \left( \left( 5 \cdot \pi - 3 \cdot \text{ACOS} \left( \frac{1}{3} \right) \right) \cdot r^2 \right) \cdot \gamma_{12} + \frac{\frac{\pi \cdot r^2}{2} \cdot \gamma_{12}}{2}$$

$$\#8: \Delta G_{hs} = \frac{21 \cdot \pi \cdot \gamma_{12} \cdot r^2}{4} - 6 \cdot \gamma_{12} \cdot r^2 \cdot \text{ATAN} \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right)$$

-----  
 Número de sitios heterogéneos  
 -----

$$\#9: N_h = \frac{r^3 \cdot \left( \frac{4 \cdot \pi}{3} - \frac{\sqrt{2}}{12} \right)}{V_m}$$

-----> Derivando respecto a r

$$\#10: \frac{d}{dr} \left( \Delta G_{hs} = \frac{21 \cdot \pi \cdot \gamma_{12} \cdot r^2}{4} - 6 \cdot \gamma_{12} \cdot r^2 \cdot \text{ATAN} \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \right)$$

$$\#11: 0 = \frac{21 \cdot \pi \cdot \gamma_{12} \cdot r}{2} - 12 \cdot \gamma_{12} \cdot r \cdot \text{ATAN} \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right)$$

$$\#12: \frac{d}{dr} \left( N_h = \frac{r^3 \cdot \left( \frac{4 \cdot \pi}{3} - \frac{\sqrt{2}}{12} \right)}{V_m} \right)$$

$$\#13: 0 = \frac{r^2 \cdot \left( 4 \cdot \pi - \frac{\sqrt{2}}{4} \right)}{V_m}$$

-----> Producto de derivadas

$$\#14: \theta = \left( \frac{21 \cdot \pi \cdot \gamma_{12} \cdot r}{2} - 12 \cdot \gamma_{12} \cdot r \cdot \text{ATAN} \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \right) \cdot \left( \frac{r^2 \cdot \left( 4 \cdot \pi - \frac{\sqrt{2}}{4} \right)}{V_m} \right)^{-1}$$

$$\#15: \theta = \frac{24 \cdot \sqrt{2} \cdot V_m \cdot \gamma_{12} \cdot \text{ATAN} \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right)}{r \cdot (1 - 8 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi)} + \frac{21 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi \cdot V_m \cdot \gamma_{12}}{r \cdot (8 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi - 1)}$$

-----> Nueva derivada

$$\#16: \frac{d}{dr} \left( \theta = \frac{24 \cdot \sqrt{2} \cdot V_m \cdot \gamma_{12} \cdot \text{ATAN} \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right)}{r \cdot (1 - 8 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi)} + \frac{21 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi \cdot V_m \cdot \gamma_{12}}{r \cdot (8 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi - 1)} \right)$$

$$\#17: 0 = \frac{24 \cdot \sqrt{2} \cdot V_m \cdot \gamma_{12} \cdot \text{ATAN} \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right)}{r^2 \cdot (8 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi - 1)} + \frac{21 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi \cdot V_m \cdot \gamma_{12}}{r^2 \cdot (1 - 8 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi)}$$

-----> Segundo producto de derivadas

$$\#18: \left( \frac{24 \cdot \sqrt{2} \cdot V_m \cdot \gamma_{12} \cdot \text{ATAN}\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)}{r^2 \cdot (8 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi - 1)} + \frac{21 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi \cdot V_m \cdot \gamma_{12}}{r^2 \cdot (1 - 8 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi)} \right) \cdot \left( \frac{r^2 \cdot \left(4 \cdot \pi - \frac{\sqrt{2}}{4}\right)}{V_m} \right)^{-1}$$

$$\#19: \frac{12 \cdot V_m^2 \cdot \gamma_{12} \cdot \left(8 \cdot \text{ATAN}\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right) - 7 \cdot \pi\right)}{r^4 \cdot (8 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi - 1)^2}$$

$$\#20: \partial^2 \Delta G / N^2 = \frac{12 \cdot V_m^2 \cdot \gamma_{12} \cdot \left(8 \cdot \text{ATAN}\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right) - 7 \cdot \pi\right)}{r^4 \cdot (8 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi - 1)^2}$$

$$\#21: Z_{he} = \sqrt{\left( \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot kb \cdot T} + \frac{12 \cdot V_m^2 \cdot \gamma_{12} \cdot \left(8 \cdot \text{ATAN}\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right) - 7 \cdot \pi\right)}{r^4 \cdot (8 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi - 1)^2} \right)}$$

$$\#22: Z_{he} = \frac{\sqrt{6 \cdot |V_m|} \cdot \sqrt{\left(\frac{\gamma_{12}}{T \cdot kb}\right)} \cdot \sqrt{\left(7 \cdot \pi - 8 \cdot \text{ATAN}\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)\right)}}{\sqrt{\pi \cdot r^2 \cdot (8 \cdot \sqrt{2} \cdot \pi - 1)}}$$

$$\#23: Z_{he} = \frac{0.1652807929 \cdot |V_m| \cdot \sqrt{\left(\frac{\gamma_{12}}{T \cdot kb}\right)}}{r^2}$$

-----> Valor real al que se debería de llegar:

$$\#24: Z_h = \frac{|V_m| \cdot \sqrt{\left(\frac{\gamma_{12}}{T \cdot kb}\right)}}{2 \cdot \pi \cdot r^2}$$

$$\#25: Z_h = \frac{0.159154943 \cdot |V_m| \cdot \sqrt{\left(\frac{\gamma_{12}}{T \cdot kb}\right)}}{r^2}$$

# Anexo 3: Modelo de cristalización

```
% -----  
-----  
% PROGRAMA PARA SIMULAR NUCLEACIÓN DE UNA ALEACIÓN BASE  
ALUMINIO-SILICIO  
% CON ASISTENCIA DE NANOPARTÍCULAS  
% -----  
-----  
% Obtención del diagrama Al-Si equivalente para modelar la  
solidificación  
% del AlSi10MnMg en función de los elementos constituyentes  
del mismo.  
% Se incluyen 3 tipos de geometría de partículas:  
esféricas, cúbicas y  
% tetraédricas.  
  
% Modelo del diagrama Al-Si  
% -----  
% Puntos en el diagrama Al-Si en porcentaje Atómico. La  
parte real es el  
% %At (coordenada X), y la parte imaginaria es la  
temperatura en K  
% (coordenada Y).  
% a-k puntos característicos que conforman el diagrama Al-  
Si  
a=0+496.14*1i;  
b=0.6755+764.01*1i;  
b2=2.6832+934.76*1i;  
c=1.5861+850.35*1i;  
d=0.7726+888.98*1i;  
e=0+932.85*1i;  
f=5.9032+894.86*1i;  
g=12.1648+850.35*1i;  
h=49.9171+1320.50*1i;  
i_=100+1687.15*1i; % para que no se confunda con los  
imaginarios  
j_=99.8231+850.35*1i; % para que no se confunda con los  
imaginarios  
k=100+390.48*1i;  
% Ecuaciones que forman las líneas que dividen las zonas  
del diagrama Al-Si  
% líneas del diagrama: l1 (c-j), l2 (i-j) y l3 (j-k)  
%definición de los puntos  
l1=[c;j_];  
l2=[i_;j_];  
l3=[j_;k];  
% zonas del diagrama Al-Si modelizadas como polinomios (2°  
grado), (es
```

```

% necesario tres puntos por el grado)
p1=[a;c;b2];
p2=[c;d;e];
p3=[e;f;g];
p4=[g;h;i_];
% fit de los puntos (definición de la función que une los
puntos)
l1_fit=polyfit(real(l1),imag(l1),1); % creación de las
funciones de grado 1
l2_fit=polyfit(real(l2),imag(l2),1);
l3_fit=polyfit(real(l3),imag(l3),1);
p1_fit=polyfit(real(p1),imag(p1),2);% creación de las
funciones de grado 2
p2_fit=polyfit(real(p2),imag(p2),2);
p3_fit=polyfit(real(p3),imag(p3),2);
p4_fit=polyfit(real(p4),imag(p4),2);
% Creación del diagrama Al Si con las ecuaciones...
figure(1)
clf(1)
% evaluación de las funciones creadas entre puntos de
definición del diagrama
% Al-Si
y_l1 = polyval(l1_fit,linspace(real(c),real(j_),1000));
plot(linspace(real(c),real(j_),1000),y_l1,'b')
hold on % superposición de Figuras
grid
y_l2 = polyval(l2_fit,linspace(real(i_),real(j_),1000));
plot(linspace(real(i_),real(j_),1000),y_l2,'b')
y_l3 = polyval(l3_fit,linspace(real(j_),real(k),1000));
plot(linspace(real(j_),real(k),1000),y_l3,'b')
y_p1 = polyval(p1_fit,linspace(0,real(c),1000));
plot(linspace(0,real(c),1000),y_p1,'b')
y_p2 = polyval(p2_fit,linspace(real(e),real(c),1000));
plot(linspace(real(e),real(c),1000),y_p2,'b')
y_p3 = polyval(p3_fit,linspace(real(e),real(g),1000));
plot(linspace(real(e),real(g),1000),y_p3,'b')
y_p4 = polyval(p4_fit,linspace(real(g),real(i_),1000));
plot(linspace(real(g),real(i_),1000),y_p4,'b')
title('Diagrama de fase de una aleación Al-Si')
xlabel('Porcentaje atómico de Silicio, [%]')
ylabel('Temperatura, [K]')

% Obtención de la aleación Al-Si equivalente a partir de la
composición original
% -----
% -----
% Rango de aplicación de las ecuaciones de Si equivalente,
basado en los
% máximos de la Fig. 1 del paper: "Calculation of the
liquidus temperature

```

```

% for hypo and hypereutectic aluminum silicon alloys". F.C.
Robles Hernandez,
% M.B. Djurdjevic, W.T. Kierkus, J.H. Sokolowski
% ----

% Introducción de los porcentajes de aleantes.
clc
disp('-----')
disp('PROGRAMA PARA SIMULAR NUCLEACIÓN DE UNA ALEACIÓN BASE
ALUMINIO-SILICIO')
disp('CON ASISTENCIA DE NANO-PARTÍCULAS')
disp('-----')
disp('Obtención del diagrama Al-Si equivalente para modelar
la solidificación')
disp('del AlSi10MnMg en función de los elementos
constituyentes del mismo.')
disp('Se incluyen 3 tipos de geometría de partículas:
esféricas, cúbicas y')
disp('tetraédricas.')
disp('-----')
disp('El porcentaje de Si equivalente deberá ser menor que
el valor de')
disp('eutéctico de una aleación Al-Si estándar (12.6 %wt.),
para que el')
disp('modelo de Si equivalente sea válido.')
disp('-----')
disp('Porcentajes en %wt de los elementos de la aleación.')
disp('Para el caso del: Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, y Mg, el')
disp('máx %wt en la aleación será 4%.')
disp('-----')
disp('-----')
disp('Para el caso de: Pb, Bi, Sr, Sn, Sb, Ti y B, el máx
%wt en la')
disp('aleación será 1%.')
disp('-----')
disp('Introducir los % de elementos de aleación mayores [0
a 100].')
disp('-----')
wt_Si=input('wt%_Si=');
wt_Mn=input('wt%_Mn=');
wt_Fe=input('wt%_Fe=');
wt_Ni=input('wt%_Ni=');
wt_Cu=input('wt%_Cu=');
wt_Zn=input('wt%_Zn=');
wt_Mg=input('wt%_Mg=');
disp('-----')
disp('Introducir los % de elementos de aleación menores [0
a 100]..')

```

```

wt_Pb=input('wt%_Pb=');
wt_Bi=input('wt%_Bi=');
wt_Sr=input('wt%_Sr=');
wt_Sn=input('wt%_Sn=');
wt_Sb=input('wt%_Sb=');
wt_Ti=input('wt%_Ti=');
wt_B=input('wt%_B=');
wt_Ca=input('wt%_Ca=');
% -----
% Cálculo del Si-Eq. en base al paper "Calculation of the
liquidus temperature
% for hypo and hypereutectic aluminum silicon alloys". F.C.
Robles Hernandez,
% M.B. Djurdjevic, W.T. Kierkus, J.H. Sokolowski
Si_Eq_elem=zeros(14,1);
Si_Eq_elem(1)= 0.350*wt_Cu -0.027*wt_Cu^2;
Si_Eq_elem(2)= 0.0258*wt_Mg -0.0088*wt_Mg^2;
Si_Eq_elem(3)= 0.8221*wt_Mn -0.0349*wt_Mn^2;
Si_Eq_elem(4)= 0.6495*wt_Fe +0.0003*wt_Fe^2;
Si_Eq_elem(5)= 0.1227*wt_Zn -0.00022*wt_Zn^2;
Si_Eq_elem(6)= 0.7849*wt_Sn -0.0313*wt_Sn^2;
Si_Eq_elem(7)= 0.9076*wt_Bi -0.0092*wt_Bi^2;
Si_Eq_elem(8)= 0.859*wt_Pb +0.02976*wt_Pb^2;
Si_Eq_elem(9)= 0.0594*wt_Ca +0.00685*wt_Ca^2;
Si_Eq_elem(10)= 0.8255*wt_Sb -0.0327*wt_Sb^2;
Si_Eq_elem(11)= 0.5644*wt_Ni -0.0285*wt_Ni^2;
Si_Eq_elem(12)= 0.7854*wt_Sr -0.0157*wt_Sr^2;
Si_Eq_elem(13)= -0.8159*wt_Ti +0.009927*wt_Ti^2;
Si_Eq_elem(14)= -0.9977*wt_B +0.00007506*wt_B^2;
Si_Eq_wt=wt_Si+sum(Si_Eq_elem);
disp('-----')
disp('El Si equivalente en %wt es [%]:')
disp(Si_Eq_wt);
disp('-----')
disp('El Si equivalente en %at es [%]:')
% en función a los pesos atómicos de Al(26.9615) y Si
(28.086)
Si_Eq_at=(Si_Eq_wt/28.086)/(Si_Eq_wt/28.086+(100-
Si_Eq_wt)/26.9815)*100;
disp(Si_Eq_at);

% programa para nucleación basado en el documento: "Effect
of cooling rate
% during solidification of Aluminum - Chromium Alloy" by
Gautham Muthusamy.
% Teoría de Nucleación Clásica (CNT).

% Datos necesarios para el modelo CNT.
% -----
% número de Avogadro [part/mol]

```

```

Nav=6.02214076e23;

%--- TEMPERATURAS
disp('-----')
disp('Datos necesarios para el modelo CNT.')
disp('Las unidades para cada dato')
disp('se indican para cada ítem.')
disp('-----')
disp('FS significa fracción sólida de la aleación.
FS=1=sólido')
disp('FS=0=líquido')
disp('-----')
Tm_fusion=input('Temperatura de fusión (melt, FS=0) de la
aleación [°C]:');
% Tm_fusion=580;
Tm_fusion=Tm_fusion+273.15;
disp('-----')
T_solidif=input('Temperatura de solidificación (sol, FS=1)
de la aleación [°C]:');
% T_solidif=549.5;
T_solidif=T_solidif+273.15;
disp('-----')
delta_T=input('Temperatura de sub-enfriamiento de la
aleación [°C]:');
% delta_T=2
%-----
-----
% kg/m^3, promedio de densidades desde 300 hasta 822 K
disp('-----')
densidad_aleacion_sol=input('Densidad de la aleación
sólido (FS=1), [kg/m^3]:');
% densidad_aleacion_sol=2622
% kg/m^3, promedio de densidades temperatura mayor de 853
K
disp('-----')
densidad_aleacion_liq=input('Densidad de la aleación melt
(FS=0), [kg/m^3]:');
% densidad_aleacion_liq=2424
disp('-----')
disp('Para el ángulo de mojabilidad, los valores típicos
son >= de 60°.')
theta=input('Introduzca ángulo de mojabilidad de la
partícula [°]:');
% theta=60;
theta=theta*pi/180; %conversión a radianes
disp('-----')
a_malla_Al=input('Parámetro de red Al, (parámetro de celda)
[nm]:');
% a_malla_Al=0.4040;
a_malla_Al=a_malla_Al/1e9;
a_jump_Al=(a_malla_Al)/sqrt(2);

```

```

% Renombramos el Si atómico y lo ponemos en tanto por 1
x_0_at=Si_Eq_at;
x_0_at=x_0_at/100;

% masa molar del AlSi10MnMg como una aleación Al-Si
equivalente
M_Silafont=((x_0_at.*28.0855)+((1-x_0_at).*(26.981539))); %
gr/mol
M_Silafont=M_Silafont/1000; % kg/mol

% Volumen molar del Silafont 36, en base a densidad de fase
sólida.
Vm=M_Silafont./densidad_aleacion_liq; % [m^3/mol]

% volumen atómico de la fase líquida [m^3/part.]
v_liq=Vm/Nav;

% cambio de porcentaje atómico de Si-eq a %wt de Si-eq
xSi_wt = 100*28.0855*x_0_at/(28.0855*x_0_at -
26.981539*(x_0_at - 100));
% porcentaje equivalente en %wt de Al
xAl_wt=1-xSi_wt;
% fracción molar de la aleación entendida como Al-Si
mol_Si=xSi_wt/28.0855;
mol_Al=xAl_wt/26.981539;
x_mol_Si=mol_Si/(mol_Si+mol_Al);
x_mol_Al=1-x_mol_Si;

% cálculo de la fase semi-líquida gamma también en base al
paper:
% "Effect of cooling rate during solidification of Aluminum
- Chromium
% Alloy" by Gautham Muthusamy.
gamma_Si=(28.0855/1000)/(Nav*densidad_aleacion_liq)*x_mol_S
i;
gamma_Al=(26.981539/1000)/(Nav*densidad_aleacion_liq)*x_mol
_Al;
gamma_Sil_36=gamma_Si+gamma_Al; % [m^3/part]
disp('-----')
disp('El calor latente de fusión debe introducirse con
signo (+).')
calor_latent_aleacion=input('Calor latente de fusión
[J/kg]:');
% calor_latent_aleacion=423000;
calor_latent_aleacion=calor_latent_aleacion*-1;
% delta Hv para el cálculo de delta_Gv
Hv=calor_latent_aleacion.*densidad_aleacion_sol;
% en base a la teoría de nucleación
delta_gv=(Hv*(delta_T))/Tm_fusion; % Factor para Gibbs
volumétrica

```

```

disp('-----')
gamma_12=input('Energía interfacial líquido-núcleo Al
[J/m^2]:');
% gamma_12=0.1689;

% Siguiendo con el artículo: "Effect of cooling rate during
solidification
% of Aluminum - Chromium Alloy" by Gautham Muthusamy.

% factor P
P=gamma_Sil_36*delta_gv;
% factor_theta=(2-3*cos(theta)+(cos(theta))^3)/4;
factor_theta=1;
Q=gamma_12*(36*pi*(gamma_Sil_36^2)*factor_theta)^(1/3);

% -----
% búsqueda de puntos críticos
delta_G_crit=(16*pi*gamma_12^3)/(3*delta_gv^2);
n_crit=((4/3*pi)*((2*gamma_12)/abs(delta_gv)).^3)/gamma_Sil
_36;
% crear espacio lineal para poder buscar puntos críticos
del sistema
n=linspace(0,2*n_crit,100000);
delta_Gn=Q.*n.^(2/3)+P.*n;

% posición de r_crit en forma numérica
pos_Gn_max=find(max(delta_Gn)==delta_Gn); % buscar posición
de GV_max (delta_G)
r_crit_pos_Gn_max=n(pos_Gn_max); % encontrar radio crítico
en base a la función

% Zeldovich según definición del artículo: "Effect of
cooling rate
% during solidification of Aluminum - Chromium Alloy" by
Gautham Muthusamy.
% (ec. 2.13, segunda derivada)

% constante de Boltzmann
kb=1.3806488e-23; % constante de Boltzmann [J/K].
der_2_Gn=-(gamma_Sil_36^2*delta_gv^4)/(32*pi*gamma_12^2);
Z_cap=sqrt(-1/(kb*(Tm_fusion-delta_T))*der_2_Gn);

% Zeldovich como un valor de derivada numérica
(comprobación del Z_cap)
n_crit_numerico=linspace(n(round(mean(pos_Gn_max)))/1.02,n
(round(mean(pos_Gn_max)))*1.02,10001);
delta_Gn_numerico=Q.*n_crit_numerico.^(2/3)+P.*n_crit_numer
ico;

% ajuste a polinomio grado 3 en zona cercana a n_crit

```

```

p_Zel_numerico =
polyfit(n_crit_numerico,delta_Gn_numerico,3);
% coeficiente crítico "p1"
p1=p_Zel_numerico(1);
p2=p_Zel_numerico(2);
p3=p_Zel_numerico(3);
der_2_Zel=6*p1*n(round(mean(pos_Gn_max))).^1+2*p2*n(round(m
ean(pos_Gn_max))).^0+0*p3;
Z_num=sqrt(-1/(kb*(Tm_fusion-delta_T))*der_2_Zel); %
Comprobación Z numérico

% --- Difusividad de Si en Al, tomado de: "Diffusion of
Silicon in
% Aluminum, SHIN-ICHIRO FUJIKAWA, KEN-ICHI HIRANO, AND
YOSHIAKI FUKUSHIMA".
T=(Tm_fusion-delta_T); % T basada en T de fusión y sub-
enfriamiento.
% contante de los gases R
R=8.31446261815324; % J/(K*mol)
% Dif_Al_Si=2.02e-4.*exp(- 136000/(R.*T));

% --- Difusividad de Si en Al, tomado de: "Metallurgical
and protective coatings
% Silicon diffusion in aluminium"
% A.Paccagnella, G.Ottaviani, P.Fabbri, G.Ferla, G.Queirolo
kb_eV=8.617333262e-5; % constante de Boltzmann en eV.
Dif_Al_Si=(8.3e-3*exp(-0.81/(kb_eV.*T)))/100^2; %
Difusividad en m^2/s

%-----
% Utilizando los conceptos de la tesis de Moubarak, del
documento de tesis:
% "MODÈLE PAR ÉLÉMENTS DISCRETS MULTI PHYSIQUE DU
COMPORTEMENT DES MATÉRIAUX
% MÉTALLIQUES SOUS SOLLICITATIONS THERMO MÉCANIQUES
EXTRÊMES"
% Comprobación del parámetro Zeldovich según Moubarak
r_crit=(2*gamma_12)/abs(delta_gv);
r_crit_kT=r_crit+(1/2)*sqrt(kb*(Tm_fusion-
delta_T)/(pi*gamma_12));

Z_tesis=(Vm)/(2*pi*r_crit_kT^2)*sqrt((gamma_12)/(Nav*R*(Tm_
fusion-delta_T)));
% parámetro BETA equivalente al Dk (frecuencia de salto de
difusividad del
% Si en el Al)
beta=(4*pi*r_crit_kT^2)/(a_malla_Al^4)*(1/(x_0_at*Dif_Al_Si
))^(-1);
%-----

```

```

%--- ARTÍCULO DE Clouet: "Modeling of Nucleation Processes"
% Comprobación del Zeldovich y cálculo del número crítico
de partículas
delta_G_nuc=gamma_Sil_36*delta_gv;
constante_A_nuc=(36*pi*gamma_Sil_36^2)^(1/3);
Z_hom=(3*(delta_G_nuc^2))/(4*sqrt(pi*kb*(Tm_fusion-
delta_T))*(constante_A_nuc*gamma_12)^(3/2));
delta_n=2/sqrt(pi)*(1/Z_hom);
n_crit_hom=(-
(2/3)*((constante_A_nuc*gamma_12)/delta_G_nuc))^3;

%--- ARTÍCULO DE OXTOBY: "NUCLEATION OF CRYSTALS FROM THE
MELT"
% delta_G_m=Nav*gamma_Sil_36*delta_gv;
%
delta_crit_hom=(16*pi*gamma_12^3*gamma_Sil_36^2)/(3*(delta_
G_m/Nav)^2);

% INTRODUCCIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS PARTÍCULAS.
% -----
disp('-----
-')
disp('INTRODUCCIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS
PARTÍCULAS.')
disp('-----
-')
disp('Forma aproximada de las partículas.')
disp('-----')
tipo_partic=input('[1] Esfera, [2] Cúbica, [3]
Tetraédrica:');
% tipo_partic=1
disp('-----')
densidad_partic=input('Densidad del material de las
partículas [kg/m^3]:');
% densidad_partic=3950
disp('-----')
dia_equiv=input('Diámetro medio equivalente de partículas
[nm]:');
% dia_equiv=50
dia_equiv=dia_equiv*1e-9;

disp('-----
-')
disp('CANTIDAD DE MATERIAL PARA LOS ENSAYOS
EXPERIMENTALES.')
disp('-----
-')
disp('-----')

```

```

masa_aleacion=input('Masa de la aleación en el crisol
[Kg]:');
% masa_aleacion=3
disp('-----')
masa_particulas=input('Masa de las partículas introducidas
en el crisol [gr]:');
% masa_particulas=9
masa_particulas=masa_particulas/1000;

% CÁLCULOS NECESARIOS DE FACTORES PARA EL MODELO DE
NUCLEACIÓN CLÁSICA
% -----
-----

% Factor de Zeldovich por tipo de partícula.
% -----
Zel_hom=gamma_Sil_36/(2*pi*r_crit)*sqrt(gamma_12/(kb*T)); %
Z homogéneo

% --- Algún cambio de variable
m=cos(theta); % cambio de variable de cos(theta)
if tipo_partic==1
    Zel=sqrt(- 1./(2.*pi.*kb.*T).*(-
54.*gamma_Sil_36.^2.*gamma_12.*r_crit.*((dia_equiv./2).^2 -
...
    2.*(dia_equiv./2).*m.*r_crit +
r_crit.^2).*(sqrt((dia_equiv./2).^2 -
2.*(dia_equiv./2).*m.*r_crit +...
    r_crit.^2).*(2.*sqrt((dia_equiv./2).^2 -
2.*(dia_equiv./2).*m.*r_crit + r_crit.^2).*...
    (2.*(dia_equiv./2).^2 -
7.*(dia_equiv./2).*m.*r_crit + 5.*r_crit.^2) + 2.*...
    (dia_equiv./2).^3.*m.*(m.^2 - 3) +
9.*(dia_equiv./2).^2.*r_crit.*(m.^2 + 1) -...
    24.*(dia_equiv./2).*m.*r_crit.^2 +
10.*r_crit.^3).*(sqrt((dia_equiv./2).^2 -...
    2.*(dia_equiv./2).*m.*r_crit +
r_crit.^2).*(sqrt((dia_equiv./2).^2 - 2.*...
    (dia_equiv./2).*m.*r_crit +
r_crit.^2).*((dia_equiv./2).^2.*m.^2 + 2.*...
    (dia_equiv./2).*m.*r_crit - 3.*r_crit.^2) -
(dia_equiv./2).^3.*m.^2 +...
    (dia_equiv./2).^2.*r_crit.*(m - 2) +
5.*(dia_equiv./2).*m.*r_crit.^2 - 3.*r_crit.^3) +...
    ((dia_equiv./2).*m -
r_crit).*(sqrt((dia_equiv./2).^2 -
2.*(dia_equiv./2).*m.*r_crit + r_crit.^2).*...
    ((dia_equiv./2).^2.*m - r_crit.^2) -
(dia_equiv./2).^3.*m + (dia_equiv./2).^2.*m.^2.*r_crit +...
    (dia_equiv./2).*m.*r_crit.^2 - r_crit.^3)) +
r_crit.*(sqrt((dia_equiv./2).^2 - 2.*...

```

```

        (dia_equiv./2).*m.*r_crit +
r_crit.^2).*((dia_equiv./2).^6.*(m.^6 - 6.*m.^4 + 9.*m.^2 +
4) +...
        9.*(dia_equiv./2).^5.*m.*r_crit.*(m.^4 - 2.*m.^2 -
7) - 6.*(dia_equiv./2).^4.*r_crit.^2.*...
        (m.^4 - 34.*m.^2 - 7) -
80.*(dia_equiv./2).^3.*m.*r_crit.^3.*(2.*m.^2 + 3) +...
        72.*(dia_equiv./2).^2.*r_crit.^4.*(4.*m.^2 + 1) -
168.*(dia_equiv./2).*m.*r_crit.^5 + 32.*r_crit.^6) +...
        4.*(dia_equiv./2).^7.*m.*(m.^2 - 3) -
2.*(dia_equiv./2).^6.*r_crit.*(11.*m.^4 - 42.*m.^2 - 9)
+...
        4.*(dia_equiv./2).^5.*m.*r_crit.^2.*(7.*m.^4 -
40.*m.^2 - 45) + 2.*(dia_equiv./2).^4.*...
        r_crit.^3.*(37.*m.^4 + 246.*m.^2 + 37) -
380.*(dia_equiv./2).^3.*m.*r_crit.^4.*(m.^2 + 1) +...
        88.*(dia_equiv./2).^2.*r_crit.^5.*(5.*m.^2 + 1) -
200.*(dia_equiv./2).*m.*r_crit.^6 + 32.*r_crit.^7))./...
        (pi.*(2.*sqrt((dia_equiv./2).^2 -
2.*(dia_equiv./2).*m.*r_crit +
r_crit.^2).*(sqrt((dia_equiv./2).^2 -...
        2.*(dia_equiv./2).*m.*r_crit +
r_crit.^2).*((dia_equiv./2).^3.*m +
(dia_equiv./2).^2.*r_crit.*(m.^2 - 1) +...
        3.*(dia_equiv./2).*m.*r_crit.^2 - 4.*r_crit.^3) -
(dia_equiv./2).^4.*m + (dia_equiv./2).^3.*r_crit -...
        3.*(dia_equiv./2).^2.*r_crit.^2 +
7.*(dia_equiv./2).*m.*r_crit.^3 - 4.*r_crit.^4) +
(2.*sqrt((dia_equiv./2).^2 -...
        2.*(dia_equiv./2).*m.*r_crit +
r_crit.^2).*((dia_equiv./2).^3 - r_crit.^3) -
2.*(dia_equiv./2).^4 + 2.*...
        (dia_equiv./2).^3.*m.*r_crit +
(dia_equiv./2).^2.*r_crit.^2.*(m.^2 - 1) +
2.*(dia_equiv./2).*m.*r_crit.^3 -...
        2.*r_crit.^4).*((dia_equiv./2).*m - r_crit).^3)))));
%--- cálculo de número de partículas en el "melt"
vol_uni=(4/3)*pi*(dia_equiv./2)^3; % volumen unitario
de la partícula
% en función del diámetro equivalente
masa_uni=densidad_partic*vol_uni; % masa unitaria de la
partícula
n_partic=round(masa_particulas/masa_uni); % número de
partículas total
V_melt=masa_aleacion/densidad_aleacion_liq; % volumen
de la aleación liq.
N_o=n_partic/V_melt; % número de sitios de nucleación
por unidad de volumen

%--- factor de frecuencia beta (Dk) del artículo:
"Effect of cooling rate

```

```

    % during solidification of Aluminum - Chromium Alloy"
by Gautham
    % Muthusamy., ec. 2.4
    S12 = 2.*pi.*r_crit^2.*(1 + (r_crit -
(dia_equiv./2).*cos(theta))./sqrt(-...
        2.*(dia_equiv./2).*r_crit.*cos(theta) +
(dia_equiv./2)^2 + r_crit^2));
    Dk=(Dif_Al_Si/(a_jump_Al^2))*(S12*xSi_wt/a_jump_Al^2);
% caso general del Dk
    %--- F_theta para energía crítica
    x=(dia_equiv./2)/r_crit;
    g = sqrt(1 + x^2 - 2*m*x);
    F_theta = 1/2*(1 - ((m*x - 1)/g)^3 + x^3*(2 - 3*((x -
m)/g) + ((x - m)/g)^3) + 3*m*x^2*((x - m)/g - 1));
    delta_G_crit_het=delta_G_crit*F_theta;

elseif tipo_partic==2 % partículas cúbicas
    a_part=dia_equiv/sqrt(3); % arista de la partícula
    % las variables se han definido para el caso esférico
    vol_uni=(a_part)^3;
    masa_uni=densidad_partic*vol_uni;
    n_partic=round(masa_particulas/masa_uni);
    V_melt=masa_aleacion/densidad_aleacion_liq;
    N_o=n_partic/V_melt;
    % en este caso son dos los casos estudiados (esquina y
cara)
    disp('-----')
    disp('En el caso de las partículas cúbicas, se debe
introducir si la nucleación')
    disp('se dará teóricamente en una esquina, o en una
cara de la partícula.')
    disp('-----')
    esquina_o_cara=input('Nucleación en una esquina [1],
nucleación en una cara [2];');
    if esquina_o_cara==1
        Zel =
12500.*sqrt(2).*abs(gamma_Si1_36./(5033064535.*m^2 +
6540803140.*m -...
            8815967897)).*sqrt(gamma_12.*(35380031130.*m^3
- 13267008587.*m^2 -...
            11409167308.*m +
69324872384)./(T.*kb))./(pi.*r_crit^2);
        S12 = 4.*pi.*r_crit^2.*(0.8665609048 -
0.276518036.*cos(theta) -...
            0.4422067834.*cos(theta)^2);
        % los factores h1, h2 y h3 se han obtenido
numericamente
        h1= 0.88159679 -0.65408031*cos(theta) -
0.50330645*(cos(theta)).^2;
        h2 = 0.8665609-0.27651804*cos(theta)-
0.44220678*(cos(theta)).^2;

```

```

        h3=
0.35707585+0.73698447*cos(theta)+1.17933437*(cos(theta)).^2
;
        F_theta = 27.*h3.^3.*cos(theta).^3./(512.*h1.^2) +
27.*h2.*h3.^2.*cos(theta).^2./...
        (64.*h1.^2) +
9.*h2.^2.*h3.*cos(theta)./(8.*h1.^2) + h2.^3./h1.^2;
    else
        Zel = sqrt(m^2 + m + 2).*sqrt(gamma_12./(T.*kb.*(1
- m)^3)).*...
        abs(gamma_Sil_36./(m + 2))./(pi.*r_crit^2);
        S12=(2.*pi.*r_crit^2.*(1 - cos(theta)));
        F_theta= 1./4.*(2 - 3.*cos(theta) + cos(theta)^3);
    end
    %--- F_theta para energía crítica
    delta_G_crit_het=delta_G_crit*F_theta;
    %--- factor de frecuencia beta (Dk), ec. 2.4
    Dk=(Dif_Al_Si/(a_jump_Al^2))*(S12*xSi_wt/a_jump_Al^2);
else
    % este es el caso para tipo_partic==3
    a_part=4*(dia_equiv/2)/sqrt(6); % arista de la
partícula
    % las variables se han definido para el caso esférico
    vol_uni=sqrt(2)*(a_part^3)/12;
    masa_uni=densidad_partic*vol_uni;
    n_partic=round(masa_particulas/masa_uni);
    V_melt=masa_aleacion/densidad_aleacion_liq;
    N_o=n_partic/V_melt;
    Zel = sqrt(-
1./(2.*pi.*kb.*T).*(12.*gamma_Sil_36^2.*gamma_12.*...
        (8.*atan(sqrt(2)./2) -
7.*pi)./(r_crit^4.*(8.*sqrt(2).*pi - 1)^2));
        S12 = (5.*pi - 3.*acos(1./3)).*r_crit^2;
        Dk=(Dif_Al_Si/(a_jump_Al^2))*(S12*xSi_wt/a_jump_Al^2);
    %--- F_theta para energía crítica
    F_theta= (2.*sqrt(2).*pi - 3.*sqrt(2) -
1).*(512.*atan(sqrt(2)./2).^3 -...
        192.*atan(sqrt(2)./2).^2.*(3.*sqrt(3).*cos(theta) -
20.*pi + 12) +...
        24.*atan(sqrt(2)./2).*(3.*sqrt(3).*cos(theta) -
20.*pi + 12).^2 -...
        (3.*sqrt(3).*cos(theta) - 20.*pi +
12).^2.*(3.*sqrt(3).*cos(theta) -...
        4.*(5.*pi - 3)))./(8.*(8.*sqrt(2).*pi - 1).^3);
    delta_G_crit_het=delta_G_crit*F_theta;
end

% -----
% FLUJO DE NUCLECIÓN
% -----

```

```

% TOMADO DE: "MODÈLE PAR ÉLÉMENTS DISCRETS MULTI PHYSIQUE
DU... (Tesis de
% Moubarak Gado)" y de "Solidification, real-time
investigation of grain nucleation
% and growth during liquid to solid phase transformation of
aluminium
% alloys"
tau=2/(pi*Dk*Zel^2); % constante de tiempo de incubación
% flujo de germinación en base a: "Solidification. Real-
Time Investigation of
% Grain Nucleation and Growth During Liquid to Solid Phase
Transformation of Aluminum Alloys"
% tiempo=input('Introduzca el tiempo estimado del proceso
de nucleación [s]:');
tiempo=10;
t=linspace(0,tiempo,100000);

% exponencial de tiempo con constante tau
exp_tiempo_1=exp(-tau./t);

% AJUSTE DE VALOR DE ZELDOVICH
disp('-----')
efi=input('Introduzca la eficiencia de incorporación de las
partículas [0-1]:');
N_o=N_o*efi; % las partículas reales que sirven de germen
% --- Flujo de germinación, la forma
N_flujo=N_o*Dk*Zel^2*exp(-
Vm.*delta_G_crit_het./(kb.*T)).*exp_tiempo_1;
figure(3) % flujo de nucleación
clf(3)
plot(t,N_flujo)
title('Flujo de nucleación')
xlabel('Tiempo [s]')
ylabel('Flujo [número/m^3*s]')
set(gca, 'XScale', 'log')
hold on
grid

% --- Crecimiento de grano a partir de: "Solidification,
real-time
% investigation of grain nucleation and growth during
liquid to solid phase
% transformation of aluminium alloys".

% constantes para fracción sólida.
c=4*pi/3;
d=3;
v=2/100; % se asume 2 cm/seg. (esto es la velocidad del
frente de solidificación).
% que es distinta al gradiente de enfriamiento (°C/seg.)

```

```

% tiempo experimental de solidificación
t_exp_solifi=(3.5/100)/v; % el radio del molde permanente
de colada es de 3.5 cm.

% cálculo de ratio de nucleación.
% se asume un estado estable entre el 15% y un 65% de la
nucleación
lim_min_N_flujo=0.15*max(N_flujo);
lim_max_N_flujo=0.65*max(N_flujo);
rango_N_flujo_1=(N_flujo>=lim_min_N_flujo);
rango_N_flujo_2=(N_flujo<=lim_max_N_flujo);
rango_N_flujo=rango_N_flujo_1.*rango_N_flujo_2;
max_lim_rango_N_flujo=max(1:1:length(N_flujo)).*rango_N_flujo);
temp_min_lim_rango_N_flujo=min(log((1:1:length(N_flujo)).*-
1.*rango_N_flujo));
min_lim_rango_N_flujo=round(-
1*real(exp(temp_min_lim_rango_N_flujo)));
x_N_o_punto=t(min_lim_rango_N_flujo:max_lim_rango_N_flujo);
y_N_o_punto=N_flujo(min_lim_rango_N_flujo:max_lim_rango_N_flujo);
p_N_o_punto = polyfit(x_N_o_punto,y_N_o_punto,1);
% pendiente de N_o_punto
m_N_o_punto=p_N_o_punto(1);

% Crecimiento de grano a partir de: "Solidification, real-
time
% investigation of grain nucleation and growth during
liquid to solid phase
% transformation of aluminium alloys"

% fracción sólida, formulación de Ratio de Nucleación
constante.
fs_1=1-exp(-(c*m_N_o_punto.*Zel.*v.^d.*t.^(d+1))./(d+1));
figure(4) % fracción sólida con ratio de nucleación
constante
clf(4)
plot(t,fs_1)
title('Fracción sólida con ratio de nucleación constante');
xlabel('Tiempo [s]');
ylabel('Fracción sólida (%)');
set(gca, 'XScale', 'log')
hold on
grid

% fracción sólida, formulación de número de sitios de
nucleación constante.
fs_2=1-exp(-c.*N_o.*Zel.*(v.*t).^d);
figure(5) % fracción sólida con sitios de nucleación
constantes

```

```

clf(5)
plot(t,fs_2)
title('Fracción sólida por sitios de nucleación');
xlabel('Tiempo [s]');
ylabel('Fracción sólida (%)');
set(gca, 'XScale', 'log')
hold on
grid

%--- velocidad de crecimiento de grano tomado de:
"Solidification, real-time
% investigation of grain nucleation and growth during
liquid to solid phase
% transformation of aluminium alloys".
C_0=x_0_at; % se toma la concentración como porcentaje
atómico en el melt
c_concentracion=1.5861; % concentración en el diagrama Al-
Si punto c
g_concentracion=12.1648; % concentración en el diagrama Al-
Si punto g
C_IL=g_concentracion;
C_IS=c_concentracion;
% Radio del núcleo creciendo en función del tiempo,
restricción por
% Difusión
% Ecuación del radio en función del tiempo con la
restricción debida a la
% difusividad del Si en el Al.
R_t = sqrt(Dif_Al_Si.*t).*(sqrt((C_0 - C_IL).*(C_0 -
C_IL.*(2.*pi + 1) + 2.*...
pi.*C_IS)).*sign(C_IL - C_IS) - C_0 +
C_IL)./(sqrt(pi).*(C_IL - C_IS));
figure(2) %volumen en función del tiempo
clf(2)
% Volumen del núcleo en función del tiempo asumiendo que se
trata de una esfera
V_t=(4/3)*pi*R_t.^3;
plot(t,V_t);
title('Volumen del núcleo en función del tiempo');
xlabel('Tiempo [s]');
ylabel('Volumen del núcleo [m^3]');
hold on
grid

% cálculo del volumen total acumulado en función de la
fracción sólida y
% del volumen restringido por difusividad del Si en Al
fun_v_total_solido=V_t.*N_flujo.*fs_2;
acum_datos=10;
conta_datos=1;

```

```

while 1 %trapz, integración numérica por el método
trapezoidal

V_acum=trapz(t(1:conta_datos*acum_datos),fun_v_total_solido
(1:conta_datos*acum_datos));
    if V_acum/V_melt>=0.999 % hasta que solidifica todo el
aluminio
        break
    end
    conta_datos=conta_datos+1;
end

% Tiempo aproximado de solidificación del crisol
(Suponiendo que se parte de T_fusion)
t_solid_crisol=t(conta_datos*acum_datos)+tau; % necesito
sumar el tiempo de incubación

% estimación de la distribución de tamaño de grano
t_acumulado_flujo_N=t(1:conta_datos*acum_datos)+tau; %
gráfico en función del tiempo
t_acumulado_flujo_N_distribucion=t(1:conta_datos*acum_datos
); % tiempo para
% estimar la PDF (Probability density function) de los
datos de tamaño de grano
N_acumulado_flujo_N=fun_v_total_solido(1:conta_datos*acum_d
atos);
% factor de escala de la función acumulada
fac_escal_a_acum=1/max(N_acumulado_flujo_N);
N_acumulado_flujo_N_escalado=fac_escal_a_acum.*N_acumulado_f
lujo_N;
figure(6)
clf(6)
plot(t_acumulado_flujo_N,N_acumulado_flujo_N_escalado)
hold on
grid

% estimación de la distribución de tamaño de grano
pdf_tam_grano=gradient(N_acumulado_flujo_N_escalado)/(t_acu
mulado_flujo_N_distribucion(2)-...
t_acumulado_flujo_N_distribucion(1));
pdf_tam_grano = pdf_tam_grano / sum(pdf_tam_grano); %
normalización del tamaño de grano
ECDF = cumsum(pdf_tam_grano); % acumulado normalizado de
tamaño de grano
estimacion_Beta = Beta(1,1); % asignación de parámetros de
distribución Beta iniciales
parametros_estimados=estimacion_Beta.EstPctile(t_acumulado_
flujo_N_distribucion,ECDF);
datos_parametro=str2num(parametros_estimados);
par_alfa=datos_parametro.A;
par_beta=datos_parametro.B;

```

```

% verificación del ajuste de parámetros
figure(7)
clf(7)
X_fit=linspace(0,1.2.*max(t_acumulado_flujo_N_distribucion)
,1000);
plot(t_acumulado_flujo_N_distribucion,N_acumulado_flujo_N_e
scalado./fac_escal_a_acum)
hold on
grid
fit_funcion=betacdf(X_fit,par_alfa,par_beta);
plot(X_fit,fit_funcion./fac_escal_a_acum, '.')
% gráfico de distribución de tamaño de grano
fit_funcion_pdf=betapdf(X_fit,par_alfa,par_beta);
figure(8)
clf(8)
plot(X_fit,fit_funcion_pdf)
hold on
grid
% ajuste de curva normalizada a datos de tamaño de grano
tam_medio_R_t=mean(R_t);
media_fit=par_alfa/(par_alfa+par_beta);
factor_escal_a_tam_grano=media_fit/tam_medio_R_t;
figure(9)
clf(9)
plot(X_fit,fit_funcion_pdf./factor_escal_a_tam_grano)
hold on
grid

% figura con simulación de tamaño medio de grano.
area_acum=0; % acumulador de área
conta_area=1;
while 1

radio_temp=betarnd(par_alfa,par_beta)./factor_escal_a_tam_gr
ano;
    area_temp=pi*radio_temp^2;
    if area_acum/(1e-6)>=1
        break
    end
    area_acum=area_acum+area_temp;
    conta_area=conta_area+1;
end
% dibujo de granos (área de 1x1 mm)
figure(10)
clf(10)
rng default;
x_1 = rand([1 conta_area]);
y_1 = rand([1 conta_area]);
graf_vor=voronoi(x_1,y_1,'k');
axis equal

```

```

title('Representación de morfología de grano para un área
de 1x1 mm')
xlabel('Escala en [mm]')
ylabel('Escala en [mm]')
set(graf_vor(1), 'Color', 'w')

% Cálculo estimado de la eficiencia de nucleación
disp('-----')
dia_experimental=input('Diámetro equivalente de grano
[mm]:');
area_por_grano_exp=(pi/4*dia_experimental^2)/1000^2;
area_4mm=16/1000^2;
n_granos_exp=round(area_4mm/area_por_grano_exp)+1;
eficiencia=n_granos_exp/(16*conta_area);

% dibujo de granos (área de 1x1 mm)
figure(11)
clf(11)
rng default;
x_1 = rand([1 n_granos_exp]);
y_1 = rand([1 n_granos_exp]);
graf_vor=voronoi(4*x_1,4*y_1,'k');
axis equal
title('Representación de morfología de grano para un área
de 4x4 mm')
xlabel('Escala en [mm]')
ylabel('Escala en [mm]')
set(graf_vor(1), 'Color', 'w')
xlim([0 4])
ylim([0 4])
axis equal

% eficiencia de las partículas ajustado a partir de datos
experimentales
disp('-----')
disp('Eficiencia de las partículas [%]=')
disp(eficiencia)
disp('Número de granos sobre un área de 4x4 mm=')
disp(n_granos_exp)
disp('-----')

% FIN DE PROGRAMA.

```

