



Cinvestav-Querétaro

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERÉTARO

**ANALISIS DE LA CINETICA DE SOLIDIFICACION UNIDIRECCIONAL
DE ALEACIONES DE ALUMINIO – SILICIO**

Tesis que presenta

ROSAURA APARICIO FERNANDEZ

para obtener el Grado de

Doctora en Ciencias

en la Especialidad de
Materiales

Director de la Tesis:

Dr. LUIS GERARDO TRAPAGA MARTINEZ

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

CLASIF..	
ADQUIS..	CO-221-SS1
FECHA:	10-10-2013
PROCED..	DON.-2013
\$	

Dedicatoria

La presente tesis, trabajo y vida entera se la dedico principalmente a mis dos pilares; mis dos soportes que han aguantado de todo y entregado todo: Mi mamá y hermano.

A mi familia Fernández porque cada uno de sus miembros me ha dado enseñanza, amistad, amor y una inquebrantable unidad.

A mi cuñada Vero por haber entrado a nuestras vidas y sobre todo por regalarme un amor que no conocía al ser tía de mis dos maravillosos sobrinos: Omar y Sofía que han sido una fuente de inspiración y amor enorme.

A Gery Barrera que además de ser miembro importante de mi familia siempre será punto clave en mi desarrollo profesional.

A Jimmy por tanto amor, comprensión, amistad y ánimo que me ha brindado durante todo este tiempo.

Agradecimientos

Agradezco a CONACYT por haberme distinguido como becaria bajo el registro 48742 durante la realización del presente proyecto.

Quiero agradecer a mi asesor Dr. Gerardo Trápaga Martínez por haberme dado la oportunidad de realizar un sueño más en mi carrera profesional y sobre todo por el gran aprendizaje que me llevo de él.

Agradezco a mi comité sinodal conformado por el Dr. Gerardo Barrera Cardiel, Dr. Martín Yáñez Limón, Dr. Juan Muñoz Saldaña, Dr. Francisco Pérez Robles por sus sabios consejos y productivas aportaciones. Mi agradecimiento va más allá y muy especial al Dr. Carlos González Rivera que más que un asesor y amigo fue un gran ejemplo para mí. Un punto de admiración por su grandeza humana y profesional que le ha dado un gran valor como guía a seguir y al que siempre admiraré.

Además del CINVESTAV-Querétaro, del que estoy muy orgullosa de formar parte, agradezco a las instituciones involucradas en el proyecto como la Universidad Nacional Autónoma de México y el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH, así como a todos los miembros de los laboratorios que me brindaron no solo asistencia técnica sino también su amistad: Agustín Galindo S., Eleazar Urbina A., Martín Adelaido Hernández L., Joaquín Márquez M., María del Carmen Delgado R., Agustín G. Ruiz T. y Adrian Amaro. A Margarita Escobosa, Cecilia Chapa y Raquel Badillo por su gran ayuda y soporte administrativo. Especialmente a Irene Amezcua por su eterna sonrisa, amistad y disposición.

Agradezco también a todas esas personas especiales que conocí en éste interesante trayecto y que hicieran mi vida y estancia más placentera. Momentos que siempre llevaré en el corazón y amistades verdaderas que nunca se irán. Gracias a Dany Morales, Ale Sánchez, Ale García, Jaz Duarte, Jean Galeano, Marys Maldonado, Pily Montellano, Isra López, Geras Arreola, Zorba Hernández y Anita Hernández.

Mi profundo agradecimiento a Jimmy por su paciencia y constante amor que me ha brindado a pesar de la distancia.

Ninguna palabra es suficiente para agradecer a mi hermosa familia Fernández que siempre me lo ha dado todo, en especial a mi jefiña y payitos tan queridos. Mi vida no hubiera tenido significado sin alguno de ustedes. ¡Gracias por todo, los amo!

Resumen

El sistema Al-Si-Sr ha sido ampliamente estudiado desde el siglo pasado. La importancia de su estudio radica en que estas aleaciones siguen siendo muy usadas a nivel industrial y en el desarrollo tecnológico. Estos estudios han dado avances promisorios en función de las características microestructurales de las aleaciones y modificación morfológica de las mismas.

A pesar de los avances obtenidos, no se han podido determinar los mecanismos que imperan en el proceso de modificación de las aleaciones Al-Si con Sr, usado como agente modificador. Sin embargo se ha determinado que el proceso de solidificación y modificación de estas aleaciones son resultado de los mecanismos de nucleación y crecimiento.

En la presente tesis se realiza un estudio de la cinética de solidificación de aleaciones Al-Si de composiciones hipoeutécticas y eutécticas sin modificar y modificadas con estroncio. El estudio se llevó a cabo con el uso de las metodologías de análisis térmico de Newton y Fourier los cuales incluyen el tratamiento numérico de curvas de enfriamiento experimentales para calcular la evolución de la formación de sólido o velocidad de solidificación en función de la fracción sólida.

Para el estudio cinético se propuso también el uso de una metodología aplicada a las curvas de enfriamiento experimentales para la obtención de los coeficientes de crecimiento de grano eutéctico equiaxial que caracteriza la cinética de crecimiento de grano en función del subenfriamiento. Para validar ésta metodología se utilizó un micro-macro modelo determinístico que simula las condiciones experimentales de enfriamiento y solidificación de las aleaciones Al-Si y Al-Si-Sr con valores conocidos de los parámetros de crecimiento equiaxial y densidad de granos por unidad de volumen obtenidos por el modelo.

Los resultados obtenidos sugieren que la adición de estroncio en las aleaciones Al-Si cambia los mecanismos y subenfriamiento actuantes durante el proceso de enfriamiento y solidificación. Los valores arrojados por el estudio cinético mediante los métodos de análisis térmicos de Newton y Fourier así como los parámetros exponencial y pre-exponencial de crecimiento de grano, muestran que la modificación de las aleaciones Al-Si está relacionada con los mecanismos de nucleación y crecimiento del microconstituyente eutéctico. El microconstituyente primario se ve poco afectado por el agente modificador. La causa del cambio en los parámetros de crecimiento de grano se atribuye a tres de las cuatro contribuciones del subenfriamiento total actuante al momento de la modificación con estroncio.

Abstract

The Al-Si-Sr system has been extensively studied since the last century. The importance of their study is that these alloys are still widely used for industrial and technological development. These studies have yielded promising advances in terms of the microstructural characteristics and morphological modification of the alloys.

Nevertheless the progress made, have not been able to determine the mechanisms that prevail in the process of modification of Al-Si alloys with Sr, used as a modifier. However it has been determined that the modification and solidification process of these alloys come as a result of the nucleation and growth mechanisms.

This thesis presents a solidification kinetics study of unmodified and strontium-modified Al-Si alloys at hypoeutectic and eutectic compositions. The study was carried out using Newton and Fourier thermal analysis methodologies which include numerical treatment of experimental cooling curves to calculate the evolution of solid formation or rate of solidification in function of the solid fraction.

It also proposes the kinetic study using a methodology applied to the cooling curves for obtaining experimental eutectic equiaxed grain growth coefficients which characterizes the grain growth kinetics as a function of undercooling. To validate this method is used a micro-macro deterministic model that simulates the cooling and solidification experimental conditions of Al-Si alloys and Al-Si-Sr with known values of the equiaxed growth parameters and grain density per unit volume obtained by the model.

The results suggest that the strontium addition in Al-Si alloys change the mechanisms and undercooling actuating during the cooling and solidification process. The values obtained by the kinetic study using the Newton and Fourier thermal analysis methods and the pre-exponential and exponential grain growth parameters, show that the Al-Si alloys modification is related to the eutectic microconstituent's nucleation and growth mechanisms. The primary microconstituent is not much affected by the modifier. The grain growth parameters change is attributed to three of the four contributions of total undercooling acting upon modification with strontium.

ÍNDICE

DEDICATORIA.....	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN.....	iv
ABSTRACT	v
INDICE	vi
LISTA DE TABLAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE SIMBOLOS.....	xiv
CAPITULO 1. MARCO TEORICO	16
1.1. ALEACIONES Al-Si	16
1.1.1. Solidificación del Eutéctico en Aleaciones Al-Si.....	18
1.1.2. Modificación de Microestructura en las Aleaciones Al-Si.....	22
1.1.3. Teorías Sobre los Mecanismos de la Modificación.....	28
1.2. ESTUDIO CINÉTICO DE LA SOLIDIFICACIÓN.....	31
1.2.1. Métodos de Análisis Térmicos Asistidos por Computadora.....	32
1.2.1.1. Método de Análisis Térmico de Newton (NTA).....	33
1.2.1.2. Método de Análisis Térmico de Fourier (FTA)	37
1.2.1.3. Comparación de los Métodos de Análisis Térmicos de Newton y Fourier	42
1.3. MÉTODOS PARA LA OBTENCIÓN DE PARÁMETROS DE CRECIMIENTO.....	44
1.3.1. Método de C. Degand	44
1.3.2. Método de A. Diószegi	45
1.4. MODELADO DE LA SOLIDIFICACIÓN DE ALEACIONES	48
1.4.1. Macro-Micro Modelos de Solidificación	50
1.4.1.1. Macro-Modelo de solidificación	51
1.4.1.2. Micro-Modelo de solidificación.....	54
OBJETIVOS.....	61
HIPOTESIS	62
CAPITULO 2. MARCO METODOLÓGICO.....	63
2.1. IMPLEMENTACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS TÉRMICOS	63
2.1.1. Método de Análisis Térmico de Newton (NTA)	63

2.1.2. Método de Análisis Térmico de Fourier (FTA).....	65
2.2. METODOLOGÍA PROPUESTA PARA LA OBTENCIÓN DE COEFICIENTES DE CRECIMIENTO.....	67
2.3. VALIDACIÓN DEL MICRO-MACRO MODELO PROPUESTO	70
2.4. OBTENCIÓN DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR PARA MICRO-MACRO MODELO	75
CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	80
3.1. DISEÑO E IMPLEMENTACION DEL ARREGLO EXPERIMENTAL.....	80
3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	81
3.3. TECNICAS METALOGRAFICAS	84
3.3.1. Determinación de la densidad de granos por unidad de volumen con técnicas metalográficas.....	85
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	86
4.1. CINÉTICA DE SOLIDIFICACIÓN DE ALEACIONES HIPOEUTÉCTICAS Al-Si CON ESTRONCIO	86
4.1.1. Efecto del Contenido de Estroncio en las Aleaciones Hipoeutécticas	86
4.1.2. Efecto de la Velocidad de Enfriamiento en las Aleaciones Hipoeutécticas.....	92
4.1.3. Análisis de la Cinética de Solidificación por medio del método NTA	95
4.2. CINÉTICA DE SOLIDIFICACIÓN DE ALEACIONES EUTÉCTICAS AL-SI CON ESTRONCIO.....	101
4.2.1. Efecto del Contenido de Estroncio en las Aleaciones Eutécticas	101
4.2.2. Efecto de la Velocidad de Enfriamiento en las Aleaciones Eutécticas	109
4.2.3. Análisis de la Cinética de Solidificación por medio del método NTA	114
4.2.4. Análisis de la Cinética de Solidificación por medio del método FTA.....	116
4.3. OBTENCIÓN DE LOS COEFICIENTES DE CRECIMIENTO DE ALEACIONES EUTÉCTICAS Al-Si EXPERIMENTALES	125
4.3.1. Validación de la Metodología Propuesta con el Micro-Macro Modelo de Solidificación.....	126
4.3.2. Obtención de Coeficientes de Crecimiento con Datos Experimentales.....	132
4.3.3. Validación de los Coeficientes de Crecimiento Experimentales	135
CAPITULO 5. CONCLUSIONES.....	140
REFERENCIAS	142
APENDICE I. Código del Programa de Análisis Térmico de Newton.....	146
APENDICE II. Código del Programa de Análisis Térmico de Fourier	149
APENDICE III. Código del Programa del Micro-Macro Modelo de Solidificación.....	151

APENDICE IV. Código del Programa del Método Inverso Para la Obtención del Coeficiente de Transferencia de Calor.....	153
APENDICE V. Tabla de Propiedades.....	155

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1	Modelos de nucleación.....	55
Tabla 1.2	Modelos de microsegregación y expresiones asociadas para determinar $f_s(T)$	58
Tabla 2.1	Valores de los coeficientes usados para el macro-micro modelo ^[125]	73
Tabla 3.1	Composiciones de aleaciones Al-Si A356.	81
Tabla 3.2	Composiciones de las aleaciones eutécticas Al-Si y Al-Si-Sr.	82
Tabla 3.3	Densidad de granos por unidad de volumen de las probetas experimentales.	85
Tabla 4.1	Temperaturas características de nucleación, mínimas y de crecimiento de la reacción eutéctica mostrada en la figura 4.2.	89
Tabla 4.2	Temperaturas características de nucleación, mínimas y de crecimiento de las reacciones de solidificación de cada microconstituyente de la figura 4.6.	93
Tabla 4.3	Temperaturas características de aleaciones eutécticas contenidos de estroncio de 37 a 132 ppm de estroncio.	103
Tabla 4.4	Temperaturas características de aleaciones eutécticas contenidos de estroncio de 37 a 132 ppm de estroncio.	104
Tabla 4.5	Propiedades de los elementos presentes en la aleación eutéctica Al-Si.	107
Tabla 4.6	Razón porcentual del radio atómico entre elementos presentes en las aleaciones eutécticas Al-Si.	108
Tabla 4.7	Temperaturas características de la aleación eutéctica con diferentes contenidos de estroncio y velocidades de enfriamiento.	110
Tabla 4.8	Tiempos característicos obtenidos del micro-macro modelo de solidificación. .	130
Tabla 4.9	Coefficientes de crecimiento de grano eutéctico equiaxial obtenidos por micro-macro modelo, A. Diószegi y C. Degand.	131
Tabla 4.10	Coefficientes de crecimiento eutécticos obtenidos por método de A. Diószegi de datos experimentales.	134
Tabla 4.11	Comparación de coeficientes de crecimiento experimentales y simulados.	138

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Diagrama binario de la aleación Al-Si ^[2]	17
Figura 1.2	Representación esquemática del crecimiento acicular de los cristales de silicio en el metal. ^[6]	18
Figura 1.3	Modos de solidificación eutéctica en aleaciones Al-Si hipoeutécticas.	19
Figura 1.4	Secuencia de eventos durante la nucleación de las fases eutécticas en aleaciones Al-Si hipoeutécticas.	20
Figura 1.5	(a) Placa de silicio de una aleación Al-Si eutéctica sin modificar, (b) Placa de silicio de una aleación Al-Si eutéctica modificada. ^[38]	23
Figura 1.6	Microestructuras de (a) aleación hipoeutéctica no modificada y (b) modificada. ^[44]	25
Figura 1.7	Modo de nucleación de la aleación hipoeutéctica modificada.	26
Figura 1.8	Microestructura típica de una aleación hipereutéctica (a) sin modificar y (b) modificada con aleación maestra Al-18Si-2.5P.	27
Figura 1.9	Distribución de temperatura para el caso de un cilindro 1-D.	40
Figura 1.10	Diferencias entre las curvas cero o líneas base de los métodos de análisis térmicos de Fourier y Newton. ^[66]	43
Figura 1.11	Sección del volumen de control de coordenadas polares 1-D.	46
Figura 1.12	Clasificación de modelos computacionales para la evolución de la microestructura. ^[98]	50
Figura 1.13	Representación de las zonas de solidificación de un metal ^[100]	51
Figura 1.14	Nucleación continua.	54
Figura 1.15	Nucleación instantánea (sitios de saturación)	55
Figura 2.1	Arreglo experimental requerido para implementar método NTA.	64
Figura 2.2	Arreglo experimental requerido para implementar método FTA.	66
Figura 2.3	Ejemplo de gráfica de log (dR/dt) contra log (ΔT) para la obtención de los coeficientes de crecimiento.	69
Figura 2.4	Sistema bajo estudio para cálculo de transferencia de calor.	71
Figura 2.5	Diagrama de flujo para cálculo del coeficiente de transferencia global por el método inverso.	77
Figura 2.6	Coeficiente convectivo calculado con curva simulada.	78
Figura 2.7	Coeficiente convectivo obtenido por método inverso.	79
Figura 3.1	Arreglo experimental usado para la obtención de curvas experimentales.	80

Figura 3.2	Panel frontal de interfase gráfica.....	83
Figura 3.3	Programa para el registro del historial térmico.	83
Figura 4.1	Curvas de enfriamiento de aleaciones hipoeutécticas con diferentes cantidades de Sr.....	87
Figura 4.2	Curvas de enfriamiento durante la solidificación eutéctica de la aleación hipoeutéctica con cantidades de Sr.....	88
Figura 4.3	Micrografías de la aleación hipoeutéctica (a) sin modificar, (b) modificada con 153 ppm de Sr y (c) modificada con 324 ppm de Sr.	90
Figura 4.4	Micrografías de SEM de la aleación hipoeutéctica (a) sin modificar y (b) modificada con 153 ppm de Sr.....	90
Figura 4.5	Identificación de la fase AlFeSi por medio de EDAX.	91
Figura 4.6	Curvas de enfriamiento de la aleación hipoeutéctica Al-Si con 153ppm Sr con aumento en la solidificación de cada microconstituyente.	92
Figura 4.7	Macrografías de la aleación Al-Si hipoeutéctica enfriadas (a) Sin aire y (b) Con aire.	94
Figura 4.8	Micrografías de la aleación hipoeutéctica Al-Si en función de la velocidad de enfriamiento a diferentes contenidos de estroncio.	95
Figura 4.9	Efecto del contenido de estroncio en las aleaciones hipoeutécticas Al-Si por NTA.....	96
Figura 4.10	Efecto de la velocidad de enfriamiento en la cinética de solidificación de la aleación hipoeutéctica con 324 ppm de Sr por NTA.	97
Figura 4.11	Efecto del contenido de estroncio y de la velocidad de enfriamiento en la cinética de solidificación por NTA.	98
Figura 4.12	Comparativa de curvas de fracción sólida contra temperatura obtenidas por ambos métodos térmicos.	99
Figura 4.13	Comparativa de curvas de fracción sólida contra temperatura obtenidas por ambos métodos térmicos para la reacción eutéctica.....	100
Figura 4.14	Curvas de enfriamiento de aleaciones Al-Si eutécticas sin modificar y modificadas con diferentes cantidades de estroncio.	102
Figura 4.15	Efecto del estroncio en las curvas de enfriamiento en aleaciones eutécticas.	103
Figura 4.16	Micrografías de aleaciones eutécticas Al-Si con: (a) 0 ppm, (b) 78 ppm, (c) 132 ppm, (d) 315 ppm, (e) 463 ppm y (f) 1065 ppm de estroncio.....	105
Figura 4.17	Micrografías obtenidas por SEM de aleaciones eutécticas con: (a) 0 ppm, (b) 463 ppm y (c) 1065 ppm de estroncio.....	106

Figura 4.18	Análisis por medio de EDAX de un intermetálico presente en la microestructura.....	107
Figura 4.19	Macrografías de las aleaciones Al-Si sin modificar y modificadas con 78, 152 y 315 ppm de estroncio.	109
Figura 4.20	Curvas de enfriamiento a dos velocidades de enfriamiento de aleaciones eutécticas Al-Si con 37 ppm de estroncio.	110
Figura 4.21	Micrografías de aleaciones eutécticas en función de la velocidad de enfriamiento con diferentes contenidos de estroncio.	112
Figura 4.22	Efecto de la velocidad de enfriamiento en el silicio eutéctico de una aleación Al-Si sin modificar.	113
Figura 4.23	Efecto de la velocidad de enfriamiento a nivel macro de una aleación Al-Si modificada con 315 ppm de estroncio.....	113
Figura 4.24	Efecto del contenido de estroncio en la cinética de solidificación por NTA.	114
Figura 4.25	Efecto de la velocidad de enfriamiento en la cinética de solidificación de las aleaciones Al-Si eutécticas sin modificar y modificadas con 1065 ppm de estroncio.	115
Figura 4.26	Efecto del contenido de estroncio en la cinética de solidificación para aleaciones eutécticas por el método FTA.....	117
Figura 4.27	Efecto de la velocidad de enfriamiento en la cinética de solidificación por FTA en aleaciones sin modificar y modificadas con 315 ppm de estroncio.....	118
Figura 4.28	Efecto de la velocidad de enfriamiento por el método FTA en aleaciones con diferentes contenidos de estroncio.	119
Figura 4.29	Curvas de fracción sólida versus temperatura obtenidas por los métodos NTA y FTA de aleaciones eutécticas sin modificar y modificadas con 78 ppm de estroncio.	120
Figura 4.30	Curvas de fracción sólida versus temperatura obtenidas por los métodos NTA y FTA de aleaciones eutécticas sin modificar y modificadas con 1065 ppm de estroncio.	121
Figura 4.31	Curvas de enfriamiento simuladas por medio del macro-micro modelo de solidificación con parámetros conocidos.	127
Figura 4.32	Curva de enfriamiento, primera derivada y curva cero de Fourier del nodo central.....	128
Figura 4.33	Curva de enfriamiento y evolución de la fracción sólida obtenida del nodo central con el micro-macro modelo.....	129
Figura 4.34	Línea y ecuación obtenidas con el micro-macro modelo de solidificación.	130

Figura 4.35	Gráficas obtenidas por los resultados de los métodos de crecimiento de grano equiaxial con los obtenidos del micro-macro modelo, (a) Método de A. Diószegi y (b) Método de C. Degand.....	131
Figura 4.36	Set de macrografías de aleaciones eutécticas Al-Si con diferentes cantidades de estroncio (a) Sin estroncio, (b) con 78 ppm y (c) con 210 ppm de Sr.....	132
Figura 4.37	Gráficas del método A. Diószegi para el cálculo de los coeficientes de crecimiento eutéctico de aleaciones eutécticas Al-Si (a) Sin estroncio, (b) Con 78 ppm de Sr, (c) Con 210 ppm de Sr y (d) Con 315 ppm de Sr.	134
Figura 4.38	Gráficas de coeficiente de transferencia de calor en función de la temperatura obtenidas por el método inverso.	136
Figura 4.39	Comparación de las curvas de enfriamiento obtenidas por el micro-macro modelo y las experimentales sin estroncio, con 78 y con 210 ppm estroncio.....	137
Figura 4.40	Curvas obtenidas con la aplicación del método A. Diószegi a curvas de enfriamiento del micro-macro modelo de las aleaciones Al-Si (a) sin estroncio, (b) con 78 ppm, (c) con 210 ppm y (d) con 315 ppm de estroncio. ...	138

LISTA DE SIMBOLOS

Símbolo	Descripción	Unidades
A	Coefficientes de nucleación	m^{-3}
B	Coefficiente de nucleación	$s^2 m^{-3} ^\circ C^{-2}$
B_i	Número adimensional de Biot	-
C_p	Capacidad calorífica.	J/KgK
C_v	Capacidad calorífica volumétrica	J/m ³ K
$C_{v,ss}$	Capacidad calorífica volumétrica al comienzo de la solidificación	J/m ³ K
$C_{v,es}$	Capacidad calorífica volumétrica al final de la solidificación	J/m ³ K
E	Espesor del molde	m
f_{pp}	Fracción de volumen de la fase primaria	-
f_{eu}	Fracción volumen del microconstituyente eutéctico	-
f_s	Fracción sólida	-
F_o	Número adimensional de Fourier	-
F_{temp}	Criterio de convergencia	-
G	Gradiente de temperatura	$^\circ C$
H	Entalpia	J/Kg
h	Coefficiente de transferencia de calor	W/ m ² $^\circ C$
h_a	Coefficiente de transferencia de calor de la capa de aire	W/ m ² $^\circ C$
$h_{conv-rad}$	Coefficiente de transferencia de calor por medio de convección y radiación	W/ m ² $^\circ C$
h_∞	Coefficiente de transferencia de calor global	W/ m ² $^\circ C$
k	Conductividad térmica del metal	W/mK
K_r, K_c	Constantes fisicoquímicas	-
k_{acero}	Conductividad térmica del acero	W/m $^\circ C$
L_F	Calor latente de fusión volumétrico	J/m ³
M	Módulo del casting	m
n	Coefficiente exponencial de crecimiento eutéctico	-
N_v	Número de granos eutécticos por unidad de volumen	#núcleos/m ³
Q_{ext}	Flujo de calor que abandona al metal	W/m ²
Q_{ex}	flux de calor transferido del metal al molde que le rodea	W/m ²
Q_c	Flujo de calor volumétrico instantáneo transferido del metal al molde que le rodea.	W/m ³
Q_s	Flujo de calor latente volumétrico liberado por la solidificación	W/m ³
Q_a	Flujo de calor volumétrico acumulado dentro del metal	W/m ³
R	Radio de grano eutéctico	m
R_{max}	Tamaño máximo de grano	m
R_{min}	Mínimo tamaño de grano	m
\bar{R}	Radio promedio de granos eutécticos	m
R_{glob}	Resistencia térmica global	m ² $^\circ C/ W$
S_H	Término fuente de calor volumétrico	-
T	Temperatura	$^\circ C$
t	Tiempo	$^\circ C$
T_N	Temperatura de nucleación	$^\circ C$
T_M	Temperatura del líquido remanente	$^\circ C$
T_{eq}	Temperatura de equilibrio	$^\circ C$
T_i	Temperatura local de la fase eutéctica	$^\circ C$

T_E	Temperatura eutéctica	°C
T_∞	temperatura de los alrededores	°C
T_{sup}	Temperatura superficial	°C
t_N	Tiempo de nucleación de los granos eutectico	s
t_I	Tiempo cuando la fracción en volumen alcanza un valor de 0.74	s
t_f	Tiempo de fin de crecimiento de los granos	s
t_{SS}	Tiempo inicial de solidificación	s
t_{es}	Tiempo final de solidificación	s
V_i	Volumen del i-ésimo volumen de control	-
Z_N	Curva cero de Newton	°C/s
Z_F	Curva cero de Fourier	°C/s

LETRAS GRIEGAS, FUNCIONES Y VECTORES

Símbolo	Descripción	Unidades
α	Difusividad térmica	m ² /s
α_l	Difusividad del líquido	m ² /s
α_s	Difusividad del sólido	m ² /s
α_{SS}	Difusividad térmica al comienzo de la solidificación	m ² /s
α_{es}	Difusividad térmica al final de la solidificación	m ² /s
λ_{Eu}	Espaciamiento interlaminar o interfibroso	m
μ	Coefficiente preexponencial de crecimiento eutéctico	m s ⁻¹ °C ⁻²
ρ	Densidad del metal	Kg/m ³
ρ_L	Densidad del líquido	Kg/m ³
ρ_S	Densidad del sólido	Kg/m ³
ΔT	Subenfriamiento	°C
ΔT_N	Promedio de subenfriamiento de nucleación	°C
ΔT_α	Subenfriamiento primario	°C
ΔT_E	Subenfriamiento eutéctico	°C
ΔT_t	Subenfriamiento térmico	°C
ΔT_C	Subenfriamiento constitucional	°C
ΔT_R	Subenfriamiento interfacial	°C
Δf_s	Cambio en la fase sólida	-
ΔH_s	Entalpía de solidificación	J/Kg
$\frac{\partial f_s}{\partial t}$	Evolución de la fracción solida respecto al tiempo	-
$\frac{\partial T}{\partial t}$	Velocidad de enfriamiento	°C/s
$\frac{dN}{dt}$	Velocidad de nucleación de grano	#núcleos/s
$\frac{dR}{dt}, \dot{R}_e$	Velocidad de crecimiento de granos eutécticos	m/s
∇	Operador Laplaciano	-
\mathbf{V}	Vector de velocidad	-

CAPITULO 1

MARCO TEORICO

Capítulo 1.

MARCO TEÓRICO

1.1. ALEACIONES Al-Si

Las aleaciones de aluminio son obtenidas a partir de aluminio puro y otros elementos como cobre, zinc, manganeso, magnesio o silicio. Forman parte de las llamadas aleaciones ligeras, con una densidad mucho menor que los aceros. No son tan resistentes a la corrosión como el aluminio puro pero mejoran su dureza y resistencia. Estas aleaciones son muy importantes en varias aplicaciones de piezas producidas por el proceso de fundición y tienen excelentes propiedades de vaciado. Poseen excelente fluidez y bajo punto de fusión. Otra ventaja importante es que el hidrógeno es el único gas que tiene solubilidad apreciable en el metal y puede ser controlado por técnicas apropiadas de desgasificación.

Las aleaciones Al-Si constituyen el 80% de las aleaciones de fundición de aluminio debido a su alta fluidez, alta resistencia a la corrosión, buena maquinabilidad, reducción en defectos por contracción y bajo coeficiente de expansión térmica.

El binario Al-Si es un sistema eutéctico simple con solubilidad limitada de aluminio en silicio y solubilidad limitada de silicio en aluminio. En éste sistema el silicio es un no-metal con enlaces covalentes, por lo tanto tiende a crecer en forma anisotrópica como cristales facetados que requieren un mayor subenfriamiento que la fase isotrópica de aluminio^[1]. La reacción eutéctica en este binario es formada a una temperatura de 577 °C y una composición de 12.6% en peso de silicio como se aprecia en la figura 1.1. En el caso de aleaciones Al-Si con contenidos menores al 12.6% de silicio se les conoce como HIPOEUTECTICAS y las que contienen concentraciones mayores al 12.6% de silicio se les conoce como HIPEREUTECTICAS.

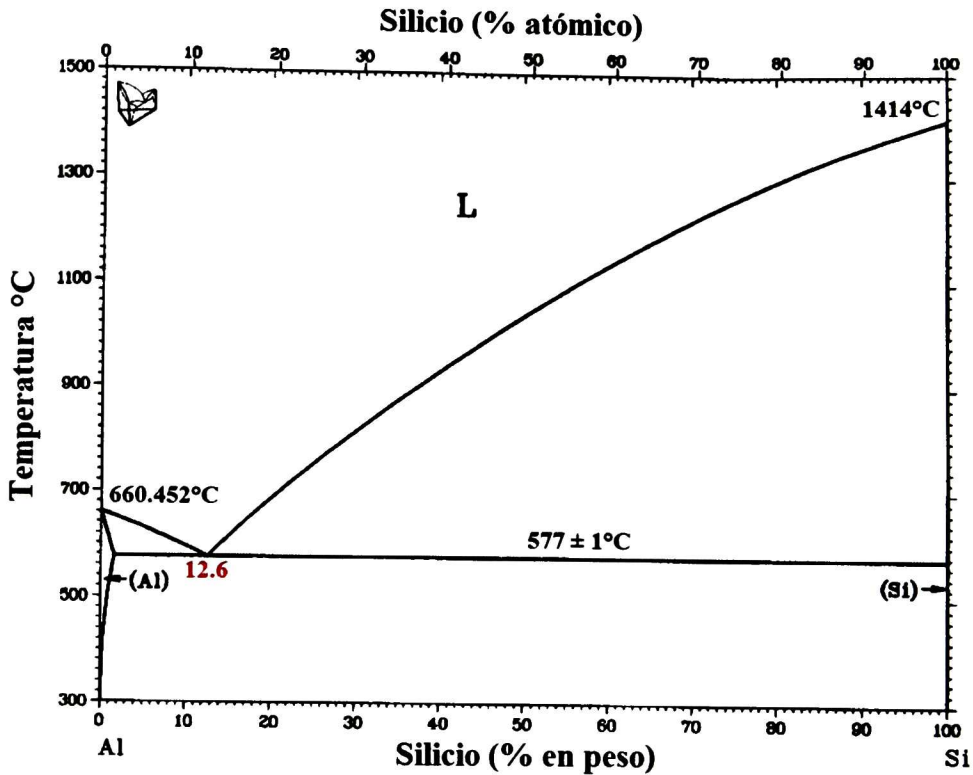


Figura 1.1 Diagrama binario de la aleación Al-Si^[2]

Debido a que las composiciones de las aleaciones Al-Si cambian en función de los contenidos de silicio, las propiedades de una aleación pueden ser atribuidas a las propiedades individuales de sus principales fases (solución sólida de aluminio y cristales de silicio), de la fracción en volumen y morfología de sus componentes, por el tamaño, forma y distribución de partículas de la segunda fase silicio, porosidad, espaciamiento de brazos dendríticos (DAS, por sus siglas en inglés), morfología eutéctica y estructuras de grano^[3, 4]. De manera general, las aleaciones hipoeutécticas han sido las más estudiadas debido a su gran uso. Las que tienen contenidos de silicio del rango de 4% al nivel eutéctico de 12.6% reducen las pérdidas de chatarra y permiten la producción de diseños complicados con aumento en las variaciones del espesor. Las aleaciones hipoeutécticas con 3-5% de silicio son usadas en rotores, barcos, cuerpos de válvulas, álabes de grandes ventiladores etc. Las aleaciones eutécticas son usadas en pistones, cilindros, bloques y cabezas de motores en industrias automotrices y aeronáuticas y finalmente las aleaciones hipereutécticas (>12.6% Si) son usadas en pistones de motores a diesel.^[3, 5-7]

1.1.1. Solidificación del Eutéctico en Aleaciones Al-Si

En las aleaciones Al-Si el microconstituyente más importante es el eutéctico debido a que de éste dependen las propiedades finales de las aleaciones ya que es la última reacción que ocurre durante la solidificación. El microconstituyente eutéctico consta de aluminio y silicio eutécticos creciendo conforme ciertos mecanismos de solidificación en función del contenido de silicio presente en la aleación.

De manera general el silicio solidifica en forma de cristales que están rodeados de planos cristalográficos definidos y es capaz de crecer solo en direcciones cristalográficas muy específicas.

La forma de placa del silicio sin modificar exhibe una cristalografía como la mostrada en la figura 1.2:

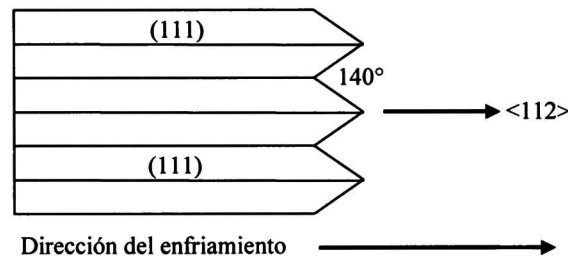


Figura 1.2 Representación esquemática del crecimiento acicular de los cristales de silicio en el metal.^[6]

Este cristal puede crecer fácilmente solo en la dirección <112> y esto implica que las largas caras planas del cristal se den en los planos (111). Esta forma acicular del silicio hace que las aleaciones de Al-Si tengan propiedades mecánicas deficientes.

Es importante entender el mecanismo por el cual se forma y crece el eutéctico para poder mejorar las limitadas propiedades mecánicas asociadas al silicio eutéctico acicular.

Para el caso de las aleaciones hipoeutécticas, dependiendo de las condiciones de solidificación, se han propuesto^[8, 9] tres modos de nucleación y crecimiento del eutéctico conforme la figura 1.3. Primero crecen las dendritas del aluminio primario concentrándose la fase líquida de silicio y aluminio remanente. Conforme las dendritas crecen de tamaño comienzan a chocar entre sí

restringiendo su movilidad y quedando en los espacios interdendríticos el líquido eutéctico. La reacción eutéctica comienza con la nucleación de la fase de silicio, la cual es la fase líder durante el crecimiento del eutéctico. La nucleación del silicio eutéctico se da en partículas nucleantes de AlP (fosforo de aluminio)^[10, 11] en o cerca de las puntas dendríticas de la fase aluminio primario, es por ello que el aluminio eutéctico presenta orientación cristalográfica idéntica a las dendritas de la fase primaria (figura 1.3(a)). Dichas partículas nucleantes de fosforo de aluminio están presentes generalmente como impurezas en las aleaciones comerciales así que siempre actúan como potentes agentes nucleantes para la nucleación del silicio eutéctico.^[12-15]

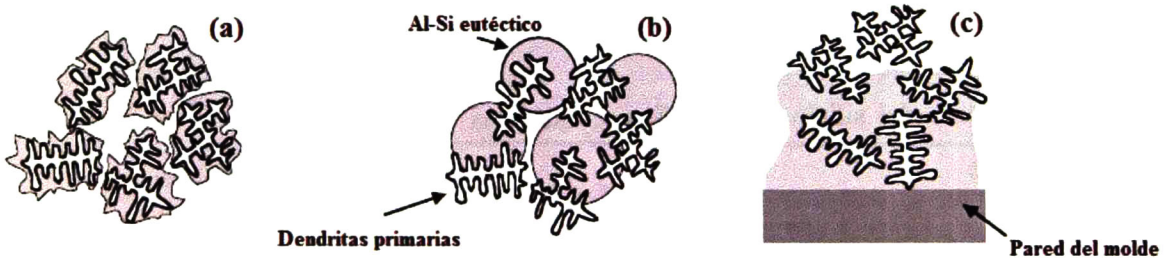


Figura 1.3 Modos de solidificación eutéctica en aleaciones Al-Si hipoeutécticas.

Otro de los mecanismos de nucleación propuestos indica que la nucleación se presenta en zonas adyacentes a las paredes del molde y el frente de crecimiento es opuesto al gradiente térmico (figura 1.3(c)). Si éste mecanismo se lleva a cabo, la relación de la orientación cristalográfica entre el aluminio primario y eutéctico será muy parecida a las obtenidas en aleaciones sin modificar y dependerá del mecanismo de nucleación y crecimiento que se presenten. El modo de nucleación propuesto como la imagen de la figura 1.3(b) es el propuesto para la nucleación de las aleaciones hipoeutécticas modificadas con algún agente modificador de microestructura donde se da la nucleación heterogénea del eutéctico sobre partículas nucleantes en el líquido interdendrítico. Éste mecanismo se discutirá en secciones posteriores al presentarse los fundamentos de la modificación de las aleaciones Al-Si.

Otro mecanismo propuesto de solidificación del eutéctico en las aleaciones hipoeutécticas Al-Si menciona^[16-19] que la solidificación de aleaciones hipoeutécticas en presencia de cantidades de Fe (Hierro) se lleva a cabo conforme la secuencia mostrada en la figura 1.4:

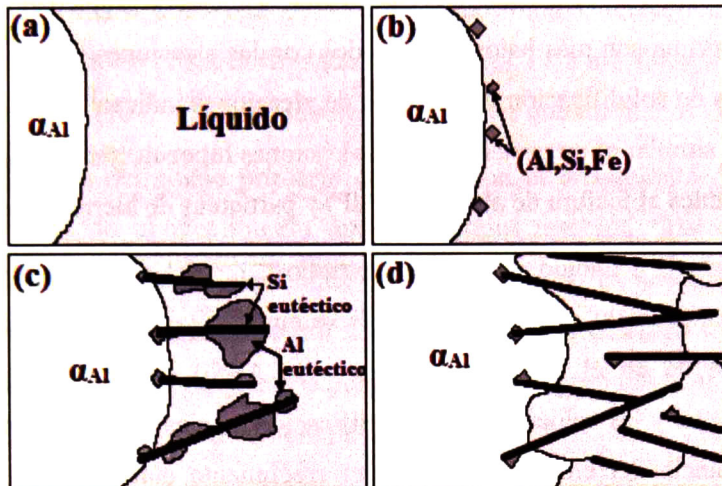


Figura 1.4 Secuencia de eventos durante la nucleación de las fases eutécticas en aleaciones Al-Si hipoeutécticas.

En la figura 1.4 se observa una aleación Al-Si comercial que contiene cantidades de hierro el cual juega un papel muy importante en la nucleación de las fases eutécticas de éstas aleaciones. La secuencia de eventos se explica de la siguiente manera: durante la solidificación, la fase de aluminio primario se forma como dendritas a la temperatura de liquidus de la aleación. Esto es seguido por la evolución de la fase secundaria β -(Al, Si, Fe) entre la temperatura del liquidus y la temperatura eutéctica de la aleación, dependiendo de la concentración del Fe en la aleación. A la temperatura eutéctica, y a un subenfriamiento de 0.4-0.8°C, el silicio eutéctico nuclea en la fase secundaria β -(Al, Si, Fe) en el campo del soluto frente el crecimiento de las dendritas de aluminio. Una vez nucleado, el silicio eutéctico crece como láminas dentro del líquido eutéctico. El líquido alrededor de las láminas de silicio eutéctico se enriquece de aluminio conforme se agota el silicio; consecuentemente, el aluminio eutéctico nuclea y crece en las orillas y puntas de la láminas de silicio. Finalmente, las dendritas de aluminio paran su crecimiento al impactarse con los granos de aluminio eutéctico que están creciendo.

Ambas propuestas toman en cuenta la importancia que tienen las impurezas como agentes nucleantes del silicio eutéctico durante la solidificación de las aleaciones Al-Si.

Las aleaciones con composiciones eutécticas (12.6% de Si) normalmente consisten de fases de dendritas de aluminio primario y silicio eutéctico aunque la cantidad de fase primaria (silicio primario o dendritas de aluminio primario) son muy pequeñas y la estructura dominante es el

microconstituyente eutéctico^[20]. Estas aleaciones tienen mejores propiedades de vaciado y los costos de materia prima son más bajos comparados con las aleaciones hipoeutécticas. El estudio de los mecanismos de solidificación de éste tipo de aleaciones indican^[21] que el eutéctico nuclea y crece de manera similar al presentado por las aleaciones hipoeutécticas tomando como agentes nucleantes importantes al fosforo de aluminio (AlP) y partículas de hierro (Fe).

En la última década han habido importantes estudios^[22-25] del mecanismo de crecimiento de aleaciones que presentan un crecimiento de silicio eutéctico en la formación de un eutéctico anómalo (como se da en el caso de las aleaciones Al-Si) en función del subenfriamiento presentado en el metal y las velocidades de solidificación de aleaciones subenfriadas. En ellos se muestra la importancia del efecto cinético en el crecimiento eutéctico ya que es éste el que mantiene el acoplamiento de las fases del eutéctico durante su crecimiento.

El efecto del subenfriamiento térmico dentro de los mecanismos de solidificación también es importante ya que el gradiente negativo de temperatura en el líquido a lo largo de la dirección de crecimiento desestabiliza la interfase y produce una morfología dendrítica. Aunque el subenfriamiento térmico incrementa al incrementar la velocidad de crecimiento, su influencia en el crecimiento eutéctico es más evidente a bajas velocidades de crecimiento ya que en éste caso el radio de la punta de la dendrita es mayor y la es más difícil la disipación de calor. Sin embargo a pesar de los estudios realizados, los mecanismos de solidificación de las aleaciones Al-Si eutécticas en función de las contribuciones del subenfriamiento son de gran interés y requieren de su continuo análisis.

Finalmente, las aleaciones hipereutécticas de Al-Si (>12.6%Si) consisten principalmente de fase silicio primario en la matriz eutéctica. Recientemente éstas aleaciones han sido usadas en aplicaciones automotrices, especialmente en la industria de los pistones debido a sus propiedades de bajo coeficiente de expansión térmica, baja densidad, buena resistencia a la corrosión y alta resistencia al desgaste además de su incremento en su uso en la industria aeroespacial^[26, 27]. Sin embargo, el silicio primario es muy burdo y determina las propiedades mecánicas finales de la aleación.

La forma de solidificar de éstas aleaciones comienza con la nucleación del silicio primario el cual puede mostrar una amplia gama de morfologías de crecimiento que pueden ser en forma de hojuelas, esqueletos o tipo estrella dependiendo de las condiciones de solidificación^[28]. En

aleaciones comerciales los cristales de silicio tienen morfología octaédrica (también referida como poliédrica, geométrica o cristales facetados globulares). Esta morfología se da debido a que los planos de crecimiento (100) crecen a mayores velocidades que los planos (111).

Posterior a la nucleación del silicio primario continúa con el crecimiento de las dendritas de aluminio primario dejando al crecimiento eutéctico como reacción final entre los espacios interdendríticos. En el caso de las aleaciones hipereutécticas no es adecuado ninguno de los modos de nucleación mencionados con anterioridad para las aleaciones hipo y eutécticas debido a que cuando decrece la temperatura, primero precipita el silicio primario y el modo y frecuencia de nucleación son independientes del cambio de morfología^[29].

1.1.2. Modificación de Microestructura en las Aleaciones Al-Si

Desde los años veintes, más específicamente en el año 1921, cuando Aladar Pacz^[30] publicó una patente con el descubrimiento de que aleaciones Al-Si con 5 al 15% de silicio tratados con fluoruro de sodio presentaban mejores propiedades de ductilidad y maquinabilidad, han habido innumerables artículos científicos relacionados con la modificación de las aleaciones de aluminio-silicio, la gran mayoría se ha enfocado en explicar cómo es posible que se dé el cambio en morfología del silicio eutéctico en forma de placas burdas a finas fibras.

Aunque la microscopía electrónica de barrido era desconocida en los tiempos de Pacz, su desarrollo nos ha dado una nueva perspectiva de la naturaleza de éstas microestructuras concluyendo que la fase de silicio eutéctico es la que tiene un importante cambio en el momento de agregar agentes aleantes modificando su estructura como se muestra en la Figura 1.5.

Una vez que comenzó el estudio de éstas aleaciones, el interés por las mismas ha hecho que sigan realizándose estudios para aclarar el mecanismo que se lleva a cabo en la modificación por medio de varias metodologías y nuevas tecnologías usadas para su estudio como lo son los análisis térmicos y los más recientes haciendo uso de técnicas de Rayos X y su uso con video-microscopía in-situ^[14, 31] para estudiar todo lo referente a porosidad, fuerza y ductilidad de las aleaciones^[32-36] además del análisis en 3D para caracterizar la estructura de solidificación^[37].

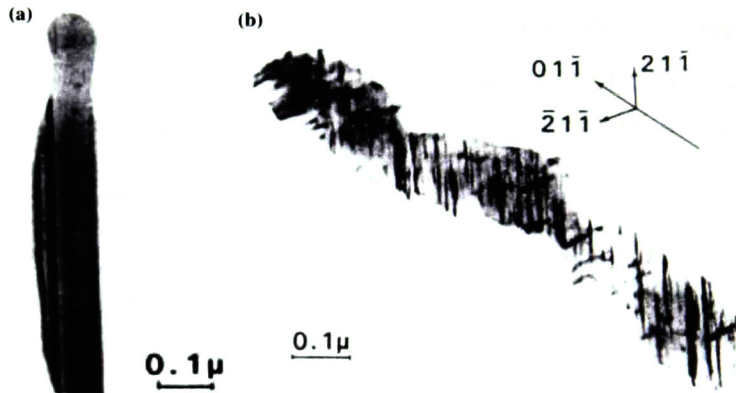


Figura 1.5 (a) Placa de silicio de una aleación Al-Si eutéctica sin modificar, (b) Placa de silicio de una aleación Al-Si eutéctica modificada.^[38]

El cambio microestructural de silicio acicular a fibroso no es muy claro sin embargo se pueden determinar cinco variables que permiten determinar la microestructura que se formará:^[6]

- (a) Tipo de modificador usado.
- (b) Impurezas presentes en el metal.
- (c) Cantidad de modificador usado.

En general, a mayores concentraciones de modificador producirá mayores niveles de modificación. Sin embargo un alto nivel es indeseable ya que se puede dar una sobremodificación y da propiedades perjudiciales a la aleación.

- (d) Velocidad de enfriamiento.

En general entre más alta sea la velocidad de enfriamiento se obtendrán microestructuras más finas.

- (e) Contenido de silicio en la aleación.

Altas concentraciones de silicio requiere de mayores cantidades de modificador para producir una modificación completa.

Se tiene conocimiento de muchos agentes que causan la modificación química, sin embargo la selección del modificador también depende de factores como mejor disolución, presión de vapor, estabilidad en el metal líquido etc. La lista de elementos que causan la modificación incluye a elementos del grupo IA, IIA y tierras raras como son el Sodio (Na), Estroncio (Sr), Potasio (K), Rubidio (Rb), Cesio (Ce), Bario (Ba), Lantano (La), Iterbio (Yb), Arsénico (As), Antimonio (Sb), Selenio (Se) y Cadmio (Cd).

En el caso de las aleaciones hipoeutécticas (Al-7.5%Si-0.45%Mg) con el uso del lantánido Iterbio (Yb) se pudo observar el comportamiento de las curvas térmicas indicando la reducción de las temperaturas de nucleación y crecimiento y un subenfriamiento que juega un importante rol en el cambio de la morfología del silicio eutéctico de granular a fibroso^[39]. Otro caso en éste tipo de aleaciones es con el uso del Escandio (Sc) con Zirconio (Zr), el cual mejora la efectividad del Sc en la modificación, obteniendo resultados muy parecidos a los obtenidos con el Estroncio (Sr)^[40].

Para aleaciones eutécticas se han llevado a cabo experimentos con el Erblio (Er) el cual resultó tener buenas propiedades anti-desgaste en aleaciones eutécticas Al-Si, así como el cambio en la forma y tamaño del silicio eutéctico^[41].

Para el caso de las aleaciones hipereutécticas, se estudió^[26] el efecto del Neodimio (Nd) en las propiedades mecánicas donde se encontró que se mejoraron las propiedades de resistencia a la tensión e incremento de la elongación lo cual se le atribuye al refinamiento del silicio primario después de la modificación.

En el caso de otros elementos que actúan como modificadores Knuutinen y colaboradores^[42] estudiaron la modificación de las aleaciones Al-Si usando como modificadores el Ba, Ca, Y y Yb. Encontraron que el Ba y Ca causaban modificaciones muy similares a los del Na y Sr mientras que el Y y Yb dan efectos de modificación muy similares al Sb.

En el presente trabajo ha sido usado el estroncio (Sr) (propiedades impresas en el apéndice V) debido a que tiene ciertas ventajas sobre los demás agentes modificadores ya que puede ser adicionado en forma de aleación maestra aunque se puede usar Sr puro en algunos casos, pero es muy reactivo con el aire y vapor de agua cubriéndose con una capa de SrO, SrO₂ y Sr(OH)₂ la cual impide su disolución en el metal así que se evita usarlo puro y su uso por medio de aleación maestra es muy ventajoso. Las aleaciones maestras usadas para la modificación generalmente son: Al-3.5%Sr; Al-10%Sr, Al-10%Sr-14%Si; 90%Sr-10%Al y la adición de éstas puede calentar hasta 100°C la temperatura del baño. Estas aleaciones pueden ser adicionadas a temperaturas más bajas porque se disuelven mejor a bajas temperaturas pero la disolución de aleaciones maestras con bajos contenidos de Sr mejora con la temperatura. Por lo general las aleaciones Al-10%Sr contienen el intermetálico Al-Al₄Sr y largas estructuras del intermetálico Al₄Sr. La aleación Al-10%Sr-14%Si está compuesta de Al-Si eutéctico y largas partículas de Al₂Sr₂Si. El proceso de adición del estroncio al metal es la disolución de éstos compuestos.

Con la adición de Sr se obtiene un subenfriamiento mayor al momento del crecimiento eutéctico debido a la presencia de impurezas en las aleaciones comerciales^[43] por lo que el estudio de la curva de enfriamiento nos puede dar indicios de la modificación.

La modificación en función a la cantidad del contenido de silicio se da de manera similar en aleaciones hipoeutécticas, eutécticas e hipereutécticas, sin embargo en las aleaciones hipereutécticas se usa además un refinador de partículas burdas de silicio primario.

Enfocándose en la última década sobre el estudio de la modificación de aleaciones Al-Si con diferentes contenidos de silicio se observa que los mayores estudios se realizaron en aleaciones hipoeutécticas identificando mecanismos de nucleación y crecimiento diferentes en las aleaciones con la presencia de agentes modificadores. Tanto las aleaciones hipoeutécticas como eutécticas presentan un cambio de morfología del silicio eutéctico burdo o en láminas sin modificar a un silicio fino o en forma fibrosa modificado tal como se muestra en la figura 1.6.

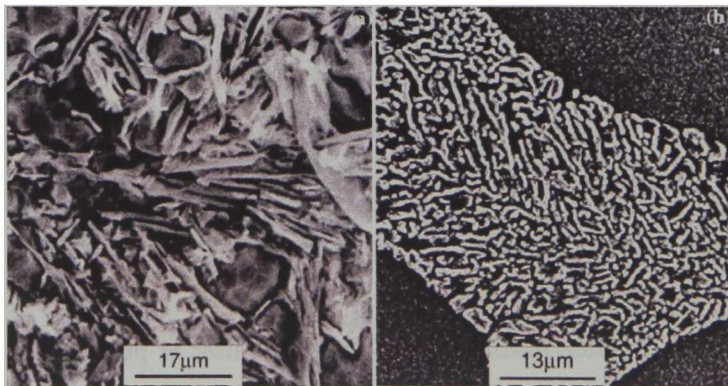


Figura 1.6 Microestructuras de (a) aleación hipoeutéctica no modificada y (b) modificada.^[44]

Como se mencionó con anterioridad, se propusieron modos o mecanismos de nucleación de acuerdo a las características presentadas en las aleaciones sin modificar y modificadas. La nucleación del eutéctico se puede presentar en las zonas adyacentes al molde con un frente de crecimiento opuesto al gradiente térmico, en las dendritas primarias o se presenta la nucleación heterogénea sobre partículas nucleantes en el líquido interdendrítico. Éste último mecanismo es el que se presenta cuando una aleación es modificada, tal como se muestra en la figura 1.7.

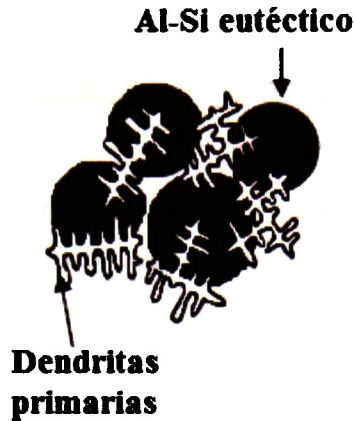


Figura 1.7 Modo de nucleación de la aleación hipoeutéctica modificada.

En éste caso cuando el eutéctico nuclea en el líquido de los sitios interdendríticos, el aluminio y silicio comparten un frente de solidificación y crecimiento común, es decir, se tiene un crecimiento eutéctico cooperativo, por lo tanto la fase de aluminio forma una interfase de baja energía con el silicio presentando una misma orientación cristalográfica con éste y no con las dendritas que lo rodean y se observan orientaciones diferentes dentro de la zona eutéctica indicando que el aluminio eutéctico no nuclea en las dendritas del aluminio primario como es observado en las estructuras del aluminio sin modificar.

Las aleaciones sin modificar y modificadas tienen diferencias muy significativas en la frecuencia de nucleación de los granos eutécticos. En el caso de las aleaciones sin modificar un gran número de granos eutécticos nuclean y crecen en tamaños pequeños antes de la coalescencia mientras que solo unos cuantos granos nuclean y crecen, distantes entre sí, antes de la coalescencia en aleaciones modificadas^[45]. Ya que solo algunos granos nuclean en una aleación modificada, la interfase eutéctica sólido-líquida es mucho más pequeña y consecuentemente avanza a mayores velocidades de crecimiento. Este incremento en la velocidad de crecimiento contribuye al refinamiento del eutéctico^[13].

Un factor muy importante que cambia en la modificación de las aleaciones es el subenfriamiento el cual se ve afectado en cada una de las reacciones de solidificación. La nucleación primaria comienza a mayores temperaturas decreciendo el subenfriamiento, lo cual se observa en la temperatura de nucleación de la fase α lo que sugiere que el agente modificador promueve la

nucleación del aluminio primario a mayores temperaturas y reduciendo las barreras de nucleación del mismo. La modificación da una mayor cantidad de calor liberado durante la solidificación eutéctica y las temperaturas de nucleación y crecimiento eutéctico decrecen comparadas con las obtenidas de las aleaciones sin modificar.^[46]

Para el caso de las aleaciones Al-Si hipereutécticas que contienen grandes cantidades de partículas de silicio primario en diversas morfologías, se usan refinadores de éstas partículas base fósforo (P) el cual es el refinador de silicio primario más usado en la forma de aleaciones Cu-P, Al-Cu-P y Al-Fe-P siendo el más estable el base Cu-P. El silicio nuclea heterogéneamente sobre el sustrato de fósforo de aluminio solidificando en forma facetada debido a que el Si y el AlP tienen parámetros de red muy similares.^[47]

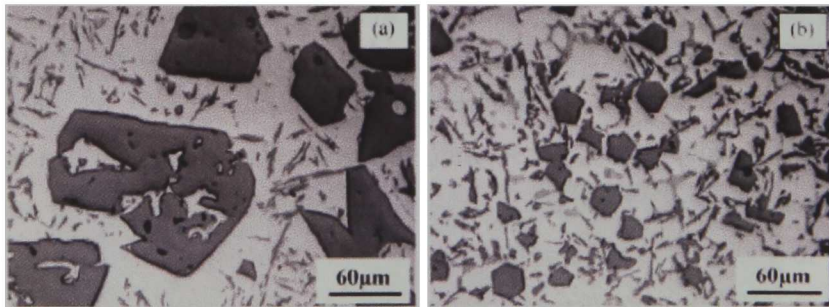


Figura 1.8 Microestructura típica de una aleación hipereutéctica (a) sin modificar y (b) modificada con aleación maestra Al-18Si-2.5P.

En la figura 1.8 se muestra la microestructura de una aleación hipereutéctica comercial sin modificar y modificada con una aleación maestra donde se ve el refinamiento de las partículas de silicio primario cambiando de tamaño. La precipitación del silicio primario es muy diferente entre las aleaciones sin tratar y las tratadas con fósforo. En el caso de las aleaciones tratadas con fósforo primero precipita el AlP dando lugar a un decremento en la temperatura, posteriormente el Si primario nuclea heterogénea y simultáneamente sobre los sitios de nucleación provistos por el AlP dando un refinamiento de la fase primaria de silicio. Después se da la solidificación de las estructuras eutécticas. La frecuencia de nucleación de las aleaciones hipereutécticas es mayor con la adición del fósforo por lo que existe una relación entre la precipitación del silicio primario y la solidificación eutéctica.^[29] Para el caso del microconstituyente eutéctico en éstas aleaciones se ha observado que la modificación se da de manera similar que en las aleaciones hipoeutécticas y

eutéticas. Se ha introducido un agente modificador de silicio eutéctico base estroncio^[28] y Neodimio (Nd)^[26] donde la morfología del silicio eutéctico cambia de la forma burda e irregular a una más fina además de la disminución del tamaño de las partículas de silicio primario. Después de la adición de estroncio el subenfriamiento de nucleación no incrementa, sin embargo los cristales de silicio si continúan haciéndolo, lo que indica que un incremento en la velocidad de crecimiento no es el único responsable del cambio en morfología del silicio. Es posible que el estroncio se segregue frente a la interface del cristal que va creciendo lo que causa inestabilidades constitucionales además de envenenar los mecanismos de crecimiento dominantes en las aleaciones sin modificar.

Como se pudo observar, el efecto de la modificación ha sido analizado en diversos estudios llevados a cabo donde el agente modificador tiene una fuerte influencia en la morfología de las fases primarias, en el silicio eutéctico y en las condiciones térmicas al momento de la solidificación de las aleaciones. Sin embargo el mecanismo real por el cual se dan estos cambios aún es tema de investigación y se han propuesto diversas teorías que puedan explicar el mecanismo real.

1.1.3. Teorías sobre los Mecanismos de la Modificación.

Muchas teorías se han puesto sobre la mesa con la finalidad de tratar de explicar el mecanismo de modificación y realizando un resumen de ellas se tiene la siguiente clasificación.^[48]

- (a) *Teoría del envenenamiento de la nucleación:* que menciona que el cambio de la estructura eutéctica con la adición de agentes modificadores es debida a la eliminación de los óxidos o impurezas como la alúmina y sílice por el efecto del cambio de éstos compuestos.
- (b) *Teoría del eutéctico ternario:* menciona que la modificación es debida a la formación de una aleación ternaria Al-Si-Na (aluminio-silicio-sodio). La morfología del silicio modificado es supuestamente la morfología regular de éste eutéctico ternario.
- (c) *Teoría de crecimiento restringido:* muchas hipótesis desde los años cuarentas explican que el proceso de la modificación es debida a la restricción en el crecimiento del silicio por átomos de impurezas presentes en el baño metálico.

- (d) *Teoría de la energía superficial:* está basada en un mecanismo que trata de explicar la modificación química del eutéctico Al-Si basada en la energía superficial. Sugiere que la velocidad de avance de la interface depende de un balance entre la velocidad del flujo de calor del líquido al sólido a través de la interface y el calor latente de fusión liberado durante la solidificación. Para la modificación química, una disminución en la energía superficial de la interface sólida Al-Si por la adición de un modificador químico incrementa el ángulo de la interface. Esto por lo tanto suprime el crecimiento de los cristales de silicio y causa la modificación de la estructura eutéctica y el subenfriamiento.
- (e) *Teoría del control de la difusión:* ésta teoría está basada en la observación de que la solubilidad del sodio en el aluminio sólido y el silicio es baja. Esto implica que el sodio se pueda segregar frente al crecimiento de la interface lo que podría restringir la difusión del silicio en el metal. El sodio reduce la velocidad de difusión del silicio y se cree que ésta reducción de la difusión cambia la morfología del silicio que va creciendo.
- (f) *Envenenamiento interfacial:* esta teoría es basada en el envenenamiento de los sitios de crecimiento del silicio en la interface por los átomos del modificador.

Se han llevado a cabo varios estudios donde se ha enfocado principalmente a la microestructura del silicio para poder determinar las diversas teorías de la modificación prevaleciendo con más fuerza las teorías de nucleación y crecimiento.

Dentro de las teorías de crecimiento se puede mencionar una primera teoría del mecanismo de solidificación propuesta por Hellawell y colaboradores^[49] llamada modelo de maclado inducido por impurezas (IIT por sus siglas en inglés, impurity induced twinning). Ellos sugirieron el envenenamiento del mecanismo de crecimiento del silicio (TPRE por sus siglas en inglés, Twin Plane Re-entrant Edges) por la modificación del sodio o estroncio. Menciona que las impurezas (Na o Sr) se adsorben dentro de los sitios de crecimiento y retarda el subsecuente crecimiento de los átomos de Si resultando en un incremento en el subenfriamiento. Esta situación da lugar a un habitual sobrecrecimiento de la fase aluminio e incrementa el maclado lo cual le da al Si un crecimiento casi isotrópico que es contrastante con el crecimiento anisotrópico del silicio sin modificar. Aquí el incremento del subenfriamiento resulta de la pérdida del mecanismo TPRE donde es encontrado un incremento en el subenfriamiento cinético. La principal causa del cambio

en la estructura del Si en la modificación es el crecimiento en lugar de la nucleación según Hellawell y colaboradores.

En el modelo IIT, el crecimiento en forma de maclas es creado en la interfase cuando la relación de radios atómicos entre el elemento modificador y el silicio (r/r_{Si}) excede 1.65. Sin embargo han surgido algunas inconsistencias acerca de éste modelo debido a que el sodio, que tiene una relación de radio atómico más bajo ($r/r_{\text{Si}} = 1.59$) que el yterbio ($r/r_{\text{Si}} = 1.66$), actúa mejor como agente modificador, esto indica que la relación de radios atómicos del agente modificador no es capaz de determinar por sí solo la transición fibrosa del silicio eutéctico^[50]. Aunado a lo anterior se han llevado a cabo estudios^[51] comparando diferentes agentes modificadores donde resulta que para el caso del Ba, Ca, Y y el Yb presentan densidades de maclado mucho más bajas que las presentadas con el estroncio por lo que la modificación por éstos elementos no puede ser explicada solo por un incremento en la densidad de maclado de la fase silicio como lo explica la teoría de Hellawell.

La teoría que cuestiona lo anterior indica que existen relaciones entre el grado de modificación y la nucleación de las fases eutécticas en donde se ha propuesto que la fase β -(Al,Si,Fe)^[52, 53] o las partículas de AlP^[8, 54, 55] tienen un papel muy importante en la nucleación de las aleaciones Al-Si. Estas teorías mencionan que los agentes modificadores pueden envenenar, remover o neutralizar los sitios de nucleación activos dando un mayor subenfriamiento en el líquido interdendrítico a la temperatura eutéctica, resultando en la modificación del silicio eutéctico, alterando la estructura del líquido y la energía interfacial de la aleación.^[31, 56] La adición de estroncio reduce la densidad de nucleación lo que implica un incremento en la velocidad de crecimiento de la interfase sólido-líquido de los granos individuales por lo que los granos eutécticos de las aleaciones modificadas son mucho más grandes que las aleaciones equivalentes sin modificar.^[57-59]

A pesar de las afirmaciones realizadas por la teoría de la nucleación se ha generado gran controversia y el rol de las partículas sigue sin resolverse.^[60] El incremento en la velocidad de la interfase causada por la reducción en la nucleación no es explicación suficiente para la transición de burdo a fibroso que ocurre con la modificación de impurezas la cual es independiente de cualquier cambio en el modo y frecuencia de nucleación eutéctica.

Por lo que, a pesar de décadas de investigación, el mecanismo exacto por el que se da la modificación sigue debatiéndose aunque se sabe que la modificación no afecta los parámetros

termodinámicos como el calor latente de fusión, por lo que la modificación se trata de un problema cinético y no termodinámico.^[61] De ahí para continuar con su estudio por medio del análisis de la cinética de solidificación.

1.2. ESTUDIO CINETICO DE LA SOLIDIFICACION

El estudio de la cinética de solidificación se lleva a cabo mediante técnicas de análisis térmicos las cuales pueden ser clasificadas de acuerdo al tipo de extracción de calor a la que se sujeta la muestra y a la forma de medición de la temperatura.

Los tipos de medición de temperatura más comúnmente utilizados son los contenedores térmicos o de calentamiento a velocidad constante y los más recientes, los de muestreo de temperatura modular y calor de reacción controlada. Las señales medidas en el análisis térmico por medio de ésta técnica son flujos de calor, cambios de temperatura, masa, gases envolventes, cambios de longitud, modulo de elasticidad y muchas otras propiedades que caracterizan propiedades o reacciones de interés. Una de éstas técnicas es la calorimetría que se refiere a los métodos de análisis térmicos que miden la evolución de calor de la muestra bajo un programa de temperatura controlado. La más comúnmente aplicada es el análisis térmico diferencial (DTA por sus siglas en inglés) el cual ha sido usado para hacer mediciones precisas del calor liberado durante la solidificación y calcular la fracción sólida^[62].

Otras técnicas usadas son la calorimetría isotérmica y la calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) el cual ha sido ampliamente usado para el estudio de metales ligeros en especial las aleaciones base Al^[63] y ha sido usado para realizar mediciones del flujo de calor correspondiente a los procesos de nucleación y crecimiento^[64] así como la temperatura de transformación de fase y calor latente de fusión, transiciones de fase de primer orden en la fusión y solidificación^[65]. Sin embargo la técnica DSC tiene como desventajas la metodología usada para la preparación de la muestra la cual consta de llevar a cabo la trituración, molienda o pulido de la muestra para obtener 1 mm de espesor de la misma y al ser maquinado o ser sacado por medio de un sacabocados se producen deformaciones en las muestras.

Otra de las desventajas del uso de ésta técnica es que la velocidad de calentamiento y enfriamiento de las muestras es constante, condición que no tiene relación con los casos reales de

solidificación de metales y aleaciones metálicas además de ser costosa, requiere de un técnico experto y no es apropiado para operaciones en planta de fundición.

1.2.1. Análisis de Curvas de Enfriamiento Asistido por Computadora

Técnicas más recientes de análisis térmico son las conocidas como Análisis de Curvas de Enfriamiento Asistido por Computadora (Computer-Aided Cooling Curve Analysis o CA-CCA) la cual es barata y apropiada para aplicaciones comerciales y también provee resultados consistentes. Esta técnica fue usada por muchos años fundamentalmente en industrias metalúrgicas y para la determinación de diagramas de fase binarios^[66]. El CA-CCA incorpora procedimientos que evalúan parámetros como el calor latente total y la fracción sólida para aleaciones multicomponentes a partir de la curva de enfriamiento^[67-73]. El uso de éstas técnicas para el estudio de la solidificación del aluminio data desde hace 40-50 años, pero el procedimiento ha encontrado su gran uso comercial en las dos últimas décadas debido a que los fundidores la usan para observar la microestructura de las aleaciones antes de realizar la colada del metal^[74] y para poder predecir la calidad de las aleaciones de aluminio así como optimizar el refinamiento eutéctico y la modificación de las mismas.^[75, 76] Dentro de éstas novedosas técnicas se encuentran el Análisis Térmico de Newton (NTA por sus siglas en inglés) y el Análisis Térmico de Fourier (FTA por sus siglas en inglés).

Fue en 1989 cuando K.G. Upadhyya y colaboradores^[77] calcularon el calor latente y la fracción sólida como función del tiempo, el método numérico desarrollado fue basado en el análisis matemático de la transferencia de calor durante la solidificación. En su análisis se asumió el enfriamiento Newtoniano en la muestra. Posteriormente E. Fras y colaboradores^[68] señalaron que el calor transferido por el análisis Newtoniano no puede ser asumido para todos los materiales fundidos analizados y propusieron un nuevo método basado en la conducción de calor de Fourier y a partir de su aportación han habido trabajos referentes al uso de ambos métodos durante años recientes^[78-80]. Sin embargo éste es un campo relativamente nuevo y por lo tanto solo se cuentan con pocos artículos referentes aunados a la complejidad numérica y matemática que implica el manejo de los datos obtenidos. A pesar de ello, éstas técnicas de análisis térmicos son mejores que las calorimétricas debido a que se los valores obtenidos son más parecidos a la realidad.

A continuación se dará una explicación de cada uno de ellos a mas detalle debido que el propósito del presente trabajo es el uso de éstas dos técnicas para el estudio cinético de solidificación de aleaciones Al-Si y Al-Si Sr.

1.2.1.1. Análisis Térmico de Newton (NTA)

El método más simple de los llamados análisis de curvas de enfriamiento asistidos por computadora (CA-CCA por sus siglas en inglés) que puede generar información acerca de la cinética de solidificación y calor latente liberado durante la solidificación es el método de Análisis Térmico de Newton (NTA).^[67, 68, 77] Este método se basa en la suposición de la ausencia de gradientes térmicos dentro de la muestra durante el proceso de enfriamiento controlado por una extracción de calor que puede ser representado por un coeficiente de transferencia de calor h y asumiendo que el proceso de enfriamiento consta de tres etapas (1) enfriamiento del líquido, (2) solidificación y (3) enfriamiento del sólido. Permitiendo así la generación de datos cuantitativos que describen la solidificación de la muestra por medio del procesamiento numérico de las curvas de enfriamiento obtenidas por un solo termopar situado en el centro de dicha muestra.

Para hacer el análisis del método se parte del balance global de energía aplicado al metal bajo estudio por unidad de volumen:

$$\text{Ecuación 1.1} \quad \frac{Q_{ex}}{M} + L_F \frac{df_s}{dt} = C_v \frac{dT}{dt}$$

Donde:

Q_{ex} es el flujo de calor transferido del metal al molde que le rodea (W/m^2).

M es el módulo del metal fundido (m).

L_F es el calor latente de fusión volumétrico (J/m^3)

f_s es la fracción sólida.

C_v es capacidad calorífica volumétrica ($J/m^3 \cdot ^\circ C$).

$\frac{\partial f_s}{\partial t}$ es la velocidad de solidificación (s^{-1}).

$\frac{dT}{dt}$ es la velocidad de enfriamiento ($^{\circ}\text{C/s}$).

La ecuación 1.1 se puede describir en términos de flujos de calor volumétrico (W/m^3) presente en el sistema como:

$$\text{Ecuación 1.2} \quad Q_c + Q_s = Q_a$$

Donde:

Q_c es el flujo de calor volumétrico instantáneo transferido del metal al molde que le rodea.

Q_s es el flujo de calor latente volumétrico liberado por la solidificación.

Q_a es el flujo de calor volumétrico acumulado dentro del metal.

Por lo tanto la ecuación se puede arreglar de la siguiente manera:

$$\text{Ecuación 1.3} \quad Q_s = C_v \frac{dT}{dt} - \frac{Q_{ex}}{M} = C_v \left(\frac{dT}{dt} - Z_N \right)$$

La ecuación 1.3 representa al método NTA, el cual consiste en el cálculo, durante la solidificación, de la diferencia entre la primer derivada de la curva de enfriamiento experimental dT/dt y una evolución hipotética de velocidad de enfriamiento llamada curva cero o línea base, Z_N , la cual indica la evolución de la velocidad de enfriamiento que el sistema mostraría si no estuviera presente el calor latente liberado de la solidificación del sistema real. Antes que el tiempo comience, t_{ss} , y después que el tiempo finalice, t_{es} , de la solidificación el $Q_s = 0$ y la ecuación 1.3 muestra que hay una Z_N característica para el estado líquido y una para el estado sólido del metal numéricamente igual a la evolución dT/dt correspondiente cercana a t_{ss} y t_{es} .

La metodología que ha sido usada por trabajos previos^[67, 68, 71] para implementar el método NTA comienza con el procesamiento numérico de las curvas de enfriamiento para obtener su primer derivada, seguida de la localización de los tiempos inicial y final de la solidificación para la generación de Z_N . Una vez conocidos Z_N y dT/dt en el intervalo de tiempo de t_{ss} y t_{es} , es calculado el calor latente volumétrico liberado Q_s usando la ecuación 1.3.

El calor latente de solidificación del metal es obtenido por medio de la integración de Q_s como:

$$\text{Ecuación 1.4} \quad L_F = \int_{t_{ss}}^{t_{es}} C_v \left(\frac{dT}{dt} - Z_N \right) dt$$

La fracción sólida a un tiempo t es calculada de la siguiente manera:

$$\text{Ecuación 1.5} \quad f_s = \frac{1}{L_F} \int_{t_{ss}}^t C_v \left(\frac{dT}{dt} - Z_N \right) dt$$

En sistemas de aleaciones donde hay dos microconstituyentes principales, una fase primaria y un eutéctico (como el caso de las aleaciones Al-Si), el cual comienza su solidificación a un tiempo t_{se} , tiempo en el que la solidificación eutéctica comienza, la fracción de volumen de la fase primaria, f_{pp} , puede ser calculada por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{Ecuación 1.6} \quad f_{pp} = \frac{1}{L_F} \int_{t_{ss}}^{t_{se}} C_v \left(\frac{dT}{dt} - Z_N \right) dt$$

Y la fracción de volumen del microconstituyente eutéctico puede ser obtenida por la relación:

$$\text{Ecuación 1.7} \quad f_{eu} = 1 - f_{pp}$$

La característica principal en el método NTA enfocada en éste tipo de sistemas son la determinación de los tiempos de comienzo y final de la solidificación, el tiempo en que la solidificación eutéctica comienza y la generación de la curva cero.

Determinación de la curva cero, Z_N

Respecto a la generación de la línea base o curva cero, se han considerado cuatro procedimientos (Z_{N1} , Z_{N2} , Z_{N3} y Z_{N4}). En la primera aproximación, Z_{N1} es obtenida de un ajuste numérico de las curvas de enfriamiento después y antes de la solidificación con la finalidad de obtener los coeficientes numéricos de las ecuaciones del tipo:

$$\text{Ecuación 1.8} \quad T = a + b \exp(-ct)$$

Para éste propósito son procesadas dos secciones de las curvas de enfriamiento, una correspondiente al enfriamiento del líquido antes que la solidificación comience y otra en el enfriamiento del sólido después de que concluyó la solidificación. El ajuste es llevado a cabo tomando en cuenta los puntos de la curva de enfriamiento experimental correspondientes al 5% del tiempo local solidificación antes de t_{ss} y después de t_{es} .

La ecuación 1.8 es derivada con respecto al tiempo para crear dos funciones para describir el comportamiento del líquido Z_{N_L} y el sólido Z_{N_S} . Z_N es calculado durante la solidificación como:

$$\text{Ecuación 1.9} \quad Z_N = Z_{N_L}(1 - f_s) + Z_{N_S}f_s$$

Para las aproximaciones de Z_{N2} y Z_{N3} es asumido que, una vez conocidos t_{ss} y t_{es} , son tomados los valores asociados a dT/dt de acuerdo a la ecuación 1.3 como representativos de Z_{N_L} , el valor de la curva cero del líquido al inicio de la solidificación, y Z_{N_S} , el valor de la curva cero del estado sólido al final de la solidificación del sistema. La segunda aproximación (Z_{N2}) genera la curva cero por interpolación exponencial de la velocidad de la curva de enfriamiento entre los puntos asociados con el comienzo y final de la solidificación asumiendo un comportamiento de velocidad de enfriamiento que sigue la ecuación del tipo:

$$\text{Ecuación 1.10} \quad \frac{dT}{dt} = X \exp(Yt)$$

Usando los valores numéricos asociados con los puntos de comienzo y final de la solidificación, pueden ser evaluadas las constantes X y Y para poder así generar la curva cero.

Para la tercera aproximación (Z_{N3}) es calculado Z_N durante la solidificación usando la ecuación 1.9 y los valores de la primera derivada corresponden con los tiempos de inicio y fin de la solidificación.

Como la fracción sólida no es conocida al comienzo del procesamiento numérico de la curva de enfriamiento, para comenzar el cálculo, es asumido un comportamiento lineal entre f_s y t_{ss} ($f_s = 0$) y t_{es} ($f_s = 1$). Esto es seguido de un procedimiento iterativo hasta alcanzar la convergencia y la obtención del calor latente de solidificación calculado por el procesamiento numérico.

En el caso de la aproximación Z_{N4} ha sido usado un procedimiento, el cual es descrito a mas detalle en otro trabajo^[70]. El método se basa en la medida de la curva de enfriamiento, T versus t y calcular numéricamente la primera derivada dT/dt versus t. Son eliminados y ajustados numéricamente los puntos correspondientes a las perturbaciones asociadas con la estabilización de la temperatura y la solidificación y la grafica que queda permite obtener los coeficientes de la función polinomial descrita por la ecuación anterior, ecuación 1.10:

Ecuación 1.11
$$\frac{dT}{dt} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3$$

La ecuación anterior es usada para generar la línea base en un intervalo de tiempo de t_{ss} y t_{es} usando las curvas de enfriamiento experimentales.

Tomando en cuenta los dos procedimientos para la determinación de t_{ss} y los cuatro métodos para la generación de la curva de línea base o cero, hay ocho procedimientos que pueden ser aplicados al tratamiento numérico de las curvas de enfriamiento experimentales.

El método NTA ha sido usado previamente en otras investigaciones para el estudio de contenidos de SiC_p en compósitos de Al-Si/ SiC_p ^[81] y en el estudio de hierro colado gris y nodular^[82] con la finalidad de caracterizar la cinética de solidificación de las aleaciones donde por medio del uso del método obtuvieron una marcada diferencia en las curvas de enfriamiento tratadas de los dos hierros colados, tales diferencias son captadas por el método NTA al hacer el estudio de la cinética de solidificación y para corroborar esto realizaron un modelo cinético para simular los dos mecanismos de solidificación mostrando una tendencia aceptable en la cinética de solidificación obtenidas por medio de curvas de enfriamiento experimentales.

Por medio de éste método también se han^[83] contabilizado los microconstituyentes formados durante la solidificación de una aleación hipereutéctica Pb-Sn donde se llevaron a cabo todos los procedimientos para la obtención de la curva cero y donde se concluye que las discrepancias inferidas entre los resultados se encuentra en la naturaleza de la curva cero siendo así un método poco confiable para la contabilización de microconstituyentes.

A pesar de esto, el método NTA ha sido uno de los métodos de análisis térmicos más simples para su uso y estudio de la cinética de solidificación. En el presente trabajo se propone como método para el estudio de la cinética de solidificación de las aleaciones Al-Si sin modificar y modificadas a diversos niveles de Sr y Si.

1.2.1.2. Análisis Térmico de Fourier (FTA)

El método de Análisis Térmico de Fourier (FTA) fue inicialmente presentado para el estudio de la solidificación basado en la medición de la temperatura en dos puntos^[68, 84-86]. Este método permite la generación de información relevante acerca de la cinética de solidificación por medio

de un procesamiento numérico de mediciones de temperatura tomadas de dos posiciones simétricas dentro del metal fundido y necesita la tabulación de la capacidad calorífica volumétrica de las fases que forman parte en la solidificación^[87].

Asumiendo que la transferencia de calor por conducción es dominante en el sistema molde-metal, la temperatura del metal después de ser vertido al molde puede determinarse con la ecuación de Fourier, la cual incluye una fuente de calor. Esta ecuación puede ser escrita de la siguiente manera^[88]:

$$\text{Ecuación 1.12} \quad \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k\nabla T) + S_H$$

Donde:

S_H es el término de la fuente de calor volumétrico.

ρ es la densidad del metal (Kg/m³).

C_p es la capacidad calorífica (J/KgK).

k es la conductividad térmica del metal (W/mK).

$\frac{\partial T}{\partial t}$ es el flujo de calor (K/s).

∇T es el operador Laplaciano de temperatura.

Si se asume que k es constante, la ecuación 1.12 puede ser expresada como:

$$\text{Ecuación 1.13} \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T + \frac{S_H}{C_p} \quad \alpha = \frac{k}{\rho C_p} \quad \rho C_p = C_v$$

Donde C_v es la capacidad calorífica volumétrica (J/m³K).

Arreglando la ecuación 1.13 y sustituyendo S_H por Q_s y $\frac{\partial T}{\partial t}$ por \dot{T} . La velocidad de calor latente liberado en el intervalo de solidificación puede ser calculada en función del tiempo t:

$$\text{Ecuación 1.14} \quad Q_s = C_v \dot{T} - C_v \alpha \nabla^2 T$$

O

Ecuación 1.15 $Q_s(t) = C_v(t)[\dot{T}(t) - Z_F(t)]$

Donde:

Ecuación 1.16 $Z_F(t) = \alpha(t)\nabla^2 T(t)$

El término $Z_F(t)$ es nombrado curva cero y coincide con la curva de enfriamiento cuando el término fuente es igual con cero.

Integrando el calor liberado sobre el intervalo de tiempo de solidificación, el calor latente (J/Kg) puede ser expresado de la manera:

Ecuación 1.17 $L_F = \int_{t_{ss}}^{t_{es}} Q_s(t)dt$

Considerando el intervalo de solidificación, el calor liberado puede ser expresado como la evolución de la fracción sólida en función del tiempo:

Ecuación 1.18 $f_s(t) = \frac{1}{L_F} \int_{t_{ss}}^t Q_s(t)dt$

Considerando la ecuación 1.15, es desconocida la capacidad calorífica volumétrica y para el caso general de una fase nueva solidificando se puede expresar como una combinación lineal de los valores iniciales y finales de los intervalos de solidificación, por ejemplo:

Ecuación 1.19 $C_v(t) = C_{v,ss}[1 - f_s(t)] + C_{v,es}f_s(t)$

Donde:

$C_{v,ss}$ es la capacidad calorífica volumétrica al comienzo de la solidificación (J/m³K).

$C_{v,es}$ es la capacidad calorífica volumétrica al final de la solidificación (J/m³K).

Determinación del término Laplaciano

Considerando la ecuación 1.16, la difusividad térmica α es desconocida y puede ser expresada para el intervalo de solidificación por medio de una manera similar a la de C_v :

Ecuación 1.20 $\alpha(t) = \alpha_{ss}[1 - f_s(t)] + \alpha_{es}f_s(t)$

Donde la difusividad térmica al comienzo y final de la solidificación, α_{ss} y α_{es} , pueden ser calculadas por la ecuación 1.13 considerando la fuente de calor $Q_s = 0$

Ecuación 1.21 $\alpha = \frac{\dot{r}}{\nabla^2 T}$

Donde:

α es la difusividad térmica (m^2/s)

Las ecuaciones 1.15 y 1.16 incluyen la velocidad de enfriamiento \dot{T} y el operador Laplaciano $\nabla^2 T$. La velocidad de enfriamiento puede ser determinada de medidas experimentales reales o datos simulados basados en cálculos analíticos y numéricos. El operador Laplaciano puede ser obtenido por una aproximación de diferencias finitas para el caso de un cilindro 1-D que envuelve a dos puntos de medición, de la siguiente manera:

Tomando en cuenta un plano 1-D en coordenadas cilíndricas se tiene:

Ecuación 1.22 $\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ $\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r}$

Asumiendo una geometría cilíndrica donde la longitud del cilindro (L) es mucho más grande que el diámetro, $L \gg D$, los efectos térmicos de los extremos del plano son despreciados. Además, que la distribución de la temperatura es simétrica a lo largo de los ejes del cilindro, $r = 0$, la transferencia de calor en un cilindro 1-D podría tomar la forma como se muestra en la figura 1.9.

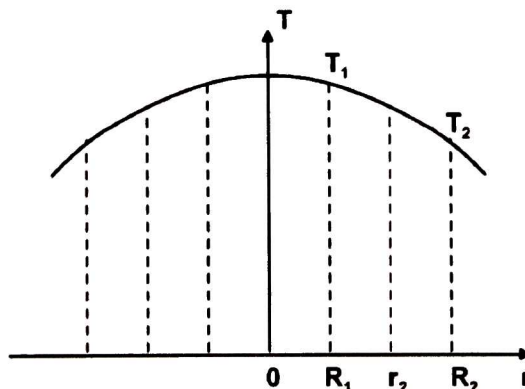


Figura 1.9 Distribución de temperatura para el caso de un cilindro 1-D.

La aproximación numérica de los componentes del operador Laplaciano en un cilindro 1-D está dado por las siguientes ecuaciones:

$$\text{Ecuación 1.23} \quad \left. \frac{1}{r} \right|_{r=r_2} = \frac{1}{R_1 + \frac{R_2 - R_1}{2}}$$

$$\text{Ecuación 1.24} \quad \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_2} = \frac{T_2 - T_1}{R_2 - R_1}$$

$$\text{Ecuación 1.25} \quad \left. \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right|_{r=R_1} = \frac{\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_2} - \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0}}{r_2} = \frac{\frac{T_2 - T_1}{R_2 - R_1} - 0}{R_1 + \frac{R_2 - R_1}{2}}$$

Como resultado de un número mínimo de nodos usados en el eje r (R_1 , r_2 y R_2), la aproximación numérica del operador Laplaciano está dado por la combinación de la primer derivada en $r = r_2$ y la segunda derivada en $r = R_1$.

Sustituyendo las ecuaciones 1.23 y 1.25 en el operador Laplaciano cilíndrico 1-D de la ecuación 1.22 y siguiendo la aproximación de diferencias finitas da como resultado:

$$\nabla^2 T = \frac{\frac{T_2 - T_1}{R_2 - R_1}}{R_1 + \frac{R_2 - R_1}{2}} + \frac{1}{R_1 + \frac{R_2 - R_1}{2}} * \frac{T_2 - T_1}{R_2 - R_1}$$

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

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

Finalmente queda como:

$$\text{Ecuación 1.26} \quad \nabla^2 T = \frac{4(T_2 - T_1)}{R_2^2 - R_1^2}$$

Experimentalmente, son necesarios mínimos los datos de temperatura de tres puntos para la determinación del Laplaciano. Sin embargo, en campos simétricos de temperatura (con respecto al eje vertical del sistema) estos datos se reducen solamente a dos puntos como se muestra en la figura 1.9. Por lo que introduciendo dos termopares en el metal fundido son suficientes para obtener éste Laplaciano.

Con los valores de las difusividades térmicas, pueden ser determinados experimentalmente los valores de \dot{T} y $\nabla^2 T$, después puede ser determinada la curva cero de Fourier, el flujo de calor de los componentes q_{ac} (velocidad de calor acumulado en el metal) y q_{tr} (calor transferido al molde). Finalmente, de estos datos, el calor generado y fracciones en volumen de la fase sólida.

1.2.1.3. Comparación de los Métodos de Análisis Térmicos de Newton (NTA) y de Fourier (FTA)

Bajo la premisa que toman en cuenta los métodos mencionados con anterioridad, como son el caso del método de Newton donde:

- El comportamiento de enfriamiento de la aleación puede ser considerada como “un trozo de sistema térmico” (lumped thermal system) donde el número de Biot es < 0.1 . Y asume una distribución de temperaturas uniforme a través del análisis térmico de la muestra.
- El calor sensible específico de la aleación es considerada como independiente de la temperatura y constante en el rango de la temperatura de enfriamiento.
- El coeficiente de transferencia de calor de la aleación a los alrededores por convección, radiación y conducción puede ser caracterizada por una simple y única función de temperatura para las condiciones experimentales.

Y el caso del método de Fourier que:

- Considera el efecto de los gradientes térmico durante la solidificación
- Asume transferencia de calor por conducción.
- Considera las propiedades termofísicas del sólido y líquido variables (dependientes de tiempo/temperatura), así que tomara valores de la difusividad para el líquido y el sólido.

Se han llevado a cabo estudios^[87, 89-91] en varios sistemas de aleaciones de aluminio para observar el comportamiento y resultados de éstos métodos donde se menciona que la diferencia en la curva cero de cada método es reflejado en el cálculo de la fracción sólida y su dependencia con la temperatura y tiempo, Figura 1.10. En la literatura se menciona que ambos métodos han sido exitosamente usados para el cálculo del calor latente y la distribución de la fracción sólida usando el análisis de las curvas de enfriamiento y en sistemas donde se observa claramente la red

formada de α -aluminio, temperatura de coherencia dendrítica y temperaturas eutécticas Al-Si y Al-Si-Cu por ejemplo.

Dado que la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) ha sido muy usada para varios sistemas, se han hecho comparaciones de los resultados arrojados por ésta y los obtenidos por los métodos FTA y NTA para el cálculo de variables como calor latente donde se muestra que la técnica que obtiene resultados más cercanos al DSC es el método FTA. Comparando la distribución de la fracción sólida obtenida usando ambos métodos con valores calculados usando software comerciales revelan que las predicciones de éstos son muy parecidas a las del método NTA para la solidificación primaria y con mejores concordancias con los resultados del método FTA para los rangos de temperatura entre la temperatura eutéctica y la temperatura de solidus.

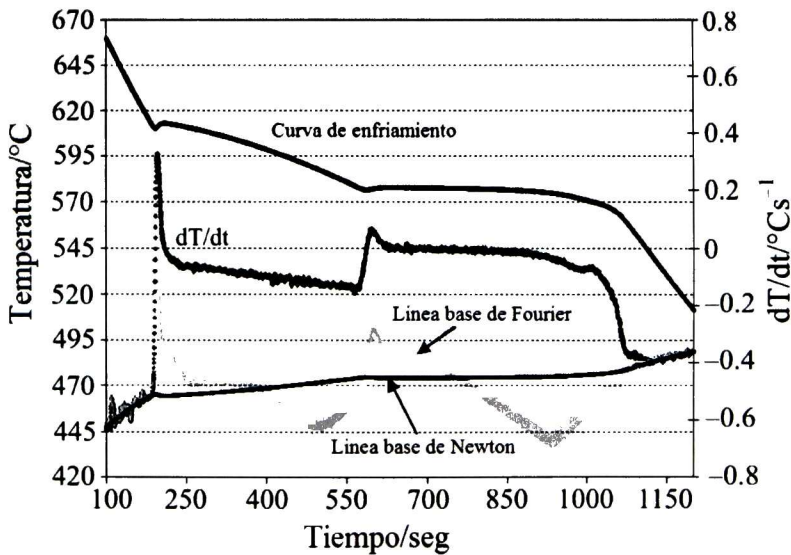


Figura 1.10 Diferencias entre las curvas cero o líneas base de los métodos de análisis térmicos de Fourier y Newton.^[66]

En general se espera que las predicciones por medio del análisis de Fourier sean más confiables.

En el presente estudio se llevarán a cabo pruebas con ambos métodos para sistemas de aleaciones de aluminio con composiciones diferentes para poder ampliar el análisis de la cinética de solidificación.

1.3. MÉTODOS PARA LA OBTENCIÓN DE PARÁMETROS DE CRECIMIENTO

Como se mencionó en la sección anterior, las técnicas de análisis térmicos por medio de los métodos NTA y FTA nos darán información relevante de la cinética de solidificación de acuerdo a la evolución de la fracción sólida, f_s , y la velocidad de solidificación df_s/dt , pero con el propósito de incluir información más detallada acerca de los aspectos cinéticos relacionados con la forma en que los sistemas solidifican y presentan un crecimiento equiaxiado se han desarrollado metodologías que nos permitan la caracterización de las velocidades de crecimiento de grano eutéctico equiaxiado. Las metodologías propuestas se explican a continuación.

1.3.1. Método de C. Degand

C. Degand y colaboradores^[92] llevaron a cabo dos metodologías para la evaluación del parámetro de crecimiento μ en granos eutécticos equiaxiados de aleaciones Al-Si. El primero es por medio de la solidificación interrumpida de probetas a diferentes tiempos de solidificación eutéctica. El segundo método es por medio de la solidificación completa de las probetas a temperatura ambiente. Para obtener así, un estudio a diferentes velocidades de enfriamiento.

En el caso que nos compete, como método de comparación, la evaluación del parámetro de crecimiento por medio de las curvas de enfriamiento en solidificación completa se propuso la metodología descrita a continuación.

De acuerdo a la teoría clásica de crecimiento eutéctico, Degand realizó experimentos con aleaciones subenfriadas de Al-Si manteniendo el coeficiente exponencial de $n = 2$, quedando la ecuación de la siguiente manera:

$$\text{Ecuación 1.27} \quad \frac{dR}{dt} = \mu(\Delta T)^n = \mu(\Delta T)^2$$

Realizando separación de variables:

$$\text{Ecuación 1.28} \quad \int_0^{\bar{R}} dR = \mu \int_{t_N}^{t_I} \Delta T^2 dt$$

Donde el tiempo de nucleación de los granos eutécticos (asumiendo nucleación instantánea), t_N , es evaluada por medio de las curvas de enfriamiento al punto inicial de solidificación. \bar{R} es calculado por metodologías de pulido de las probetas cerca de la localización de los termopares usados para la obtención de las curvas de enfriamiento midiendo el tamaño de grano promedio y t_f es el tiempo cuando la fracción en volumen alcanza un valor de 0.74, debido a que se considera que los granos eutécticos son esféricos y forman un empaquetamiento compacto cuando su fracción en volumen es 0.74. Por lo tanto la ecuación 1.28 quedará:

$$\text{Ecuación 1.29} \quad \int_0^{\bar{R}} dR = \mu \int_{t_N}^{t_{0.74}} \Delta T^2 dt$$

Despejando el coeficiente preexponencial se obtiene:

$$\text{Ecuación 1.30} \quad \mu = \frac{\bar{R}}{\int_{t_N}^{t_f} \Delta T^2 dt}$$

Donde se aplica el criterio de fracción sólida a 0.74 para definir el tiempo de fin de crecimiento de los granos t_f .

El conocimiento de la evolución de la fracción sólida en función del tiempo permite establecer el tiempo que se deja de integrar el subenfriamiento para efecto del cálculo del coeficiente de crecimiento.

1.3.2. Método de Attila Diószegi

A. Diószegi y colaboradores^[93] llevaron a cabo un método para la determinación de los coeficientes de crecimiento para una aleación de hierro gris cercana a composiciones eutécticas por medio del método inverso. Para ello usaron curvas de enfriamiento simuladas por medio del método de volumen de control en coordenadas polares 1-D en un esquema implícito partiendo de la figura 1.11, donde el volumen de control esta caracterizado por un parámetro de espacio r . El radio r_i denota la distancia del centro del cilindro C al centro del volumen de control i -ésimo.

El dominio simulado lo llevaron a cabo en una muestra cilíndrica con propiedades termofísicas conocidas de la aleación Fe-C, así como para el molde de material arena verde o “greensand”.

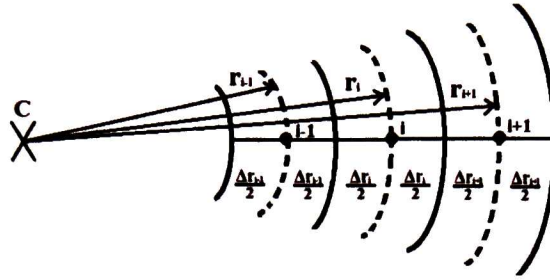


Figura 1.11 Sección del volumen de control de coordenadas polares 1-D.

Llevando a cabo una discretización de la ecuación final de la ley de Fourier y en donde el término equivalente al calor liberado durante la solidificación es calculado de la derivada con respecto al tiempo de la fracción sólida del metal, $\frac{df_s}{dt}$, el calor latente de solidificación L_F , la densidad del metal ρ y el volumen del i -ésimo volumen de control V_i , se obtuvieron curvas de enfriamiento simuladas por la metodología que denominaron simulación directa.

Con las curvas de enfriamiento simuladas se calcula la evolución de la fracción sólida, f_s , por medio del método de análisis térmico de Fourier y por medio de la simulación directa se obtiene el número de granos eutécticos por unidad de volumen, N_v .

Diószegi introdujo los datos obtenidos de la simulación directa (curvas de enfriamiento, evolución de la fracción sólida, f_s , y el número de granos por unidad de volumen, N_v , simulados) dentro de su modelo inverso de análisis cinético propuesto para el cálculo de la velocidad de crecimiento derivado de la ecuación de Johnson-Mehl^[94] en la forma siguiente:

Ecuación 1.31
$$f_s = 1 - e^{-\frac{4\pi N_v R_e^3}{3}}$$

Donde:

f_s es la evolución de la fracción sólida,

N_v es el número de granos por unidad de volumen,

R_e^3 es el radio de grano eutéctico, m/s.

Despejando de la ecuación 1.31:

Ecuación 1.32
$$R_e = \left(\frac{-3 \log(1-f_s)}{4\pi N_v} \right)^{\frac{1}{3}}$$

De las ecuaciones anteriores se puede apreciar que la información necesaria para el cálculo de la velocidad de crecimiento eutéctico es el número de granos por unidad de volumen, N_v , y la evolución de la fracción sólida, f_s obtenidos de la simulación directa.

Para obtener la velocidad de crecimiento de grano, se formula la siguiente ecuación:

Ecuación 1.33
$$\dot{R}_e = \frac{dR}{dt} = \frac{R_e^t - R_e^{t-1}}{\Delta t}$$

En la solución de la ecuación anterior se utilizan diferencias finitas hacia atrás, o sea la diferencia del radio a cierto paso de tiempo (R_e^t) y el radio del paso anterior (R_e^{t-1}), y el paso de tiempo.

Por otra parte, haciendo uso de la ecuación de la teoría clásica de crecimiento de grano donde se expresa a la velocidad de crecimiento como una función del subenfriamiento dada por la ecuación:

Ecuación 1.34
$$\dot{R}_e = \mu \Delta T^n$$

Donde:

\dot{R}_e = velocidad de crecimiento de grano,

μ, n = coeficientes de crecimiento.

ΔT = subenfriamiento definido como la diferencia entre la temperatura de equilibrio T_{eq} y la temperatura local de la fase eutéctica T_i : $\Delta T_i = T_{eq} - T_i$.

Sustituyeron los valores obtenidos de velocidad de crecimiento por la simulación inversa y el valor del subenfriamiento en la ecuación 1.34 en su forma linealizada:

Ecuación 1.35
$$\log(\dot{R}_e) = \log(\mu) + n \log(\Delta T)$$

En donde el paso final del procedimiento es la obtención de los coeficientes de crecimiento por medio de la grafica análoga a la ecuación de la línea recta. Por lo que el valor del coeficiente $\log(\mu)$ es lo obtenido de la ordenada al origen y del coeficiente n el valor de la pendiente.

1.4. MODELADO DE LA SOLIDIFICACION DE ALEACIONES

El modelado y la simulación se han convertido en herramientas muy importantes para la optimización de los procesos de fundición en cuanto la disminución del tiempo, aumentar la calidad y mejorar las propiedades mecánicas de las aleaciones de aluminio.^[95] En los últimos 10 a 15 años se han llevado a cabo progresos muy notables en ésta rama especialmente con la ayuda de la técnica de imagen *in-situ* de sincrotron-rayos X como método de validación para las simulaciones. Su precisión en la predicción de fenómenos de solidificación y su microestructura al final de la misma se ha incrementado positivamente. Aunque el progreso metodológico aún no es satisfactorio desde el punto de vista del uso práctico ya se hayan llevado a cabo muchas aproximaciones con bases de datos termodinámicos y cinéticos para aleaciones multicomponentes.

El propósito de estos modelos es generar una descripción temporal y espacial del movimiento de la interfase sólido-líquido, y consecuentemente predecir la microestructura de solidificación que se relaciona con la calidad y propiedades del material. Cuando se simula la solidificación y los fenómenos de fundición con ese propósito, se consideran cuatro escalas de longitud de acuerdo con la siguiente descripción:^[96]

1. Escala macroscópica (macroestructuras): se encuentra en el orden de los milímetros (mm) a los metros (m). La simulación en escala macroscópica tiene como principal interés el estudio de las macro-segregaciones, rechupes, fisuras así como la calidad de los productos la cual está fuertemente influenciada por las características macro-estructurales. A esta escala los fenómenos son descritos por la transferencia de calor.
2. Escala mesoscópica: en el orden de los micrómetros (μm) a los centímetros (cm) a esta escala se pueden apreciar las estructuras de granos de colada, la morfología de las dendritas. Además de observarse la microsegregación, como la precipitación eutéctica.
3. Escala microscópica: del orden de micrómetros a nanómetros (nm), en la mayoría de los casos las propiedades mecánicas dependen de la estructura de solidificación a este nivel; elementos de este nivel incluyen al tamaño y tipo (columnar o equiaxial) de grano obtenido de colada, tipo, morfología y cantidades relativas de las fases presentes, espaciamiento interdendrítico, tipo e intensidad de micro-segregación, cantidad de

microrechupes e inclusiones. A esta escala los fenómenos que ocurren son la formación de la microestructura, perfil de fases, la dinámica del soluto y dinámica de dislocaciones.

4. Escala atómica: (nanoestructural): del orden de nanómetros (nm), las características estructurales a este nivel incluyen la estructura cristalina y defectos lineales, puntuales y de superficie (dislocaciones, vacancias, etc.). En esta escala se evalúan los fenómenos mediante el análisis de la dinámica molecular, la teoría de función de densidad, la cinética de interfase y vibraciones atómicas.

El desarrollo revolucionario de los análisis numéricos y la tecnología en la computación ha dado la pauta para incrementar la predicción de la evolución de las microestructuras durante la solidificación a través de métodos que vinculan modelos de transporte macro (Macro-Transport) con modelos de transformación cinética (Transformation Kinetics).

Existen diversas aproximaciones que simulan y describen el fenómeno de la solidificación como son: el modelado macroscópico, el micromodelado determinístico, el modelado probabilístico-determinístico celular autómatas (CA: Celular autómatas), el modelado del perfil de fase (phase field modeling (PFM)), acoplamientos CA-PFM y paralelamente el desarrollo de cálculos atomísticos.

Los modelos determinísticos están basados en la solución de ecuaciones continuas los cuales nos puede dar información de la densidad de granos que nuclea en un momento determinado durante la solidificación en función del subenfriamiento,^[97] sin embargo los micromodelos determinísticos tienen limitaciones asociadas con la predicción de la microestructura a las escalas meso-microscópicas por lo que se ha desarrollado el modelado de perfil de fase (phase field modelling) y metodologías llamadas probabilísticas las cuales están basadas en la descripción local del material en lugar de resolver integrales y ecuaciones diferenciales. Con ellos se puede dar una descripción gráfica de la microestructura, es como si la computadora se convirtiera en un microscopio dinámico. La clasificación de los modelos computacionales para la evolución de la microestructura se resume en la figura 1.12:

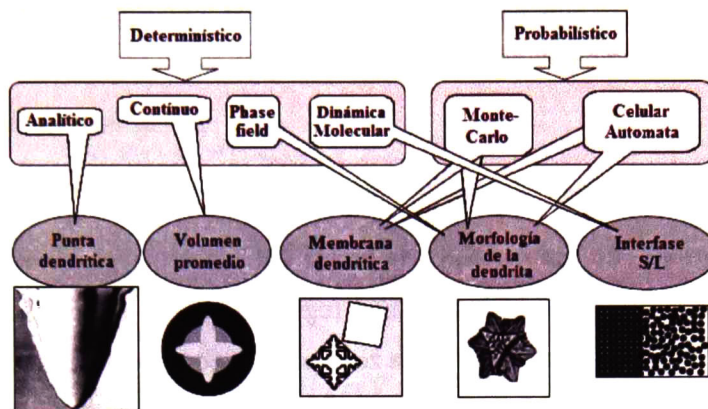


Figura 1.12 Clasificación de modelos computacionales para la evolución de la microestructura.^[98]

Los modelos probabilísticos como los determinísticos-probabilísticos (CA, CA-PFM) requieren de la disponibilidad de micromodelos de nucleación y crecimiento validados experimentalmente y obtenidos bajo condiciones controladas que faciliten su empleo para tales fines. En este sentido se vuelve imprescindible el desarrollo de metodologías que describan de manera apegada a la realidad experimental el crecimiento de granos equiaxiales eutécticos, que involucran granos en crecimiento que son totalmente sólidos, con un microconstituyente formado por dos fases que crecen de modo cooperativo.

Por lo que es necesario desarrollar metodologías experimentales que permitan elaborar modelos cinéticos de nucleación y crecimiento que, una vez incorporados como algoritmos en software de flui-dinámica computacional (del inglés Computacional Fluid-Dynamics o CFD), describan realísticamente la formación de microestructura durante la solidificación. La disponibilidad de estos modelos facilitaría asimismo la validación de cálculos realizados mediante aproximaciones alternativas como CA, PFM y otros planteamientos basados en aproximaciones aun en desarrollo.

1.4.1. Macro - Micro Modelos de Solidificación

Un modelo que pretenda describir el enfriamiento y solidificación de una pieza fundida, debe considerar la fenomenología a nivel macroscópico y microscópico ya que una descripción precisa de la evolución de los parámetros microestructurales, depende del adecuado modelado de la

transferencia de calor, de la cinética de solidificación y de un correcto acoplamiento entre estos dos aspectos durante el cambio de fase.

1.4.1.1. Macro Modelo

Durante la solidificación de un metal, en la escala del proceso (aproximadamente metros), se pueden identificar tres regiones diferentes, una región sólida, la región mushy o pastosa y la región del líquido, figura 1.13, usualmente la zona pastosa consiste de una morfología dendrítica cristalina de largo alcance, definido como espaciamiento dendrítico secundario, en el orden de las micras. Muchos de éstos fenómenos están asociados con el proceso a escala macro y los espacios de los brazos dendríticos a nivel micro. Cuando el sólido se forma en la región pastosa el soluto es rechazado hacia el líquido. A escala macroscópica, la escala del proceso, el soluto es redistribuido por advección, proceso por el que los solutos son transportados por el movimiento de la masa del metal y referido como macrosegregación^[99].

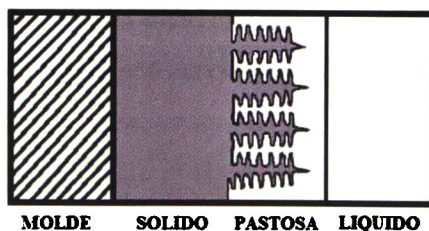


Figura 1.13 Representación de las zonas de solidificación de un metal^[100].

Para aleaciones binarias, los macro-modelos basados en diagramas de fase son generalmente usados para resolver problemas de solidificación. Estos modelos pueden dar solamente predicciones aproximadas del tiempo de solidificación, isoterms etc., las cuales no tienen ninguna relación directa con las microestructuras y propiedades físicas de las aleaciones solidificadas^[101].

Hay dos categorías principales de macro-modelos: el método de un dominio^[102] y el modelo de dos dominios (como el método de rastreo frontal)^[103]. El segundo método es difícil numéricamente y no es bueno para los macro-micro modelos. En cuanto a los métodos de un dominio son mencionados algunos de ellos como el método del calor específico efectivo^[104], el método de la entalpía^[105], el método del término fuente^[106] y el método de la temperatura de

recubrimiento^[107]. Los métodos de un dominio pueden ser aplicados también a los micro-macro modelos pero necesitan algunas modificaciones para calcular la cantidad de calor latente liberado durante el proceso de solidificación.

A nivel macroscópico, el problema matemático es resolver las ecuaciones de transporte de masa, energía y de transporte para una geometría en particular y el material de fundición. Las principales ecuaciones de transporte de energía a resolver son:^[98]

$$\text{Ecuación 1.36} \quad \frac{\partial}{\partial t} = (\rho H) + \nabla \cdot (\rho V H) = \nabla \cdot \left(\frac{k}{C_p} \nabla H \right) + S_H$$

Donde t es el tiempo, ρ la densidad, H la entalpía, k es la conductividad térmica, C_p es el calor específico, V es un vector de velocidad, S_H es el término fuente.

La ley de energía que describe el transporte de energía es la ley de Fourier:

$$\text{Ecuación 1.37} \quad q = -k \nabla T$$

La cual puede ser escrita también de la siguiente forma:

$$\text{Ecuación 1.38} \quad q = -\alpha \nabla (\rho C_p T)$$

La ecuación de flujo de calor macroscópica en términos de temperatura en lugar de entalpía puede ser obtenida de la conservación de energía (ecuación 1.36). Para $V=0$, asumiendo la densidad y el calor específico constantes y la entalpía como $H = C_p T$ se tiene:

$$\text{Ecuación 1.39} \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T + \frac{S_H}{\rho C_p}$$

Asumiendo que el término fuente es la velocidad de flujo de calor resultante del calor latente de solidificación, $S_H = Q_s$ la ecuación de flujo de calor será:

$$\text{Ecuación 1.40} \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T + \frac{Q_s}{\rho C_p}$$

Para resolver la ecuación parcial diferencial (ecuación 1.40) se necesita una condición inicial (debido a que tiene una derivada con respecto al tiempo) y dos condiciones de frontera (debido a

que tiene dos derivadas espaciales). La condición inicial a $t=0$ es la distribución de temperatura inicial:

Ecuación 1.41 $T(x, 0) = f(x)$

Y las siguientes condiciones de fronteras pueden ser usadas:

Ecuación 1.42 *Temperatura conocida:* $T(0, t) = T_1$

Ecuación 1.43 *Frontera aislada:* $\frac{\partial T}{\partial t}(0, t) = 0$

Ecuación 1.44 *Flujo de calor conocido:* $-k \frac{\partial T}{\partial t}(0, t) = h[T(t) - T(0)]$

Donde h es el coeficiente de transferencia de calor.

La ecuación 1.40 puede tener muchas simplificaciones. Si no existe transformación de fase o generación de calor (no hay término fuente):

Ecuación 1.45 $\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T$

La solución en estado estable, cuando las condiciones de frontera y el término fuente son independientes del tiempo es:

Ecuación 1.46 $\nabla^2 T + \frac{Q_s}{k} = 0$

Esta ecuación da una distribución de temperaturas en equilibrio. Si no hay generación de calor, ésta ecuación se reduce a:

Ecuación 1.47 $\nabla^2 T = 0$

Debido a que la solidificación lleva consigo la resolución de las ecuaciones de fenómenos de transporte de calor, estas serán usadas en el presente trabajo como parte fundamental en del macro-micro modelo de solidificación de las aleaciones Al-Si y Al-Si-Sr.

1.4.1.2. Micro Modelo

La dinámica de interfase trata con fenómenos que ocurren a escalas más pequeñas que la macro escala pero más grande que escalas atómicas. Esta escala es llamada usualmente como micro-escala (tamaño micrométrico). Los fenómenos que ocurren a ésta escala determina la forma microscópica de la interfase. Estos dos fenómenos fundamentales que determinan la morfología de la interfase de solidificación y la evolución de la fracción sólida son la nucleación y el crecimiento del grano.

Nucleación

Considerando el núcleo como partículas de tamaño micrométrico que pueden servir como sustratos de granos en crecimiento, la nucleación es de extrema importancia para el estudio de la solidificación y la evolución final de la microestructura. Este afecta el subenfriamiento de la solidificación, la evolución del calor durante la solidificación, la velocidad de enfriamiento así como el número final de granos.

La evaluación de las leyes que rigen la nucleación sirve para determinar la densidad de granos que presentará un producto de solidificación. Se han desarrollado dos métodos significativos, basados en la teoría de nucleación heterogenea, son en esencia empíricos y dependen fuertemente en el metal y los datos experimentales específicos del proceso. Estos modelos son el de nucleación continua y nucleación instantánea.

El modelo de *nucleación continua* asume una dependencia continua del número de núcleos activos por unidad de volumen del metal, N , en función de la temperatura del líquido subenfriado. En la figura 1.14 se muestra la representación de éste tipo de nucleación.

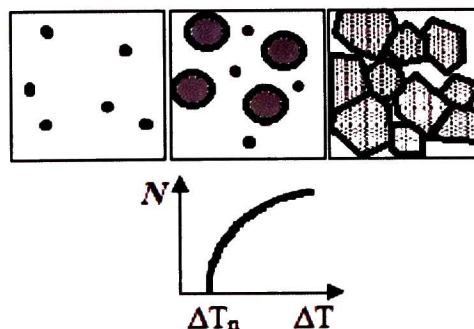


Figura 1.14 Nucleación continua.

El modelo de *nucleación instantánea* asume sitios de saturación en el que todos los núcleos son generados a la temperatura de nucleación, T_N , o en el momento en el que el líquido subenfriado alcanza ésta temperatura como se lo muestra el esquema de la figura 1.15.

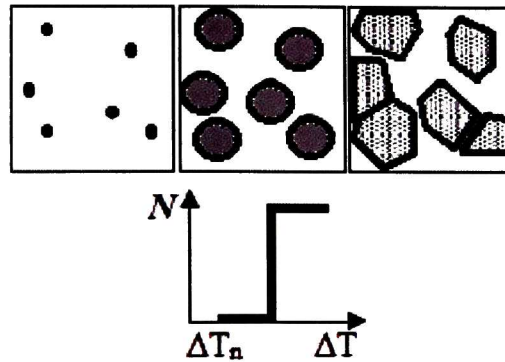


Figura 1.15 Nucleación instantánea (sitios de saturación)

Existen modelos que evalúan y caracterizan cuantitativamente la nucleación conforme a ecuaciones y parámetros descriptivos. En la tabla 1.1 siguiente se presenta un resumen de las ecuaciones básicas y los parámetros que deben ser asumidos o evaluados experimentalmente.

Tabla 1.1 Modelos de nucleación.

Modelo	Tipo	Ecuación Básica	Parámetros
Oldfield ^[108]	Continuo	$\frac{dN}{dt} = -n\mu_1(\Delta T)^{n-1} \frac{dT}{dt}$	n, μ_1
Maxwell / Hellawell ^[109]	Continuo	$\frac{dN}{dt} = (N_s - N_t)\mu_2 \exp\left[-\frac{f(\theta)}{\Delta T^2(T_p - \Delta T)}\right]$	N_s, θ
Thévoz ^[110]	Continuo	$\frac{\partial N}{\partial(\Delta T)} = \frac{N_s}{\sqrt{2\pi}\Delta T_\sigma} \exp\left[-\frac{(\Delta T - \Delta T_N)^2}{2(\Delta T_\sigma)^2}\right]$	$N_s, \Delta T_N, \Delta T_\sigma$
Goettsch / Dantzig ^[111]	Continuo	$N(r) = \frac{3N_s}{(R_{max} - R_{min})^3} (R_{max} - r)^2$	N_s, R_{max}, R_{min}
Stefanescu ^[112]	Instantáneo	$N = a + b \cdot \dot{T}$	a, b
Fras ^[85]	Continuo	$N = \psi \Delta T^\eta$	ψ, η

En el modelo continuo de Oldfield, fue usado un ajuste de los datos experimentales del hierro colado para evaluar el número final de granos con la función $N = \mu_1(\Delta T)^n$. El exponente n tiene los valores de 1 y 2 típicamente. El coeficiente μ_1 depende de la aleación e incluye los efectos de

inoculación. Esta ecuación fue modificada posteriormente para incluir la fracción de volumen residual del líquido obteniendo finalmente la ecuación:

$$\text{Ecuación 1.48} \quad dN = -n\mu_1(\Delta T)^{n-1}f_L dT$$

En el caso de la ecuación de Maxwell/Hellawell muestra que cuando la nucleación es completada, la fracción sólida es de 10^{-4} y la ecuación da una mejor descripción de la nucleación durante la solidificación unidireccional. En ésta ecuación N_S es el número de sustratos heterogéneos, N_I es el número de partículas que han nucleado al tiempo i , T_p es la temperatura peritética, y $f(\theta)$ es la función del ángulo de contacto.

Para la ecuación de Thévoz el término ΔT_N es el promedio de subenfriamiento de nucleación y ΔT_σ es la desviación estándar.

Goetsch asume una distribución cuadrática del número de granos como una función de su tamaño, $N = a_0 + a_1r + a_2r^2$. Esto permite el cálculo del número de núcleo a un radio dado r , $N(r)$, como una función del número total de sustratos, el tamaño máximo de grano, R_{max} y el mínimo tamaño de grano, R_{min} .

La principal suposición usada en el modelo de nucleación instantánea de Stefanescu es que todos los núcleos son generados a la temperatura de nucleación. El fundamento del modelo está basado en la ecuación de Hunt^[113] para la nucleación heterogénea:

$$\text{Ecuación 1.49} \quad \frac{dN}{dt} = (N_S - N_I)\mu_3 \exp\left(-\frac{\mu_4}{\Delta T^2}\right)$$

La descripción cuantitativa de la nucleación, dependen en gran medida de las condiciones experimentales en que se obtuvieron los datos alimentados al modelo, por lo que los parámetros de ajuste mostrados en la tabla anterior deben obtenerse mediante el conteo de granos en diferentes condiciones experimentales de enfriamiento.

En los modelos mencionados, se considera que la nucleación ocurre sobre sustratos presentes previamente en el metal líquido, lo que se justifica cuando, como parte del tratamiento de refinación de grano de aleaciones, se realizan adiciones que fungirán como sitios de nucleación.

Crecimiento

Una vez que se ha llevado a cabo la nucleación, si existe el subenfriamiento necesario se dará el crecimiento de éstos núcleos. La forma en que crecen va ser determinante en el estudio de la cinética de solidificación. Estos núcleos pueden crecer de dos formas principalmente, con microestructura columnar o equiaxial. Estas microestructuras pueden ser del tipo dendrítico o eutéctico. En el caso del crecimiento equiaxial dendrítico, los granos en crecimiento son parcialmente sólidos, mientras que en el equiaxial eutéctico son totalmente sólidos.

En el estudio del crecimiento eutéctico y dendrítico de aleaciones de aluminio una gran cantidad de investigadores han generado suficiente información para abarcar por lo menos los sistemas más representativos.

Dentro de los modelos de solidificación en aleaciones Aluminio-Silicio se ha establecido que los mecanismos de crecimiento dendrítico y eutéctico son completamente diferentes el uno con respecto del otro.

Para modelar el crecimiento de un grano equiaxial dendrítico hay que considerar:

- El conocimiento de la velocidad a la que se desplaza la punta de la dendrita, en función del subenfriamiento presente en el líquido en contacto y del radio de la punta bajo esas condiciones de crecimiento.
- Un modelo de microsegregación que permita establecer la evolución de la fracción sólida en el grano semisólido en crecimiento, en el cual se conserve el soluto dentro del sistema.

Esta aproximación, aunque no describe la complejidad geométrica de un grano dendrítico real, si describe la evolución de la fracción sólida dentro del grano, de donde se determina la cinética de solidificación registrada experimentalmente^[114].

La formación de una dendrita comienza con el colapso de la interfase plana sólido/líquido inestable. Las perturbaciones son amplificadas hasta que existe una diferencia marcada en el crecimiento de las puntas y ocurre el abatimiento de la interfase interrumpida. Como la punta puede rechazar el soluto en dirección lateral, tenderá a crecer más rápidamente que el abatimiento el cual tiende a acumular el exceso de soluto rechazado por las puntas dendríticas. Si las condiciones de crecimiento son tales que permitan la formación de dendritas las células

compararán rápidamente a dendritas, las cuales exhibirán brazos secundarios y cristalografía gobernada por la dirección de crecimiento.

De acuerdo a estudios importantes realizados para el crecimiento dendrítico a finales del siglo pasado,^[115] la velocidad de crecimiento de la dendrita puede calcularse mediante la expresión:

Ecuación 1.50 $\frac{\partial R}{\partial t} = \mu(\Delta T)^2$

Donde $\frac{\partial R}{\partial t}$ es la velocidad de crecimiento de la dendrita, ΔT es el subenfriamiento y μ se denomina coeficiente de crecimiento. El exponente 2 fue cambiado posteriormente por una variable, n , debido a que éste coeficiente de crecimiento depende fuertemente de las características principales del sistema en estudio.

Para llevar a cabo el estudio del crecimiento se necesita un modelo de microsegregación además del de crecimiento para determinar el reparto del soluto en el sistema, a fin de cuantificar los cambios de concentración en el líquido remanente asociados al reparto de soluto entre las fases sólidas y líquidas, con lo que se puede estimar el crecimiento de la dendrita, asimismo, calcular la evolución de la fracción sólida en el grano durante la solidificación.

En la siguiente tabla 1.2 se muestran las ecuaciones de algunos modelos de microsegregación.

Tabla 1.2 Modelos de microsegregación y expresiones asociadas para determinar $f_s(T)$.

Modelo	Ecuación Característica	$f_s(T)$
Regla de la palanca	$C_L^* = \frac{C_o}{1 + f_s(k_o - 1)}$	$f_s = \frac{1}{(k_o - 1)} \left[\frac{T_L - T}{T_L - T_F} \right]$
Scheil ^[116]	$C_L^* = C_o [1 - f_s]^{(k_o - 1)}$	$F_s = \frac{1}{k_o - 1} \left[\frac{T - T_F}{T_L - T_F} \right]^{k_o - 1}$
Brody/Flemings ^[117]	$C_L^* = C_o [1 - (1 - 2\alpha k_o) f_s]^{\frac{k_o - 1}{1 - 2\alpha k_o}}$ $\alpha = \frac{4D_S t_f}{\lambda_1^2}$	$f_s = \frac{1}{(1 - 2\alpha k_o)} \left[\frac{T - T_F}{T_L - T_F} \right]^{\frac{1 - 2\alpha k_o}{k_o - 1}}$
Clyne/Kurz ^[118]	$C_L^* = C_o [(1 - 2\Omega k_o) f_s]^{\frac{k_o - 1}{1 - 2\Omega k_o}}$ $\Omega = \alpha (1 - \exp(-1/\alpha) - 0.5 \exp(-1/2\alpha))$	$f_s = \frac{1}{(1 - 2\Omega k_o)} \left[\frac{T - T_F}{T_L - T_F} \right]^{\frac{1 - 2\Omega k_o}{k_o - 1}}$
Ohnaka ^[119]	$C_L^* = C_o [1 - (1 - \beta k_o) f_s]^{\frac{k_o - 1}{\beta - k_o}}$ $\beta = 2\gamma / (1 + 2\gamma)$ $\gamma = (8D_S t_f) / \lambda_1^2$	$f_s = \frac{1}{(1 - 2\beta k_o)} \left[\frac{T - T_F}{T_L - T_F} \right]^{\frac{1 - 2\beta k_o}{k_o - 1}}$

En el presente trabajo es de principal interés el estudio del crecimiento eutéctico ya que las microestructuras formadas en el proceso de solidificación estudiado son de la forma eutéctica equiaxiada, por lo que se dará mayor importancia a la descripción de éste mecanismo de crecimiento.

El crecimiento del microconstituyente eutéctico, corresponde a un sistema binario que involucra el crecimiento acoplado de dos fases sólidas a partir del líquido de manera cooperativa y por efectos capilares, ya que en la interfase existente entre las dos soluciones sólidas y el líquido, las tensiones deben estar balanceadas para alcanzar el equilibrio mecánico.

Jackson y Hunt (JH)^[120] desarrollaron la teoría de los eutécticos regulares. En este caso dos fases α y β , crecen en la forma de placas o fibras que son perpendiculares a la interfase sólido/líquido. Considerando la difusión de soluto entre el arreglo periódico de placas o fibras, y el equilibrio mecánico entre las fuerzas interfaciales en la unión de las tres fases participantes, la teoría JH permite calcular el subenfriamiento del frente eutéctico, ΔT_E , así como el espaciamiento interlaminar o interfibrroso, λ_{Eu} , como una función de la velocidad de crecimiento, $\frac{dR}{dt}$. Lo anterior es descrito por las siguientes ecuaciones:

$$\text{Ecuación 1.51} \quad \lambda_{Eu}^2 \frac{dR}{dt} = \frac{K_r}{K_c}$$

$$\text{Ecuación 1.52} \quad (\Delta T_E)^{-2} \frac{dR}{dt} = \frac{1}{4K_c K_r}$$

Donde K_r y K_c son constantes fisicoquímicas que caracterizan a las fases que conforman al microconstituyente eutéctico y el término de la derecha de la ecuación 1.52 se le conoce como coeficiente de crecimiento representado como μ .

En muchas aleaciones eutécticas de interés industrial, como las asociadas a los sistemas Fe-C y Al-Si, la formación de placas o fibras es dificultada por la presencia de una fase facetada. Esto resulta en una morfología eutéctica irregular en donde las fases en crecimiento no son paralelas ni están espaciadas regularmente. Fisher y Kurz^[121] asumieron que el espaciamiento entre placas en eutécticos irregulares varían entre un valor mínimo y un máximo, proponiendo un espaciamiento interlaminar promedio para caracterizar microestructuralmente a los eutécticos irregulares.

Extendiendo estas ideas Jones y Kurz^[122] encontraron que el valor promedio del espaciamiento interlaminar está dado por:

$$\text{Ecuación 1.53} \quad \langle \lambda_{Eu} \rangle = \phi \lambda_{Eu}$$

En donde ϕ es una constante cuyo valor dependen del sistema binario bajo estudio. El factor de corrección ϕ modifica la relación entre el subenfriamiento y la velocidad de crecimiento predicha por el modelo JH de la siguiente manera:

$$\text{Ecuación 1.54} \quad \langle \lambda_{Eu}^2 \rangle \frac{dR}{dt} = \phi^2 \frac{K_r}{K_c}$$

$$\text{Ecuación 1.55} \quad (\Delta T_E)^{-2} \frac{dR}{dt} = \left(\frac{\phi}{\phi^2 + 1} \right)^2 \frac{1}{K_c K_r}$$

Estas ecuaciones sólo son válidas en condiciones de enfriamiento que aseguren que el espaciamiento interlaminar es menor a la distancia de difusión, como en el caso de piezas metálicas obtenidas por colada en moldes de arena.

En el modelo propuesto, cuando un volumen de control alcanza la temperatura eutéctica, T_E , se asume que inicia el crecimiento simultáneo de los microconstituyentes primario y eutéctico, etapa en la cual, el subenfriamiento eutéctico, ΔT_E , es calculado mediante:

$$\text{Ecuación 1.56} \quad \Delta T_E = T_E - T_M$$

Donde T_M es la temperatura del líquido remanente.

En el caso de los crecimientos dendríticos y eutécticos, como ya se ha mencionado, la velocidad de crecimiento en función del subenfriamiento está dada por la ecuación general:

$$\text{Ecuación 1.57} \quad \frac{dR}{dt} = \mu \Delta T^n$$

Donde $\frac{dR}{dt}$ es la rapidez de crecimiento de grano, ΔT el subenfriamiento, R es el radio del grano y μ y n son los parámetros cinéticos preexponencial y exponencial. Estos parámetros pueden ser obtenidos por metodologías explicadas en secciones anteriores.

OBJETIVOS

GENERAL

Explorar las diferencias en la cinética de solidificación entre las aleaciones Al-Si sin modificar y modificadas con estroncio por medio de los métodos de análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora NTA y FTA así como mediante la determinación de los coeficientes de crecimiento de grano equiaxial eutéctico.

PARTICULARES

- Diseñar y construir un equipo experimental que permita aplicar los métodos de análisis térmicos de Newton y Fourier por medio de las curvas de solidificación unidireccional en la dirección radial de aleaciones Al-Si y Al-Si-Sr.
- Medir los cambios en la cinética de solidificación asociados con la presencia de agentes modificadores de microestructura por medio de los métodos de análisis térmicos de Newton y Fourier en función de la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo.
- Establecer las diferencias en cinética de solidificación de las aleaciones Al-Si sin modificar y modificadas con Sr a partir del análisis de los cambios provocados en las densidades de granos y en la velocidad de crecimiento de grano como función del subenfriamiento.
- Validar la metodología propuesta empleando un modelo determinístico que simule la solidificación de aleación eutéctica Al-Si, a nivel macro y micro, en condiciones de extracción de calor similares a las presentes durante la experimentación empleando modelado inverso para la obtención del coeficiente global de transferencia de calor.

HIPOTESIS

- La modificación con Sr cambia la cinética de solidificación del eutéctico Al-Si.
- En vista de que la modificación microestructural involucra mecanismos relacionados con la nucleación y el crecimiento del silicio eutéctico, el estudio de la cinética de solidificación del eutéctico Al-Si, a través de las técnicas de FTA y NTA de la solidificación unidireccional en dirección radial podrían aportar información que permita entender más claramente los mecanismos que gobiernan éste fenómeno.
- Con el conocimiento de la densidad de granos y la evolución de la fracción sólida respecto al tiempo en la etapa de la solidificación será posible implementar un método que permita calcular los coeficientes de crecimiento de grano equiaxial eutéctico a partir de curvas experimentales de enfriamiento y solidificación de aleaciones Al-Si sin modificar y modificadas con estroncio.
- La metodología propuesta podrá ser validada con la implementación y empleo de los resultados predichos por un macro-micro modelo de solidificación.

CAPITULO 2

MARCO METODOLOGICO

Capítulo 2.

MARCO METODOLÓGICO

2.1. IMPLEMENTACION DE LOS METODOS DE ANALISIS TERMICOS.

Para llevar a cabo la metodología propuesta es necesario conocer la evolución de la fracción sólida en función del tiempo y para ello se usan los métodos de análisis térmicos descritos a detalle en el capítulo anterior. Esta sección se enfoca en los pasos específicos que se siguieron en el presente trabajo para la obtención de la evolución de la fracción sólida.

Cabe mencionar que, a pesar que es mencionado en el capítulo anterior, el método de Fourier tiene ventajas en cuanto a la obtención del parámetro a estudiar, sin embargo la sencillez con que se puede implementar el método de Newton hizo que fuera de sumo interés aplicar éste método para el estudio de la evolución de la fracción sólida a partir de ésta técnica.

2.1.1. Método de Análisis Térmico de Newton (NTA)

Para la implementación de éste método es necesario tener un termopar en el centro del crisol cilíndrico que contiene el metal líquido con la finalidad de la obtención del historial térmico durante el enfriamiento del líquido, solidificación y enfriamiento del sólido tal como se muestra en la figura 2.1.

La metodología a seguir para aplicar el método de Newton es llevando a cabo los cálculos que a continuación se describen para la obtención del flujo instantáneo de calor liberado por unidad de volumen:

$$\text{Ecuación 2.1} \quad Q_s = \rho C_p \left(\frac{dT}{dt} - Z_N \right)$$

El cálculo del calor latente de fusión por unidad de volumen:

Ecuación 2.2
$$L_F = \int_{t_{es}}^{t_{ss}} Q_s dt$$

Y de la fracción sólida al tiempo t , ($t_{ss} \leq t \leq t_{es}$):

Ecuación 2.3
$$f_s(t) = \frac{\int_{t_{ss}}^t Q_s dt}{\int_{t_{ss}}^{t_{es}} Q_s dt}$$

Donde t_{ss} es el tiempo al comienzo de la solidificación y t_{es} es el tiempo final de la solidificación

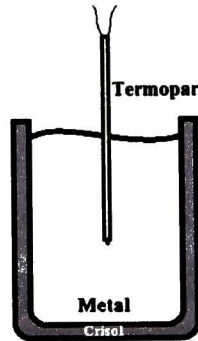


Figura 2.1 Arreglo experimental requerido para implementar método NTA.

El método se basa en encontrar con la información experimental de la evolución de la temperatura T en función del tiempo t :

- a) El tiempo de inicio y fin de la solidificación.
- b) La primera derivada de la curva experimental de enfriamiento.
- c) La curva cero de Newton, Z_N , generada para todos los puntos experimentales entre el tiempo de inicio de la solidificación y el tiempo final de la solidificación.

La secuencia seguida en el presente trabajo fue:

1. Se obtuvo la curva de enfriamiento experimental a partir de los datos digitalizados del termopar a intervalos de tiempo Δt , señal acondicionada y que incluye únicamente la información de interés, desde un tiempo $t = 0$ mostrando el enfriamiento del líquido, solidificación y enfriamiento del sólido.
2. Se determinó la primera derivada de la curva de enfriamiento empleando diferencias divididas hacia adelante, centrales y hacia atrás:

$$\text{Ecuación 2.4} \quad \left. \frac{dT}{dt} \right|_{\text{central}} = \frac{T_{(t+\Delta t)} - T_{(t-\Delta t)}}{2\Delta t}$$

$$\text{Ecuación 2.5} \quad \left. \frac{dT}{dt} \right|_{\text{adelante}} = \frac{T_{(t+\Delta t)} - T_{(t)}}{\Delta t}$$

$$\text{Ecuación 2.6} \quad \left. \frac{dT}{dt} \right|_{\text{atras}} = \frac{T_{(t-\Delta t)} - T_{(t)}}{\Delta t}$$

3. Se determinaron los tiempos inicial y final de solidificación (t_{ss} , t_{es}) de la curva $\frac{dT}{dt}$ contra t .
4. Con los datos de los puntos del tiempo y velocidad de enfriamiento al inicio y final de la solidificación (t_{ss} , \dot{T}_{ss}) y (t_{es} , \dot{T}_{es}) se calcularon las constantes a y b que caracterizan a la curva de enfriamiento.
5. Se generó la curva cero, Z_N , desde el tiempo de inicio, t_{ss} , hasta el tiempo final de la solidificación, t_{es} , con un dato correspondiente a cada dato de $T = \frac{dT}{dt}$.
6. Se integró numéricamente el área entre \dot{T} y Z_N .
7. Se calculó el calor latente de solidificación por medio de:

$$\text{Ecuación 2.7} \quad L_F = \rho C_p \sum_{t_{ss}}^{t_{es}} (\dot{T} - Z_N) \Delta t$$

8. Se calculó la fracción sólida desde el tiempo de inicio ($f_s = 0$) al final de la solidificación ($f_s = 1$) por medio de:

$$\text{Ecuación 2.8} \quad f_s(t) = \frac{\int_{t_{ss}}^{t_{es}} Q_s dt}{L_F} = \frac{\rho C_p \sum_{t_{ss}}^{t_{es}} (\dot{T} - Z_N) \Delta t}{L_F}$$

9. Finalmente se calculó la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo:

$$\text{Ecuación 2.9} \quad \frac{df_s}{dt} = \frac{Q_s(t)}{L_F} = \frac{\rho C_p (\dot{T} - Z_N) t}{L_F}$$

2.1.2. Método de Análisis Térmico de Fourier (FTA)

Para implementar éste método se requiere de la información recabada por dos termopares ubicados en dos puntos radiales de un campo térmico con simetría radial ya que parte de la

determinación experimental de los gradientes térmicos actuantes en un sistema que se enfría unidireccionalmente en esa dirección.

La metodología seguida para la obtención de curvas de enfriamiento experimentales y procesarlas numéricamente por el método de Fourier se enumera a continuación:

1. Se obtienen las dos curvas de enfriamiento experimentales de acuerdo al arreglo mostrado en la figura 2.2.

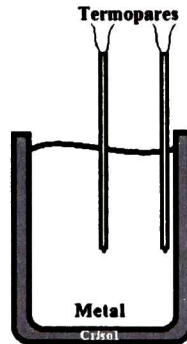


Figura 2.2 Arreglo experimental requerido para implementar método FTA.

2. Se calcula la primera derivada de la curva de enfriamiento del termopar más cercano al eje de simetría y se determinan los tiempos inicial y final de la solidificación (t_{ss} , t_{es}) por medio de los cambios de pendiente que presentan dichas gráficas de la derivada en función del tiempo.
3. Se calcula el laplaciano asumiendo simetría radial por medio de la ecuación:

Ecuación 2.10
$$\nabla^2 T = \frac{4(T_2 - T_1)}{R_2^2 - R_1^2}$$

Donde R_1 y R_2 son las posiciones de los termopares determinados por medición directa en el corte transversal de la probeta solidificada. T_1 y T_2 son las mediciones de temperatura respectivas a cada posición.

4. Se determinan los valores de las difusividades representativos del líquido y sólido (α_l , α_s) por medio de graficar a α en función del tiempo, por lo tanto se obtiene a partir de datos experimentales:

Ecuación 2.11
$$\alpha = \frac{d^2T}{dt^2}$$

Se grafica a α en función del tiempo y se seleccionan intervalos antes del inicio y después del fin de solidificación para calcular valores promedio de α_l y α_s :

5. Para comenzar el proceso iterativo se debe generar un archivo de f_s en función del tiempo asumiendo una evolución lineal entre t_{ss} y t_{es} , determinados en el paso 2.
6. Se calcula $\alpha(t)$ entre los tiempos t_{ss} y t_{es} :

$$\text{Ecuación 2.12} \quad \alpha = \alpha_l(1 - f_s) + \alpha_s(f_s)$$

7. Se genera la curva cero, Z_F , generada desde el tiempo de inicio de la solidificación hasta el tiempo de fin de la solidificación.
8. Se integra el área entre \dot{T} y Z_F para obtener el valor del calor latente:

$$\text{Ecuación 2.13} \quad L_F = \rho C_p \sum_{t_{ss}}^{t_{es}} (\dot{T} - Z_F) \Delta t$$

9. Se calcula la fracción sólida en función del tiempo:

$$\text{Ecuación 2.14} \quad f_s(t) = \frac{\rho C_p \sum_{t_{ss}}^{t_{es}} (\dot{T} - Z_F) \Delta t}{L_F}$$

10. Finalmente se comparan los valores de L_F calculado $L_{F(t+\Delta t)}$ y $L_{F(t)}$ y si no se cumple el criterio de convergencia se regresa al paso 6.

2.2. METODOLOGÍA PROPUESTA PARA LA OBTENCIÓN DE COEFICIENTES DE CRECIMIENTO.

En el presente trabajo se propone el método de A. Diószegi^[93] para obtener los coeficientes de crecimiento a partir de los datos obtenidos experimentalmente de mediciones de temperatura, hechas con termopares en tiempo real durante la solidificación de aleaciones Al-Si y Al-Si-Sr y así explorar las diferencias en la cinética de solidificación del eutéctico modificado y sin modificar.

Partiendo de la ecuación básica de los micro-macro modelos, donde se asume que los granos equiaxiados son esféricos, la fracción volumen local de sólido, f_s , se calcula con la siguiente ecuación:

$$\text{Ecuación 2.15} \quad f_s(t) = \frac{4}{3}\pi R^3(t) \cdot N_v(t)$$

Donde $N_v(t)$ es el número de granos por unidad de volumen y $R(t)$ es el radio del grano. La derivada de f_s puede escribirse como:

$$\text{Ecuación 2.16} \quad \frac{df_s}{dt} = 4\pi R^2(t) \cdot N_v(t) \cdot \frac{dR}{dt} + \frac{4}{3}\pi R^3(t) \cdot \frac{dN}{dt}$$

Debido a que el radio es muy pequeño en el paso de nucleación, el segundo término de la de la parte derecha de la ecuación 2.16 se puede ignorar y queda la ecuación de la siguiente manera:

$$\text{Ecuación 2.17} \quad \frac{df_s}{dt} = 4\pi R^2(t) \cdot N_v(t) \cdot \frac{dR}{dt}$$

Para tomar en cuenta el empalme de los granos creciendo al final de la solidificación, la ecuación 2.17 es modificada por un factor tomado como $(1-f_s)^{[123]}$ por lo que se obtiene:

$$\text{Ecuación 2.18} \quad \frac{df_s}{dt} = 4\pi R^2(t) \cdot N_v(t) \cdot \frac{dR}{dt} \cdot (1 - f_s)$$

En ésta metodología, se asume que la ecuación anterior describe una dependencia de la velocidad de crecimiento de grano sobre el subenfriamiento. Integrando la ecuación 2.18 se obtiene:

$$\text{Ecuación 2.19} \quad f_s(t) = 1 - \exp\left[-\frac{4}{3}\pi N_v R^3(t)\right]$$

Donde f_s es la evolución de fracción sólida obtenida por medio del método de análisis térmico de Fourier, N_v es la densidad de granos y es obtenida por medio de la caracterización metalográfica y R es el radio del grano obtenido conociendo los valores de f_s y N_v por medio de:

$$\text{Ecuación 2.20} \quad R = \left(-\frac{3\ln(1-f_s)}{4\pi N_v}\right)^{1/3}$$

Con esta información es posible calcular la velocidad de crecimiento de grano empleando diferencias finitas aplicadas a dos radios de grano subsecuentes en el tiempo:

$$\text{Ecuación 2.21} \quad \frac{dR}{dt} = \frac{R^{t+\Delta t} - R^t}{\Delta t}$$

Retomando la ecuación de crecimiento de grano equiaxial:

Ecuación 2.22 $\frac{dR}{dt} = \mu \Delta T^n$

Donde $\frac{dR}{dt}$ es la velocidad de crecimiento de grano obtenido por la ecuación 2.21, μ y n son los parámetros preexponencial y exponencial de crecimiento y ΔT es el subenfriamiento representado por la diferencia de la temperatura eutéctica en equilibrio, T_E , y la temperatura instantánea registrada por el termopar. T , dado por:

Ecuación 2.23 $\Delta T = T_E - T$

Linealización la ecuación 2.22 se obtiene:

Ecuación 2.24 $\log\left(\frac{dR}{dt}\right) = \log(\mu) + n\log(\Delta T)$

Finalmente los coeficientes de crecimiento, μ y n , se obtienen graficando $\log\left(\frac{dR}{dt}\right)$ contra $\log(\Delta T)$. En la gráfica de la figura 2.3 se muestra un ejemplo de una ecuación de línea cuyos valores a y b corresponden a los valores del log del pre-exponencial y exponencial que se buscan con el método propuesto.

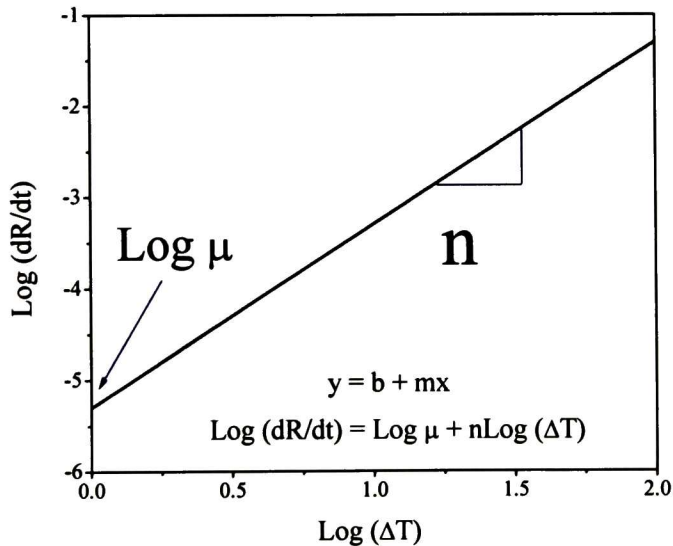


Figura 2.3 Ejemplo de gráfica de $\log\left(\frac{dR}{dt}\right)$ contra $\log(\Delta T)$ para la obtención de los coeficientes de crecimiento.

2.3. VALIDACIÓN DEL MICRO-MACRO MODELO PROPUESTO.

Con la finalidad de explorar la validez de los modelos de crecimiento para la obtención de los parámetros de crecimiento obtenidos de la metodología propuesta, en el presente trabajo se llevó a cabo la simulación de curvas de enfriamiento de aleaciones Al-Si modificadas y sin modificar por medio de un macro-micro modelo (HT-SK por sus siglas en inglés, Heat Transfer-Solidification Kinetics) el cual tiene como objetivo llevar a cabo un acoplamiento entre las propiedades de transferencia de calor y una descripción precisa de los parámetros microestructurales que se dan durante el enfriamiento y solidificación. En éste trabajo, se desarrolló un modelo macro-micro de solidificación, en el que se acoplan los aspectos macroscópicos de transferencia de calor con los aspectos microscópicos asociados a la cinética de las transformaciones de fase.

El acoplamiento del modelo cinético de solidificación con el de transferencia de calor consistió en incorporar el calor latente liberado durante el cambio de fase, asociado con la nucleación y el crecimiento la fase sólida, dentro de la ecuación de conservación de energía del modelo de transferencia de calor, los cuales determinan la evolución de la temperatura en el sistema.

El procedimiento llevado a cabo es el modelar el enfriamiento y la solidificación de una aleación Al-Si de composición eutéctica en molde metálico. Se tomó como referencia un molde de forma cilíndrica con aislamiento térmico en las partes superior e inferior, ya que corresponde a las condiciones térmicas que se aplicaron a los Análisis Térmicos de Newton y Fourier que corresponden a las condiciones experimentales exploradas en la parte experimental de éste trabajo.

El modelo asume que, al comienzo del proceso de enfriamiento, todo el metal se encuentra a la misma temperatura y que existe una simetría térmica en el eje de simetría del sistema.

Se asume también que puede ser usada una combinación de un coeficiente de transferencia de calor obtenido de curvas de enfriamiento experimentales y un coeficiente de transferencia de calor obtenido por medio de un modelo inverso de transferencia de calor para simular el enfriamiento del metal en un molde metálico tomando en cuenta la presencia de una zona conocida como “air gap” (también conocida como capa de aire) generada por la contracción de la muestra en la cual el sistema de transferencia de calor convectivo estará vigente, otra zona dada por el molde metálico donde la transferencia será conductiva, y una última zona de transferencia

a los alrededores cuya transferencia de calor será una combinación de convección y radiación como se muestra en la siguiente figura:

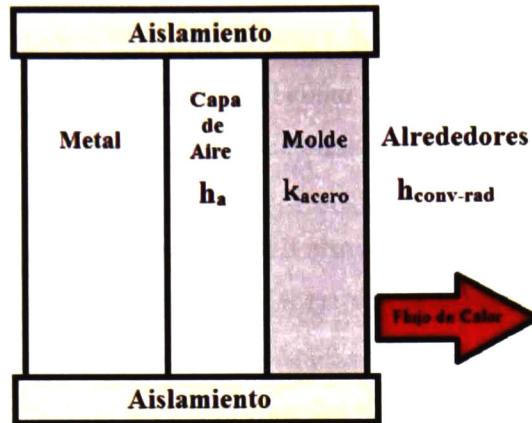


Figura 2.4 Sistema bajo estudio para cálculo de transferencia de calor.

El sistema mostrado en la figura 2.4 involucra tres resistencias térmicas: (1) asociada con la capa de aire, $\left(\frac{1}{h_a}\right)$, (2) la asociada al molde que es de material de acero, $\left(\frac{k_{acero}}{E}\right)$ y (3) la asociada a la transferencia de calor por convección y radiación de la superficie lateral del molde metálico cilíndrico hacia los alrededores, $\left(\frac{1}{h_{conv-rad}}\right)$. Estas resistencias son calculadas a partir de mediciones experimentales de temperatura y con la aplicación del modelado inverso, el cual parte de la versión explícita del modelo aplicando las ideas básicas descritas por A. García y colaboradores^[124], y para la simplificación del sistema se usó una resistencia global que es expresada con la ecuación:

Ecuación 2.25
$$R_{glob} = \left(\frac{1}{h_{\infty}}\right) = \left(\frac{1}{h_a}\right) \left(\frac{k_{acero}}{E}\right) \left(\frac{1}{h_{conv-rad}}\right)$$

Donde h_{∞} es el coeficiente de transferencia de calor global combinado que describe el transporte de energía por convección y radiación del sistema hacia los alrededores, h_a es el coeficiente de transferencia de calor convectivo de la capa de aire, k_{acero} es la conductividad térmica del acero, E es el espesor del molde y $h_{conv-rad}$ es el coeficiente de transferencia de calor, convectivo y de radiación, hacia los alrededores.

La resolución del modelo se realiza en forma explícita en donde la ecuación a resolver es la ecuación general de transporte de calor en coordenadas cilíndricas de la forma:

$$\text{Ecuación 2.26} \quad \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial T}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q_s$$

Donde T es el campo de temperaturas en función de la posición radial y del tiempo, k es la conductividad térmica, ρ es la densidad, C_p es la capacidad calorífica, Q_s es el flujo de calor latente liberado por la solidificación por unidad de volumen. El enfriamiento del metal y el flujo de calor hacia los alrededores puede ser simulada asumiendo que la transferencia de calor dentro del metal es gobernado por la transferencia de calor conductiva, una generación de calor latente debida a la solidificación, propiedades termo físicas constantes y flujo de calor unidireccional en la dirección radial. La ecuación 2.26 se resuelve mediante el método explícito de diferencias finitas.

Para el cálculo del calor generado por la solidificación se usa la siguiente ecuación:

$$\text{Ecuación 2.27} \quad Q_s = \Delta H_s \frac{\partial f_s}{\partial t}$$

Donde ΔH_s es la entalpía de solidificación y $\frac{\partial f_s}{\partial t}$ es la velocidad de formación de sólido que se calcula mediante el uso de un micro modelo que incluya un modelo de nucleación y de crecimiento.

Para el caso de la nucleación, se aplica un modelo que calcula la velocidad de formación de sólido mediante la ecuación ya mencionada con anterioridad:

$$\text{Ecuación 2.28} \quad f_s = 1 - e^{-\frac{4\pi N_v R^3}{3}}$$

Donde R es el radio de grano eutéctico y es calculado por medio de técnicas metalográficas y el número de granos por unidad de volumen, N_v , es calculado asumiendo que se da nucleación instantánea de granos eutécticos equiaxiados por medio de la ley de nucleación parabólica empírica que correlaciona el número de núcleos eutécticos con la velocidad de enfriamiento:

$$\text{Ecuación 2.29} \quad N = A + B \left(\frac{dT}{dt} \right)_{T=T_{Eu}}^2$$

Donde A y B son los coeficientes de nucleación determinados experimentalmente.

Para el caso del modelo de crecimiento, se parte de la ecuación general de crecimiento de grano equiaxial:

Ecuación 2.30
$$\frac{dR}{dt} = \mu \Delta T^n$$

Donde μ y n son los coeficientes de crecimiento.

En las ecuaciones de los modelos de nucleación y crecimiento están presentes los coeficientes de nucleación A y B (ecuación 2.29) y los coeficientes de crecimiento μ y n (ecuación 2.30). Para el cálculo del macro micro modelo del presente trabajo para validar la metodología propuesta se usaron valores reportados en la literatura^[125] mostrados en la tabla 2.1, tanto para los valores de los coeficientes como para los valores de las propiedades termo físicas de la aleación eutéctica de Al-Si.

Tabla 2.1 Valores de los coeficientes usados para el macro-micro modelo^[125].

Coeficientes de Nucleación	Coeficientes de Crecimiento
$A = 5.21 \times 10^8 \text{ (m}^3\text{)}$	$\mu = 5 \times 10^{-6} \text{ (m S}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}\text{)}$
$B = 3.56 \times 10^6 \text{ (m}^{-3} \text{ S}^2 \text{ }^\circ\text{C}^{-2}\text{)}$	$n = 2$

Una vez determinadas las ecuaciones del macro micro modelo a resolver se aplica el método explícito de diferencias finitas en donde la ecuación 2.26 es resuelta por la generación de una descripción discretizada de un sistema metálico cilíndrico mallado en forma de diferencias finitas por un número conocido de elementos de volumen cilíndricos considerando temperatura uniforme en cada uno de ellos.

Las condiciones de frontera e iniciales son las siguientes:

- a) En el eje de simetría, condición de simetría.

Ecuación 2.31 $r = 0 \quad k \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$

- b) En la interfase metal/alrededores (medio de enfriamiento),

Ecuación 2.32 $r = r_{max} \quad -k \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_{max}} = h_{\infty} A (T - T_{\infty})$

- c) Condición inicial de temperatura en función del tiempo y posición, en el dominio del metal,

Ecuación 2.33 $T = T_{M0} \quad (0 \leq r \leq r_{max}, t = 0)$

T_{∞} es la temperatura de los alrededores, T_{M0} es la temperatura inicial del metal, r_{max} es el radio máximo alcanzado por el metal y h_{∞} es el coeficiente de transferencia de calor global combinado de la transferencia de calor que describe el transporte de energía por convección y radiación del metal hacia los alrededores. Éste es obtenido de las curvas de enfriamiento experimentales con el propósito de realizar las simulaciones en condiciones de enfriamiento similares a las presentes durante la experimentación.

El macro micro modelo se usó para aleaciones eutécticas Al-Si en la etapa de comienzo y fin de la solidificación ($t_N < t \leq t_{fin}$) donde los valores de la fracción solida comienzan de cero y terminan cuando tienen un valor muy cercano a la unidad ($0 \leq f_s \leq 1$).

Haciendo el análisis del sistema discretizando y aplicando la ley de conservación de la energía, se obtuvieron las siguientes ecuaciones nodales correspondientes a cada uno de los tres tipos de elementos de control que existen en el sistema:

- a) Elemento en el centro de simetría del metal,

Ecuación 2.34 $T_i^t = T_i^{t-\Delta t}(1 - 4F_o) + T_{i+1}^{t-1}(4F_o) + \frac{\Delta H_s \Delta f_s}{c_p}$

- b) Elementos en el dominio del metal,

Ecuación 2.35 $T_i^t = T_i^{t-\Delta t}(1 - 2F_o) + T_{i+1}^{t-\Delta t}(F_o) \left(1 - \frac{1}{2i}\right) + T_{i-1}^{t-\Delta t}(F_o) \left(1 + \frac{1}{2i}\right) + \frac{\Delta H_s \Delta f_s}{c_p}$

- c) Elemento de la interfase metal/molde,

Ecuación 2.36 $T_i^t = T_i^{t-\Delta t} \left[1 - 2F_o \left(1 - \frac{1}{2i}\right) - 2B_i F_o\right] + T_{i-1}^{t-\Delta t}(2F_o) \left(1 - \frac{1}{2i}\right) + B_i F_o T_{\infty} + \frac{\Delta H_s \Delta f_s}{c_p}$

El sistema de ecuaciones se resuelve, con base en el campo de temperaturas de la iteración anterior. En las etapas de enfriamiento de líquido y enfriamiento de sólido no existe la formación

del sólido y Δf_s adquirirá un valor de cero. En la etapa cuando se considera la solidificación, si se tendrán valores de incremento de la fracción sólida en cada volumen de control con respecto al tiempo, calculados a partir de las leyes de nucleación y crecimiento mostradas anteriormente, dichos resultados serían actualizados en cada paso de tiempo.

A diferencia del planteamiento implícito la solución de este sistema de ecuaciones requiere que el coeficiente que multiplica a la temperatura de interés en el tiempo anterior sea siempre positiva lo cual impone un criterio de estabilidad que relaciona al mallado del sistema, representado por Δr con el paso de tiempo empleado para el cálculo (Δt), para que el método numérico pueda funcionar. Este criterio de estabilidad fija un valor máximo permisible para el paso de tiempo empleado para el cálculo. Los criterios de estabilidad asociados con las tres ecuaciones nodales son:

$$\text{Ecuación 2.37} \quad \Delta t < \frac{\Delta r^2}{2\alpha \left[\left(1 - \frac{1}{2i}\right) + B_i \right]}$$

$$\text{Ecuación 2.38} \quad \Delta t < \frac{\Delta r^2}{2\alpha}$$

$$\text{Ecuación 2.39} \quad \Delta t < \frac{\Delta r^2}{4\alpha}$$

El valor empleado durante la simulaciones y modelado inverso fue de 1×10^{-4} segundos, con el cual se arrojaron resultados satisfactorios.

2.4. OBTENCION DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR PARA MICRO-MACRO MODELO.

Para simular el enfriamiento y la solidificación de las aleaciones bajo estudio en un molde metálico se utiliza el modelado inverso planteado por A. García y colaboradores^[124] a fin de obtener un coeficiente global de transferencia de calor que incluye la aportaciones de las tres resistencias térmicas principales comúnmente presentes en estos casos que son la resistencia térmica asociada con la capa de aire, la asociada con la presencia de la pared del molde metálico y la resistencia térmica asociada con la transferencia de calor por convección y radiación de la superficie exterior del molde hacia los alrededores.

El flujo de calor que abandona al metal (Q_{ext}) es representado en términos de una resistencia térmica global (R_{glob}), y de la diferencia entre la temperatura superficial de la muestra y la temperatura de los alrededores:

$$\text{Ecuación 2.40} \quad Q_{ext} = \frac{T_{sup} - T_{\infty}}{R_{glob}}$$

Siendo la resistencia térmica global el inverso del coeficiente global combinado de transferencia de calor h_{∞} . El modelo inverso parte de buscar la concordancia entre una curva calculada por el modelo y otra curva experimental correspondiente a una ubicación conocida dentro del sistema, a través del ajuste iterativo del valor del coeficiente h_{∞} , el cual es corregido mediante la siguiente Ecuación 2.41 hasta que se cumple un criterio de convergencia:

$$\text{Ecuación 2.41} \quad h_{\infty(nueva)} = h_{\infty(anterior)} \pm \Delta h_{\infty}$$

Para tal efecto se definió un parámetro equivalente al error porcentual relativo comúnmente empleado para la aplicación de métodos numéricos convencionales en donde se buscó que la temperatura simulada por el modelo (T_{calc}), tuviese una diferencia mínima con la temperatura experimental (T_{exp}), lo que se evaluó mediante la relación:

$$\text{Ecuación 2.42} \quad F_{temp} = \frac{|T_{calc} - T_{exp}|}{T_{exp}} * 100\%$$

El criterio de convergencia empleado consistió en exigir al cálculo que se alcanzaran errores porcentuales relativos inferiores al 0.01%:

$$\text{Ecuación 2.43} \quad F_{temp} < 0.01\%$$

El ajuste de temperatura mediante la corrección del coeficiente se realizó en cada paso de tiempo, siguiendo el algoritmo de cálculo mostrado en la figura 2.5.

La validación del método inverso se llevó a cabo utilizando una curva de enfriamiento simulada con valores conocidos de h_{∞} , figura 2.6. Esa curva se utilizó como si fuera una curva experimental. Se procesaron los datos con el programa, arriba descrito, con la finalidad de obtener a h_{∞} como una función de la temperatura o el tiempo. La curva obtenida del modelado inverso se compara con la generada con el modelo implícito directamente.

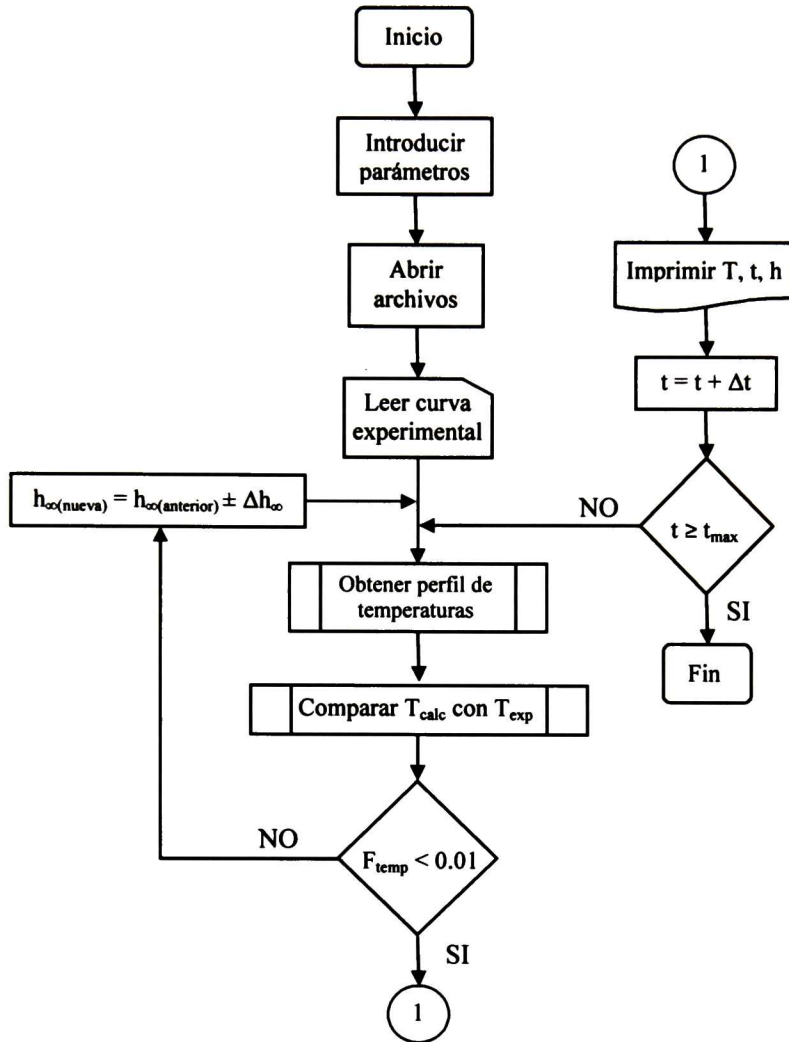


Figura 2.5 Diagrama de flujo para cálculo del coeficiente de transferencia global por el método inverso.

A continuación se muestran los resultados obtenidos del cálculo del coeficiente de convección en función de la temperatura, definido por la siguiente ecuación:

Ecuación 2.44
$$h = 50.71 + \left[4.7986 \times 10^{-5} * \exp\left(-\frac{T}{-54.32852}\right) \right] \left[\frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C} \right]$$

Posteriormente se volvió a calcular dicho coeficiente pero esta vez con el método inverso. Los resultados arrojados por el programa se muestran en la figura 2.7. La información obtenida con el método inverso es procesada para obtener los parámetros de una dependencia exponencial del coeficiente con respecto a la temperatura, ecuación 2.44 y comparándola con la ecuación 2.45. Se puede observar que los datos obtenidos se correlacionan de una manera más que aceptable con los obtenidos por la ecuación original, ecuación 2.44.

Ecuación 2.45
$$h = 50.39209 + \left[4.83428 \times 10^{-5} * \exp\left(\frac{T}{-54.49772}\right) \right]$$

Después de comprobar la efectividad del método inverso se determinó la evolución del coeficiente combinado global con los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo.

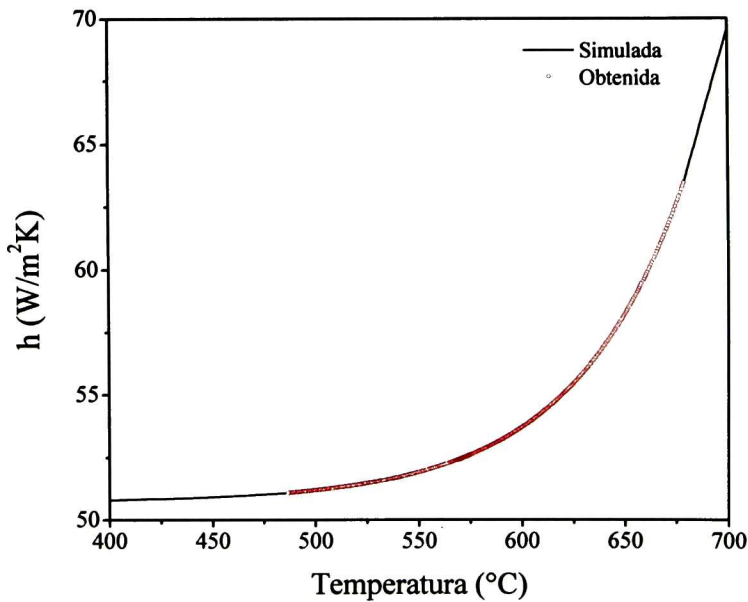


Figura 2.6 Coeficiente convectivo calculado con curva simulada.

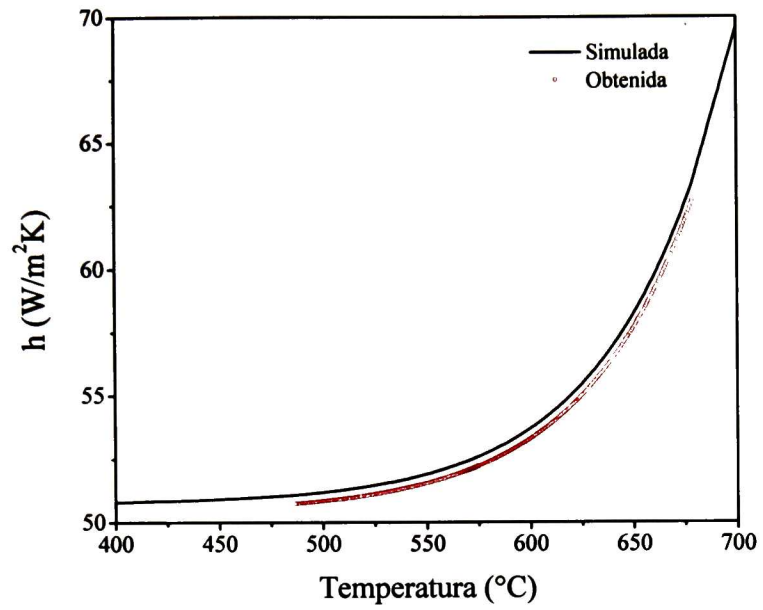


Figura 2.7 Coeficiente convectivo obtenido por método inverso.

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Capítulo 3.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El marco metodológico descrito en el capítulo anterior fue implementado llevando a cabo el desarrollo experimental descrito en el presente capítulo con la finalidad de obtener resultados experimentales reproducibles y poder hacer su posterior análisis y discusión.

3.1. DISEÑO E IMPLEMENTACION DEL ARREGLO EXPERIMENTAL

En ésta fase se procedió a construir un equipo que permitiera la implementación de los métodos de análisis térmicos de Newton y de Fourier que, como ya fue mencionado con anterioridad, requiere de la adquisición de registros de temperatura por medio de termopares situados al centro y orilla de los crisoles que contenían el metal líquido a solidificar.

La siguiente figura muestra un esquema del arreglo experimental usado.

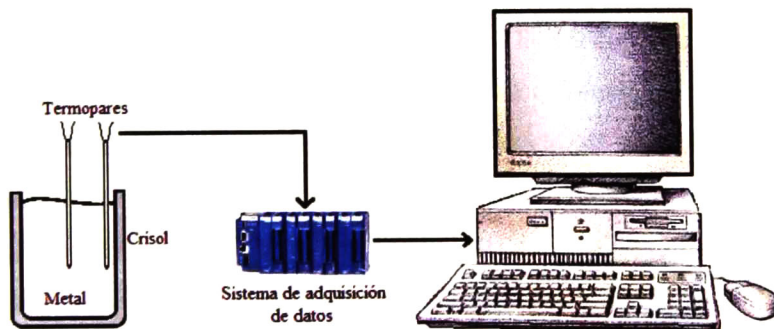


Figura 3.1 Arreglo experimental usado para la obtención de curvas de solidificación experimentales.

Al equipo mostrado en la figura 3.1 se le agregó un anillo alrededor del crisol de acero inoxidable con pequeños orificios por donde pasaba un flujo continuo de aire (77 lts/min) con la finalidad de

inducir una mayor velocidad de enfriamiento y estudiar dichos efectos en la cinética de solidificación.

Lo anterior se llevó a cabo en un crisol de acero inoxidable de 0.03 m de diámetro interno, 0.05 m de altura y 0.0015 m de espesor, éste se recubrió internamente con una capa de nitruro de boro para evitar contaminación del metal líquido. Se colocó un aislamiento térmico cerámico en la parte superior e inferior del dispositivo para evitar pérdidas de calor. Para registrar el historial térmico se colocaron en la parte superior del dispositivo dos termopares tipo K de 0.127 mm de espesor, dentro de una vaina de alúmina. Estos termopares se conectaron a un equipo de conversión de señales de analógico a digital NI FieldPoint cFP1804® y programado bajo ambiente de instrumentación virtual usando lenguaje G, comercialmente conocido como LabVIEW®.

El arreglo experimental mostrado permite que los datos de temperatura obtenidos en tiempo real puedan ser digitalizados y almacenados en la etapa de enfriamiento y solidificación del metal para posteriormente ser tratados numéricamente y analizados.

3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Con el arreglo experimental antes descrito, se llevaron a cabo fundiciones de aleaciones Al-Si con diferentes composiciones con la finalidad de analizar la cinética de solidificación de las mismas y la obtención de los parámetros de crecimiento de las aleaciones modificadas y sin modificar.

Para observar la cinética de nucleación y crecimiento obtenida por medio de los métodos de análisis térmicos se llevaron a cabo fusiones de aleaciones hipoeutécticas A356 con cantidades de estroncio como agente modificador de microestructura. Las composiciones elaboradas se muestran en la tabla 3.1.

Para el caso de las composiciones cercanas a las eutécticas, se fundieron aleaciones comerciales de Al-Si A356 con diferentes cantidades de silicio hasta alcanzar la composición deseada (aproximadamente 12.6% Si). Una vez alcanzada la composición eutéctica se adicionó estroncio obteniendo las composiciones finales registradas en la tabla 3.2.

Tabla 3.1 Composiciones de aleaciones Al-Si A356.

% Probeta	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ni	Sr	Al
A1	6.74	0.379	0.018	0.105	0.275	0.016	0.003	0.0003	92.4
A2	6.88	0.38	0.383	0.102	0.251	0.016	0.003	0.0153	91.9
A3	6.72	0.396	0.444	0.10	0.248	0.017	0.003	0.0324	92

Tabla 3.2 Composiciones de las aleaciones eutécticas Al-Si y Al-Si-Sr.

% Probeta	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ni	Sr	Al
E1	12.57	0.474	0.016	0.106	0.23	0.016	0.004	0.0002	86.6
E2	12.73	0.470	0.013	0.105	0.235	0.016	0.004	0.0037	86.4
E3	12.81	0.461	0.014	0.103	0.224	0.016	0.004	0.0078	86.3
E4	12.94	0.482	0.013	0.104	0.216	0.016	0.004	0.0132	86.2
E5	12.8	0.47	0.013	0.1	0.205	0.014	0.002	0.0210	86.5
E6	12.5	0.699	0.054	0.46	<0.005	0.046	0.003	0.0315	86.2
E7	12.4	0.493	0.492	0.417	0.010	0.026	0.003	0.0463	86.1
E8	12.36	0.511	0.524	0.418	0.009	0.026	0.003	0.1065	86

El procedimiento seguido para la fusión de todas las aleaciones fue el mismo siguiendo los siguientes pasos:

- a) Se partió de una aleación A356 para todas las fundiciones. Con peso y composición determinados se hace la fundición en un horno de piso en un crisol, dicho horno utiliza un sistema de calentamiento por resistencias.

Para el caso de las aleaciones eutécticas se ajustó la composición con cantidades de Si hasta alcanzar la composición deseada. Posteriormente para la obtención de la aleación eutéctica modificada se introducen al baño metálico cantidades, previamente calculadas, de una aleación maestra Al-10%Sr. Todas las adiciones al metal se llevaron a cabo usando una campana agujerada de acero inoxidable con una capa de pintura de zirconio para evitar contaminación del mismo.

El metal se funde y deja a una temperatura de 750°C, posteriormente se desgasifica con la inyección de argón para homogeneizar la aleación la cual se analiza químicamente mediante espectroscopia de emisión por chispa. Finalmente se retira la escoria producida para tomar la muestra que se usará en la prueba de solidificación del metal líquido.

- b) Se toma la muestra con un crisol de acero inoxidable previamente recubiertos de nitruro de boro y precalentados a 550°C en una mufla. La muestra se toma sumergiendo el crisol en el

baño metálico durante 15-20 minutos para posteriormente sacarlo el crisol con el metal líquido dentro de él.

- c) Inmediatamente se posiciona el crisol con el metal líquido en el dispositivo de solidificación unidireccional radial mostrado en la figura 3.1 en donde la parte superior aislada y con los termopares posicionados se desliza para que quede totalmente aislado y los termopares empiecen hacer el registro del historial térmico desde el comienzo del enfriamiento del líquido hasta el final del experimento. La velocidad de muestreo se fijó en 2 muestras por segundo (2 Hz).
- d) Las señales analógicas de los termopares son convertidas a señales digitales por medio de la tarjeta NI FieldPoint cFP1804® la cual está conectada a una computadora que contiene el programa LabVIEW®. Se escribió un programa para la visualización y registro de las señales de los termopares. Se generan archivos tipo ASCII con extensión txt. En las siguientes figuras se muestran tanto el panel frontal como el diagrama de bloques del programa escrito:

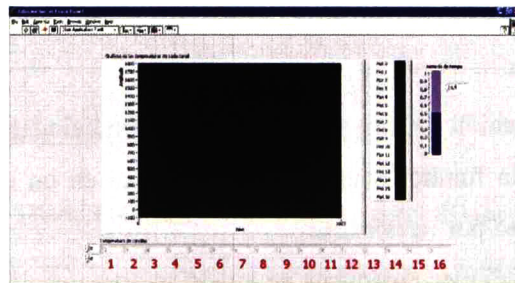


Figura 3.2 Panel frontal de interfase gráfica.

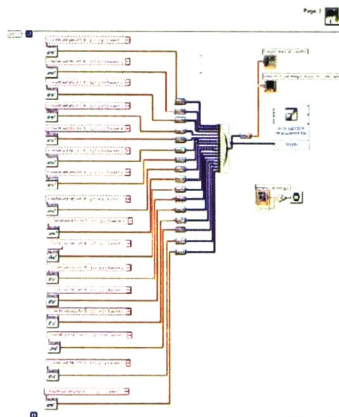


Figura 3.3 Programa para el registro del historial térmico.

Los archivos generados fueron posteriormente procesados con otros programas, como el TCWIN (para suavizar las curvas por medio de la técnica Savitzky-Golay y disminuir el ruido generado por los instrumentos de medición además del análisis de la derivada de la curva de enfriamiento), Excel, Origin (para el graficado de datos y obtención de coeficientes cinéticos de crecimiento mediante regresiones lineales) y Qbasic (software donde se realizaron los programas de los métodos de análisis térmicos en donde se requieren las curvas de enfriamiento experimentales).

- e) Las probetas obtenidas son cortadas a la mitad. Una de las mitades se usa para determinar la posición exacta de los termopares, dato que es necesario para el método de análisis térmico de Fourier. La otra mitad se usará para determinar la densidad de granos por medio de técnicas metalográficas.

3.3. TECNICAS METALOGRAFICAS

La metodología llevada a cabo para la obtención de la densidad de grano fue mediante técnicas de desbaste, pulido y ataque térmico y químico de las probetas.

Primeramente se hizo un desbaste de la probeta con ayuda de papel de SiC (Carburo de Silicio) de diferentes tamaños de grano. Se comenzó con papel de grano 120 (más grueso) pasando por el papel 300, 400, 500, 600, 800, 1000, 1200, 2400 y con papel de grano fino 4000.

Posteriormente se llevó a cabo un pulido con un paño suave y con pasta de diamante de $\frac{1}{4} \mu m$ hasta obtener una probeta pulida a calidad espejo.

Para revelar los límites de grano eutéctico y determinar la densidad de grano se usó una combinación de tratamiento térmico y ataque químico mencionados en la literatura^[92].

La técnica de tratamiento térmico consiste en la transformación de la estructura eutéctica cerca de los límites de grano. Para ello las muestras son calentadas por 10 minutos dentro de un horno a una temperatura justo debajo de la temperatura eutéctica (~560-565°C) para posteriormente templarla en agua a temperatura ambiente.

Posteriormente se llevó a cabo el caso del ataque químico con el reactivo Poulton cuya composición es de 60% ácido clorhídrico (HCl), 30% ácido nítrico (HNO₃), 5% ácido fluorhídrico (HF) y 5% de agua (H₂O).

Se usó una combinación de las técnicas con la finalidad de mejorar la resolución de los límites de grano.

3.3.1. Determinación de la Densidad de Granos por Unidad de Volumen con Técnicas Metalográficas

La determinación de la densidad de granos por unidad de volumen, N_v , para su uso en la metodología propuesta por A. Diószegi se llevó a cabo siguiendo la norma ASTM E340 que describe el método de intersección. Lo anterior se hizo aplicando los siguientes pasos:

- Se trazan líneas de longitud conocida por toda la probeta.
- Se cuentan los granos interceptados por cada línea y se saca un promedio.
- Se calcula el promedio de número de granos entre la longitud de la línea y se obtiene granos/cm o granos/m.
- El valor obtenido de granos/m se eleva al cuadrado para obtener los granos/área, N_A .
- Con la relación estereográfica reportada en la literatura^[126] se calcula la densidad de granos por unidad de volumen. Esta relación es:

Ecuación 3.1 $N_v = 0.87N_A \left(\frac{3}{2}\right)$

Conforme a la metodología se obtuvo la siguiente tabla:

Tabla 3.3 Densidad de granos por unidad de volumen de las probetas experimentales.

Probeta	Diámetro de grano (mm)	N_A (granos/m ²)	N_v (granos/m ³)
A1	1.35	5.49×10^5	3.54×10^8
A2	1.62	3.79×10^5	2.03×10^8
A3	3.11	1.03×10^5	2.88×10^8
E1	1.12	7.97×10^5	6.2×10^8
E2	1.38	5.26×10^5	3.31×10^8
E3	1.62	3.79×10^5	2.03×10^8
E4	1.96	2.62×10^5	1.16×10^8
E5	4.66	4.59×10^4	8.55×10^6
E6	2.54	1.54×10^5	5.27×10^7
E7	2.8	1.27×10^5	3.93×10^7
E8	3.3	9.21×10^4	2.43×10^7

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION

Capítulo 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CINÉTICA DE SOLIDIFICACIÓN DE ALEACIONES HIPOEUTÉCTICAS Al-Si CON ESTRONCIO

Las aleaciones hipoeutécticas Al-Si tienen la característica de contener, además de aluminio y silicio, elementos, que dependiendo de la cantidad de ellos, se presentarán intermetálicos tales que influyen directamente en las propiedades mecánicas de las aleaciones. Tal es el caso de Hierro (Fe), Manganeso (Mn), Magnesio (Mg), Cobre (Cu), Zinc (Zn) entre otros. En el caso de la aleación comercial A356 es una aleación que tiene como agentes principales Al-Si-Mg la cual tiene la característica de formar granos eutécticos, gracias al efecto nucleante de los elementos, entre los brazos dendríticos de la fase primaria de aluminio solidificada.

En esta sección de la discusión se mostrarán los resultados obtenidos de la fusión y solidificación (de manera natural y forzada por medio de flujo de aire impuesto por un anillo alrededor del crisol de solidificación) de una aleación Al-Si hipoeutéctica comercial A356 con adiciones de estroncio como agente modificador en composiciones mencionadas en el capítulo anterior. Se analizan las curvas experimentales obtenidas así como los resultados de los efectos de las adiciones de estroncio y de la velocidad de enfriamiento en la microestructura y cinética de solidificación con el uso del método de análisis térmico de Newton.

4.1.1. Efecto del Contenido de Estroncio en las Aleaciones Hipoeutécticas

Conforme a las composiciones mencionadas en la tabla 3.1 se llevó a cabo la fusión y solidificación de una aleación hipoeutéctica a tres diferentes composiciones. A continuación se mostrarán las respectivas curvas de enfriamiento.

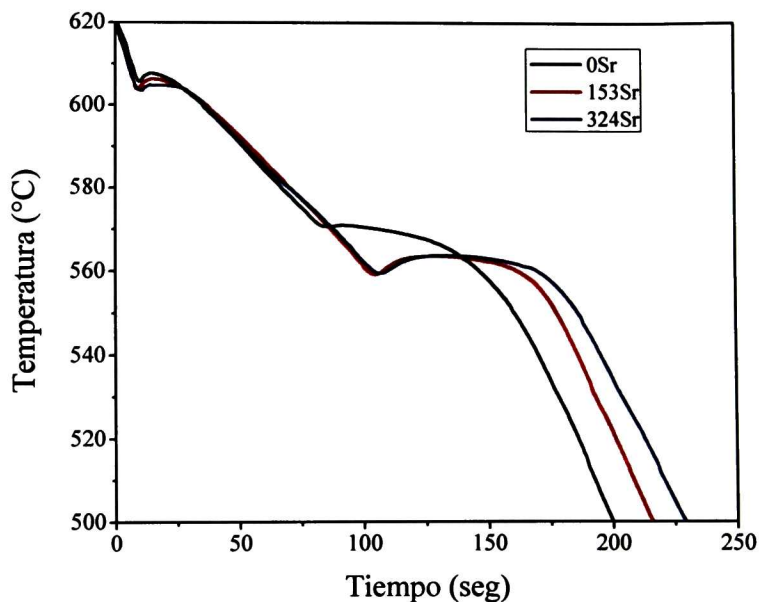


Figura 4.1 Curvas de enfriamiento de aleaciones hipoeutécticas con diferentes cantidades de Sr.

En la figura 4.1 se muestran las curvas de enfriamiento de la aleación hipoeutéctica A356 sin modificar y con dos niveles de modificación con estroncio bajo las mismas condiciones de enfriamiento.

La forma de las curvas son características de la evolución de la temperatura durante la solidificación de la aleación comercial hipoeutéctica Al-Si la cual consta de cuatro etapas principales: (1) Enfriamiento del líquido desde el comienzo del proceso de enfriamiento hasta el comienzo de la solidificación primaria ($T_L = 612.6^\circ\text{C}$); (2) Solidificación de las dendritas de la fase primaria; (3) Solidificación del microconstituyente eutéctico hasta alcanzar en final de la solidificación y (4) Enfriamiento de la fase sólida. Por consecuencia existen dos mesetas en cada una de las curvas de enfriamiento que corresponden a la solidificación y liberación del calor latente de los dos microconstituyentes principales de la aleación: las dendritas de la fase rica en aluminio primario y la correspondiente al microconstituyente eutéctico. Ambas reacciones son importantes ya que cuando comienza la nucleación eutéctica, las condiciones en el metal en parte serán impuestas por las características de la reacción anterior. El crecimiento dendrítico puede afectar la distribución heterogénea de los núcleos y la concentración del líquido cerca de la

interfase dendrita-líquido de tal manera que tenga una fuerte influencia en la nucleación del silicio y su posterior crecimiento en el microconstituyente eutéctico Al-Si.

Haciendo una comparación de las tres curvas de enfriamiento mostradas anteriormente se puede observar que las curvas presentan una tendencia un poco parecida en las dos primeras etapas del enfriamiento (enfriamiento del líquido y solidificación de la fase primaria), sin embargo se ve el efecto del aumento en la cantidad de estroncio una vez que las temperaturas características de la fase primaria de aluminio disminuyen. Además se presenta una gran diferencia en la etapa tres que representa a la solidificación del microconstituyente eutéctico. En la figura 4.2 se muestra la parte de la solidificación del microconstituyente eutéctico de las curvas de enfriamiento donde se muestra ésta diferencia en las temperaturas características (T_N , T_{MIN} y T_G) de las curvas mostrando que la presencia del estroncio afecta principalmente al constituyente eutéctico. En la figura 4.2 se muestra que al incrementarse la cantidad de estroncio en la aleación produce un incremento en el subenfriamiento operante, ΔT , durante la solidificación eutéctica definida como la diferencia entre la temperatura de equilibrio, T_{eq} , del Al-Si y la temperatura eutéctica, T_E , (577°C).

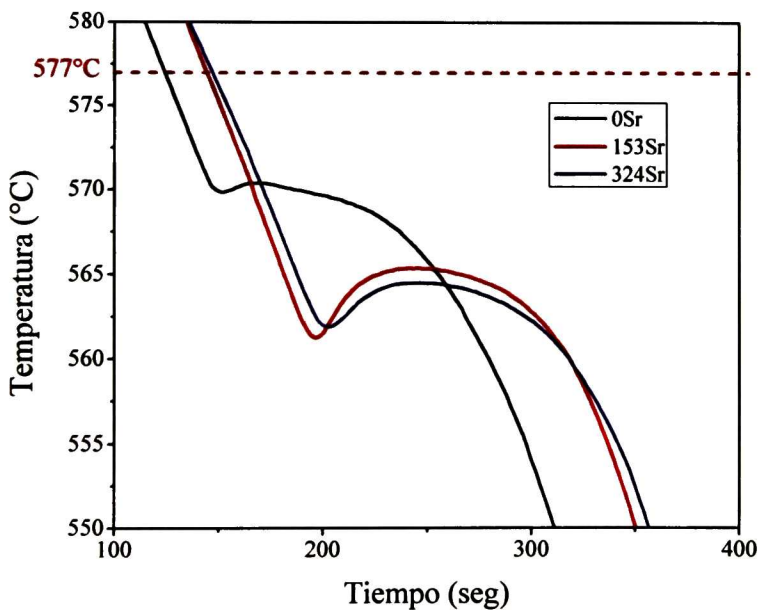


Figura 4.2 Curvas de enfriamiento durante la solidificación eutéctica de la aleación hipoeutéctica con cantidades de Sr.

Las tres temperaturas características de la reacción eutéctica se presentan en la tabla 4.1 calculadas directamente de las curvas de enfriamiento y sus derivadas. La temperatura de nucleación (T_N) es la temperatura a la cual los cristales de silicio nuclean y comienzan a crecer y se determina por medio de la primera derivada de la curva de enfriamiento en donde se identifica como el primer cambio significativo de ésta. La diferencia entre la temperatura mínima (T_{MIN}) y de crecimiento (T_G) describe la recalescencia del arresto eutéctico, normalmente llamada temperatura de recalescencia. Se puede apreciar que la curva de enfriamiento representativa de la aleación sin modificar muestra una recalescencia insignificante presentándose con más intensidad en las curvas de las aleaciones que contienen cantidades de estroncio.

Tabla 4.1 Temperaturas características de nucleación, mínimas y de crecimiento de la reacción eutéctica mostrada en la figura 4.2.

Contenido de Sr	T_N (°C)	T_{MIN} (°C)	T_G (°C)
0 ppm	570.7	569.8	570.3
153 ppm	564.1	561.2	565.3
324 ppm	563.1	561.8	564.4

Los valores arrojados en las temperaturas características indican una disminución de éstas conforme la cantidad de estroncio se incrementa aunque se muestren valores parecidos en la temperatura mínima de las aleaciones con 153 Sr y 324 Sr. Esto es debido a que de manera general se requiere un mayor grado de subenfriamiento operante durante la solidificación eutéctica. El hecho de que las temperaturas de crecimiento y nucleación decrezcan en las aleaciones que contienen estroncio es debido a que se incrementa la dificultad de nucleación de los granos eutécticos lo cual está relacionado con la presencia de pocos granos en la macroestructura. En las aleaciones sin modificar los granos eutécticos nuclean en las inmediaciones de las dendritas de aluminio y crecen solo en pequeñas distancias, adoptando y manteniendo la misma orientación cristalográfica que su dendrita vecina. En las aleaciones modificadas, los granos eutécticos nuclean independientemente de las dendritas de aluminio y crecen en largas distancias dando un grano largo necesitando renuclear durante el crecimiento dando lugar a orientaciones cristalográficas múltiples del aluminio dentro del grano eutéctico^[45].

A nivel microestructural es conocido que el estroncio tiene una gran influencia en el silicio eutéctico y hace que éste cambie su morfología acicular a fibrosa. En la figura 4.3 se muestran micrografías obtenidas por medio de microscopía óptica a un aumento de 100X. En estas se pueden observar los microconstituyentes de la aleación hipoeutéctica Al-Si. La región gris claro

es la correspondiente a las dendritas de aluminio primario y las partes gris oscuro es el microconstituyente eutéctico. Se aprecia en la micrografía de la aleación sin modificar (figura 4.3(a)) que la forma del microconstituyente eutéctico tiene una forma de agujas puntiagudas o morfología acicular y los brazos de las dendritas son más anchos que los de las aleaciones con 153Sr (figura 4.3(b)) y 324Sr (figura 4.3(c)). En ambas micrografías de las aleaciones con cantidades de estroncio se aprecia como el microconstituyente se va refinando o cambiando su morfología a fibrosa o redondeada.

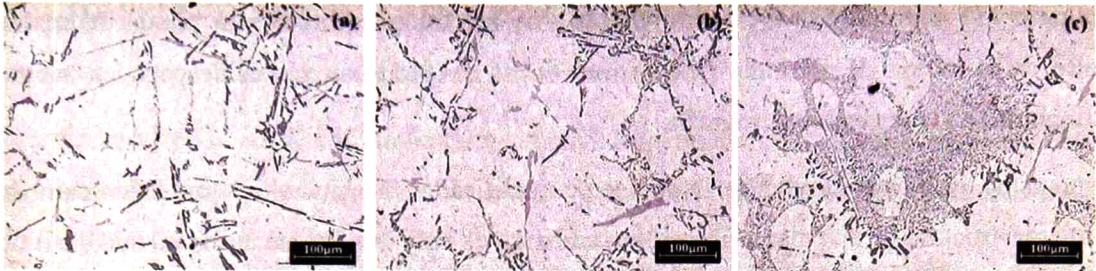


Figura 4.3 Micrografías de la aleación hipoeutéctica (a) sin modificar, (b) modificada con 153 ppm de Sr y (c) modificada con 324 ppm de Sr.

Por medio de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se obtuvieron micrografías a mayor aumento (500X) mostradas en la figura 4.4.

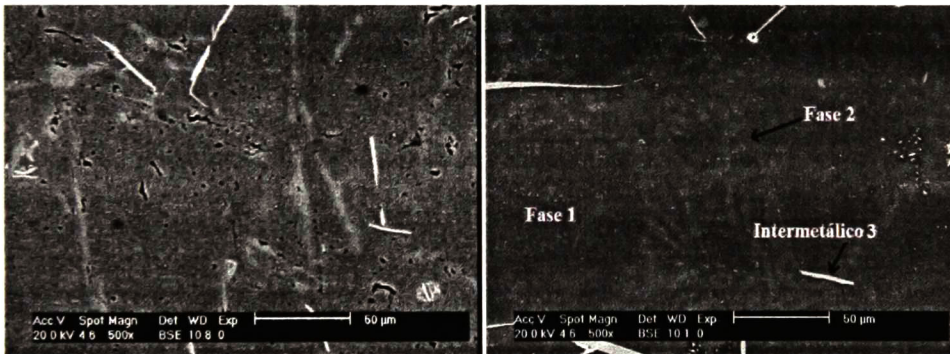


Figura 4.4 Micrografías de SEM de la aleación hipoeutéctica (a) sin modificar y (b) modificada con 153 ppm de Sr.

En ellas se puede observar la presencia de tres fases principales en la estructura determinadas por la técnica de análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDAX, por sus siglas en inglés) que identifica la composición elemental de los materiales. La fase 1, gris oscuro, dendritas de aluminio primario; la fase 2, gris claro, es el microconstituyente eutéctico y un intermetálico 3,

agujas claras de AlFeSi. La identificación del intermetálico 3 se presenta en la figura 4.5. Estas agujas se presentan de diferentes tamaños y algunas presentando terminaciones más puntiagudas que otras. Se observó que estas agujas parten inicialmente de pequeños granos blancos que contienen la misma composición de éstas.

En la figura 4.3 se puede observar, a mayores aumentos, la morfología cambiante del silicio del microconstituyente eutéctico. En la primera micrografía se observan cada una de las fases mencionadas y se aprecia al eutéctico en forma puntiaguda lo cual cambia al momento de agregarle 153 ppm de estroncio formándose una morfología fibrosa con puntas redondeadas dentro de la matriz de aluminio primario en forma de dendritas, las cuales pueden ser mejor distinguidas en la segunda micrografía.

Como es de esperarse, la adición de un agente modificador afecta al silicio eutéctico cambiando su microestructura de acicular a fibrosa, sin embargo es muy importante tomar en cuenta el tipo y cantidad de agente modificante debido a que se han hecho estudios donde mencionan que el estroncio es menos uniforme que otros agentes modificadores dando lugar a zonas con espaciamientos más estrechos entre los brazos dendríticos en función a la posición radial^[125]. En el presente trabajo se observó una leve característica de éste tipo sin embargo la modificación se da de manera continua al aumento de la cantidad de estroncio sin que la diferencia en la microestructura afecte significativamente en el nivel de modificación general.

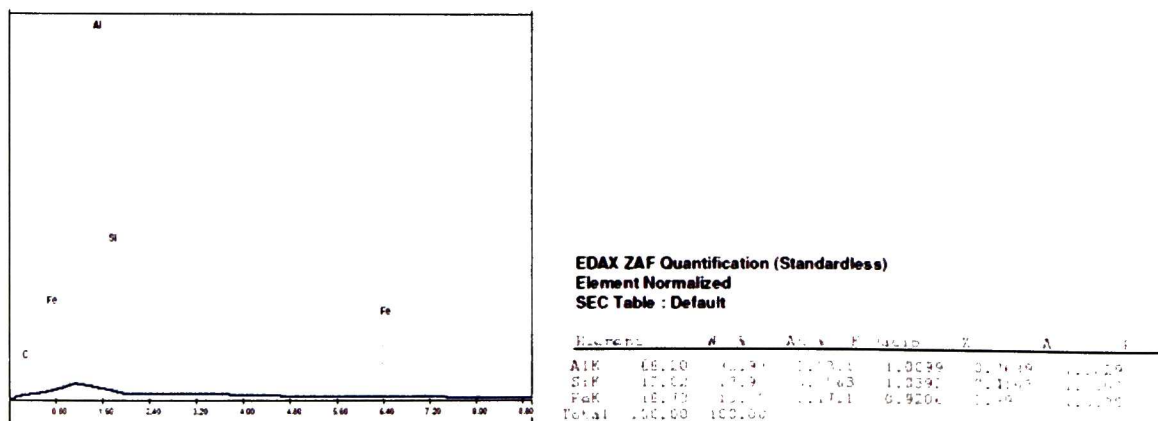


Figura 4.5 Identificación de la fase AlFeSi por medio de EDAX.

4.1.2. Efecto de la Velocidad de Enfriamiento en las Aleaciones Hipoeutécticas

Como ya se mencionó en el capítulo del desarrollo experimental, al sistema de enfriamiento-crisol se le agregó un anillo hecho para cubrir el crisol de solidificación y por donde se hacía pasar un flujo de aire a 77 lts/min para llevar a cabo una solidificación forzada. El resultado de la introducción de aire en el sistema dio como resultado una serie de datos con los que se generaron gráficas que fueron comparadas con los experimentos que se llevaron a cabo bajo condiciones de solidificación a temperatura ambiente. En la figura 4.6 se observan dichas graficas donde se muestran las curvas de enfriamiento para la aleación hipoeutéctica A356 Al-Si con 153 ppm de estroncio en las dos diferentes condiciones de enfriamiento.

Las curvas características de enfriamiento muestran las cuatro etapas mencionadas anteriormente: enfriamiento del líquido, solidificación de la fase primaria, solidificación del microconstituyente eutéctico y enfriamiento del sólido.

Las gráficas del lado derecho de la figura muestran a manera de aumento las etapas de la solidificación de cada uno de los microconstituyentes con referencia a la temperatura del liquidus ($T=612.6^{\circ}\text{C}$) y eutéctica ($T=577^{\circ}\text{C}$) de la aleación para poder observar las diferencias en las temperaturas características de la solidificación de cada microconstituyente.

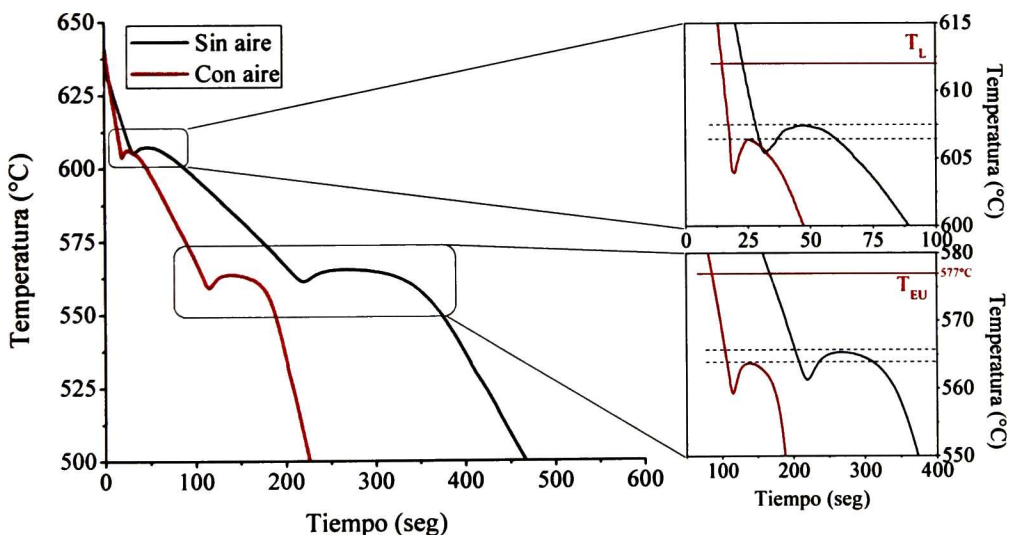


Figura 4.6 Curvas de enfriamiento de la aleación hipoeutéctica Al-Si con 153ppm Sr con aumento en la solidificación de cada microconstituyente.

Las graficas correspondientes de la solidificación de los microconstituyentes muestran que al imponer un enfriamiento forzado hace que las temperaturas características disminuyan. Una mayor velocidad de enfriamiento promueve el decremento en las temperaturas de nucleación, mínima y de crecimiento para ambos microconstituyentes. Lo anterior se observa en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Temperaturas características de nucleación, mínimas y de crecimiento de las reacciones de solidificación de cada microconstituyente de la figura 4.6.

Velocidad de enfriamiento	Microconstituyente	T _N (°C)	T _{MIN} (°C)	T _G (°C)
Baja	Al primario	617	605.3	607.4
Alta	Al primario	609.3	603.8	606.4
Baja	Al-Si eutéctico	564.1	561.2	565.3
Alta	Al-Si eutéctico	562.1	559.2	563.6

La tabla 4.2 muestra el decremento en las temperaturas características al aumento de la velocidad de enfriamiento tanto para el microconstituyente primario como el eutéctico al mismo tiempo que se incrementa el subenfriamiento actuante durante la solidificación de ambos produciendo un refinamiento de los microconstituyentes.

Si un metal es enfriado rápidamente, la velocidad de extracción de calor puede exceder por mucho a la velocidad de calor generado por el proceso mismo del enfriamiento (calor latente de solidificación). Como resultado, el líquido subenfriado a esa temperatura cae debajo de la temperatura del liquidus. Si éste subenfriamiento es suficiente, todos los núcleos heterogéneos presentes en el líquido serán activos resultando en una nucleación múltiple y como resultado un tamaño de grano más fino. Esta característica del efecto de un mayor nivel de enfriamiento se observa en las macrografías de la figura 4.7 donde se aprecia en la figura 4.7(a) la aleación hipoeutectica impuesta a un enfriamiento a temperatura ambiente presenta granos más grandes en comparación con la aleación a la que se le impuso una velocidad de enfriamiento más alta, figura 4.7(b).

A nivel microestructural, el efecto de la velocidad de enfriamiento se puede observar en el espaciamiento de brazos dendríticos, los cuales no están asociados con el tamaño de grano en forma directa pero pueden variar considerablemente con la velocidad de enfriamiento. Se

producen menores espacios de brazos dendríticos por velocidades de solidificación más rápidas las cuales están asociadas a granos más finos.

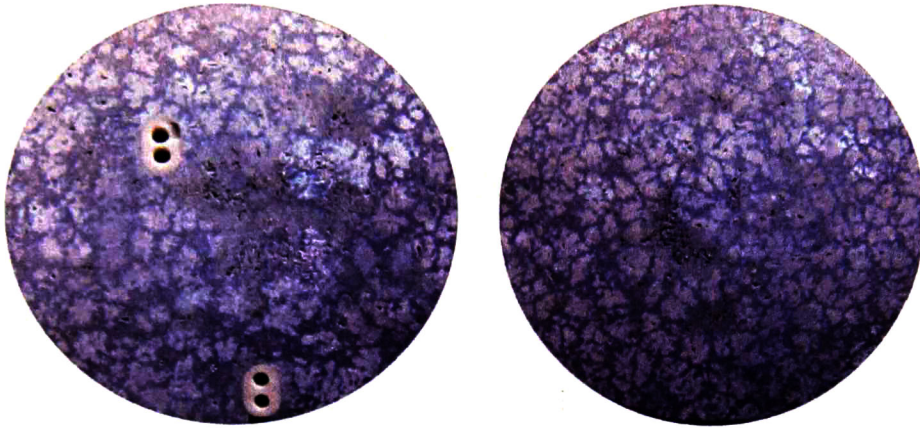
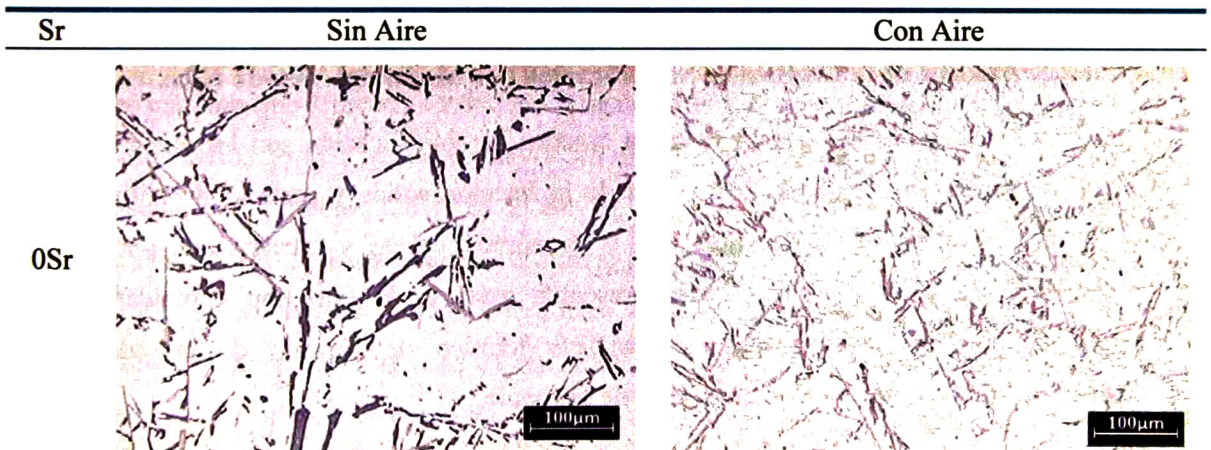


Figura 4.7 Macrografías de la aleación Al-Si hipoeutéctica enfriadas (a) Sin aire y (b) Con aire.

En la figura 4.8 se muestra una serie de micrografías donde se puede apreciar el efecto de la velocidad de enfriamiento en las aleaciones independientemente del contenido de estroncio. Se aprecia que los brazos de las dendritas son más cortos en aleaciones en condiciones de enfriamiento más altas.



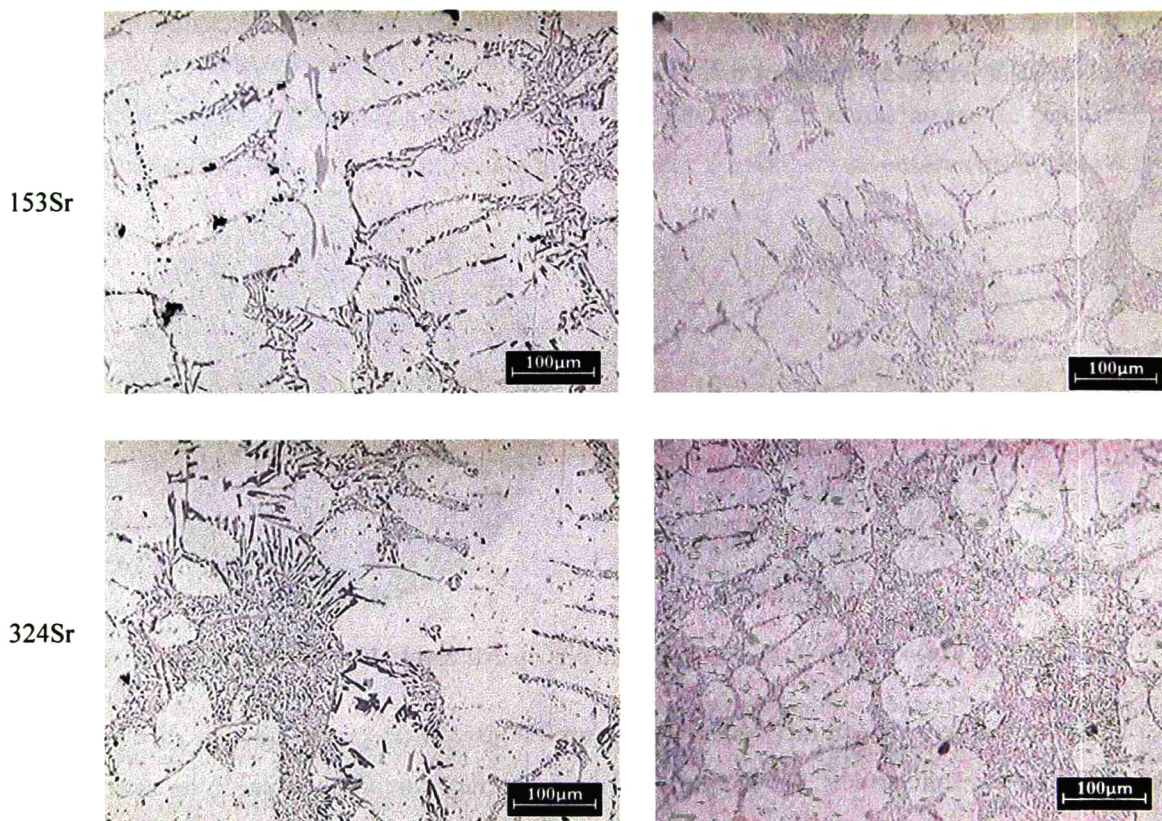


Figura 4.8 Micrografías de la aleación hipoeutéctica Al-Si en función de la velocidad de enfriamiento a diferentes contenidos de estroncio.

4.2.3. Análisis de la Cinética de Solidificación por Medio del Método NTA

Las graficas representativas del análisis de la cinética de solidificación son las que indican la velocidad de formación de sólido en función de la fracción sólida y permite el análisis de la evolución de la velocidad de solidificación y de cómo nuclean y crecen cada uno de los microconstituyentes. En la figura 4.9 se presentan gráficas de éste tipo obtenidas por el procesamiento numérico del método de análisis térmico de Newton de las aleaciones hipoeutécticas Al-Si con diferentes cantidades de estroncio.

En la figura 4.9 se aprecian dos máximos asociados a los dos microconstituyentes principales formadas durante la solidificación de la aleación. El primer máximo corresponde a la fase de las dendritas del aluminio primario y el segundo máximo representa al constituyente eutéctico.

Observando el efecto de la cantidad de estroncio en la cinética de solidificación se puede apreciar que un incremento en el contenido de estroncio causa un retraso en el comienzo de la formación eutéctica y un incremento en la velocidad de formación del sólido en los primeros momentos de la solidificación eutéctica que es la correspondiente a la nucleación aunque después de la nucleación eutéctica se puede observar una velocidad de formación del eutéctico similar.

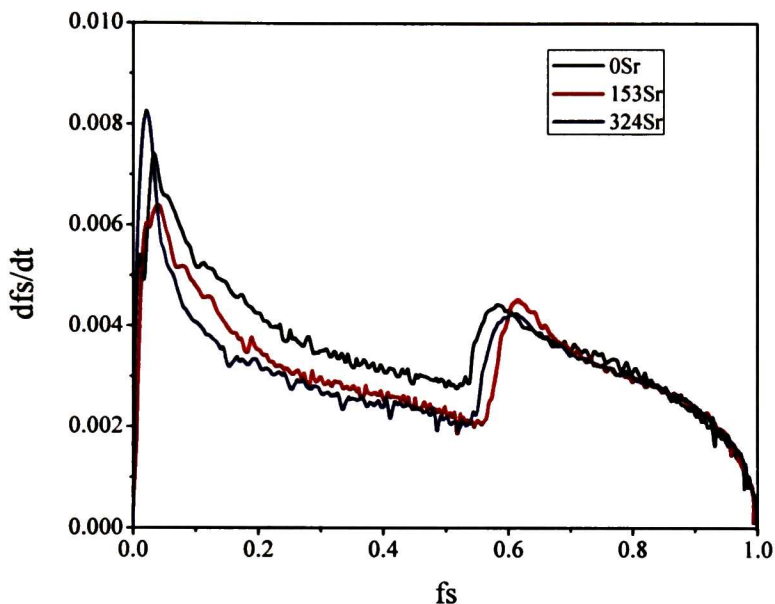


Figura 4.9 Efecto del contenido de estroncio en las aleaciones hipoeutécticas Al-Si por NTA.

El primer máximo que representa a la fase primaria o la formación de dendritas muestra que la velocidad de formación del sólido es mayor sin modificar que la que contiene 153 ppm de Sr y menor que la que contiene 324 ppm de Sr, sin embargo de manera general los valores son mayores al incrementar el contenido de estroncio ya que el crecimiento de las dendritas depende ampliamente de la supersaturación del soluto en el líquido remanente porque durante la solidificación primaria de aleaciones de aluminio, los elementos aleantes no son uniformemente distribuidos entre las fases sólidas y líquidas.

Un exceso en la cantidad del soluto que ha sido desplazado lejos de la interfase de solidificación en el metal resulta en un incremento en volumen de soluto localizado entre los brazos dendríticos ya formados. Por lo que el tamaño de los brazos dendríticos depende fuertemente de los

elementos aleantes presentes en el metal. En éste caso en particular existe una mayor cantidad de estroncio y silicio en la aleación en comparación con los demás elementos aleantes presentes.

En la figura 4.10 se tienen curvas donde muestran el efecto de la velocidad de enfriamiento en la cinética de solidificación de la aleación que contiene 324 ppm de Sr. Nuevamente se observan los dos máximos característicos de cada microconstituyente, el primer correspondiente a la fase primaria y el segundo correspondiente a la fase eutéctica.

Se aprecia que el efecto de la velocidad de enfriamiento es muy fuerte en la velocidad de formación de sólido con valores de hasta el doble de los presentados por una velocidad de enfriamiento más baja. Esto sugiere que un incremento en la velocidad de enfriamiento promueve un mayor subenfriamiento operante durante la solidificación incrementando así la velocidad de formación del sólido y el refinamiento de la microestructura.

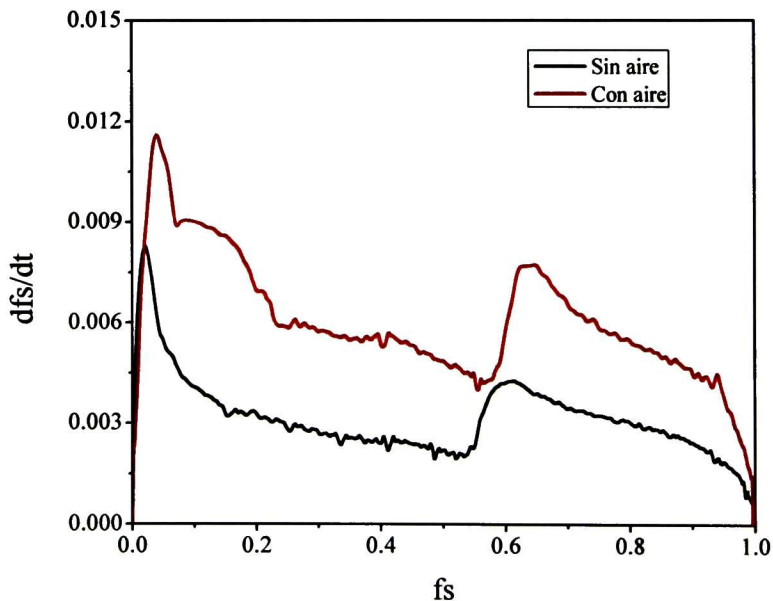


Figura 4.10 Efecto de la velocidad de enfriamiento en la cinética de solidificación de la aleación hipoeutéctica con 324 ppm de Sr por NTA.

En la figura 4.11 se presenta el efecto de la velocidad de enfriamiento y contenido de estroncio en la cinética de solidificación de las aleaciones hipoeutécticas. En ambas condiciones de enfriamiento se tienen la misma tendencia que se percibe con el efecto del aumento en el

contenido de estroncio sobre la cinética de solidificación, incluyendo el aumento de la velocidad de formación del sólido en los primeros momentos de la solidificación que es cuando se da la nucleación del eutéctico y un aumento en la cantidad de fase primaria formada.

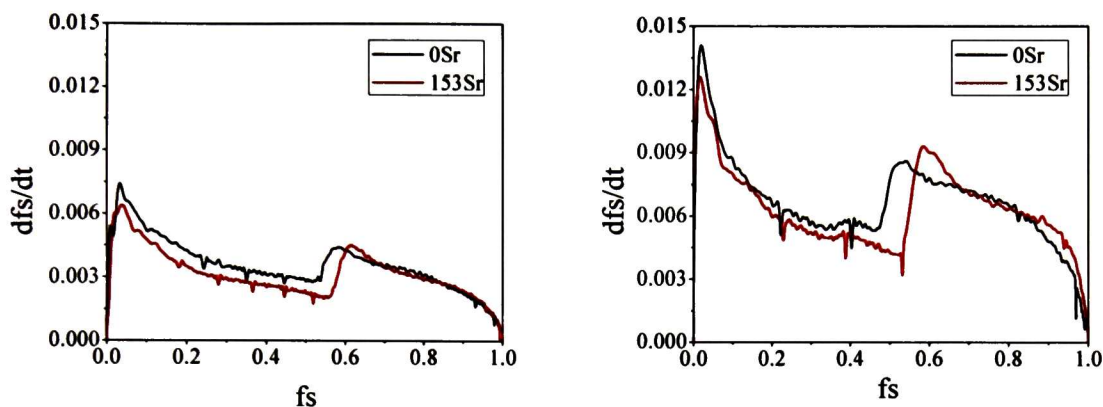


Figura 4.11 Efecto del contenido de estroncio y de la velocidad de enfriamiento en la cinética de solidificación por NTA.

Esto sugiere un incremento en las barreras cinéticas que afectan la nucleación eutéctica como resultado de la presencia del estroncio. También se observa que después de las etapas iniciales de la nucleación eutéctica, las velocidades de solidificación son muy similares para las muestras que están solidificando a la misma velocidad de enfriamiento. Esto sucede a pesar de las diferencias en el subenfriamiento operante en las aleaciones sin modificar y modificadas con cantidades de estroncio.

Para observar la confiabilidad del método NTA se realizó un comparativo entre éste y el método FTA realizando gráficas mostradas en la figura 4.12 donde se observan curvas comparativas de las fracciones sólidas en función de la temperatura obtenidas por medio de los dos métodos para las aleaciones hipoeutécticas sin modificar y con modificación de 324 ppm de estroncio.

Las curvas muestran una tendencia muy similar en la reacción de solidificación de la fase primaria caso opuesto para la reacción de solidificación de la fase eutéctica.

En el caso de las curvas sin modificar las temperaturas mínimas de la fase primaria son iguales con un valor de 607.4°C y en el caso de las cantidades de fracción sólida son muy similares teniendo un valor de 0.02 por el método NTA y 0.018 por el FTA.

Para observar lo ocurrido en la reacción eutéctica se muestra la figura 4.13 que representa un aumento en la sección de la solidificación del microconstituyente eutéctico para la aleación hipoeutéctica sin modificar y modificada. En las curvas de la aleación sin modificar se observa que las temperaturas mínimas son exactamente iguales con un valor de 569.8°C , sin embargo las fracciones sólidas obtenidas a éstas temperaturas si cambian mucho entre cada método teniendo un valor de 0.56 por el método NTA y un valor de 0.45 por el FTA.

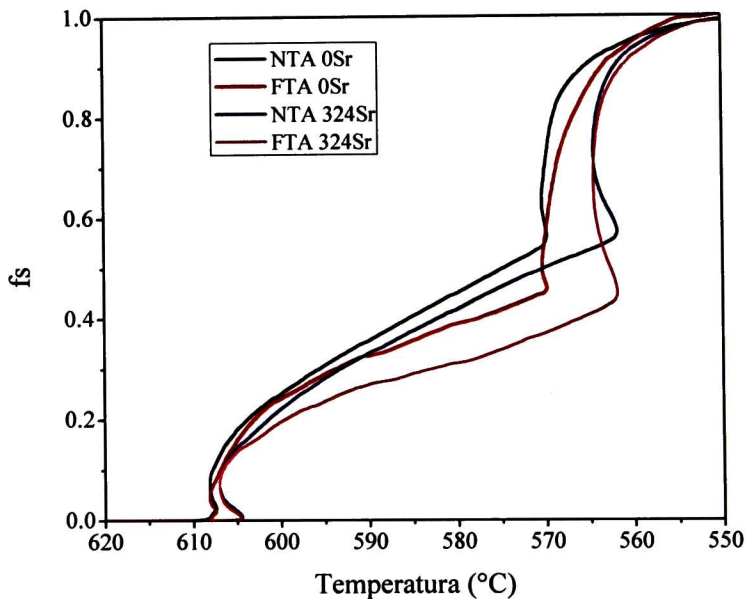


Figura 4.12 Comparativa de curvas de fracción sólida contra temperatura obtenidas por ambos métodos térmicos.

Para el caso de la aleación hipoeutéctica modificada con 324 ppm de estroncio se tienen tendencias similares que el caso de las aleaciones sin modificar. La temperatura mínima de la solidificación de la fase primaria es de 604.4°C y nuevamente las fracciones sólidas obtenidas a ésta temperatura es de 0.006 obtenida por NTA y 0.005 obtenida por el método FTA.

Las diferencias radican en la solidificación del microconstituyente eutéctico donde a pesar de obtener la misma temperatura mínima eutéctica de 561.8°C , las fracciones sólidas obtenidas difieren de 0.57 que obtuvo el NTA y el 0.43 que obtuvo el método FTA.

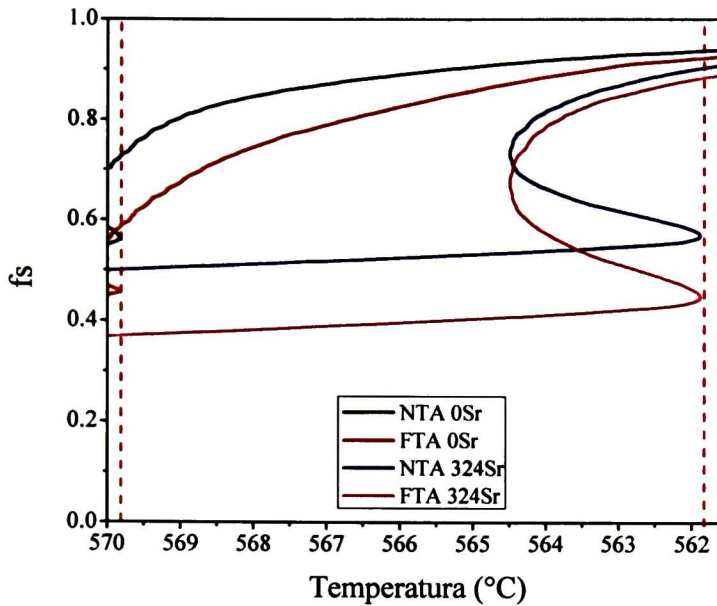


Figura 4.13 Comparativa de curvas de fracción sólida contra temperatura obtenidas por ambos métodos térmicos para la reacción eutéctica.

De manera general, se sabe que el método Newtoniano es insensible a los gradientes térmicos y predice un máximo en las derivadas de las curvas de enfriamiento al final de la solidificación. Por otro lado, el método de Fourier incorpora el efecto de los gradientes térmicos y predice un máximo y un mínimo en éstas curvas durante el proceso de solidificación. El método FTA parece replicar de una manera más apropiada el resultado del fenómeno de la solidificación experimental. La principal ventaja del método FTA es la incorporación de un gradiente térmico local donde se mide la temperatura. Esto permite determinar la cinética de solidificación en un lugar específico dentro del metal cuando se conoce el campo de temperaturas.

Sin embargo las diferencias no son tan representativas para descartar y desconfiar en los resultados que arroja el método NTA. Los resultados muestran que el método es capaz de observar cambios de manera significativa en las aleaciones Al-Si modificadas con estroncio. Por lo que se le puede considerar como un método con mucho potencial como medio de aproximación en el estudio de la cinética de solidificación.

4.2. CINÉTICA DE SOLIDIFICACIÓN DE ALEACIONES Al-Si EUTÉCTICAS CON ESTRONCIO

Las aleaciones eutécticas Al-Si tienen la característica de constar de dos elementos aleantes principales que son el aluminio y el silicio. La reacción de solidificación depende ampliamente de factores como el calor latente de solidificación, factor cristalográfico, temperatura de fusión, gradientes térmicos de cada uno de los elementos y fase de la cual es cristal está creciendo.

Si se tiene un binario puro, el frente eutéctico, creciendo en las raíces de las dendritas será planar. Sin embargo, si existen impurezas en el metal, como sucede la mayoría de las veces, el frente eutéctico crecerá por medio de granos, gracias a los elementos que actúan como agentes nucleantes para el microconstituyente eutéctico.

En esta parte de la discusión se muestran los resultados obtenidos de la fusión y solidificación de las aleaciones Al-Si con composiciones eutécticas bajo diferentes contenidos de estroncio o niveles de modificación. Se llevaron a cabo solidificaciones a temperatura ambiente y por medio de un régimen de enfriamiento forzado incluyendo un tubo alrededor del crisol de solidificación que introduce un flujo de aire constante al sistema.

Se caracterizaron las probetas y se llevó a cabo el estudio de la cinética de solidificación obtenida por medio del procesamiento numérico de las curvas de enfriamiento y el uso de los métodos de análisis térmico de Newton y Fourier.

4.2.1. Efecto del Contenido de Estroncio en las Aleaciones Eutécticas

Como se realizó en la sección anterior, con las aleaciones hipoeutécticas, se analizarán aleaciones eutécticas Al-Si de la misma manera. Los resultados obtenidos entre cada una de las aleaciones, como es de esperarse, presentan características muy particulares debido a la interacción que presenta la cantidad de Silicio en la aleación así como de los agentes aleantes. Cabe mencionar que no se hace un gran enfoque en cada uno de los agentes aleantes presentes en la aleación, sin embargo si se determinaron en las microestructuras obtenidas.

De acuerdo a la tabla 3.2 del capítulo anterior, se llevaron a cabo fusiones y solidificaciones de una aleación Al-Si de composición eutéctica en un rango de 0 a 1065 ppm de estroncio. En la figura 4.14 se muestran curvas temperatura-tiempo representativas de cada aleación dependiendo

de la cantidad de estroncio que contiene. Se puede observar que todas las curvas tienen una tendencia semejante. Las curvas de enfriamiento de aleaciones Al-Si eutécticas presentan etapas diferentes a las hipoeutécticas ya que éstas solo presentan tres etapas principales en el proceso de enfriamiento y solidificación las cuales incluyen (1) enfriamiento del líquido, mostrado como una caída en la temperatura desde el comienzo de la medición, seguida, cuando la curva casi alcanza la temperatura eutéctica ($T_E = 577^\circ\text{C}$), por un pequeño decremento en la pendiente correspondiente a la solidificación del silicio primario, (2) casi inmediatamente se presenta una meseta en la curva de enfriamiento que indica la solidificación del microconstituyente principal, el microconstituyente eutéctico, (3) finalmente, después de la meseta eutéctica, la temperatura vuelve a caer que indica la etapa final del enfriamiento del sólido.

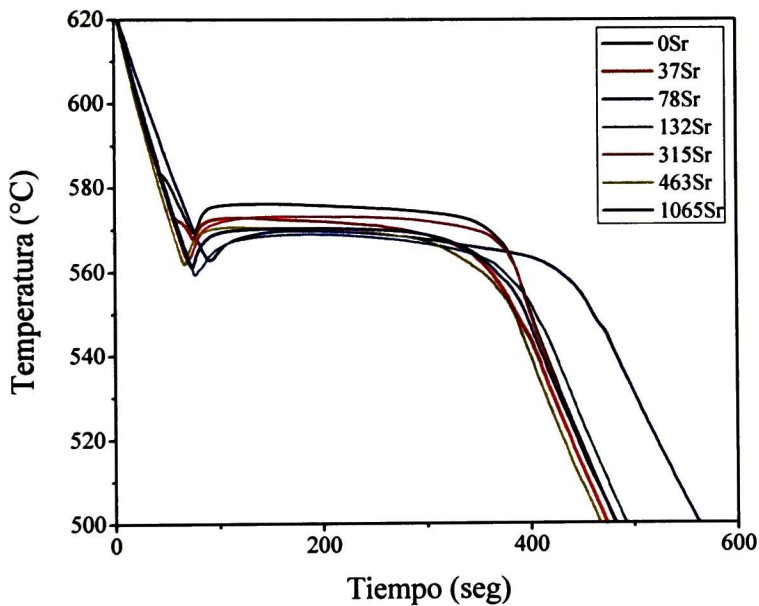


Figura 4.14 Curvas de enfriamiento de aleaciones Al-Si eutécticas sin modificar y modificadas con diferentes cantidades de estroncio.

Como ya se mencionó con anterioridad, el efecto del estroncio se da directamente en la morfología del silicio eutéctico y para observar y analizar éste efecto en las curvas de enfriamiento se presenta la figura 4.15 que es un aumento en las curvas de enfriamiento obtenidas a diferentes niveles de modificación. En ellas se aprecia a más detalle el efecto de la presencia del estroncio en la posición de la meseta eutéctica. Se puede observar que durante la solidificación

eutéctica, un incremento en el contenido de estroncio promueve un incremento en el subenfriamiento operante.

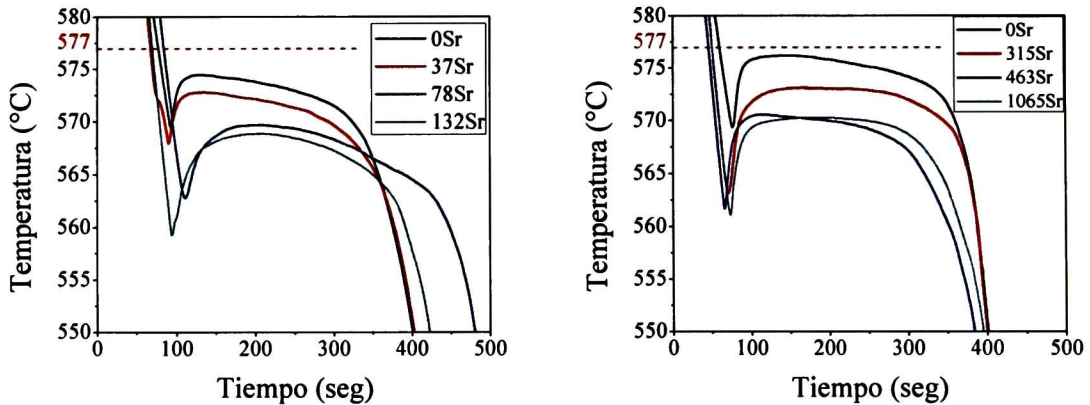


Figura 4.15 Efecto del estroncio en las curvas de enfriamiento en aleaciones eutécticas.

El efecto del estroncio no solo se puede apreciar en las temperaturas de crecimiento (T_G) de cada curva de enfriamiento sino en todas las temperaturas características como la temperatura de nucleación (T_N), que indica la temperatura a la que comienzan a nuclear los cristales de silicio y determinada por la derivada de la curva y la temperatura mínima (T_{MIN}), punto donde nuevos cristales nuclean junto con el aluminio en proporciones eutécticas.

En las tablas 4.3 y 4.4 se muestran éstas temperaturas características obtenidas de cada una de las curvas de enfriamiento para las aleaciones sin modificar y modificadas con diferentes contenidos de estroncio.

Tabla 4.3 Temperaturas características de aleaciones eutécticas contenidos de estroncio de 37 a 132 ppm de estroncio.

Contenido de Sr	T_N (°C)	T_{MIN} (°C)	T_G (°C)
0 ppm	571.4	569.5	574.4
37 ppm	568.6	567.9	572.8
78 ppm	566.7	562.8	569.7
132 ppm	561.6	559.2	568.9

En la tabla 4.3 se observan como cada una de las temperaturas disminuye con el incremento en el contenido de estroncio en la aleación. Las temperaturas de nucleación y mínimas disminuyen 10 grados aproximadamente entre la aleación sin modificar y la modificada con 132 ppm de

estroncio. La temperatura de crecimiento disminuye un poco más de 5 grados entre ambas aleaciones.

En la tabla 4.4 también se muestra una comparación en las temperaturas características de la reacción eutéctica. Cabe mencionar que los resultados se graficaron por separado ya que se llevaron a cabo varios experimentos en días diferentes y las condiciones a las que se realizaban, aunque se trataba de ser lo más idénticas posibles, se diferencian en cuanto a la temperatura y humedad presentes en el ambiente.

Tabla 4.4 Temperaturas características de aleaciones eutécticas contenidos de estroncio de 37 a 132 ppm de estroncio.

Contenido de Sr	T_N (°C)	T_{MIN} (°C)	T_G (°C)
0 ppm	571	569.3	576.1
315 ppm	566.2	563	573.1
463 ppm	563.7	561.6	570.6
1065 ppm	563.1	561	570.3

En la tabla 4.4 también se aprecia una disminución de las temperaturas con el incremento en el contenido del estroncio. Las temperaturas de nucleación y mínimas disminuyen casi 8 grados entre la aleación sin modificar y la aleación con el máximo nivel de modificación. En cuanto a la temperatura de crecimiento se observa una disminución de casi 6 grados entre las curvas de enfriamiento de las mismas aleaciones.

El hecho de que se decrezca el valor de las temperaturas es debido a que se incrementa la dificultad de nucleación del grano y decrece la habilidad de crecimiento del silicio eutéctico lo cual está relacionado con la presencia de pocos granos en la macroestructura.

El efecto del estroncio a nivel microestructural puede ser apreciado en la figura 4.16 donde se muestran micrografías obtenidas por medio de Microscopía Óptica (aumento de 100x) la microestructura de las aleaciones eutécticas Al-Si sin modificar y modificadas con diferentes contenidos de estroncio.

En todas las micrografías se observan las dos fases presentes en la aleación eutéctica. La fase del microconstituyente eutéctico identificado por las zonas o formas color gris oscuro embebido en la matriz o fase del aluminio primario identificado por las zonas con color gris claro.

La micrografía de la figura 4.16(a) es de la aleación eutéctica sin modificar o sin adición de ningún agente modificador. En ésta se observa cómo se presentan agujas puntiagudas del

microconstituyente eutéctico y también presenta poliedros de silicio. Los poliedros de silicio desaparecen al momento de agregar contenidos de estroncio a la aleación y la morfología del microconstituyente eutéctico se va haciendo cada vez más redondeada y pequeña. Con las primeras adiciones de estroncio en el metal (figura 4.16(b), (c) y (d)) se aprecia el cambio en la morfología de manera muy rápida y ya finalmente para las adiciones de estroncio mas grandes se aprecia como éste efecto desaparece ya que no existe cambio significativo (figura 4.16(e) y (f)) presentándose, inclusive micrografías muy parecidas. Lo anterior es probablemente debido al hecho de que la cantidad máxima necesaria para que haya una modificación significativa es de 0.02% de estroncio en el metal. Cantidades mayores al 0.02% de estroncio da lo que se le llama “sobremodificación” caracterizada por una estructura burda en el silicio y la reversión de la modificación de la microestructura.

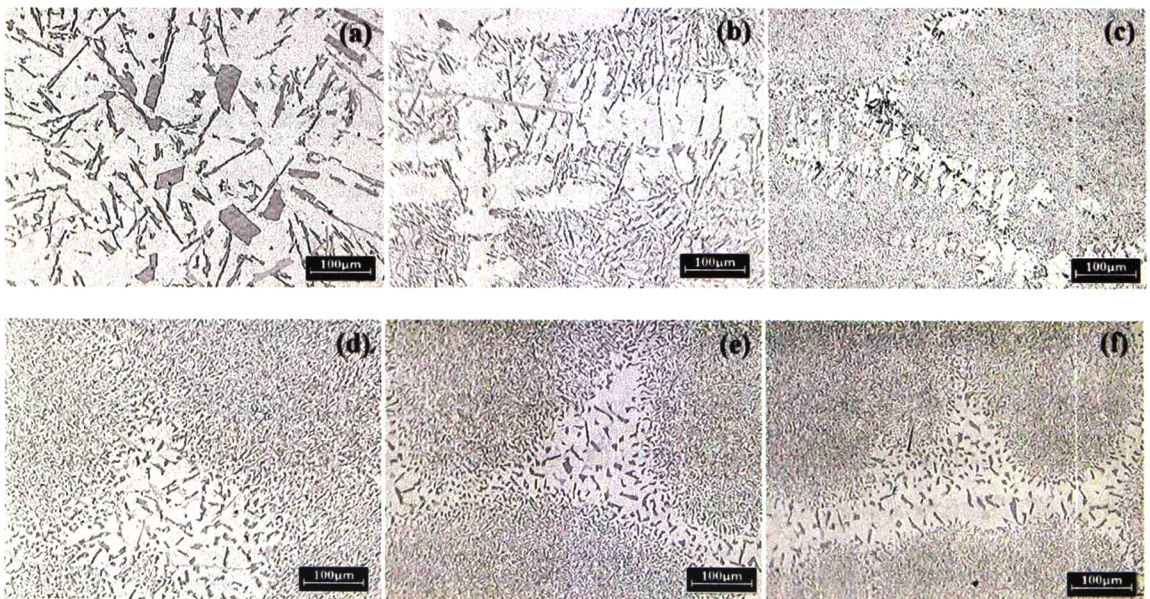


Figura 4.16 Micrografías de aleaciones eutécticas Al-Si con: (a) 0 ppm, (b) 78 ppm, (c) 132 ppm, (d) 315 ppm, (e) 463 ppm y (f) 1065 ppm de estroncio.

En las figura 4.16(e) y (f) se aprecia cómo se presentan zonas donde el constituyente eutéctico, aparentemente, presenta morfología burda o acicular. Haciendo un cálculo del porcentaje de estroncio introducido al metal se obtuvo que a partir de la adición de 315 ppm ya se tiene un 0.032% de contenido de estroncio en el metal, excediendo el 0.02% indicado para que no exista la sobremodificación. Por lo que el alto contenido de estroncio en el metal puede ser la causa por la que se presentan zonas de eutéctico aciculares.

Analizando la microestructura por medio de la Microscopía Electrónica de Barrido se muestran las micrografías de la figura 4.17. En ellas se presenta a mayores aumentos (2500x) la morfología del silicio del constituyente eutéctico. En todas se observa la presencia del silicio eutéctico (color gris claro) en la matriz de aluminio (gris oscuro) además de intermetálicos de AlFeSi en forma de agujas y granos blancos brillantes. La figura 4.17(a) es la micrografía correspondiente a la aleación sin modificar. En ella se observa que la forma del silicio eutéctico es muy acicular o aguja puntiaguda de más de 10 μm . Para el caso de las figura 4.17(b) y (c) donde se tienen composiciones con más contenido de estroncio se puede observar como la morfología cambia a un silicio más fibroso o redondeado llegando a tener dimensiones hasta de 1 μm .



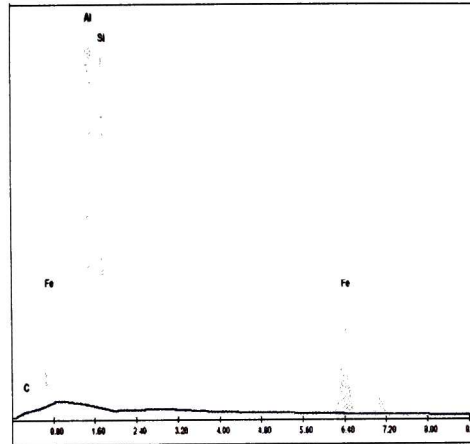
Figura 4.17 Micrografías obtenidas por SEM de aleaciones eutécticas con: (a) 0 ppm, (b) 463 ppm y (c) 1065 ppm de estroncio.

Para la determinación de los intermetálicos se llevaron a cabo análisis por medio de la técnica de Energía Dispersiva de Rayos X a todas las agujas y granos encontrando que todas presentaban composiciones semejantes a las mostradas en la figura 4.18.

En aleaciones eutécticas con presencia de elementos como impurezas se llevan a cabo precipitaciones de éstas impurezas junto con el aluminio y silicio para la formación de intermetálicos que se pueden presentar tanto en las fronteras dendríticas como en el constituyente eutéctico. La presencia o ausencia de ciertas fases o compuestos intermetálicos en una aleación se da siempre y cuando cumplan con las reglas de Hume-Rothery para que pueda existir solubilidad total o parcial entre los elementos que componen la aleación.

Según los análisis por espectrometría de emisión por chispa realizada a las aleaciones eutécticas usadas en el presente trabajo se tienen elementos en diversas cantidades siendo los que se presentan en mayor cantidad el Hierro, Magnesio, Cobre y Manganeso en diferentes porcentajes

en peso como se muestra en la tabla 3.2. Estos cuatro elementos son los que fundamentalmente podrían influir en la formación de nuevos intermetálicos.



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt. %	At. %	K Ratio	Z	A	F
AlK	56.28	54.00	0.4219	1.0093	0.7399	1.0051
SiK	22.04	24.09	0.1044	1.0386	0.4557	1.0303
FeK	21.68	11.91	0.1975	0.9206	0.9896	1.0300
Total	100.00	100.00				

Figura 4.18 Análisis por medio de EDAX de un intermetálico presente en la microestructura.

La tabla 4.5 presenta las propiedades de cada elemento presente en la aleación sin modificar.

Tabla 4.5 Propiedades de los elementos presentes en la aleación eutéctica Al-Si.

Elemento	Electronegatividad	Estructura Cristalina	Valencia	Radio Atómico (Å)
Aluminio	1.62	Cúbica centrada en las caras	3	1.43
Silicio	1.91	Cúbica centrada en las caras	± 4	1.18
Hierro	1.67	Cúbica centrada en las caras	2, 3	1.26
Cobre	1.83	Cúbica centrada en las caras	1, 2	1.28
Magnesio	1.31	Hexagonal	2	1.6
Manganeso	1.55	Cúbica centrada en el cuerpo	2, 3, 4, 6, 7	1.3

Una de las reglas importantes de Hume-Rothery indica que la razón porcentual entre los radios atómicos de dos elementos no debe exceder el 15%. Según lo anterior y haciendo cálculos con los

radios atómicos de los elementos presentes en nuestras aleaciones eutécticas se tienen las razones porcentuales más significativas que se muestran en la tabla 4.6.

Tabla 4.6 Razón porcentual del radio atómico entre elementos presentes en las aleaciones eutécticas Al-Si.

Elementos	Razón porcentual (%)
Al-Si	21.18
Al-Fe	13.49
Al-Cu	11.71
Al-Mg	10.62
Al-Mn	10
Si-Fe	6.78

Las dos tablas anteriores nos dan pauta a conocer la solubilidad que se presentan entre los elementos presentes en la aleación.

Conforme al análisis de la aleación se tiene que la proporción de Hierro es la más elevada con respecto a los demás elementos y cuenta con electronegatividad semejante al aluminio, valencias y estructuras cristalinas iguales y una razón porcentual de radios atómicos que no excede al 15% por lo que es un buen candidato a precipitar junto con el aluminio. Los demás elementos de la aleación también presentan una solubilidad parcial con el aluminio, sin embargo en los análisis que se realizaron en dichas estructuras se presentan composiciones de éstos en muy pequeñas cantidades. El que se presenta con mayor cantidad fue el Hierro.

En la literatura^[69] se mencionan las reacciones que se llevan a cabo en el transcurso de la solidificación de las aleaciones eutécticas las cuales dependen de varios factores como la velocidad de enfriamiento, temperatura inicial del metal y composiciones iniciales de cada elemento aleante. Una vez ya formados los intermetálicos se pueden determinar con el porcentaje en peso de cada elemento en el cristal. Los principales intermetálicos presentes en las aleaciones eutécticas Al-Si mencionadas son las siguientes: Al_5FeSi (25-30% Fe, 12-15% Si), Al_8Fe_2Si (30-33% Fe, 6-12% Si), $Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$ (0-7% Cu, 0-31% Fe, 1.5-29% Mn, 8-13% Si). Por lo observado en las composiciones obtenidas y las que ya están registradas previamente se puede concluir que el intermetálico formado es de la característica de la fase Al_8Fe_2Si ya que las agujas presentes en las micrografías muestran composiciones muy cercanas a las que ya se tienen registro previo. Se puede observar que éstas partículas base Al-Si-Fe presentes en la aleación eutéctica se encuentran pegadas o cercanas al silicio eutéctico, figura 4.17(c), lo que puede

indicar que el silicio eutéctico nuclea sobre éstos potentes sitios de nucleación indicados por las teorías de nucleación sobre el mecanismo de modificación.

Haciendo un análisis de la macroestructura a las probetas obtenidas, figura 4.19, se observa el aumento en el tamaño de grano eutéctico presente en la estructura conforme el aumento en la cantidad de estroncio.



Figura 4.19 Macrografías de las aleaciones Al-Si sin modificar y modificadas con 78, 152 y 315 ppm de estroncio.

En la figura anterior se observa una disminución del tamaño de grano teniendo para la aleación sin modificar un número aproximado de 389 granos, con 78 ppm de estroncio disminuyen a 174 granos, con 152 ppm de estroncio 40 granos y finalmente para 315 ppm de estroncio se tienen aproximadamente 20 granos en la macroestructura. La cantidad de granos se determinaron por medio del conteo manual y por medio de incidir haz de luz sobre la muestra para observar los límites de grano.

Nuevamente se observa como el contenido de estroncio actúa como barreras de nucleación y baja la habilidad de crecimiento del silicio eutéctico.

4.2.2. Efecto de la Velocidad de Enfriamiento en las Aleaciones Eutécticas

Se estudió el efecto de la velocidad de enfriamiento a nivel micro y macroestructural de las aleaciones Al-Si.

Para ver éste efecto en las curvas de enfriamiento se muestra la figura 4.20 donde se observan curvas de enfriamiento de una aleación Al-Si eutéctica con 37 ppm de estroncio. En la primera gráfica se muestran las curvas de enfriamiento de la misma aleación pero con las dos velocidades de enfriamiento impuestas. Las curvas características tienen las tres etapas principales en las que

consta la solidificación: (1) enfriamiento del líquido caracterizado con una caída de temperatura desde el comienzo de la medición. En ésta se puede observar un pequeño cambio en la pendiente que indica la solidificación del silicio primario; (2) solidificación del constituyente principal, el microconstituyente eutéctico, indicado por la meseta eutéctica; (3) finalmente se presenta el enfriamiento del sólido indicado por una caída de temperatura. En la segunda gráfica de la figura 4.20 se muestra un aumento en la zona eutéctica de ambas curvas de enfriamiento.

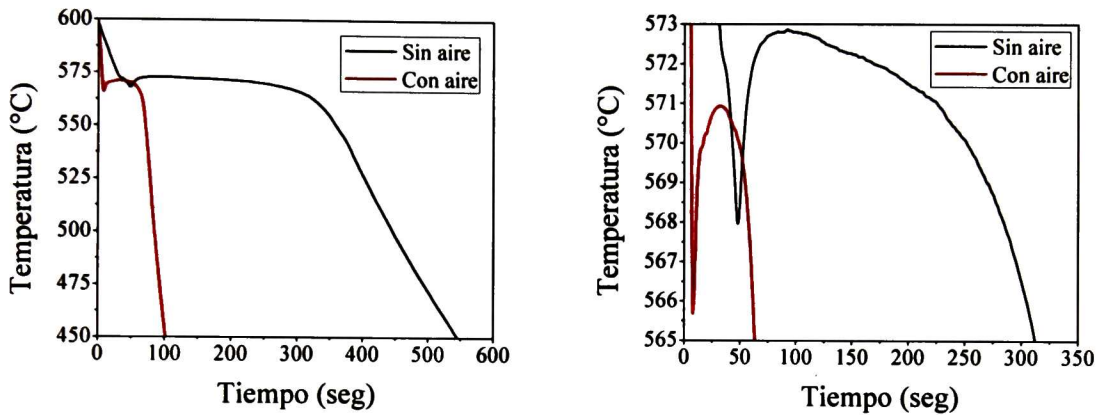


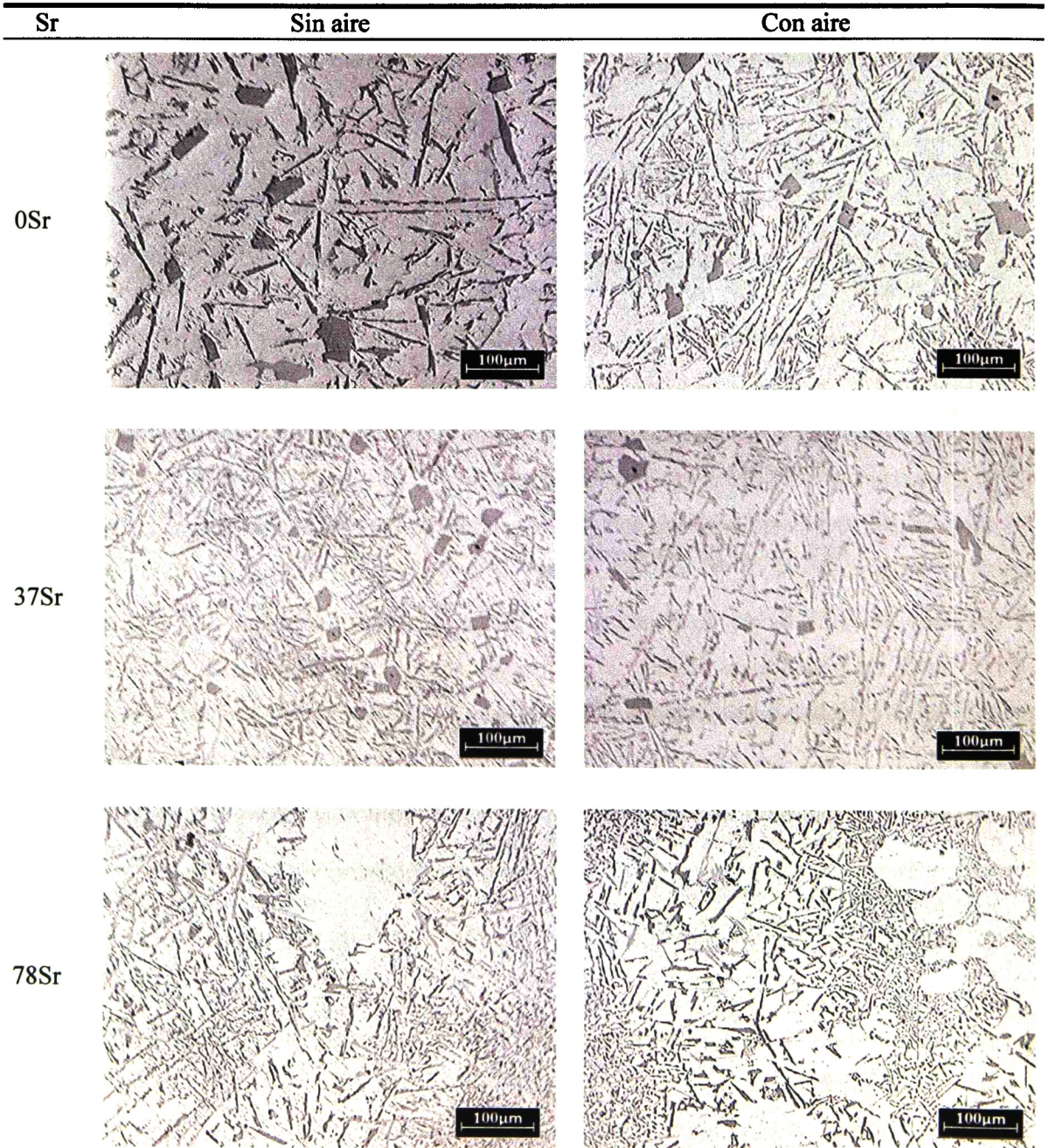
Figura 4.20 Curvas de enfriamiento a dos velocidades de enfriamiento de aleaciones eutécticas Al-Si con 37 ppm de estroncio.

A mayores velocidades de enfriamiento, el tiempo necesario para que la probeta alcance determinada temperatura es menor y las temperaturas características de la reacción de solidificación eutéctica disminuyen al aumentar la ésta velocidad como se puede observar en la tabla 4.7.

Tabla 4.7 Temperaturas características de la aleación eutéctica con diferentes contenidos de estroncio y velocidades de enfriamiento.

Contenido de Sr	Velocidad de enfriamiento	T _N (°C)	T _{MIN} (°C)	T _G (°C)
0 ppm	Baja	571.4	569.5	574.4
	Alta	570.3	569.2	572.3
37 ppm	Baja	568.6	567.9	572.8
	Alta	567.4	565.6	570.9
78 ppm	Baja	566.7	562.8	569.7
	Alta	566.4	558.2	569.5
132 ppm	Baja	561.6	559.2	568.9
	Alta	561.3	558.1	568.4

Se aprecia que un incremento en la velocidad de enfriamiento decrece las temperaturas operantes presentes durante la solidificación así como el incremento del subenfriamiento operante. El aumento de la velocidad de enfriamiento también refina la microestructura como se observa en la serie de micrografías de la figura 4.21.



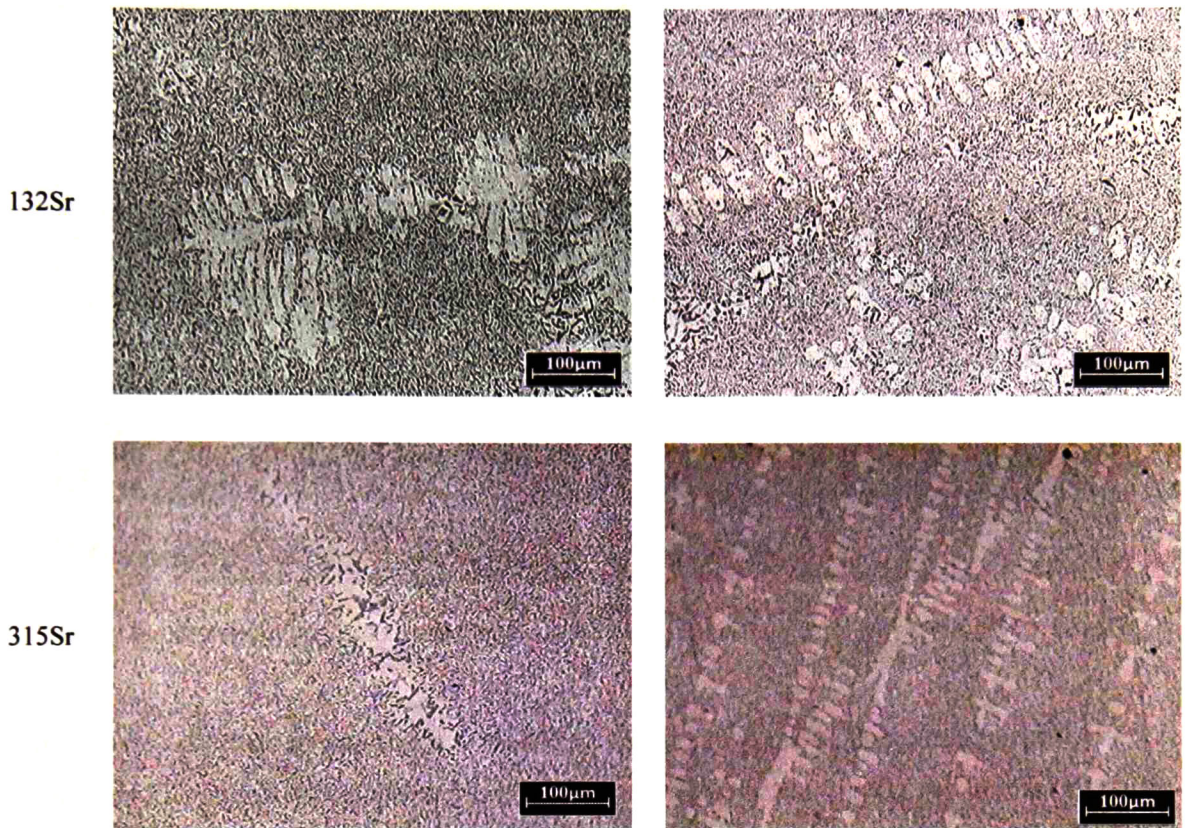


Figura 4.21 Micrografías de aleaciones eutécticas en función de la velocidad de enfriamiento con diferentes contenidos de estroncio.

Todas las micrografías de la figura 4.21 fueron obtenidas por medio de la microscopía óptica a un aumento de 100X. En las micrografías se observa que la velocidad de enfriamiento influye en la microestructura de las aleaciones. En cada una de las aleaciones sin modificar y modificadas con diferentes cantidades de estroncio se aprecia un cambio en la morfología eutéctica. Para el caso de las aleaciones sin modificar y con 37 ppm de estroncio se aprecia una disminución en la cantidad y/o tamaño de poliedros de silicio primario al aumento de la velocidad de enfriamiento así como una disminución en los brazos dendríticos de la fase de aluminio primario. Cuando se añade 78 ppm de estroncio y se agrega aire al sistema desaparecen por completo los poliedros teniendo dendritas más pequeñas. En el caso del aumento de estroncio y velocidad de enfriamiento es evidente la disminución en las dendritas presentes en la microestructura teniendo que para el caso de 315 ppm de estroncio con una velocidad de enfriamiento alta se presenta una microestructura completamente modificada.

A mayores aumentos logrados por medio de la microscopía electrónica de barrido también se aprecia el cambio en la microestructura. Tal es el caso de la aleación sin modificar que se presenta en la figura 4.22. En ella se aprecia la disminución del silicio eutéctico y el ligero cambio en la morfología de puntiagudo a redondeado.

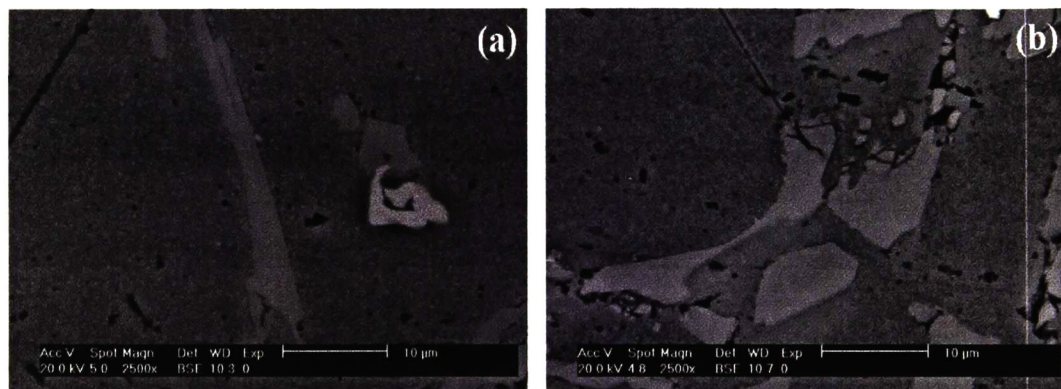


Figura 4.22 Efecto de la velocidad de enfriamiento en el silicio eutéctico de una aleación Al-Si sin modificar.

A nivel macroestructural el efecto de la adición de aire en el sistema se ve afectado también en el tamaño y cantidad de granos presentes en las probetas experimentales. La figura 4.23 muestra un ejemplo de éste efecto donde se muestran probetas de una aleación eutéctica Al-Si con 315 ppm de estroncio. En ella se observa que al incrementar la velocidad de enfriamiento también aumenta la cantidad de granos presentes aumentando de 20 granos sin aire a 49 granos en la probeta solidificada de una manera forzada con la inyección de aire al sistema. Nuevamente el conteo de granos se realizó de manera manual por medio de haz de luz que facilita el reconocimiento del límite de grano.

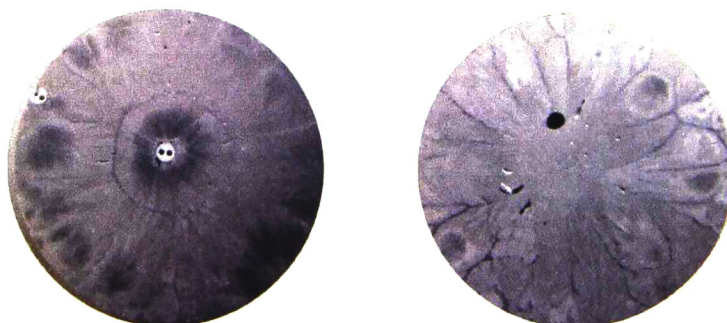


Figura 4.23 Efecto de la velocidad de enfriamiento a nivel macro de una aleación Al-Si modificada con 315 ppm de estroncio.

4.2.3. Análisis de la Cinética de Solidificación por Medio del Método NTA

Las graficas de la figura 4.24 muestran las curvas características usadas para el análisis de la cinética de solidificación por medio del método de análisis térmico de Newton representadas por medio de la velocidad de formación del sólido en función de la fracción sólida. La forma de la curva indica las etapas de nucleación y crecimiento en el proceso de solidificación donde el primer pico es el correspondiente a la nucleación de la aleación y la segunda parte de la curva representa el crecimiento de la misma.

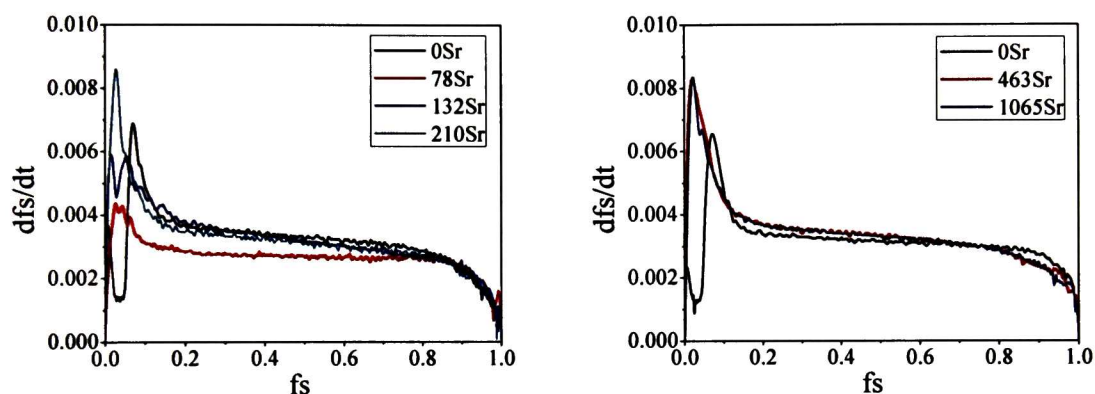


Figura 4.24 Efecto del contenido de estroncio en la cinética de solidificación por NTA.

Las curvas muestran un comportamiento similar al que mostraron las aleaciones hipoeutécticas descritas en la sección anterior en donde se muestra de manera general un incremento en la velocidad inicial de formación de sólido con el incremento del contenido de estroncio.

Las curvas revelan importantes cambios entre la evolución de la velocidad de solidificación de las probetas experimentales al comienzo de la solidificación y una evolución muy similar durante el resto de la solidificación. El primer máximo de la aleación que no contiene estroncio tiende a ser más bajo (más notorio en las curvas con mas alto contenido de estroncio) que el resto de las aleaciones que si tienen algún contenido de estroncio cuya presencia tiende a eliminar el silicio primario. Este efecto se ve claramente en las microfografías de la figura 4.16 donde se observa la desaparición de los poliedros de silicio primario en cuanto se añade la primera cantidad de estroncio a la aleación.

El aumento en el primer máximo presente en la evolución de la velocidad de solidificación en las aleaciones eutécticas con diferentes cantidades de estroncio se puede asociar con las presencia de barreras de nucleación del eutéctico conforme el estroncio se incrementa y resulta en un incremento en la cantidad y crecimiento de dendritas de aluminio primario las cuales pueden desarrollarse más fácilmente bajo las restricciones impuestas por la nucleación eutéctica en la presencia de estroncio.

Después de la etapa inicial de solidificación, a fracciones sólidas mayores de 0.2 se puede observar que la evolución de la formación de sólido es muy semejante en aleaciones sin modificar y modificadas con estroncio a pesar que el subenfriamiento eutéctico operante es diferente en cada aleación.

Para ver el efecto de la velocidad de enfriamiento en la cinética de solidificación de las aleaciones se presentan las curvas de la evolución de la velocidad de formación de sólido en función de la fracción sólida, figura 4.25. La primera gráfica muestra las curvas de la aleación sin modificar a las dos velocidades de enfriamiento. En ella se aprecian dos máximos donde el primero corresponde a la nucleación y crecimiento del silicio primario y el segundo máximo acompañado con el resto de la curva es el asociado a la nucleación y crecimiento del microconstituyente eutéctico.

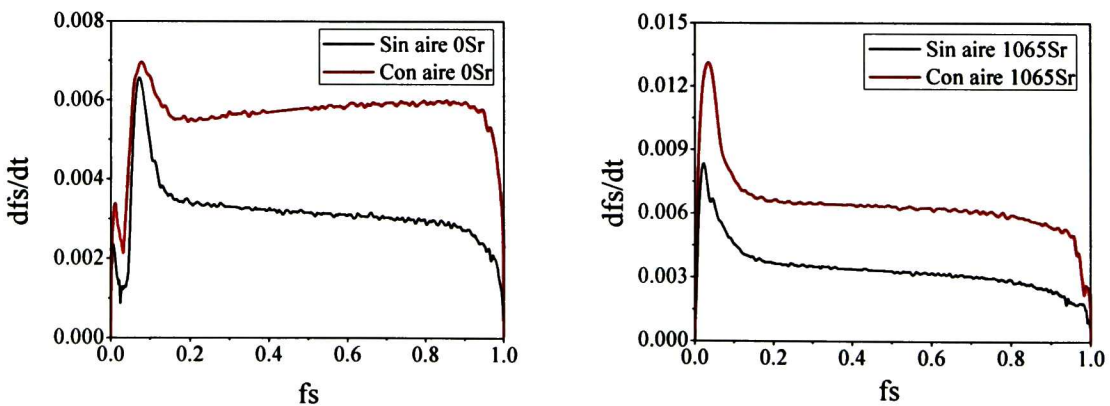


Figura 4.25 Efecto de la velocidad de enfriamiento en la cinética de solidificación de las aleaciones Al-Si eutécticas sin modificar y modificadas con 1065 ppm de estroncio.

Como se observa por medio del procesamiento de las curvas de enfriamiento por del método NTA, la velocidad de formación de sólido incrementa al incrementarse la velocidad de

enfriamiento y bajo las condiciones experimentales empleadas en el presente trabajo, éste incremento fue casi el doble en la velocidad de solidificación durante el crecimiento eutéctico para la probeta solidificada a alta velocidad de enfriamiento comparada con la de baja velocidad. En el caso de las curvas presentadas para la aleación con 1065 ppm de estroncio, se observa un comportamiento muy similar donde se observa un incremento en la velocidad de formación de sólido al momento de incrementarse la velocidad de enfriamiento. Se observa que el primer máximo característico de la solidificación del silicio primario desaparece en la aleación con estroncio, confirmando la desaparición principalmente de los poliedros de silicio primarios mostrados en las micrografías anteriores y a su vez la modificación de éste silicio presente en el microconstituyente eutéctico.

4.2.4. Análisis de la Cinética de Solidificación por Medio del Método FTA

En el caso del estudio de la cinética de solidificación obtenida por medio del método de análisis térmico de Fourier (FTA, por sus siglas en inglés) se llevó a cabo un procesamiento de datos de las curvas de enfriamiento obtenidas experimentalmente para obtener curvas de la velocidad de formación de sólido en función de la fracción sólida mostradas en la figura 4.26, donde se observa el efecto de la cantidad de estroncio en las aleaciones Al-Si eutécticas.

En las gráficas de la figura 4.26 se muestran comparativos de las curvas obtenidas de aleaciones sin modificar y modificadas con diferentes cantidades de estroncio (0 ppm, 78 ppm y 210 ppm). En las curvas se observan diferencias al comienzo de la solidificación durante la nucleación del eutéctico. Como resultado del incremento de estroncio, a bajas valores de fracción sólida, durante la etapa de nucleación se presenta un incremento en la velocidad de solidificación inicial que puede estar relacionado con el envenenamiento de los sitios de nucleación del silicio eutéctico dando lugar a la presencia de dendritas de aluminio primario como se observa en las micrografías de la figura 4.16. Aparentemente la presencia de estroncio dificulta la nucleación del eutéctico sugerido por la eliminación de los cristales de silicio primario presentes originalmente en la aleación sin estroncio y esto a su vez promueve el crecimiento de las dendritas de la fase primaria. El incremento en la cantidad de fase primaria formada durante la solidificación puede ser el resultado de un incremento en las barreras cinéticas de la nucleación del eutéctico Al-Si.

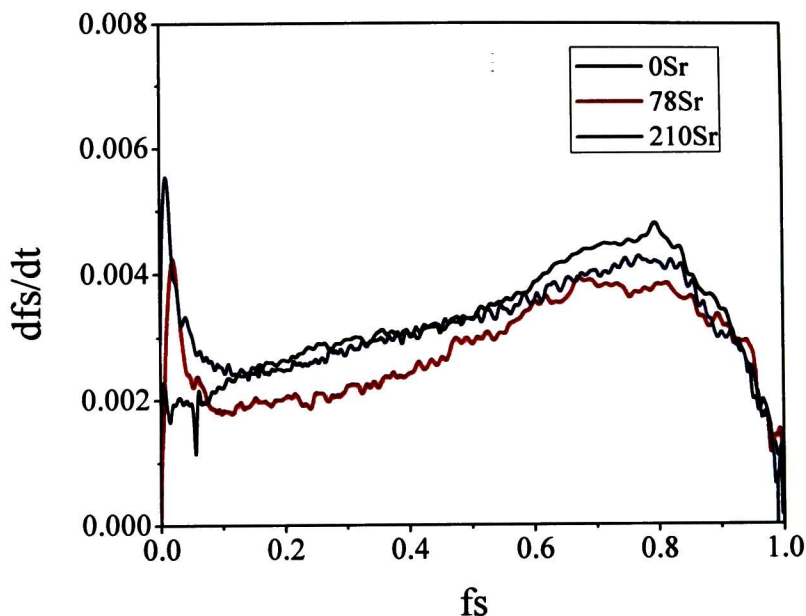


Figura 4.26 Efecto del contenido de estroncio en la cinética de solidificación para aleaciones eutécticas por el método FTA.

Para el caso de la etapa de crecimiento del microconstituyente eutéctico (segundo máximo de las curvas) se aprecia una tendencia generalizada de disminución de la velocidad de solidificación con el incremento en la cantidad de estroncio. Este decremento es muy pequeño en comparación de las diferencias en el subenfriamiento operante en las aleaciones como se observa en la tabla 4.3.

El efecto de la velocidad de enfriamiento en la cinética de solidificación por medio del método FTA se observa en las gráficas de la figura 4.27. Se muestran curvas de aleaciones eutécticas sin modificación y modificadas con 315 ppm de estroncio. En ambas gráficas se hace un comparativo del efecto que tiene la imposición de un enfriamiento forzado en la aleación. En la primera gráfica se tiene la aleación sin modificar y se observa que al incrementar la velocidad de enfriamiento se incrementa más del doble la velocidad de formación de sólido. Cada una de las etapas de la solidificación (nucleación y crecimiento) representadas por sus máximos característicos aumentan considerablemente. De manera general, todas las aleaciones tuvieron el mismo comportamiento de aumento de los máximos representantes de la nucleación y crecimiento. En la segunda gráfica de la figura 4.27 se pone un ejemplo de éstas curvas de

aleaciones modificadas donde se aprecia también el incremento tanto en el primer máximo de la etapa de la nucleación como en el segundo máximo de la etapa de crecimiento de grano.

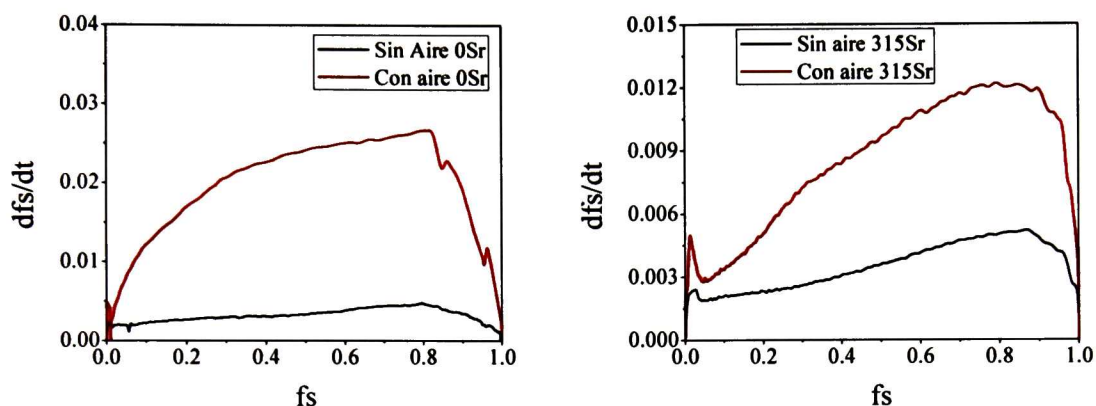


Figura 4.27 Efecto de la velocidad de enfriamiento en la cinética de solidificación por FTA en aleaciones sin modificar y modificadas con 315 ppm de estroncio.

Graficando todas las curvas de las aleaciones Al-Si eutécticas con diferentes cantidades de estroncio y con enfriamiento forzado, figura 4.28, se observan las tendencias antes mencionadas y obtenidas para todas las aleaciones y por ambos métodos. La curva de la aleación sin modificar muestra claramente dos máximos al inicio de la solidificación que se atribuyen a la solidificación del silicio primario y la nucleación del constituyente eutéctico. Conforme se agrega cantidades de estroncio éste máximo de nucleación aumenta a valores cada vez más altos de velocidad de solidificación eliminando a su vez el registro del primer máximo correspondiente a la solidificación del silicio primario.

Una diferencia entre las aleaciones enfriadas a temperatura ambiente y las que fueron enfriadas forzadamente, se aprecia en el segundo máximo que representa la etapa de crecimiento del constituyente eutéctico. A diferencia de lo que se muestra en la figura 4.26, en la figura 4.28 se observa una mayor influencia de la velocidad de enfriamiento en la etapa de crecimiento en la cinética de solidificación obtenida por el método FTA, característica no observada tan claramente por medio del método NTA. En éstas se aprecia el descenso de la velocidad de formación de sólido conforme la cantidad de estroncio se incrementa a altas composiciones de estroncio en el metal.

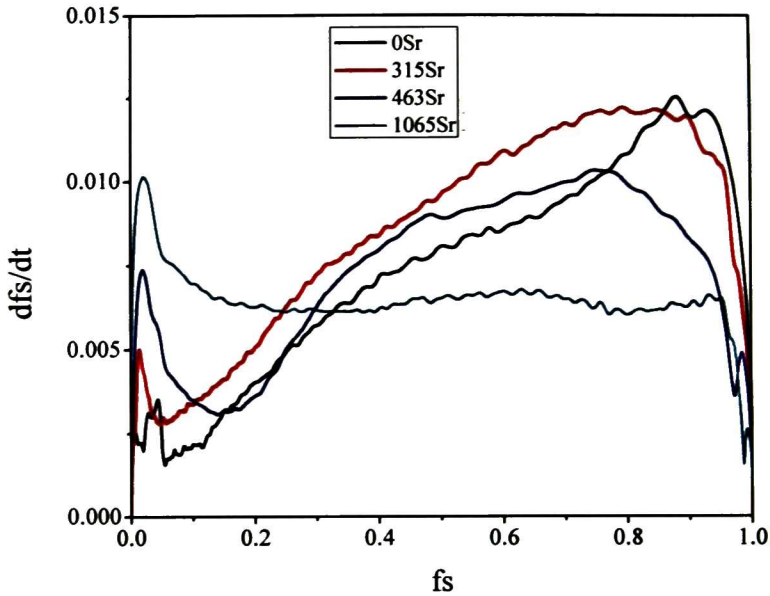


Figura 4.28 Efecto de la velocidad de enfriamiento por el método FTA en aleaciones con diferentes contenidos de estroncio.

Tanto la velocidad de formación de núcleos como la velocidad de su crecimiento dependen en gran grado de la temperatura inicial del metal como de la velocidad de enfriamiento. La temperatura inicial del metal es importante debido a que a mayor temperatura podrían disolverse sustratos potenciales disminuyendo la nucleación. Y en cuanto a la velocidad de enfriamiento, entre mayor sea esta conducirá a un mayor subenfriamiento inicial y a la activación de mas sustratos para la formación de mas núcleos y con ello un tamaño de grano menor. Toda ésta dependencia del crecimiento de grano con la velocidad de formación de sólido y a su vez con la velocidad de enfriamiento se ve reflejada en las graficas de la evolución de la velocidad de formación del sólido en función de la fracción sólida obtenidas a mayores velocidad de enfriamiento.

El comportamiento de los métodos de análisis térmicos usados en el presente trabajo cambió en función de la aleación analizada. Las aleaciones con composiciones eutécticas tienen características diferentes a las composiciones hipoeutécticas.

Cuando se llevó a cabo un comparativo de los métodos en las aleaciones hipoeutécticas analizadas en la sección anterior se observó que las fracciones sólidas y cinéticas de solidificación obtenidas por ambos métodos eran muy diferentes independientemente de la cantidad de estroncio en las aleaciones. Sin embargo estas diferencias parecen disminuir al momento de hacer el mismo análisis en las aleaciones eutécticas.

Para observar lo anterior nuevamente se graficaron curvas de la fracción sólida en función de la temperatura de las aleaciones eutécticas y se compararon los resultados obtenidos por ambos métodos. En la figura 4.29 se presentan dos gráficas de fracción sólida en función de la temperatura de las aleaciones eutécticas sin modificar y modificadas con 78 ppm de estroncio. En la primera gráfica se muestran las curvas obtenidas por ambos métodos. Se puede observar que la tendencia es muy similar en ambos teniendo que en la zona de mayor subenfriamiento se obtienen fracciones sólidas iguales para el caso de la aleación sin estroncio. Lo anterior se aprecia con más claridad en la segunda gráfica de la figura 4.29, donde se presenta un aumento de la zona que presenta la temperatura mínima. Se puede observar que para las aleaciones sin contenido de estroncio la temperatura mínima se da en ambos métodos (569.4°C) a la misma cantidad de fracción sólida (0.056). En el caso de la aleación modificada se presentan pequeñas diferencias en el valor de la fracción sólida pero en ambos se obtiene a la misma temperatura mínima. Por el método NTA se obtuvo una fracción sólida de 0.011 y por el método FTA un valor de 0.018.

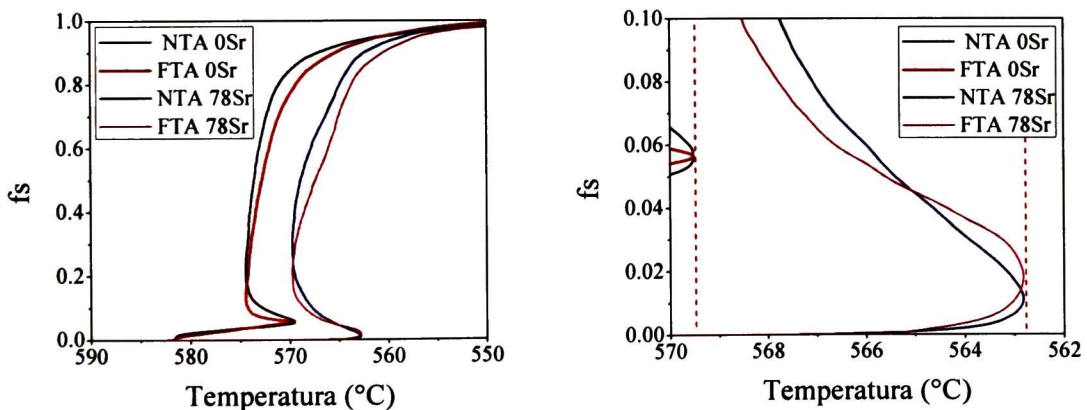


Figura 4.29 Curvas de fracción sólida versus temperatura obtenidas por los métodos NTA y FTA de aleaciones eutécticas sin modificar y modificadas con 78 ppm de estroncio.

Aumentando la cantidad de estroncio en la aleación se presenta una mayor diferencia entre ambos métodos. La figura 4.30 muestra gráficas similares a la figura anterior pero en éste caso se tiene el comparativo de la aleación sin modificar y la aleación modificada con la mayor cantidad de estroncio introducida en las aleaciones, 1065 ppm de estroncio. En la primera gráfica se aprecia el comportamiento similar de las curvas obtenidas por ambos métodos y en la segunda gráfica se presenta un aumento de la zona de temperaturas mínimas en donde se observa que los métodos obtienen la misma cantidad de fracción sólida (0.05) en la temperatura mínima (569.3°C) para las aleaciones sin modificar. En el caso de las aleaciones modificadas se presenta el mismo valor obtenido por ambos métodos de temperatura mínima (561.5°C) pero los valores de fracción sólida alcanzados a esa temperatura son diferentes ya que por el método NTA se obtuvo un valor de 0.006 y por el método FTA un valor de 0.003.

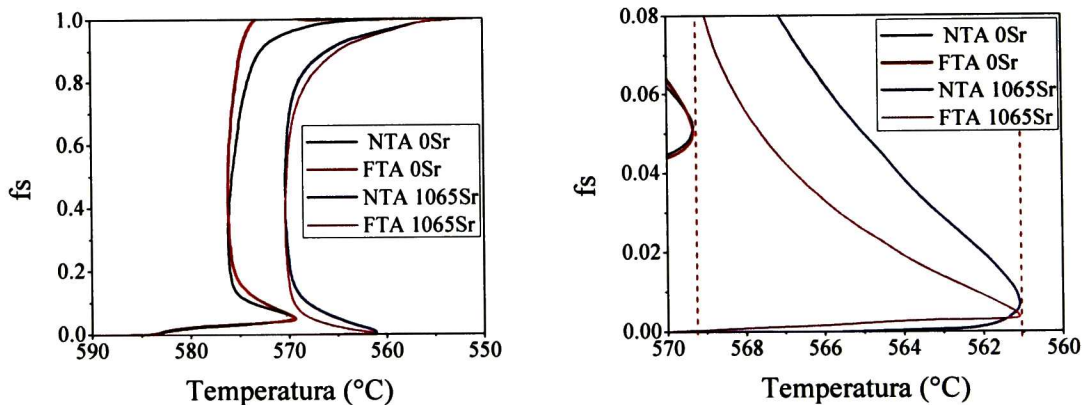


Figura 4.30 Curvas de fracción sólida versus temperatura obtenidas por los métodos NTA y FTA de aleaciones eutécticas sin modificar y modificadas con 1065 ppm de estroncio.

Como se puede observar en la parte teórica de ambos métodos, la diferencia significativa en la forma de la curva cero a sido reflejada en al cálculo de la fracción sólida en función de la temperatura.

Los resultados experimentales obtenidos en esta sección del trabajo, en el análisis de las aleaciones eutécticas muestran pequeñas diferencias en cuanto a lo obtenido para las aleaciones hipoeutécticas (analizadas en la sección anterior). En el caso de las aleaciones hipoeutécticas no se presenta una diferencia significativa en la etapa de solidificación de la fase primaria de aluminio pues tanto la temperatura mínima como las fracciones obtenidas son iguales en ambos

métodos. La diferencia entre los métodos para estas aleaciones se dio en la segunda etapa de solidificación del microconstituyente eutéctico ya que a pesar de tener el mismo valor de temperatura mínima, las fracciones sólidas obtenidas difieren hasta por 0.1 el valor de las aleaciones hipoeutécticas sin modificar.

Sin embargo en el estudio de las aleaciones eutécticas se vio que ambos métodos tenían valores exactamente iguales de temperaturas mínimas y las fracciones sólidas varían muy poco solo en las aleaciones con contenidos altos de estroncio, sin embargo esta diferencia no es tan significativa como para descartar el uso del método de Newton en el caso de las aleaciones eutécticas.

Realizando un análisis más detallado de los resultados obtenidos para ambas aleaciones, los resultados experimentales muestran que después de la etapa de nucleación, en ambos métodos, presentan un comportamiento muy similar en la velocidad de formación del sólido con diferentes contenidos de estroncio. Este comportamiento no se presenta en el caso del análisis FTA pero a condiciones de enfriamiento mayores.

Tomando en cuenta todas las tablas y figuras donde se muestran los valores de las temperaturas características de las aleaciones, se aprecia que la disminución en cada una de las temperaturas (T_N , T_{MIN} , T_G) es inclusive de hasta 10 grados entre las aleaciones sin modificar a las del último nivel de modificación en la parte de la solidificación del microconstituyente eutéctico. Por ejemplo en el caso de las aleaciones hipoeutécticas se tiene que en la tabla 4.2 y figura 4.2 se muestra esta disminución en cada una de las temperaturas características, sin embargo en la etapa de crecimiento de las curvas obtenidas por medio de los métodos de análisis térmicos, figura 4.11 no se observa cambio significativo en el máximo con el cambio de la cantidad de estroncio presente en la aleación a las mismas condiciones de enfriamiento, a pesar del subenfriamiento actuante en la solidificación.

Estos resultados sugieren que bajo las mismas condiciones de velocidad de extracción de calor, la velocidad de producción de calor latente es aparentemente el mismo.

Tomando en cuenta el balance de energía del sistema bajo estudio para ambos métodos, que parten del mismo fundamento, se recuerdan las siguientes ecuaciones.

Para el método NTA, ecuación 1.3:

$$\frac{Q_{ex}}{M} + Q_s = C_v \frac{dT}{dt}$$

Para el método FTA, ecuación 1.12:

$$C_v \alpha \nabla^2 T + Q_s = C_v \frac{dT}{dt}$$

En ambas ecuaciones, el primer término representa el flujo de calor que deja la muestra y va hacia el molde y los alrededores. El segundo término representa el flujo de calor latente liberado por la muestra cuando solidifica a una velocidad de solidificación ya que $Q_s = L_f \frac{df_s}{dt}$, y el tercer término es la velocidad de cambio de entalpía de la muestra.

Los resultados obtenidos por los métodos de análisis térmicos muestran que la evolución de la velocidad de formación de sólido (df_s/dt) depende principalmente en el flujo de calor que deja la muestra a pesar de las diferencias en el subenfriamiento operante en las probetas sin modificar y modificadas enfriadas a las mismas condiciones de velocidad de enfriamiento.

Para poder discutir porque pasa éste comportamiento a pesar de las diferencias en el subenfriamiento, se tiene que encontrar una relación que conecte la velocidad de solidificación con el subenfriamiento. Para esto puede ser usado un modelo simple de crecimiento eutéctico equiaxial que envuelve el crecimiento de N_v esferas del mismo radio, donde N_v es la densidad de granos. Lo anterior se obtiene con el manejo de las ecuaciones 2.18 y 2.22:

$$\frac{df_s}{dt} = 4\pi R^2(t) \cdot N_v(t) \cdot \frac{dR}{dt} \cdot (1 - f_s)$$

$$\frac{dR}{dt} = \mu \Delta T^n$$

Se ha encontrado que la densidad de granos eutécticos Al-Si decrece notoriamente con el resultado de la presencia de estroncio y por lo tanto se espera una diferencia entre los valores de la densidad de granos (N_v) correspondiente a las aleaciones sin modificar y modificadas. Por ejemplo para aleaciones con Al-10%Si se ha encontrado que un incremento de 100 ppm de estroncio reduce en dos órdenes de magnitud el número de granos por unidad de área^[59]. La segunda diferencia que se puede esperar cuando se hace la comparación de los subenfriamientos presentes durante la solidificación del eutéctico modificado y no modificado es la velocidad de crecimiento de grano. La similitud observada en la velocidad de solidificación puede ser explicada con el cambio de los valores de los coeficientes exponencial y preexponencial

describiendo la dependencia de la velocidad de crecimiento de grano con el subenfriamiento. Este cambio puede asociarse al cambio en el mecanismo de crecimiento del eutéctico. En efecto, Degand^[92] realizó experimentos con aleaciones subenfriadas Al-Si eutécticas y encontró que, manteniendo un valor de $n = 2$, la presencia de estroncio decrece el valor del coeficiente preexponencial de crecimiento.

El cambio en estos coeficientes puede estar relacionado con la naturaleza de los cambios en el subenfriamiento. En la solidificación de líquidos subenfriados, el subenfriamiento total en la interfase sólido/líquido con respecto a la temperatura del metal es la suma algebraica de varias contribuciones^[98] como lo representa la siguiente ecuación:

$$\text{Ecuación 4.1} \quad \Delta T = \Delta T_t + \Delta T_c + \Delta T_r + \Delta T_k$$

Donde:

ΔT es el subenfriamiento total.

ΔT_t es el subenfriamiento térmico

ΔT_c es el subenfriamiento constitucional.

ΔT_r es el subenfriamiento interfacial.

ΔT_k es el subenfriamiento cinético.

Aparentemente cuando el subenfriamiento total se incrementa resultando en una mayor velocidad de extracción de calor, el incremento es debido a la elevación del subenfriamiento térmico, con una consecuencia directa en la velocidad de solidificación como se puede ver en las gráficas de las curvas obtenidas por ambos métodos de las aleaciones hipoeutécticas y eutécticas a las dos velocidades de enfriamiento.

Por otro lado, el incremento resultante en el subenfriamiento debido a las adiciones de estroncio en el líquido experimental, puede ser el resultado de un aumento en el subenfriamiento cinético ΔT_k , tomando en cuenta que el estroncio se localiza preferentemente sobre las superficies del crecimiento del silicio eutéctico^[9], de un aumento en el subenfriamiento capilar ΔT_r , que puede ser afectado como resultado del cambio en la morfología del eutéctico y por un aumento en el subenfriamiento constitucional ΔT_c como resultado de posibles cambios en la distribución del soluto asociado con los dos efectos mencionados anteriormente. El incremento en el

subenfriamiento total debido a estos factores no contribuye, aparentemente, a los cambios en la velocidad de solidificación el cual es gobernado por las condiciones de extracción de calor durante la solidificación.

Los resultados obtenidos con los métodos de análisis térmicos aparentemente soportan estas afirmaciones mostrando un incremento del subenfriamiento total con la presencia de estroncio y el cual no produce un incremento en la velocidad de formación del sólido. Finalmente los resultados sugieren que la modificación del eutéctico causado por el estroncio causa un cambio en los mecanismos operantes durante la solidificación eutéctica Al-Si cada uno con su propia dependencia en la cinética de solidificación y el subenfriamiento operante.

4.3. OBTENCION DE LOS COEFICIENTES DE CRECIMIENTO DE ALEACIONES EUTECTICAS Al-Si EXPERIMENTALES

En secciones anteriores se mostraron los cambios en la cinética de solidificación de las aleaciones Al-Si con diferentes composiciones de Si y niveles de modificación con estroncio haciendo uso de los métodos de análisis térmicos de Newton y Fourier. Los métodos solo dan la información cinética de la evolución de la fracción sólida y la velocidad de formación de sólido.

Con el propósito de llevar a cabo un estudio más detallado sobre aspectos cinéticos relacionados con los sistemas de solidificación que se presentan en el presente trabajo, los cuales muestran un crecimiento equiaxial, se llevó a cabo el desarrollo de metodologías que permitan la caracterización de la velocidad de crecimiento de grano.

Lo anterior se llevó a cabo por medio de relaciones que conectan la velocidad de solidificación con la velocidad de crecimiento de grano tomando la metodología propuesta por A. Diószegi el cual planteó un método para determinar los coeficientes de crecimiento eutéctico a partir de información de la densidad de granos y la evolución de la fracción sólida usando el método de Fourier a partir de curvas simuladas de hierro gris obtenidas de un modelo determinístico sin presentar evidencia experimental. Para obtener la velocidad de crecimiento de grano usó el método de diferencias finitas hacia atrás. Y finalmente linealizó la ecuación de la teoría de crecimiento equiaxial para obtener los coeficientes de crecimiento a partir de la pendiente y ordenada al origen de la gráfica.

Como ya se mencionó en el capítulo del marco metodológico se propuso una metodología con la finalidad de presentar evidencia que indique que ésta aproximación sea aplicable experimentalmente llevando a cabo el cálculo y análisis de las curvas de enfriamiento obtenidas en la solidificación de las aleaciones Al-Si eutécticas con diferentes contenidos de estroncio y la obtención de los parámetros cinéticos como es el caso de los coeficientes preexponencial y exponencial de crecimiento por el procesamiento de la información de la evolución de la velocidad de crecimiento de grano y del subenfriamiento.

Con el procedimiento llevado a cabo con las ecuaciones 2.19, 2.20 y 2.22 se obtienen los coeficientes pre-exponencial y exponencial de crecimiento de grano equiaxial mostrando y discutiendo los resultados obtenidos.

4.3.1. Validación de la Metodología Propuesta con el Macro-Micro Modelo de Solidificación

Para poder determinar que el resultado de la metodología propuesta es correcto se llevó a cabo un macro-micro modelo de solidificación con valores conocidos y previamente reportados de parámetros de nucleación y crecimiento para aleaciones Al-Si eutécticas y así poder determinar que los coeficientes de crecimiento de grano obtenidos de curvas experimentales son correctos.

En el procedimiento iterativo del macro-micro modelo se introdujeron valores conocidos e indicados en la tabla 2.1 de coeficientes de nucleación y crecimiento ($A = 5.21 \times 10^8 \text{ m}^3$, $B = 3.56 \times 10^6 \text{ m}^{-3} \text{ S}^2 \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$, $\mu = 5 \times 10^{-6} \text{ m S}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$ y $n = 2$ dando $N_v = 5.22 \times 10^8$ granos/ m^3). Se evalúan las curvas de enfriamiento en dos nodos debido a que el procedimiento de la obtención de la fracción sólida por medio del análisis térmico de Fourier requiere de dos termopares equidistantes dentro del crisol. Con el macro-micro modelo se obtuvieron las curvas de la figura 4.31 donde se aprecia el comportamiento característico del enfriamiento de las aleaciones eutécticas Al-Si.

En la gráfica de la izquierda se muestra la curva completa del enfriamiento de las tres etapas en el proceso de solidificación: (1) enfriamiento del líquido, (2) solidificación del microconstituyente eutéctico indicado por la meseta eutéctica y finalmente (3) el enfriamiento del sólido. En la gráfica de la derecha se observa un aumento de la zona de la solidificación del microconstituyente eutéctico en donde se aprecia la diferencia entre las curvas debido a la

posición de los termopares simulados respecto a la posición radial. El enfriamiento se da de manera más rápida en el termopar situado a la orilla del crisol.

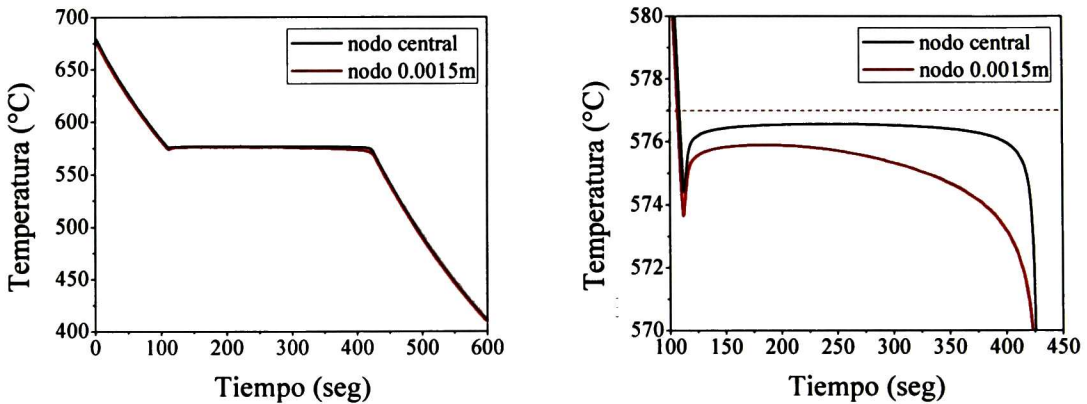


Figura 4.31 Curvas de enfriamiento simuladas por medio del macro-micro modelo de solidificación con parámetros conocidos.

Para poder determinar los coeficientes de crecimiento por medio de las técnicas propuestas por A. Diószegi y C. Degand es necesario determinar los tiempos característicos del proceso de enfriamiento y solidificación de la aleación además de la obtención de la evolución de la fracción sólida obtenida aplicando la metodología de Fourier.

En la figura 4.32 se observa la curva de enfriamiento de uno de los nodos simulados por el micro-macro modelo, la primera derivada de la curva de enfriamiento y la curva cero de Fourier.

En la figura se identifica los tiempos característicos de cada etapa de enfriamiento y solidificación. Comenzando con el tiempo de inicio (t_{ini}) de la solidificación donde las temperaturas ya han alcanzado la temperatura eutéctica y se distingue como el primer cambio de pendiente en la primera derivada de la curva y la curva cero de Fourier. Posteriormente se presenta el mayor grado de subenfriamiento de la aleación presentándose un mínimo en la curva de enfriamiento y un máximo en su primera derivada y curva cero de Fourier. Ambas curvas de la primera derivada y cero de Fourier se separan por completo. Lo anterior es a un tiempo mínimo (t_{min}). Al proceso de mayor subenfriamiento se le llama también recalcencia y el valor máximo de recalcencia se presenta cuando la primera derivada de la curva de enfriamiento obtiene un valor de cero y un segundo cambio de pendiente de la curva de enfriamiento y su primera derivada a la posición totalmente horizontal, esto a un tiempo máximo (t_{max}).

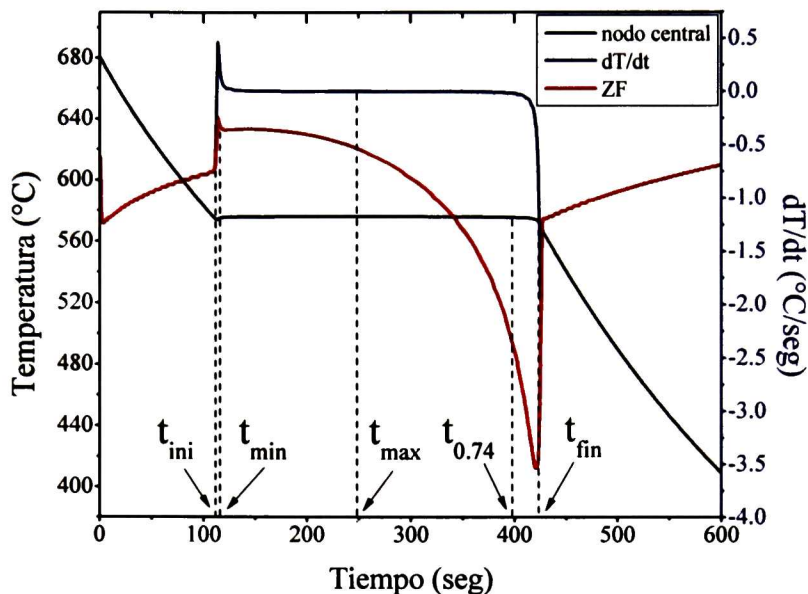


Figura 4.32 Curva de enfriamiento, primera derivada y curva cero de Fourier del nodo central.

Se va dando la solidificación del microconstituyente eutéctico presentado por la meseta eutéctica hasta identificar un tiempo de alrededor de los 400 segundos en donde la solidificación casi termina y es correspondiente a una fracción sólida de 0,74, valor usado por C. Degand, a un tiempo de 74% de solidificación ($t_{0.74}$). En éste tiempo casi se alcanza la mayor separación de la primera derivada de la curva de enfriamiento y la curva cero de Fourier. Finalmente se observa el fin de la solidificación caracterizada por un tercer y último cambio de pendiente en la curva de enfriamiento y su primera derivada con respecto al tiempo dado a un tiempo final de la solidificación (t_{fin}). En éste punto vuelven a conectarse las curvas de la primera derivada y cero de Fourier. Las separaciones de las curvas de la primera derivada de la curva de enfriamiento y la curva cero de Fourier se debe a que la curva cero indica el comportamiento que se daría en caso de que no existiera la solidificación. Los valores de evolución de la fracción sólida se obtienen del área comprendida entre la primera derivada de la curva de enfriamiento y la curva cero de Fourier.

La figura 4.33 muestra la curva de enfriamiento del nodo central y la evolución de la fracción sólida obtenida a esas condiciones de enfriamiento. En ella también se aprecian cambios en la determinación de los tiempos característicos de la solidificación.

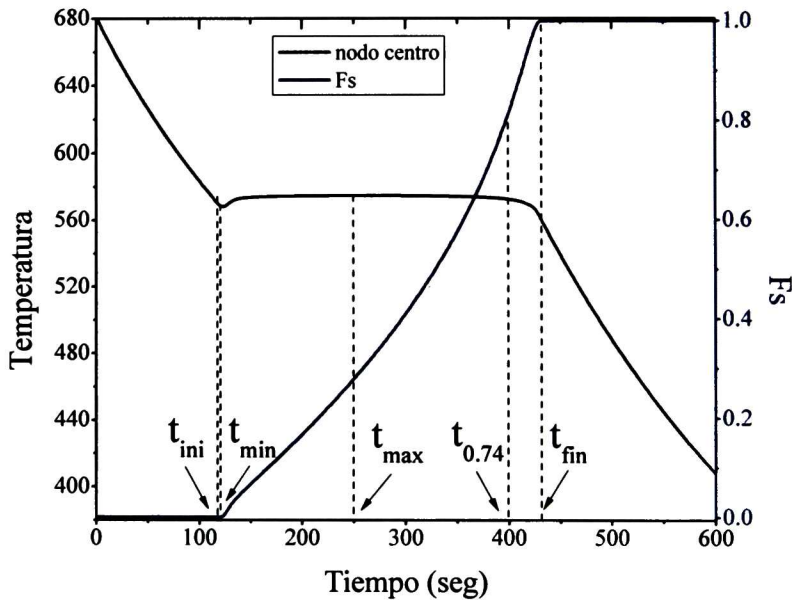


Figura 4.33 Curva de enfriamiento y evolución de la fracción sólida obtenida del nodo central con el micro-macro modelo.

En el tiempo de inicio de la solidificación la curva de evolución de fracción sólida muestra un ligero cambio pero es en el tiempo mínimo (t_{\min}) cuando ésta comienza ascender. En el transcurso del tiempo mínimo y máximo, cuando se da el mayor subenfriamiento y la mayor recalentamiento, la línea de la fracción sólida es totalmente recta. A partir del tiempo máximo hasta cuando se alcanza un valor de 0.74 la curva de enfriamiento cambia un poco su linealidad donde se puede observar que la solidificación casi concluye. Sin embargo la curva de la fracción sólida en función del tiempo se puede considerar casi como lineal. Finalmente al tiempo final de la solidificación, donde la pendiente de la curva de enfriamiento se presenta, el valor de la fracción sólida ha alcanzado el valor unitario donde se concluye que existe una fase sólida y empalme de los granos que crecieron equiaxialmente.

Los valores de cada uno de los tiempos característicos se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 4.8 Tiempos característicos obtenidos del micro-macro modelo de solidificación.

Tiempo característico	Valor en segundos
Tiempo de inicio de solidificación (t_{ini})	108
Tiempo mínimo de solidificación (t_{min})	113
Tiempo máximo de solidificación (t_{max})	250.2
Tiempo al 74% de solidificación ($t_{0.74}$)	400
Tiempo final de solidificación (t_{fin})	425

Con los datos de los tiempos característicos obtenidos y los valores conocidos de los coeficientes de nucleación y crecimiento ya reportados se obtiene la gráfica del micro-macro modelo de solidificación con la ecuación correspondiente de la forma de la figura 4.34.

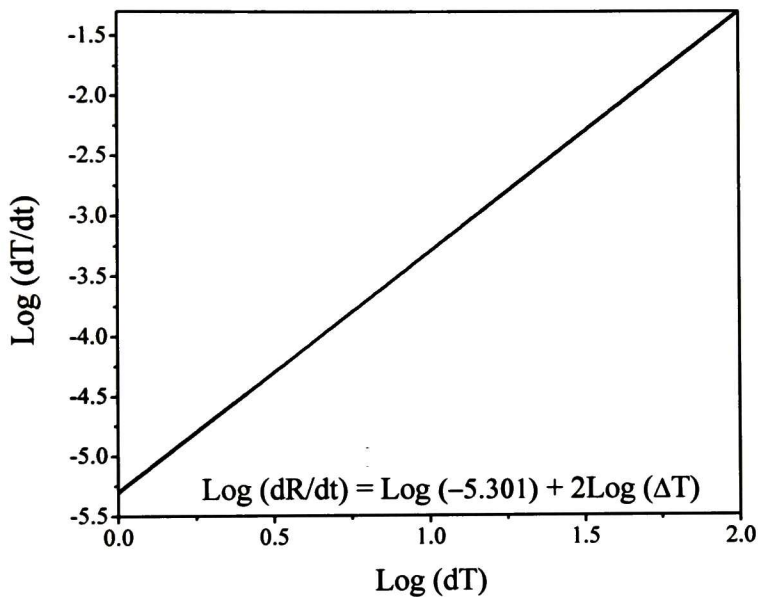


Figura 4.34 Línea y ecuación obtenidas con el micro-macro modelo de solidificación.

Los mismos valores de coeficientes de nucleación y crecimiento, así como curvas simuladas se usan en las metodologías propuestas por A. Diószegi y C. Degand obteniendo las curvas de la figura 4.35.

En la figura 4.35 se muestran las gráficas obtenidas al aplicar los métodos de A. Diószegi y C. Degand que describen la cinética de crecimiento eutéctico equiaxial por medio de los coeficientes preexponencial y exponencial. En la figura 4.35(a) se muestra el resultado obtenido por la

aplicación del método de A. Diószegi el cual tiene un valor de ordenada al origen, $\text{Log } \mu$, de -5.2702 y una pendiente, n , de 1.7762. Por otra parte en la figura 4.35(b) se observa la curva obtenida por la metodología de C. Degand que arroja un valor de ordenada al origen, $\text{Log } \mu$, de -5.3855 y tal como lo menciona el método, como valor del coeficiente exponencial, o resultado de la pendiente se usa 2, siguiendo la teoría clásica de crecimiento eutéctico equiaxial. En ambos casos el coeficiente de correlación supera el valor de 0.99. En el caso de los resultados obtenidos por el método de A. Diószegi se aprecia la presencia de una doble curva debido a que corresponde a la aplicación de éste método desde que la fracción sólida es igual con cero hasta un valor de 1 o solidificación completa, este comportamiento es ocasionado por el empalme de los granos.

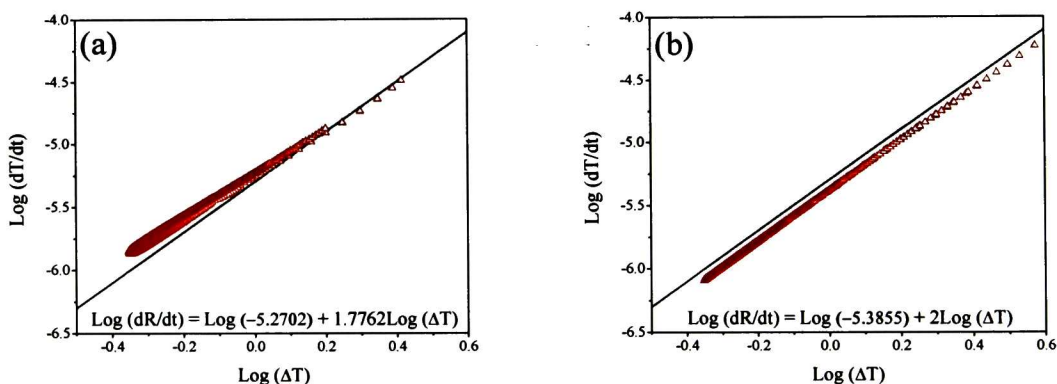


Figura 4.35 Gráficas obtenidas por los resultados de los métodos de crecimiento de grano equiaxial con los obtenidos del micro-macro modelo, (a) Método de A. Diószegi y (b) Método de C. Degand.

En la tabla 4.9 se muestran los valores de los coeficientes pre-exponencial ($10^{\text{Log } \mu}$) y exponencial ($n = \text{pendiente}$) de crecimiento de grano obtenido por cada uno de los métodos así como el obtenido por el macro-micro modelo como comparativo. Se muestran los valores de los coeficientes y el porcentaje que se desvían del valor real u obtenido por el micro-macro modelo.

Tabla 4.9 Coeficientes de crecimiento de grano eutéctico equiaxial obtenidos por micro-macro modelo, A. Diószegi y C. Degand.

Método	μ	%	n	%
Macro-micro modelo	5×10^6	-	2	-
A. Diószegi	5.37×10^6	7.3	1.7762	11.1
C. Degand	4.12×10^6	17.6	2	-

Los valores de la tabla anterior muestran que el método de A. Diószegi tiene un porcentaje de desviación del 7.3% respecto al micro-macro modelo en comparación con el aplicado por el método de C. Degand que tiene un valor de 17.6% para el caso del coeficiente preexponencial. En el caso del coeficiente exponencial se aprecia que tiene una diferencia mayor de 11.1%. El porcentaje que la metodología propuesta, método de A. Diószegi, para la obtención de los parámetros de crecimiento tiene una cercanía muy importante a condiciones simuladas del proceso de solidificación de aleaciones Al-Si eutécticas.

4.3.2. Obtención de Coeficientes de Crecimiento con Datos Experimentales

Ha quedado demostrado que la cinética de solidificación de las aleaciones eutécticas Al-Si, obtenido con métodos de análisis térmicos de Newton y Fourier, presenta cambios conforme se le agregan cantidades de estroncio no solo a nivel microestructural sino macroestructural en donde la cantidad y tamaño de granos es un parámetro importante que se puede observar a simple vista, tal como se muestra en el set de macrografías de la figura 4.36.

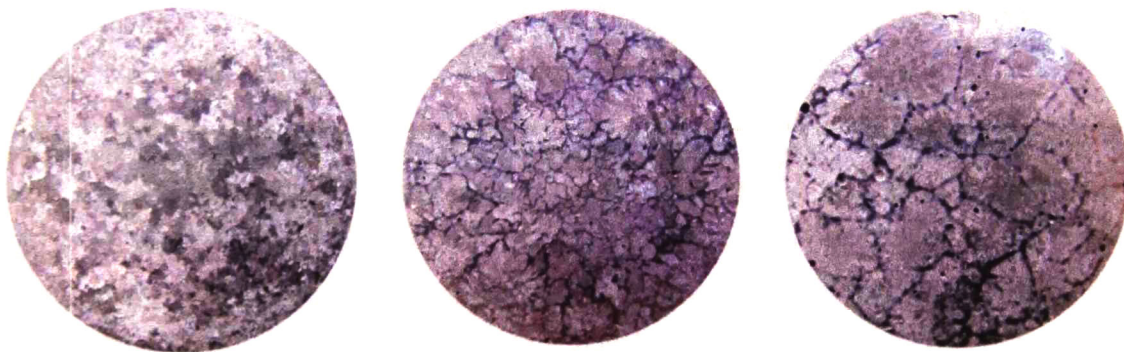


Figura 4.36 Set de macrografías de aleaciones eutécticas Al-Si con diferentes cantidades de estroncio (a) Sin estroncio, (b) con 78 ppm y (c) con 210 ppm de Sr.

En la figura 4.36 se observa el efecto que tiene el estroncio en la macroestructura en donde se observan los granos eutécticos equiaxiados. Conforme incrementa el contenido de estroncio en la aleación, la cantidad de granos macroestructurales desciende y el tamaño de los mismos incrementa.

Por tal motivo es de esperarse un efecto en el fenómeno de nucleación y crecimiento presentes en el proceso de enfriamiento y solidificación de las aleaciones sin y con contenidos de estroncio y

para su análisis se aplicará la metodología propuesta con las curvas de enfriamiento obtenidas para cada experimento realizado y correspondiente a las macrografías de la figura 4.36.

En la sección anterior se verificó que el método de A. Diószegi tiene una buena cercanía con el micro-macro modelo empleado por lo que se aplicará para la obtención de los coeficientes de crecimiento de grano bajo las condiciones experimentales que se llevaron a cabo en el presente trabajo.

Para la aplicación de la metodología de A. Diószegi se requiere del cálculo de la densidad de granos por unidad de volumen, N_v , obtenidos por medio de la aplicación de las técnicas metalográficas descritas en el capítulo del desarrollo experimental. Una vez aplicadas las técnicas de corte, desbaste, pulido y ataque químico de las probetas se obtuvieron los resultados de la tabla 3.3 y con los datos obtenidos de la densidad de granos volumétricos y la evolución de la fracción sólida, por medio del análisis térmico de Fourier, se calculan los parámetros de crecimiento de grano eutéctico por la metodología propuesta.

Para tener medio de comparación con los datos conocidos y ya reportados de las propiedades eutécticas a partir del micro-macro modelo se analizaron éstos coeficientes solamente de las aleaciones con propiedades eutécticas. En la figura 4.37 se aprecia una serie de gráficas obtenidas para el cálculo de los coeficientes de crecimiento eutéctico para aleaciones eutécticas Al-Si con diferentes cantidades de estroncio.

Las gráficas de la figura 4.37, muestran las curvas obtenidas al momento de aplicar el método propuesto a las aleaciones eutécticas Al-Si con diferentes contenidos de estroncio, en la figura 4.37(a) se presenta la curva característica de la aleación eutéctica Al-Si sin cantidades de estroncio en la estructura con una tendencia lineal pero diferente valor de coeficiente de correlación a la unidad, sin embargo cualitativamente son muy parecida a lo obtenido por el macro-micro modelo. En el caso de las curvas de las figura 4.37(b), (c) y (d) correspondientes a las aleaciones eutécticas Al-Si con 78 ppm, 210 ppm y 315 ppm de estroncio respectivamente se aprecia la misma tendencia lineal y las cuales si presentan un coeficiente de correlación muy cercano a la unidad lo que demuestra que son muy parecidas cualitativa y cuantitativamente con los valores obtenidos en el macro-micro modelo. Obviamente todas presentan un valor de ordenada al origen y de pendiente diferentes entre sí, pero semejantes a las condiciones que se presentaron por medio del micro-macro modelo.

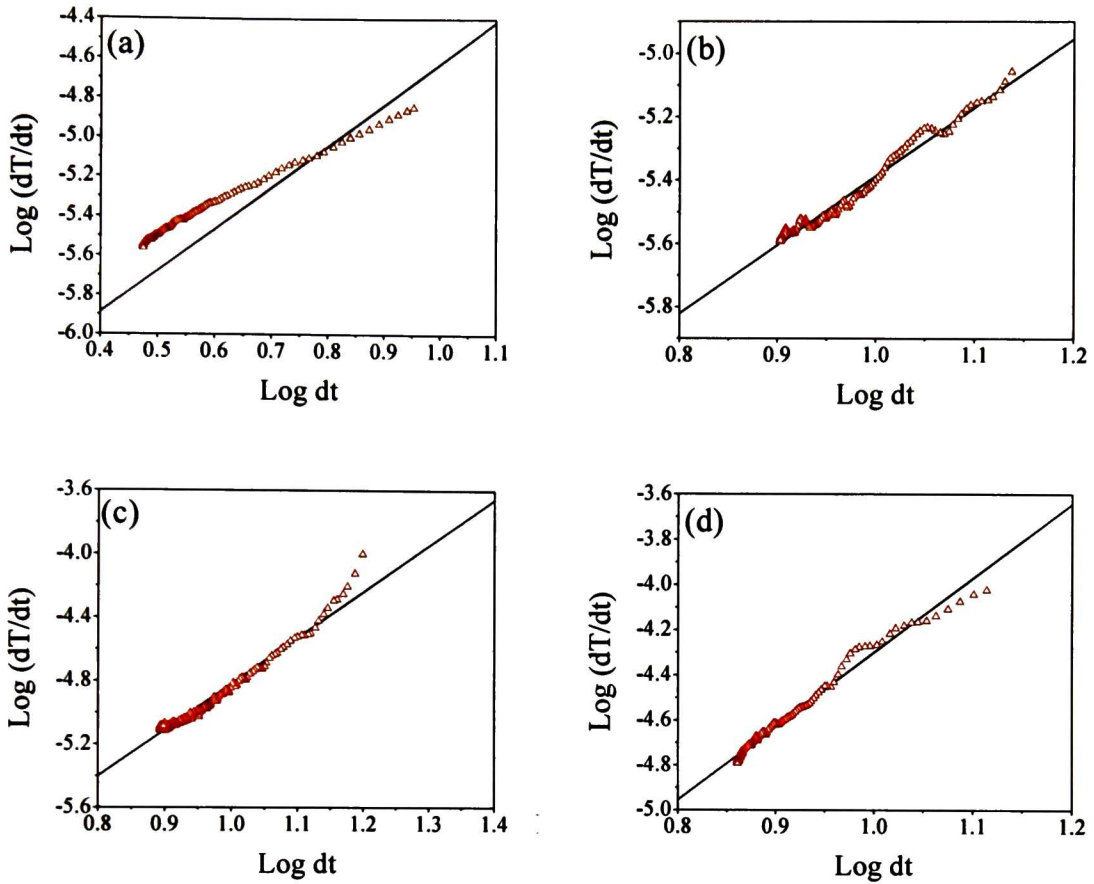


Figura 4.37 Gráficas del método A. Diószegi para el cálculo de los coeficientes de crecimiento eutéctico de aleaciones eutécticas Al-Si (a) Sin estroncio, (b) Con 78 ppm de Sr, (c) Con 210 ppm de Sr y (d) Con 315 ppm de Sr.

En la tabla 4.10 se muestran los valores de los coeficientes de crecimiento de cada una de las aleaciones analizadas.

Tabla 4.10 Coeficientes de crecimiento eutécticos obtenidos por método de A. Diószegi de datos experimentales.

Aleación	Log μ	μ	n
Al-Si-0 ppm Sr	-6.727	1.88×10^{-7}	1.9
Al-Si-78 ppm Sr	-7.5575	2.77×10^{-8}	2.17
Al-Si-210 ppm Sr	-7.7212	1.9×10^{-8}	2.9
Al-Si-315 ppm Sr	-7.9151	1.22×10^{-8}	3.4

Los resultados de la tabla 4.10 muestran como los coeficientes pre-exponencial y exponencial obtenidos para las aleaciones va cambiando conforme incrementa la cantidad de estroncio en la

aleación. En el caso del valor del $\text{Log } \mu$ (logaritmo del coeficiente pre-exponencial) se comienza con un valor de -6.727 para la aleación con nada de estroncio y éste va disminuyendo conforme el contenido de estroncio se incrementa hasta alcanzar un valor de -7.9151 para la aleación con la mayor cantidad de éste. Para el caso del coeficiente exponencial se observa un incremento conforme la cantidad de estroncio presente en la aleación aumenta desde un valor de 1.9 para la aleación sin estroncio hasta 3.4 para la aleación con la mayor cantidad de estroncio.

Una vez obtenidos los valores de los coeficientes de crecimiento eutéctico equiaxial, éstos se introducen al micro-macro modelo para validar la metodología que se propone base A. Diószegi.

4.3.3. Validación de los Coeficientes de Crecimiento Experimentales

Debido a que se llevará a cabo la validación de la metodología propuesta con datos experimentales, se tiene que llevar a cabo la validación bajo exactamente las mismas condiciones experimentales tanto de tamaño de crisol, propiedades de las aleaciones eutécticas Al-Si, coeficientes de nucleación y los coeficientes de crecimiento obtenidos por la metodología aplicada anteriormente.

Un parámetro importante de considerar en la validación es el valor del coeficiente de transferencia de calor tomado en el macro modelo, el cual debe ser representativo de las condiciones a las cuales se llevaron a cabo los experimentos. Para ello se aplicó el método inverso de las curvas experimentales obtenidas, realizando previamente una validación de éste, tal como se mostró en el capítulo del marco metodológico.

A pesar que las condiciones se mantuvieron lo más parecidas posibles en cada experimento en cuanto a hora de realización de cada experimento, las condiciones de temperatura ambiental y contenido de humedad nunca serán los mismos. Es por ello que se aplicó el método inverso para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor a cada una de las curvas de cada experimento. Obteniendo así ecuaciones de coeficientes de transferencia de calor en función del tiempo o de la temperatura.

En la figura 4.38 se muestra una gráfica representativa del coeficiente de transferencia de calor en función de la temperatura de las curvas de enfriamiento experimentales de aleaciones Al-Si con diferentes cantidades de estroncio.

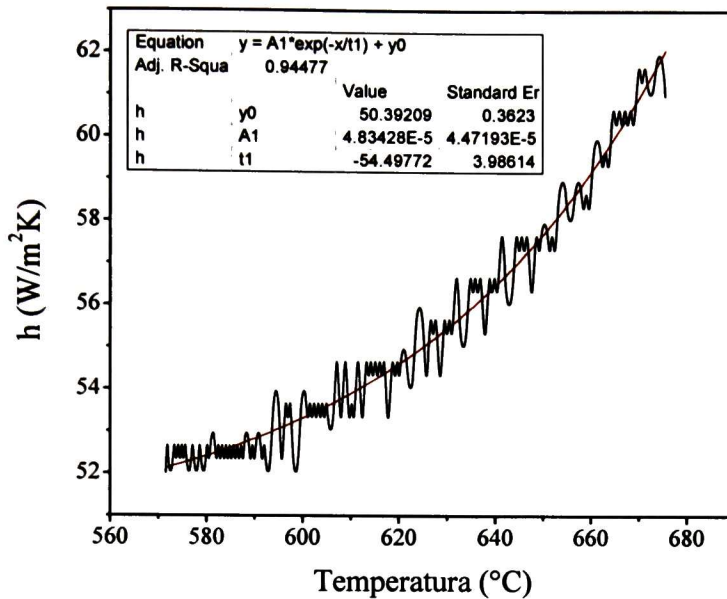


Figura 4.38 Gráficas de coeficiente de transferencia de calor en función de la temperatura obtenidas por el método inverso.

De manera general, todas las curvas presentan la misma tendencia y una ecuación de transferencia de calor muy semejante la cual está representada por la siguiente:

Ecuación 4.1
$$h = 51.39 + \left[4.83 \times 10^{-5} * \exp\left(\frac{T}{-54.49}\right) \right]$$

La ecuación anterior se introduce al micro-macro modelo de solidificación junto con los valores de los coeficientes de crecimiento eutéctico para cada una de las aleaciones Al-Si con diferentes cantidades de estroncio con la finalidad de validar éstos coeficientes de crecimiento eutéctico.

Las curvas de validación obtenidas por el micro-macro modelo con los valores respectivos de cada curva experimental de las aleaciones Al-Si con diferentes cantidades de estroncio comparadas con las experimentales se ilustran en el set de gráficas de la figura 4.39.

En la figura 4.39 se puede apreciar el comportamiento de las curvas obtenidas por el micro-macro modelo junto a las obtenidas experimentalmente de las aleaciones con diferentes contenido de estroncio. En las dos gráficas se aprecia que la buena concordancia cualitativa y cuantitativa que presentan ambas curvas entre sí.

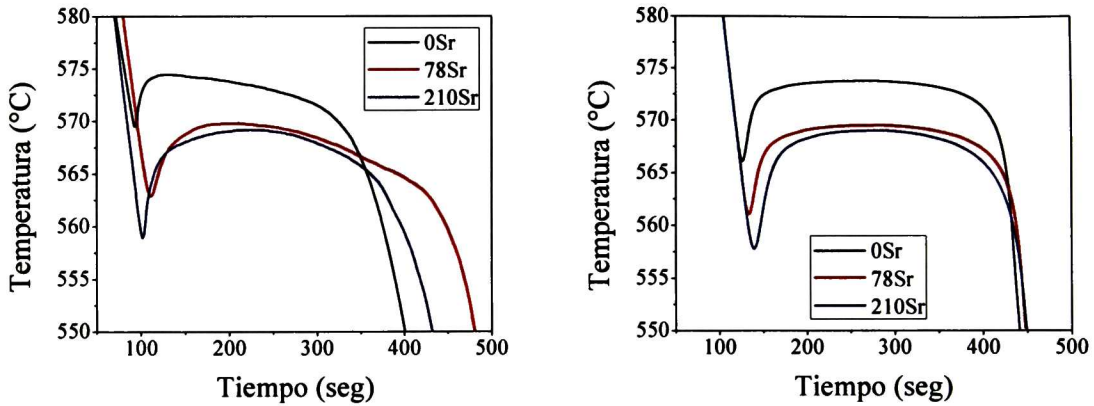


Figura 4.39 Comparación de las curvas de enfriamiento obtenidas por el micro-macro modelo y las experimentales sin estroncio, con 78 y con 210 ppm estroncio.

A las curvas de la validación obtenidas por medio del micro-macro modelo se les aplicó la metodología para calcular los coeficientes de crecimiento eutéctico para ver la correspondencia de éstos con los obtenidos inicialmente. En la serie de gráficas de la figura 4.40 se aprecia éstas curvas obtenidas por la metodología de A. Diószegi a las curvas del micro-macro modelo de solidificación.

En la figura 4.40 se presentan las curvas que se obtuvieron como resultado de aplicar el método propuesto para el cálculo de los coeficientes preexponencial y exponencial de las aleaciones Al-Si en su forma lineal $\text{Log}(dR/dt)$ en función de $\text{Log}(\Delta T)$. La figura 4.40(a) representa el resultado del procesamiento de la curva experimental de la aleación que no contenía estroncio y las demás curvas son las obtenidas de las aleaciones con las diferentes cantidades de estroncio. En todas las curvas se aprecia la linealidad que presentan, las cuales arrojan resultados parecidos a los experimentales al momento de realizar el procedimiento y regresión lineal con resultados de coeficientes de correlación arriba del 0.99.

La tabla 4.11 contiene los datos de los coeficientes de crecimiento eutéctico al aplicar la metodología para las condiciones experimentales y para las condiciones de la simulación por medio del micro-macro modelo.

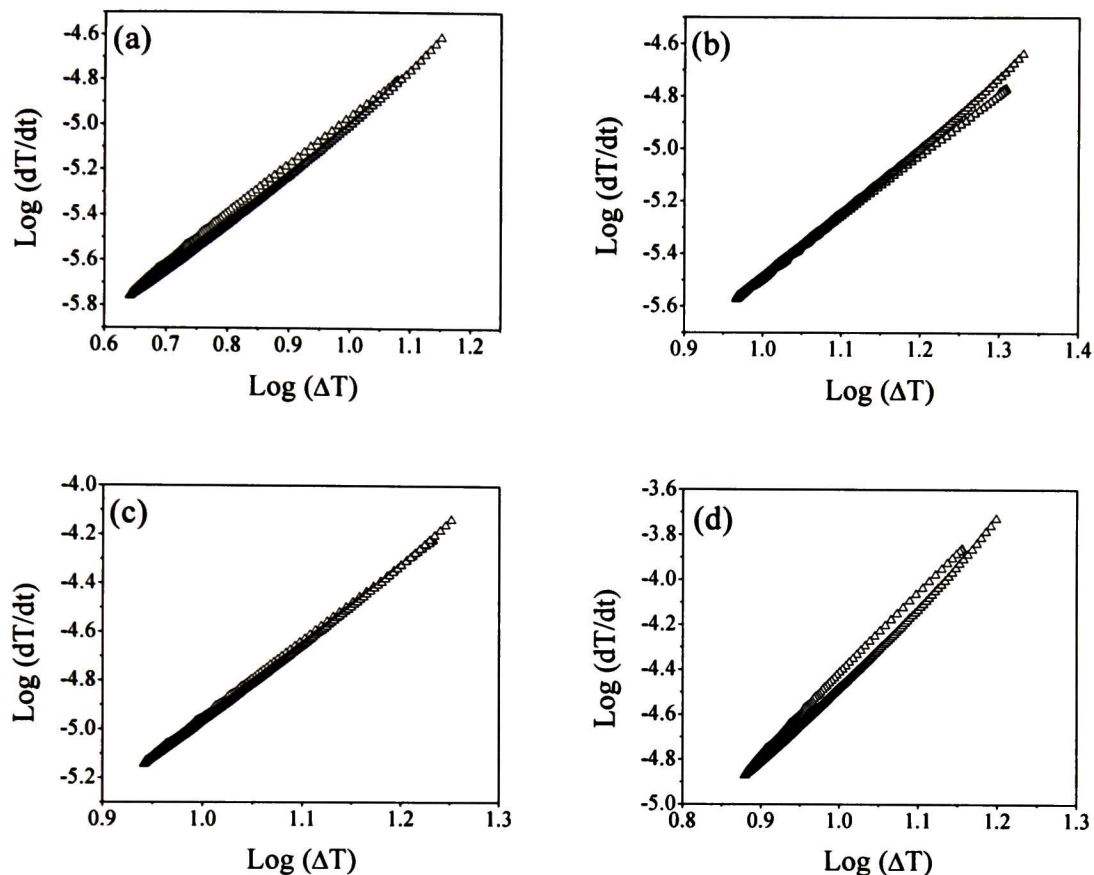


Figura 4.40 Curvas obtenidas con la aplicación del método A. Diószegi a curvas de enfriamiento del micro-macro modelo de las aleaciones Al-Si (a) sin estroncio, (b) con 78 ppm, (c) con 210 ppm y (d) con 315 ppm de estroncio.

Tabla 4.11 Comparación de coeficientes de crecimiento experimentales y simulados.

Aleación	$\text{Log}(\mu)$ experimental	$\text{Log}(\mu)$ simulado	%	n experimental	n simulado	%
Al-Si-0 ppm	-6.727	-7.1341	6	1.9	2.1449	12.8
Al-Si-78 ppm	-7.5575	-7.9012	4.5	2.17	2.4114	10.5
Al-Si.210 ppm	-7.7212	-8.001	3.6	2.9	3.142	6.8
Al-Si-315 ppm	-7.9151	-8.0108	1.2	3.4	3.517	3.4

En la tabla anterior se muestran los resultados obtenidos del procesamiento numérico de las curvas de enfriamiento obtenidas por el micro-macro modelo de los coeficientes de crecimiento

eutéctico equiaxial. Se presentan los coeficientes pre-exponencial y exponencial y su porcentaje de diferencia entre los datos experimentales y simulados.

Se aprecia que los exponentes obtenidos por el micro-macro modelo son muy similares a los experimentales teniendo diferentes porcentajes de diferencia entre cada uno de las diferentes aleaciones. De hecho el método de A. Diószegi es muy sensible a los cambio de subenfriamiento y densidad de granos, y éstos aspectos deben de evaluarse con mucho cuidado para poder obtener resultados reproducibles.

Como se mencionó con anterioridad, el cambio en los valores de los parámetros de crecimiento para las aleaciones sin modificar y modificadas con cantidades de estroncio experimentales está relacionada con la naturaleza del cambio del subenfriamiento total durante la solidificación. Para la solidificación de baños metálicos subenfriados, el subenfriamiento total de la interfase sólido/líquido con respecto a la temperatura del metal es dada por la suma algebraica de varias contribuciones^[98] como se aprecia en la siguiente ecuación:

$$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_c + \Delta T_r + \Delta T_k$$

Donde el primer término ΔT es el subenfriamiento total. ΔT_t es el subenfriamiento térmico, ΔT_c es el subenfriamiento constitucional, ΔT_r es el subenfriamiento interfacial y ΔT_k es el subenfriamiento cinético.

Tomando en cuenta que las condiciones de extracción de calor son similares para todas las probetas es de esperarse la presencia de un subenfriamiento térmico similar en las mismas con y sin estroncio. Por lo tanto, al observar un incremento en el subenfriamiento resultante de las adiciones de estroncio al metal, puede estar asociado con cambios en otra de las contribuciones mostradas en la ecuación anterior.

La presencia de estroncio puede afectar al subenfriamiento cinético como resultado de una localización del estroncio preferencial sobre las superficies del silicio creciendo en el microconstituyente eutéctico. El subenfriamiento interfacial puede ser afectado como resultado del cambio en la morfología del silicio eutéctico y finalmente el subenfriamiento constitucional puede cambiar como resultado de los posibles cambios en la distribución del soluto asociados con los dos efectos mencionados anteriormente.

CAPITULO 5



CONCLUSIONES

Capítulo 5.

CONCLUSIONES

Con el desarrollo del presente trabajo de investigación se llegó a las siguientes conclusiones:

1. Se logró diseñar un equipo capaz de reproducir las condiciones experimentales necesarias para la implementación de los métodos de análisis térmicos de Newton y de Fourier obteniendo curvas de enfriamiento que se pudieron procesar numéricamente para el cálculo de la evolución de la fracción sólida.
2. La modificación de las aleaciones Al-Si con diferentes composiciones de silicio y estroncio revelaron cambios en la cinética de solidificación por medio de los métodos de análisis térmicos de Newton y Fourier.
3. En las aleaciones Al-Si, independientemente del contenido de silicio, solidificadas a la misma velocidad de enfriamiento e incrementando la cantidad de estroncio causa un retraso en el inicio de la formación del eutéctico y un incremento en la velocidad de formación de sólido en los primeros momentos de la solidificación eutéctica. Después de ésta etapa inicial de solidificación eutéctica, las probetas modificadas y sin modificar con estroncio muestran una evolución en la velocidad de solidificación similar en todas las probetas.
4. Un incremento en el contenido de estroncio conlleva cambios en la evolución de la velocidad de solidificación al inicio de la misma solidificación el cual está asociado con los cambios en la nucleación eutéctica, como lo sugieren las micrografías obtenidas para cada una de las aleaciones que muestran la eliminación del silicio primario presente en las aleaciones sin modificar debidas a las adiciones de estroncio. Durante el resto de la solidificación ambos eutécticos, modificados y sin modificar, muestran una evolución similar de velocidad de solidificación, lo cual sugiere que este parámetro es gobernado principalmente por la velocidad de extracción de calor.
5. Todas las probetas de aleaciones Al-Si muestran un aumento en la velocidad de solidificación de la probeta solidificada bajo condiciones de velocidad de enfriamiento más altas comparadas con las obtenidas a condiciones de enfriamiento más bajas.

6. Bajo las mismas condiciones de velocidad de enfriamiento, después de la etapa de la nucleación eutéctica, el incremento en el subenfriamiento operante observado, causado por las adiciones de estroncio, no produjo cambios en la velocidad de solidificación comparados con las aleaciones libres de estroncio durante el crecimiento del eutéctico. Este efecto está relacionado con los mecanismos de solidificación actuante durante el crecimiento de los eutécticos modificados y sin modificar, cada uno con su dependencia entre la cinética de solidificación y el subenfriamiento operante.
7. Debido a que los métodos de análisis térmicos detectaron cambios en la cinética de solidificación gobernada por la nucleación y crecimiento se propuso el método de A. Diószegi para el cálculo de los parámetros de crecimiento eutéctico mostrando que existe una diferencia estadística significativa que sugiere que la modificación con estroncio cambia las relaciones funcionales entre la velocidad de crecimiento de grano equiaxial y el subenfriamiento.
8. Los resultados obtenidos por el método propuesto aplicado a los datos experimentales muestran que los parámetros cinéticos de crecimiento de grano equiaxial de las aleaciones eutécticas de Al-Si cambian como resultado de la adición de estroncio ocasionados por los mecanismos de nucleación y crecimiento.
9. La causa del cambio en los parámetros de crecimiento de grano se atribuye a tres de las contribuciones del subenfriamiento total actuante, el subenfriamiento constitucional, interfacial y cinético debido a que el estroncio se ubica en el silicio eutéctico creciente resultando la morfología del mismo y afectando la capilaridad del líquido.
10. El método propuesto fue validado con un micro-macro modelo de solidificación con la introducción de valores conocidos y reportados de las aleaciones Al-Si reportando valores similares en orden de magnitud con éste y el método propuesto por C. Degand.
11. Los coeficientes de crecimiento experimentales obtenidos por el método propuesto fueron introducidos al micro-macro modelo de solidificación para la generación de curvas de enfriamiento que simulen las condiciones experimentales mostrando que la concordancia cuantitativa no se alcanza totalmente debido a las limitaciones intrínsecas al modelos y a las variaciones presentas durante la experimentación, sin embargo la concordancia cualitativa es muy grande sugiriendo que la validación del método es aceptable.

Referencias

- [1] M.M. Makhlof, H.V. Guthy, *Journal of Light Metals*, 1 (2001) 199-218.
- [2] T.B. Massalski, J.L. Murray, *Binary alloy phase diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1987.
- [3] D.K. Dwivedi, *Journal-MM*, 83 (2002) 46.
- [4] J.A.G. Hinojosa, C.R. González, G.M. González, Y. Houbaert, *J Mat Proc Tech*, 143-144 (2003) 306.
- [5] J.R. Davis, *Metals Handbook*, 10 ed., 1990.
- [6] J.E. Gruzleski, B.M. Closset, *The Treatment of Liquid Aluminum-Silicon Alloys*, 1 ed., Illinois USA, 1990.
- [7] J.E. Hatch, *ASM Handbook*, (1984) 1, 200, 320.
- [8] A. K. Dahle, K. Nogita, J. W. Zindel, S. D. McDonald, L. M. Hogan, *Metallurgical Materials and Transactions*, 32A (2001) 949-960.
- [9] K. Nogita, S.D. McDonald, K. Tsujimoto, K. Yasuda, A.K. Dahle, *Journal of Electron Microscopy*, 53 (2004) 361-369.
- [10] Crosley P.B., Mondolfo L.F., *AFS Trans*, 74 (1966) 53-64.
- [11] A. Dahle, M. Hillert, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37 (2006) 1353-1353.
- [12] G. Heiberg, K. Nogita, A.K. Dahle, L. Arnberg, *Acta Materialia*, 50 (2002) 2537-2546.
- [13] S.D. McDonald, K. Nogita, A.K. Dahle, *Acta Materialia*, 52 (2004) 4273-4280.
- [14] K. Nogita, H. Yasuda, K. Yoshida, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki, A.K. Dahle, *Scripta Materialia*, 55 (2006) 787-790.
- [15] Y.H. Cho, H.C. Lee, K.H. Oh, A.K. Dahle, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39 (2008) 2435-2448.
- [16] S. Shankar, Y.W. Riddle, M.M. Makhlof, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35A (2004) 3038-3043.
- [17] S. Shankar, Y.W. Riddle, M.M. Makhlof, *Acta Materialia*, 52 (2004) 4447-4460.
- [18] C.M. Dinnis, J.A. Taylor, A.K. Dahle, *Scripta Materialia*, 53 (2005) 955.
- [19] S. Shankar, M.M. Makhlof, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36A (2005) 1613-1617.
- [20] H.C. Liao, M. Zhang, J.J. Bi, K. Ding, X. Xi, S.Q. Wu, *Journal of Materials Science & Technology*, 26 (2010) 1089-1097.
- [21] Xiangfa Liu, Yuying Wu, Xiefang Bian, *Journal of Alloys and Compounds*, 391 (2005) 90-94.
- [22] J. Li, G. Yang, Y. Zhou, *Materials Research Bulletin*, 35 (2000) 1775-1783.
- [23] M. Li, K. Nagashio, K. Kuribayashi, *Acta Materialia*, 50 (2002) 3239-3250.
- [24] M. Li, K. Kuribayashi, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34 (2003) 2999-3008.
- [25] J.F. Li, Y.H. Zhou, *Acta Materialia*, 53 (2005) 2351-2359.
- [26] W. Shi, B. Gao, G. Tu, S. Li, Y. Hao, F. Yu, *Journal of Rare Earths*, 28, Supplement 1 (2010) 367-370.
- [27] Y. Hao, B. Gao, G.F. Tu, S.W. Li, S.Z. Hao, C. Dong, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 3913-3919.
- [28] K. Nogita, S.D. McDonald, A.K. Dahle, *Philos Mag.*, 84 (2004) 1683.
- [29] Wu Yuying, Liu Xiangfa, Jiang Binggang, Huang Chuanzhen, *Rare Metals*, 29 (2010) 62-65.
- [30] A. Pacz., in: 1,387,900, Aladar Pacz, United States, Aug. 16, 1921, pp. 8.
- [31] P. Srirangam, M.J. Kramer, S. Shankar, *Acta Materialia*, 59 (2011) 503-513.
- [32] A. Phillion, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 64 (2012) 66-67.
- [33] R. Mathiesen, L. Arnberg, H. Nguyen-Thi, B. Billia, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 64 (2012) 76-82.
- [34] H. Liao, W. Song, Q. Wang, L. Zhao, R. Fan, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 64 (2012) 22-27.
- [35] R. Doglione, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 64 (2012) 51-57.
- [36] M. Cai, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 64 (2012) 20-21.

- [37] C. Puncrebutr, P. Lee, R. Hamilton, A. Phillion, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 64 (2012) 89-95.
- [38] Hema V. Guthy, in, Worcester Polytechnic Institute, 2002, pp. 105.
- [39] Li Bao, Wang Hongwei, Jie Jinchuan, Wei Zunjie, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 3387-3392.
- [40] W. Prukkanon, N. Srisukhumbowornchai, C. Limmaneevichitr, *Journal of Alloys and Compounds*, 477 (2009) 454-460.
- [41] P. Xing, B. Gao, Y. Zhuang, K. Liu, G. Tu, *Journal of Rare Earths*, 28 (2010) 927-930.
- [42] K. Nogita, A. Knuutinen, S.D. McDonald, A.K. Dahle, *Journal of Light Metals*, 1 (2001) 219-228.
- [43] S.D. McDonald, K. Nogita, A.K. Dahle, *Acta Materialia*, 52 (2004) 4273.
- [44] E. Ogris, A. Wahlen, H. Luchinger, P.J. Uggowitzner, *Journal of Light Metals*, 2 (2002) 263.
- [45] A.K. Dahle, K. Nogita, S.D. McDonald, C. Dinnis, L. Lu, *Materials Science and Engineering: A*, 413-414 (2005) 243-248.
- [46] G. Kumar, S. Hegde, K.N. Prabhu, *Journal of Materials Processing Technology*, 182 (2007) 152-156.
- [47] Zuo M, Liu X. F., Sun Q. Q., Jiang K., *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (2009) 5504-5508.
- [48] H. Sathyapal, K.N. Prabhu, *Journal of Materials Science*, 43 (2008) 3009-3027.
- [49] Shu-Zu Lu, A. Hellawell, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 18 (1987) 1721-1733.
- [50] K. Nogita, H. Yasuda, M. Yoshiya, S.D. McDonald, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki, *Journal of Alloys and Compounds*, 489 (2010) 415-420.
- [51] K. Nogita, J. Drennan, A.K. Dahle, *Materials Transactions*, 44 (2003) 625-628.
- [52] S. Shankar, Y. Riddle, M. Makhlof, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35 (2004) 3038-3043.
- [53] S. Shankar, Y.W. Riddle, M.M. Makhlof, *Acta Materialia*, 52 (2004) 4447-4460.
- [54] K. Nogita, A.K. Dahle, *Materials Characterization*, 46 (2001) 305-310.
- [55] S.D. McDonald, K. Nogita, A.K. Dahle, *Journal of Alloys and Compounds*, 422 (2006) 184-191.
- [56] Song X., Bian X., Zhang J., *Journal of Alloys and Compounds*, 479 (2009) 670-673.
- [57] S. McDonald, A. Dahle, J. Taylor, D. StJohn, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35 (2004) 1829-1837.
- [58] K. Nogita, S.D. McDonald, A.K. Dahle, *Mater Forum*, 28 (2004) 945.
- [59] S.D. McDonald, A.K. Dahle, J.A. Taylor, D.H. Suohn, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35A (2004) 1829.
- [60] M. Asta, C. Beckermann, A. Karma, W. Kurz, R. Napolitano, M. Plapp, G. Purdy, M. Rappaz, R. Trivedi, *Acta Materialia*, 57 (2009) 941-971.
- [61] L. Qiyang, L. Qingchun, L. Qiful, *Acta Materialia*, 39 (1991) 2497.
- [62] J.W. Gibbs, P.F. Mendez, *Scripta Materialia*, 58 (2008) 699-702.
- [63] M.J. Starink, *International Materials Reviews*, 49 (2004) 191-226.
- [64] K.G. Keong, W. Sha, S. Malinov, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 324 (2003) 230-241.
- [65] S.J. Qu, A.H. Feng, L. Geng, Z.Y. Ma, J.C. Han, *Scripta Materialia*, 56 (2007) 951-954.
- [66] D. Emadi, L.V. Whiting, S. Nafisi, R. Ghomashchi, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 81 (2005) 235-242.
- [67] V.O. Barlow, D.M. Stefanescu, *AFS Transactions*, 105 (1997) 349.
- [68] E. Fras, W. Kapturkiewicz, A. Burbielko, H.F. Lopez, *AFS Transactions*, 101 (1993) 505-510.
- [69] L. Bäckerud, G. Chai, J. Tamminen, *Solidification Characteristics of Aluminum Alloys*, Foundry Alloys, American Foundrymen's Society Inc., Illinois, 1990.
- [70] W.T. Kierkus, J.H. Solokowski, *AFS Transactions*, 107 (1999) 161-167.
- [71] D. Emadi, L.V. Whiting, *AFS Transactions*, 110 (2002) 285.
- [72] I.G. Chen, D. M. Stefanescu, *AFS Trans*, 92 (1984) 947.
- [73] S.L. Backerud, G.K. Sigworth, *AFS Trans*, 97 (1989) 459.
- [74] Ihsan-ul-haq, Shin Je-Sik, Lee Zin-Hyoung, *Metals and Materials International*, 10 (2004) 89-96.
- [75] M. Malekan, S. Shabestari, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 103 (2011) 453-458.

- [76] S. Farahany, A. Ourdjini, M. Idris, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1-7.
- [77] K.G. Upadhy, D.M. Stefanescu, K. Lieu, B.P. Yeager, *AFS Transactions*, 97 (1989) 61-66.
- [78] Kim Tae-Gyu, Lee Zin-Hyoung, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 40 (1997) 3513-3525.
- [79] P.L. Garrido, P.I. Hurtado, B. Nadrowski, *Physical Review Letters*, 86 (2001) 5486-5489.
- [80] H. Cruz, M. Ramírez-Argaez, A. Juárez, A. García, C. González-Rivera, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 18 (2009) 441-445.
- [81] C. Gonzalez-Rivera, J. Baez, R. Chavez, A. García, J. Juárez-Islas, *Journal of Materials Processing Technology*, 143-144 (2003) 860-865.
- [82] M.R. Chavez, A. Amaro, C. Flores, A. Juárez, C. González-Rivera, in, 2006, pp. 153-158.
- [83] H. Cruz, C. Gonzalez, A. Juárez, M. Herrera, J. Juárez, *Journal of Materials Processing Technology*, 178 (2006) 128-134.
- [84] E. Frás, W. Kapturkiewicz, H.F. Lopez, *AFS Transactions*, 100 (1992) 583.
- [85] E. Frás, W. Kapturkiewicz, A. Burbielko, H.F. López, *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 28 (1997) 115-123.
- [86] E. Frás, W. Kapturkiewicz, H.F. Lopez, *Cast Metals*, 6 (1993) 137-141.
- [87] C. González-Rivera, H. Cruz M, A. García H, J.A. Juárez-Islas, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 8 (1999) 103-110.
- [88] A. Diószegi, J. Mattel, *International Journal of Cast Metals Research*, 17 (2004) 311-318.
- [89] M. Djurdjevic, Z. Odanovic, N. Talijan, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 63 (2011) 51-57.
- [90] Daryoush Emadi, Laurence V. Whiting, Mile Djurdjevic, Witold T. Kierkus, J. Sokolowski, *Metalurgija-Journal of Metallurgy*, 10 (2004) 91-106.
- [91] L. Moraru, *Czechoslovak Journal of Physics*, 50 (2000) 1125-1132.
- [92] Degand C., Stefanescu D.M., Laslaz G., TMS, Warrendal Pa, (1995) 55-63.
- [93] A. Diószegi, I.L. Svensson, *International Journal of Cast Metals Research*, 18 (2005) 41-45.
- [94] Johnson W.A., Mehl R.F., *Trans AIME*, 135 (1939) 416-442.
- [95] Baicheng Liu, Shoumei Xiong, Qingyan Xu, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 38 (2007) 525-532.
- [96] Nakajima Keiji, Zhang Hongwei, Oikawa Katsunari, Ohno Munekazu, Jönsson Pär, *ISIJ International*, 50 (2010) 1724-1734.
- [97] Shuping Hou, Weimin Zhao, Fuzhan Ren, *Journal of Materials Processing Technology*, 123 (2002) 361-370.
- [98] D.M. Stefanescu, *Science and Engineering of Casting: Solidification*, Second ed., Springer Verlag NY, 2009.
- [99] S. Sundarraj, V.R. Voller, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 21 (1994) 189-197.
- [100] M.C. Flemings, *Solidification processing*, McGraw-Hill, 1974.
- [101] Long-Sun Chao, Wu-Chang Du, *Proc. Natl. Sci. Coun. ROC(A)*, 23 (1999) 622-629.
- [102] Rappaz M., *International Materials Reviews*, 34 (1989) 93-123.
- [103] J. Crank, *Free and moving boundary problems*, Clarendon Press, 1984.
- [104] Hsiao J. S., *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, 8 (1985) 653-666.
- [105] A.W. Date, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 34 (1991) 2231-2235.
- [106] V.R. Voller, C. R. Swa, *Numerical Heat Transfer, Part B*, 19 (1991) 175-189.
- [107] T.C. Tszeng, Y.T. Im, S. Kobayashi, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 29 (1989) 107-120.
- [108] W. Oldfield, *ASM Trans*, 59 (1966) 945-960.
- [109] I. Maxwell, A. Hellawell, *Acta Metallurgica*, 23 (1975) 229-237.
- [110] P. Thévoz, J. Desbiolles, M. Rappaz, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 20 (1989) 311-322.

- [111] D.D. Goettsch, J.A. Dantzig, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 25A (1994) 1063-1079.
- [112] D. Stefanescu, G. Upadhyay, D. Bandyopadhyay, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 21 (1990) 997-1005.
- [113] J.D. Hunt, *Materials Science and Engineering*, 65 (1984) 75-83.
- [114] D.M. Stefanescu, *ISIJ International*, 36 (1995) 637-650.
- [115] M. Rappaz, P.H. Thévoz, *Acta Metallurgica*, 35 (1987) 1487-1497.
- [116] E. Scheil, *Z. Metallkd*, 34 (1942) 70.
- [117] Brody H.D., Flemings M.C., *Trans AIME*, 236 (1966) 615.
- [118] T. Clyne, W. Kurz, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 12 (1981) 965-971.
- [119] I. OHNAKA, *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 26 (1986) 1045-1051.
- [120] Jackson K.A., Hunt J.D., *Trans, metall. Soc. A.I.M.E.*, 236 (1966) 1129-1142.
- [121] D.J. Fisher, W. Kurz, *Acta Metallurgica*, 28 (1980) 777-794.
- [122] Jones H., Kurz W., *Zeitschrift fuer Metallkunde* 72 (1981) 792-797.
- [123] Avrami M., *Journal of Chemical Physics*, 8 (1940) 212-224.
- [124] C.A. Santos, J.M.V. Quaresma, A. Garcia, *Journal of Alloys and Compounds*, 319 (2001) 174-186.
- [125] C. González-Rivera, B. Campillo, M. Castro, M. Herrera, J. Juárez-Islas, *Materials Science and Engineering A*, 279 (2000) 149-159.
- [126] Ohnaka I, *Modeling of Fluid Flow and Solidification in Casting*, in: T.S. Pivonka (Ed.) *Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes VI*, TMS Publications, 1993, pp. 337-348.

APÉNDICE I

CODIGO DEL PROGRAMA DE ANALISIS TÉRMICO DE NEWTON

```

DECLARE SUB manual2 (inicio, tfín, tr1, tr2, tr3)
DECLARE SUB grafo (KX2, KX1, KY2, KY1, KdY2, KdY1, Kf2, Kf1, Kdf2, Kdf1)
DECLARE SUB genera (tfín, inicio, p1, p2)
DECLARE SUB grafi (KX1, KX2, KY1, KY2, HX1)
DECLARE SUB manual (inicio, tfín, p1, p2)
DECLARE SUB manual3 (inicio, tfín, p1, cprom2, integra2, p1, dt2, areaprim, par1)
DECLARE SUB grafics (KX1, KX2, KY1, KY2, HX1)
DECLARE SUB grafico (KX1, KX2, KY1, KY2, HX1)
DECLARE SUB derivada (I10, arco$)
DECLARE SUB grafica (KX1, KX2, KY1, KY2)
DECLARE SUB calculo (a1(), x(), n1)
DECLARE SUB coeficientes (numrec, sum#(), sumy#(), a1(), m)
COMMON SHARED fs(), longi
COMMON SHARED LY1, HY1, NY1, NX1, HX1, dLY1, dHY1, dNY1, d2LY1, d2HY1
arco$ = "c7s.txt"
grafica KX1, KX2, KY1, KY2
OPEN arco$ FOR INPUT AS #1
INPUT #1, titulo1$, titulo2$, titulo3$
DO
w25 = w25 + 1
INPUT #1, tt1, temp
tot1 = tt1
t2 = temp
X1 = KX1 + KX2 * tot1
Y1 = KY1 + KY2 * t2
COLOR 2
IF X1 > 100 AND X1 < 500 AND Y1 > 40 AND Y1 < 340 THEN
PSET (X1, Y1)
ELSE
END IF
dt50 = t2 - tt1
IF w25 = 2 THEN dt = dt50
t2 = tt1
LOOP UNTIL EOF(1)
CLOSE 1
COLOR 15
DIM tempi(w25), tiem(w25)
derivada I10, arco$
'grafico KX1, KX2, KY1, KY2, hx1
'en este momento se cuenta con los archivos de primera y segunda derivada,
'ahora hay que determinar los tiempos de inicio y fin de la solidificación.
'antes de eso, grafiquemos la segunda derivad
PRINT "Opción determinación tiempo inicio y fin :(1)segunda derivada"
INPUT "(2) manual"; opcion
IF opcion = 2 THEN
manual inicio, tfín, p1, p2
ELSE
manual2 inicio, tfín, tr1, tr2, tr3
END IF
' PRINT "tb= "; inicio; "te= "; tfín
'hay que crear archivo con sectores seleccionados, la fuente es el archivo
'derivada
OPEN arco$ FOR INPUT AS #1
OPEN "fsolic7s.txt" FOR OUTPUT AS #2
INPUT #1, titulo1$, titulo2$, titulo3$
DO
INPUT #1, tt1, temp

```


Apendices

```
SELECT CASE tt1
  CASE IS < tinicio: fs1 = 0
  CASE IS > tfin: fs1 = 1
  CASE ELSE: fs1 = (tt1 - tinicio) / (tfin - tinicio)
END SELECT
WRITE #2, tt1, fs1
LOOP UNTIL EOF(1)
CLOSE
regreso:
genera tfin, tinicio, p1, p2
'graficamos
grafico KX1, KX2, KY1, KY2, HX1
OPEN "derzc7s.txt" FOR INPUT AS #1
COLOR 3
DO
INPUT #1, tt1, der1, zer1
X1 = KX1 + KX2 * tt1
Y1 = KY1 + KY2 * der1
X2 = X1
y2 = KY1 + KY2 * zer1
IF X1 > 100 AND X1 < 500 AND Y1 > 40 AND Y1 < 340 THEN PSET (X1, Y1)
IF X2 > 100 AND X2 < 500 AND y2 > 40 AND y2 < 340 THEN PSET (X2, y2)
LOOP UNTIL EOF(1)
CLOSE
COLOR 15
```

'se tiene todo para efectuar la integración, se sustraen los datos del 'archivo recién creado y se integra numéricamente.
Obtenemos primero al 'calor latente de solidificación $L = C_{\text{prom}} * \text{inttb-te(cc-zc)}$.

```
OPEN "derzc7s.txt" FOR INPUT AS #1
OPEN "fsolic7s.txt" FOR INPUT AS #2
OPEN "fsolc7s.txt" FOR OUTPUT AS #3
cont = 0
integra = 0
DO
cont = cont + 1
INPUT #1, tt1, der1, zer1
INPUT #2, tt1, fs1
SELECT CASE tt1
  CASE IS < tinicio: par1 = 0
  CASE IS > tfin: par1 = 1
  CASE ELSE: par1 = fs1
END SELECT
'propiedades de Al-Si
cprom = 2460 * (907 * par1 + 990 * (1 - par1))
integra = integra + cprom * (der1 - zer1) * dt2
WRITE #3, tt1, integra
LOOP UNTIL EOF(1)
LOCATE 1, 1: PRINT "L="; integra * -1
CLOSE
dif = ABS(1 - integra)
IF dif < 1000 THEN aqui = 1
LOCATE 2, 1: PRINT dif
l = integra
OPEN "fsolic7s.txt" FOR OUTPUT AS #1
OPEN "fsolc7s.txt" FOR INPUT AS #2
cont = 0
DO
cont = cont + 1
INPUT #2, tt1, fs2
fs1 = fs2 / l
WRITE #1, tt1, fs1
LOOP UNTIL EOF(2)
CLOSE
```

Apendices

```
REDIM fs(cont), tempo(cont)
OPEN "fsolic7s.txt" FOR INPUT AS #1
cont = 0
DO
cont = cont + 1
INPUT #1, tt1, fs1
tempo(cont) = tt1
fs(cont) = fs1
LOOP UNTIL EOF(1)
CLOSE
REDIM dfs(cont)
dfs(1) = (fs(2) - fs(1)) / (tempo(2) - tempo(1))
FOR i = 2 TO cont - 1
dfs(i) = (fs(i + 1) - fs(i - 1)) / (tempo(i + 1) - tempo(i - 1))
NEXT
dfs(cont) = (fs(cont) - fs(cont - 1)) / (tempo(cont) - tempo(cont - 1))
OPEN "dfsolic7s.txt" FOR OUTPUT AS #1
FOR i = 1 TO cont
WRITE #1, tempo(i), fs(i), dfs(i)
NEXT
CLOSE
IF aqui = 0 THEN GOTO regreso
grafo KX2, KX1, KY2, KY1, KdY2, KdY1, Kf2, Kf1, Kdf2, Kdf1
OPEN "dfsolic7s.txt" FOR INPUT AS #1
DO
INPUT #1, tt1, fs, dfs
X1 = KX1 + KX2 * tt1
Y1 = Kf1 + Kf2 * fs
COLOR 4
IF X1 > 100 AND X1 < 500 AND Y1 > 40 AND Y1 < 340 THEN PSET (X1, Y1)
Y1 = Kdf1 + Kdf2 * dfs
COLOR 5
IF X1 > 100 AND X1 < 500 AND Y1 > 40 AND Y1 < 340 THEN PSET (X1, Y1)
LOOP UNTIL EOF(1)
CLOSE
OPEN "derzc7s.txt" FOR INPUT AS #1
DO
INPUT #1, tt1, der1, zer1
X1 = KX1 + KX2 * tt1
Y1 = KdY1 + KdY2 * der1
COLOR 3
IF X1 > 100 AND X1 < 500 AND Y1 > 40 AND Y1 < 340 THEN PSET (X1, Y1)
Y1 = KdY1 + KdY2 * zer1
COLOR 3
IF X1 > 100 AND X1 < 500 AND Y1 > 40 AND Y1 < 340 THEN PSET (X1, Y1)
LOOP UNTIL EOF(1)
CLOSE
OPEN arco$ FOR INPUT AS #1
INPUT #1, titulo1$, titulo2$, titulo3$
DO
INPUT #1, tt1, temp
X1 = KX1 + KX2 * tt1
Y1 = KY1 + KY2 * temp
COLOR 2
IF X1 > 100 AND X1 < 500 AND Y1 > 40 AND Y1 < 340 THEN PSET (X1, Y1)
LOOP UNTIL EOF(1)
CLOSE
LOCATE 25, 10: INPUT "desea determinar el porcentaje de fases (s/n)"; i$
IF i$ = "s" THEN
grafico KX1, KX2, KY1, KY2, HX1
END IF
END *****
```

APÉNDICE II

CODIGO DEL PROGRAMA DE ANALISIS TÉRMICO DE FOURIER

```

DECLARE SUB graphics (kx1, kx2, ky1, ky2, dky1, dky2)
DECLARE SUB graphic (kx1, kx2, ky1, ky2)
DECLARE SUB graph (kx1, kx2, ky1, ky2)
DECLARE SUB difusivo (alfal, alfas)
DECLARE SUB manual2 (tliq1, tliq2, tsol1, tsol2)
DECLARE SUB grafo (kx2, kx1, ky2, ky1, KdY2, KdY1, Kf2, Kf1, Kdf2, Kdf1)
DECLARE SUB genera (t0, ti2, pend1, pend2, tinfi, tfin, tinicio, tr1)
DECLARE SUB grafi (kx1, kx2, ky1, ky2, HX1)
DECLARE SUB manual (tinicio, tfin)
DECLARE SUB tiempo (tinicio, tfin)
DECLARE SUB grafics (kx1, kx2, ky1, ky2, HX1)
DECLARE SUB grafico (kx1, kx2, ky1, ky2, HX1)
DECLARE SUB derivada (archo$, r1, r2)
DECLARE SUB grafica (kx1, kx2, ky1, ky2)
COMMON SHARED Fs(), longi
COMMON SHARED LY1, HY1, NY1, NX1, HX1, dLY1, dHY1, dNY1, d2LY1, d2HY1, p1, p2
COMMON SHARED qLY1, qHY1, qNY1, aLY1, aHY1, aNY1, dfLY1, dfHY1, dfNY1
'carga del archivo que contiene a las dos curvas de enfriamiento 'y graficación
archo$ = "12Si934.csv"
grafica kx1, kx2, ky1, ky2
OPEN archo$ FOR INPUT AS #1
DO
w25 = w25 + 1
tt2 = tt1
INPUT #1, tt1, temp1, temp2
IF w25 = 2 THEN dt2 = tt1 - tt2
X1 = kx1 + kx2 * tt1
Y1 = ky1 + ky2 * temp1
COLOR 2
IF X1 > 100 AND X1 < 500 AND Y1 > 40 AND Y1 < 340 THEN PSET (X1, Y1)
Y1 = ky1 + ky2 * temp2
COLOR 3
IF X1 > 100 AND X1 < 500 AND Y1 > 40 AND Y1 < 340 THEN PSET (X1, Y1)
LOOP UNTIL EOF(1)
CLOSE
COLOR 15
DIM tempi(w25), tiem(w25), Fs(w25), dfs(w25)
'posiciones de los dos termopares XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
r1 = .0052
r2 = .0082
derivada archo$, r1, r2
'grafica de la primera derivada
grafico kx1, kx2, ky1, ky2, HX1
' con lo anterior poseemos archivados ,para cada tiempo ,los valores que corresponden al nodo interno tanto con respecto a
dT/dt como a nabra 2
OPEN "fra3934.txt" FOR INPUT AS #1
DO
INPUT #1, tt1, deriv, nabra
X1 = kx1 + kx2 * tt1
Y1 = ky1 + ky2 * deriv
COLOR 4
IF X1 > 100 AND X1 < 500 AND Y1 > 40 AND Y1 < 340 THEN PSET (X1, Y1)
LOOP UNTIL EOF(1)
CLOSE 1
COLOR 15
'grafica de nabra 2
grafics kx1, kx2, ky1, ky2, HX1

```

```

OPEN "fra3934.txt " FOR INPUT AS #1
DO
  INPUT #1, tt1, deriv, nabla
  X1 = kx1 + kx2 * tt1
  Y1 = ky1 + ky2 * nabla
  COLOR 5
  IF X1 > 100 AND X1 < 500 AND Y1 > 40 AND Y1 < 340 THEN PSET (X1, Y1)
LOOP UNTIL EOF(1)
CLOSE 1
COLOR 15
'determinación manual de difusividades térmicas líquida y sólida difusivo alfa1, alfa2
PRINT "alfa liquido="; alfa1
PRINT "alfa solido="; alfa2
'determinación manual de tiempos de inicio y fin de solidificación manual tinicio, tfin
'la fracción sólida es nula antes del inicio de solidificación
FOR i = 1 TO p1
  Fs(i) = 0
NEXT
'y también es unitaria después del fin de solidificación
FOR i = p2 TO w25
  Fs(i) = 1
NEXT
'dp es el tiempo local de solidificación del nodo interno
dp = p2 - p1
'primera aproximación, la fracción sólida crece linealmente
FOR i = p1 TO p2
  Fs(i) = (i - p1) / dp
NEXT
returna:
'generación de curva cero
OPEN "fra3934.txt " FOR INPUT AS #1
OPEN "zer3934.txt " FOR OUTPUT AS #2
OPEN "flu3934.txt " FOR OUTPUT AS #3
grafí kx1, kx2, ky1, ky2, HX1
cont = 0
integra = 0
DO
  cont = cont + 1
  INPUT #1, tt1, der1, nabla
  SELECT CASE tt1
    CASE IS < tinicio:
      fs1 = 0
      zero = der1
    CASE IS > tfin:
      fs1 = 1
      zero = der1
    CASE ELSE
      fs1 = Fs(cont)
      roprom = (2934 * fs1 + 2535 * (1 - fs1))
      'XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
      cprom = roprom * (1176 * fs1 + 1079 * (1 - fs1))
      'alfa1 = .000019
      'alfa2 = .0000214
      alfa = alfa1 * (1 - fs1) + alfa2 * (fs1)
      'XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
      zero = alfa * nabla
  END SELECT
  qs = cprom * (der1 - zero)
  integra = integra + qs * dt2
  WRITE #2, tt1, zero
  WRITE #3, tt1, qs, integra
  Fs(cont) = integra

```

```

X1 = kx1 + kx2 * tt1
Y1 = ky1 + ky2 * der1
COLOR 4
IF X1 > 100 AND X1 < 500 AND Y1 > 40 AND Y1 < 340 THEN PSET (X1, Y1)
Y1 = ky1 + ky2 * zero
COLOR 6
IF X1 > 100 AND X1 < 500 AND Y1 > 40 AND Y1 < 340 THEN PSET (X1, Y1)
LOOP UNTIL EOF(1)
CLOSE
COLOR 15
LOCATE 1, 1: PRINT "L= "; integra
IF ABS(integra - 1) < 1000 THEN aqui = 1
l = integra
FOR i = 1 TO cont
  Fs(i) = Fs(i) / l
NEXT
dfs(1) = (Fs(2) - Fs(1)) / (tiem(2) - tiem(1))
FOR i = 2 TO cont - 1
  dfs(i) = (Fs(i + 1) - Fs(i - 1)) / (tiem(i + 1) - tiem(i - 1))
NEXT
dfs(cont) = (Fs(cont) - Fs(cont - 1)) / (tiem(cont) - tiem(cont - 1))
OPEN "fso3934.txt" FOR OUTPUT AS #1
graphics kx1, kx2, ky1, ky2, dky1, dky2
FOR i = 1 TO cont
  WRITE #1, tiem(i), Fs(i)
  X1 = kx1 + kx2 * tiem(i)
  Y1 = ky1 + ky2 * Fs(i)
  COLOR 8
  IF X1 > 100 AND X1 < 500 AND Y1 > 40 AND Y1 < 340 THEN PSET (X1, Y1)
  Y1 = dky1 + dky2 * dfs(i)
  COLOR 12
  IF X1 > 100 AND X1 < 500 AND Y1 > 40 AND Y1 < 340 THEN PSET (X1, Y1)
NEXT
CLOSE
COLOR 15
OPEN "flu3934.txt" FOR INPUT AS #1
graphic kx1, kx2, ky1, ky2
DO
  INPUT #1, tt1, qs, integra
  X1 = kx1 + kx2 * tt1
  Y1 = ky1 + ky2 * qs
  COLOR 4
  IF X1 > 100 AND X1 < 500 AND Y1 > 40 AND Y1 < 340 THEN PSET (X1, Y1)
LOOP UNTIL EOF(1)
CLOSE
COLOR 15
IF aqui = 0 THEN GOTO retorna
END*****

```

APENDICE III

CODIGO DEL PROGRAMA DEL MICRO-MACRO MODELO DE SOLIDIFICACION

```

DECLARE SUB normaliza (s1, qs1(), fs1(), fs2(), sbd1(), se1#(), sumlam())
DECLARE SUB DESPLIEGUE (qs1(), qc1(), qa1(), la(), v1(), n1#(), rt1(), dr2(), r1#(), nn1#(), fs1(), fs2(), ds(), kx1, kx2,
  ky1, ky2, z1(), j1, fg1, tot1, s1, T2(), t1(), dt1, hcm1(), ros1, hcs1(), nt1, imax)
DECLARE SUB genera (hcm1(), fc1(), s1, t1(), e1(), d1(), fl(), g1(), ds(), dtm1(), r1, e1, TC1, t0, si1, TL, facto, dr1, dr4,
  dt1, pt1, rt1, nt1, hi1, fs1(), ks1(), km1(), hcs1(), T2())
DECLARE SUB eutec (i, sumlam(), dt1, T2(), nn2#(), r1#(), dx1#(), x2#(), x1#(), pn1(), nn1#(), teut(), v1(), fs1())

```

Apéndice

```
DECLARE SUB actualiza (i, t0, dt1, T2(), fs1(), fs2(), dx#(), xe#(), x1#(), xs2#(), dx2#(), dx1#(), XD#(), x2#(), xs1#(),
                    ds(), p9(), se1#(), dxd#())
DECLARE SUB datos (r1, e1, TC1, t0, si1, TL, facto, dr1, dr4, dt1, s1, tt1, rt1, s2, nt1, hil)
DECLARE SUB tipifica (s1, nt1, fc1(), z1(), imax, j1)
DECLARE SUB inicio (nt1, fc1(), t1(), t0, TC1, h(), p8())
DECLARE SUB grafica (kx1, kx2, ky1, ky2, fg1)
COMMON SHARED numrec%, datwri%, rt1(), fi(), fs1(), tot1, xe#(), Tee1, tt1, s1
CLS
datos r1, e1, TC1, t0, si1, TL, facto, dr1, dr4, dt1, s1, tt1, rt1, s2, nt1, hil
fact = 1 / dt1
INPUT "Frecuencia (Hz)de almacenamiento de datos"; fmuestra
datwri% = fact / fmuestra
DIM tini(s1 + 1), tfin(s1 + 1), tie(s1 + 1), TLOCSOL(s1 + 1), das(s1 + 1), wie(s1 + 1)
DIM fc1(nt1 + 1), P1(s1 + 1), P2(s1 + 1), dr2(s1 + 1), la(nt1 + 1), rg1(s1 + 1), consi(s1 + 1), conmg(s1 + 1)
DIM t1(nt1 + 1), z1(s1 + 1), r1#(s1 + 1), r2#(s1 + 1), se1#(s1 + 1), dh(s1 + 1), h(s1 + 1), ccu(s1 + 1), cfe(s1 + 1)
DIM d1(nt1 + 1), f1(nt1 + 1), e1(nt1 + 1), g1(nt1 + 1), nn1#(s1 + 1), nn2#(s1 + 1), pn1(s1 + 1), dtm1(s1 + 1)
DIM qs1(s1 + 1), qc1(nt1 + 1), qa1(nt1 + 1), hcml(s1 + 1), ds(s1 + 1), v1(nt1 + 1), FG2(s1 + 1), hcs1(nt1 + 1)
DIM n1#(s1 + 1), rt1(s1 + 1), a35(s1 + 1), p8(s1 + 1), p9(s1 + 1), teut(s1 + 1), fcomp(s1 + 1)
DIM T2(nt1 + 1), fs2(s1 + 1), dx#(s1 + 1), xs1#(s1 + 1), rs2#(s1 + 1), xs2#(s1 + 1), dx2#(s1 + 1), XD#(s1 + 1)
DIM fs1(s1 + 1), xe#(s1 + 1), x1#(s1 + 1), dx1#(s1 + 1), x2#(s1 + 1), sbd1(s1 + 1)
DIM sumlam(s1 + 1), lamprom(s1 + 1), tseut(s1 + 1), fi(s1 + 1), sant(s1 + 1), dxd#(s1 + 1), ks1(nt1), km1(s1 + 1)
tipifica s1, nt1, fc1(), z1(), imax, j1
normaliza s1, qs1(), fs1(), fs2(), sbd1(), se1#(), sumlam()
inicio nt1, fc1(), t1(), t0, TC1, h(), p8()
Tee1 = 577
ros1 = 1500
cs1 = 1075.3
hil = 120
'par5 = 2 * (hil * dt1 / dr1) * (1 / (ros1 * cs1))
grafica kx1, kx2, ky1, ky2, fg1
OPEN "curv44.txt" FOR OUTPUT AS #2
'OPEN "HCONV.txt" FOR OUTPUT AS #3
DO
    tot1 = tot1 + dt1
    genera hcml(), fc1(), s1, t1(), e1(), d1(), f1(), g1(), ds(), dtm1(), r1, e1, TC1, t0, si1, TL, facto, dr1, dr4, dt1, pt1, rt1,
        nt1, hil, fs1(), ks1(), km1(), hcs1(), T2()
    DESPLIEGUE qs1(), qc1(), qa1(), la(), v1(), n1#(), rt1(), dr2(), r1#(), nn1#(), fs1(), fs2(), ds(), kx1, kx2, ky1, ky2,
        z1(), j1, fg1, tot1, s1, T2(), t1(), dt1, hcml(), ros1, hcs1(), nt1, imax
    FOR i = 0 TO s1
        IF T2(i) < Tee1 THEN
            v1(i) = (T2(i) - t1(i)) / dt1
            teut(i) = Tee1
            p9(i) = p9(i) + 1
            eutec i, sumlam(), dt1, T2(), nn2#(), r1#(), dx1#(), x2#(), x1#(), pn1(), nn1#(), teut(), v1(), fs1()
            IF fs1(i) < .995 THEN
                actualiza i, t0, dt1, T2(), fs1(), fs2(), dx#(), xe#(), x1#(), xs2#(), dx2#(), dx1#(), XD#(), x2#(), xs1#(), ds(),
                    p9(), se1#(), dxd#()
            ELSE
                tfin(i) = tot1
                fs1(i) = 1
            END IF
        ELSE
            END IF
        IF fs1(i) >= .995 THEN
            se1#(i) = 0
            sbd1(i) = 0
        ELSE
            END IF
        LOCATE 21, 10: PRINT "temp y hil ref"; t1(15), hil
    NEXT i
    FOR i = 0 TO nt1
        t1(i) = T2(i)
```

```

NEXT i
'cálculo de siguiente paso y fin de aplicación
numrec% = numrec% + 1
IF numrec% = datwri% THEN
    inc = dr1
    inc1 = dr4
    WRITE #2, tot1, T2(1), T2(15), hi1 ' t2(12)', t2(20), t2(40), t2(48)'
    'WRITE #3, tot1, t2(10), hi1 ' t2(12)', t2(20), t2(40), t2(48)'
    numrec% = 0
ELSE
END IF
LOOP UNTIL tot1 >= tt1
CLOSE
END *****

```

APENDICE IV

CODIGO DEL PROGRAMA DEL METODO INVERSO PARA LA OBTENCION DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR

```

DECLARE SUB normaliza (s1, qs1(), fs1(), fs2(), sbd1(), se1#(), sumlam())
DECLARE SUB DESPLIEGUE (qs1(), qc1(), qa1(), la(), v1(), n1#(), rt1(), dr2(), r1#(), nn1#(), fs1(), fs2(), ds(), kx1, kx2,
    ky1, ky2, z1(), j1, fg1, tot1, s1, t2(), t1(), dt1, hcml(), ros1, hcs1(), nt1, imax)
DECLARE SUB genera (hcm1(), fc1(), s1, t1(), e1(), d1(), fl(), g1(), ds(), dtm1(), r1, e1, TC1, t0, si1, TL, facto, dr1, dr4,
    dt1, pt1, rt1, nt1, hi1, fs1(), ks1(), km1(), hcs1(), t2())
DECLARE SUB eutec (i, sumlam(), dt1, t2(), nn2#(), r1#(), dx1#(), x2#(), x1#(), pn1(), nn1#(), teut(), v1(), fs1())
DECLARE SUB actualiza (i, t0, dt1, t2(), fs1(), fs2(), dx#(), xe#(), x1#(), xs2#(), dx2#(), dx1#(), XD#(), x2#(), xs1#(),
    ds(), p9(), se1#(), dxd#())
DECLARE SUB datos (r1, e1, TC1, t0, si1, TL, facto, dr1, dr4, dt1, s1, tt1, rt1, s2, nt1, hi1)
DECLARE SUB tipifica (s1, nt1, fc1(), z1(), imax, j1)
DECLARE SUB inicio (nt1, fc1(), t1(), t0, TC1, h(), p8())
DECLARE SUB grafica (kx1, kx2, ky1, ky2, fg1)
COMMON SHARED numrec%, datwri%, rt1(), fi(), fs1(), tot1, xe#(), Tee1, tt1, s1
CLS
datos r1, e1, TC1, t0, si1, TL, facto, dr1, dr4, dt1, s1, tt1, rt1, s2, nt1, hi1
fact = 1 / dt1
INPUT "Frecuencia (Hz)de almacenamiento de datos"; fmuestra
datwri% = fact / fmuestra
DIM tini(s1 + 1), tfin(s1 + 1), tie(s1 + 1), TLOCSOL(s1 + 1), das(s1 + 1), wie(s1 + 1)
DIM fc1(nt1 + 1), P1(s1 + 1), P2(s1 + 1), dr2(s1 + 1), la(nt1 + 1), rg1(s1 + 1), consi(s1 + 1), conmg(s1 + 1)
DIM t1(nt1 + 1), z1(s1 + 1), r1#(s1 + 1), r2#(s1 + 1), se1#(s1 + 1), dh(s1 + 1), h(s1 + 1), ccu(s1 + 1), cfe(s1 + 1)
DIM d1(nt1 + 1), fl(nt1 + 1), e1(nt1 + 1), g1(nt1 + 1), nn1#(s1 + 1), nn2#(s1 + 1), pn1(s1 + 1), dtm1(s1 + 1)
DIM qs1(s1 + 1), qc1(nt1 + 1), qal(nt1 + 1), hcml(s1 + 1), ds(s1 + 1), v1(nt1 + 1), FG2(s1 + 1), hcs1(nt1 + 1)
DIM n1#(s1 + 1), rt1(s1 + 1), a35(s1 + 1), p8(s1 + 1), p9(s1 + 1), teut(s1 + 1), fcomp(s1 + 1)
DIM t2(nt1 + 1), fs2(s1 + 1), dx#(s1 + 1), xs1#(s1 + 1), rs2#(s1 + 1), xs2#(s1 + 1), dx2#(s1 + 1), XD#(s1 + 1)
DIM fs1(s1 + 1), xe#(s1 + 1), x1#(s1 + 1), dx1#(s1 + 1), x2#(s1 + 1), sbd1(s1 + 1), tref(1300)
DIM sumlam(s1 + 1), lamprom(s1 + 1), tseut(s1 + 1), fi(s1 + 1), sant(s1 + 1), dxd#(s1 + 1), ks1(nt1), km1(s1 + 1), T3(s1 +
1)
tipifica s1, nt1, fc1(), z1(), imax, j1
normaliza s1, qs1(), fs1(), fs2(), sbd1(), se1#(), sumlam()
inicio nt1, fc1(), t1(), t0, TC1, h(), p8()
Tee1 = 577
ros1 = 1500
cs1 = 1075.3
hi1 = 60
grafica kx1, kx2, ky1, ky2, fg1
OPEN "hcon44.txt" FOR OUTPUT AS #1
OPEN "curv44rf.txt" FOR INPUT AS #2

```

Apendices

INPUT #2, titulo1\$, titulo2\$, titulo3\$

DO

j = j + 1

INPUT #2, TIM, TM1', h23

tref(j) = TM1

LOOP UNTIL EOF(2)

j = 0

DO

p23 = p23 + 1

DO

FOR i = 0 TO nt1 'registra el perfil inicial de temperaturas

T3(i) = t1(i)

NEXT i

DO

genera hcm1(), fc1(), s1, t1(), e1(), d1(), f1(), g1(), ds(), dtm1(), r1, e1, TC1, t0, si1, TL, facto, dr1, dr4, dt1, pt1, r1, nt1, hi1, fs1(), ks1(), km1(), hcs1(), t2()

DESPLIEGUE qs1(), qc1(), qa1(), la(), v1(), n1#(), r1(), dr2(), r1#(), nn1#(), fs1(), fs2(), ds(), kx1, kx2, ky1, ky2, z1(), j1, fg1, tot1, s1, t2(), t1(), dt1, hcm1(), ros1, hcs1(), nt1, imax

FOR i = 0 TO s1

IF t2(i) < Tee1 THEN

v1(i) = (t2(i) - t1(i)) / dt1

teut(i) = Tee1

p9(i) = p9(i) + 1

'eutec i, sumlam(), dt1, t2(), nn2#(), r1#(), dx1#(), x2#(), x1#(), pn1(), nn1#(), teut(), v1(), fs1()

IF fs1(i) < .995 THEN

actualiza i, t0, dt1, t2(), fs1(), fs2(), dxc#(), xc#(), x1#(), xs2#(), dx2#(), dx1#(), XD#(), x2#(), xs1#(), ds(), p9(), se1#(), dxd#()

ELSE

tfin(i) = tot1

fs1(i) = 1

END IF

ELSE

END IF

IF fs1(i) >= .995 THEN

se1#(i) = 0

sbd1(i) = 0

ELSE

END IF

'LOCATE 21, 10: PRINT "nn1 nodos 0 y10"; nn1#(0), nn1#(10)

NEXT i

FOR i = 0 TO nt1

t1(i) = t2(i)

NEXT i

'c lculo de siguiente paso y fin de aplicaci3n

tot1 = tot1 + dt1

LOOP UNTIL tot1 >= tt1

'CLOSE 'despues de cada ciclo de 0.5s se comparan las temperaturas exp y predicha

j = p23

LOCATE 1, 1: PRINT "j, tref=", j, tref(j)

ftemp = ((tref(j) - t2(15)) / (tref(j))) * 100

DH1 = 1

SELECT CASE ftemp

CASE IS < 0

hi1 = hi1 + DH1

CASE IS > 0

hi1 = hi1 - DH1

END SELECT

ftemp = ABS(ftemp) ' si ftemp no alcanza el criterio de convergencia que es 0.01 se repite el calculo

'lo que implica regresar en temperatura al perfil inicial y al tiempo anterior

LOCATE 10, 10: PRINT "T1(15):"; t1(15)

LOCATE 11, 11: PRINT "teta:"

' si s e cumple el criterio de convergencia, el ultimo perfil sera el inicial para el proximo


```
'calculo explicito
IF ftemp < .01 THEN
  teta = 1
ELSE
  teta = 0
END IF
SELECT CASE teta
CASE 0
  FOR i = 0 TO nt1 'registra el perfil inicial de temperaturas
    t1(i) = T3(i)
  NEXT i
CASE ELSE
END SELECT
tot1 = 0
'INPUT a
LOOP UNTIL ftemp < .01
LOCATE 15, 15: PRINT "T1(15), hi1: "; t1(15); hi1
FOR i = 0 TO nt1
  t1(i) = t2(i)
NEXT i
tglob = tglob + tt1
' LOCATE 18 + p23, 10 + p23: PRINT "t1(15),hi1: "; t1(15); hi1; tglob
'numrec% = numrec% + 1
'tt1 = tglob
't4 = tt1
LOOP UNTIL p23 > 999
CLOSE
END *****
```

APÉNDICE V

TABLA DE PROPIEDADES

Propiedad	Aluminio	Silicio	Estroncio
Número atómico	13	14	38
Masa atómica (u)	26.98153	28.0855	87.62
Densidad (Kg/m ³)	2698.4	2330	2630
Punto de fusión (°C)	660	1414	777
Punto de ebullición °C)	2519	2900	1382
Electronegatividad	1.61	1.9	0.95
Radio Atómico (Å)	1.43	1.18	2.15
Estructura cristalina	FCC	FCC	FCC
Valencia	3	± 4	2

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL LA C. ROSAURA APARICIO FERNANDEZ TITULADA: "ANALISIS DE LA CINETICA DE SOLIDIFICACION UNIDIRECCIONAL DE ALEACIONES DE ALUMINIO-SILICIO", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS ONCE DIAS DEL MES DE MARZO DEL AÑO DOS MIL TRECE.



Dr. LUIS GERARDO TRAPAGA MARTINEZ



Dr. CARLOS GONZALEZ RIVERA



Dr. GERARDO BARRERA CARDIEL



Dr. JOSE MARTIN YAÑEZ LIMON



Dr. RAFAEL RAMIREZ BON



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0011562