



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DE LA PRESENCIA DE REFINADORES
DE GRANO SOBRE LA CINÉTICA DE
CRECIMIENTO DURANTE LA SOLIDIFICACIÓN
DE LA ALEACIÓN A356**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

P R E S E N T A:

FRANCISCO LEVI RAMOS VELASCO



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente: EUSEBIO CÁNDIDO ATLATENCO TLAPANCO

Vocal: CARLOS GONZÁLEZ RIVERA

Secretario: MARCO AURELIO RAMÍREZ ARGÁEZ

1er Suplente: ADRIÁN MANUEL AMARO VILLEDA

2do Suplente: AGUSTIN RUIZ TAMAYO

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Facultad de Química, U.N.A.M., Edificio D.

Asesor del tema:

Dr. Carlos González Rivera

Supervisor Técnico:

Dr. Adrián Manuel Amaro Villeda

Sustentante:

Francisco Levi Ramos Velasco

Dedicatorias:

A mi madre *Eudelia Velasco Santiago* porque siempre me apoyo incondicionalmente, me formo hasta ser el hombre que soy hoy en día, ella es la mujer más valiente y trabajadora que conozco. Gracias por todo el cariño, amor, confianza y paciencia que tuviste, sin ello no lo hubiera logrado.

A mis hermanas *Violeta Maldonado Velasco, Dalia Maldonado Velasco* y mi hermano *Marte Maldonado Velazco* porque con su apoyo y consejo pude salir de muchos problemas, a ellos les debo mucho de lo que soy, de lo que se y de lo que anhelo.

A mi cuñado *José Antonio Hoyos Islas* que siempre que tiene la oportunidad me aconseja y me ayuda.

A mis sobrinos *Adrián, Ángel, Emiliano y Violeta*, este trabajo se los dedico a ustedes, que sepan que siempre podrán contar conmigo en las buenas y en las malas.

A todos los profesores que me otorgaron su conocimiento y experiencia que me ayudara a ser un gran profesionista, gracias por otorgarme su confianza y su amistad,

Son muchas las personas que conocí en mi trayecto de la carrera y les agradezco su amistad, por mencionar algunas que me ayudaron a pasar de los mejores momentos en mi carrera y los que me ayudaron a salir adelante:

Jorge Piña, Karen Abrego, Areli Silva, Melisa, Alberto Vazquez, Blanca Ramirez, Abril Leyva, Sophia, Las Chipas, Edgar Apanco por ser uno de mis amigos más sinceros, *Las Sheilis, Abril Pineda* porque compartimos muy buenos momentos juntos y ayudarme en todo lo que pudo (incluyendo esta tesis).

También a mis amigos de la preparatoria con los que no he perdido contacto y me llaman capitalista.

Son muchas las personas que conozco y me han apoyado en varios aspectos, a todos les agradezco su amistad.

Agradecimientos:

Agradezco a la UNAM especialmente a la Facultad de Química por darme la oportunidad de estudiar en sus instalaciones.

Por la ayuda, confianza y conocimiento que aportaron:

- Mi asesor de tema:

Dr. Carlos González Rivera

- Mi jurado:

IQM. Eusebio Cándido Atlenco Tlapanco,

Dr. Marco Aurelio Ramírez Argáez,

Dr. Adrián Manuel Amaro Villeda

M. en I. Agustín Ruiz Tamayo.

Contenido

Resumen.....	2
Problemática:.....	3
Objetivos:.....	5
Capítulo I.....	6
1 Antecedentes.....	6
1.1 Fundamentos de refinamiento de grano por inoculación.....	6
1.2 Tipos de refinador de grano	6
1.3 Fenómeno de nudeación	7
1.4 El paradigma del soluto.....	8
1.5 Técnicas de análisis térmico.....	11
1.6 Método de Newton.....	14
Capítulo II	17
2. Modelado Matemático.....	17
2.1 Aspectos importantes para los modelos.....	17
2.2 Macro-modelo.....	17
2.3 Micro-Modelo.....	19
2.4 Micro-Macro modelo de solidificación.....	28
Capítulo III	36
3. Desarrollo experimental	36
3.1 Preparativos previos.....	36
3.2 Montaje y fusión.....	38
3.3 Desbastado y macro-ataque.....	40
Capítulo IV	41
Resultados.....	41
Conclusiones.....	53
Bibliografía:.....	54
Anexos I.....	56
Anexo II	63

Resumen

Esta tesis tiene por objetivo determinar el efecto que causa la adición de diferentes cantidades de refinador de grano sobre la cinética de crecimiento de grano durante la solidificación de una aleación comercial A356.

Para determinar si existe un efecto o no de la presencia de diferentes cantidades de refinador de grano sobre la correspondiente cinética de crecimiento, se calculó empleando el método de crecimiento libre, el valor de los parámetros exponencial y pre exponencial que caracterizan dicha cinética, lo cual implicó obtener curvas de enfriamiento experimentales que fueron procesadas numéricamente para extraer el coeficiente de transferencia de calor que caracteriza el enfriamiento en condiciones experimentales, se aplicó el método de Newton para conocer la evolución de la fracción sólida, se empleó la curva de enfriamiento durante la recalentación, así como del conteo de granos por unidad de volumen, que se obtiene mediante métodos metalográficos por lo cual la tesis estuvo compuesta por una parte experimental y otra teórica.

Adicionalmente los valores obtenidos de parámetros de crecimiento fueron validados introduciendo dichos parámetros en un modelo mecanístico, elaborado también como parte de este trabajo, para validar la metodología. El modelo se planteó de forma que se pudo relacionar los aspectos microscópicos como los macroscópicos, de modo que se puedan describir aspectos inherentes de la solidificación sin dejar de lado aspectos microscópicos como son el crecimiento de grano. Para tal efecto se utilizó un modelo de cinética de solidificación junto con un modelo de transferencia de calor.

Problemática:

Para un material de uso ingenieril siempre se busca que tenga las mejores propiedades mecánicas con la menor densidad posible además de que sea bajo costo, este es el caso del aluminio y sus aleaciones, son de un costo bajo, con baja densidad y buenas propiedades mecánicas.

Las propiedades de las aleaciones de aluminio, así como de otras aleaciones dependen en gran medida de las características micro estructurales que presentan, como por ejemplo tamaño de grano, espaciamiento inter-dendrítico secundario, presencia de intermetalicos no deseables, etc. los cuales dependen a su vez de las condiciones de procesamiento y obtención de la aleación, como por ejemplo tratamientos de metal líquido, control de composición química, condiciones de velocidad de enfriamiento durante la solidificación, etc..

En particular y para garantizar una buena calidad metalúrgica para aleaciones de aluminio, es práctica común incluir durante su elaboración un ajuste de composición química en el estado líquido y de manera previa a su solidificación, los tratamientos del metal líquido denominado desgasificación y refinación de grano. Se ha encontrado que en el caso de las aleaciones de aluminio que presentan poca cantidad de aleantes, series 1000, 6000 y 7000 entre las más comunes, empleadas principalmente para producción de perfiles por extrusión, la macro-estructura de colada muestra un crecimiento columnar en la dirección opuesta a la transferencia de calor, lo cual favorece la segregación de impurezas e intermetalicos en regiones muy localizadas lo que provoca problemas durante su posterior procesamiento termo-mecánico. Es por esta razón que se realiza el tratamiento de refinación de grano para evitar esos granos columnares y promover una solidificación equiaxiada que garantice una macro-estructura conformada por un gran número de granos equiaxiados [1]. Lo anterior favorece la dispersión homogénea de las impurezas e intermetalicos y facilita el procesamiento termo-mecánico

A pesar de su importancia y de que ha sido ampliamente estudiado, el refinamiento de grano del aluminio sigue siendo un tema controversial. El problema se genera a partir de que existe una disyuntiva en el mundo de la fundición, especialmente en el área de solidificación ya que existen varias teorías respecto al mecanismo de refinación de grano [4-6] por ejemplo la teoría de la partícula, del diagrama de fases, de la nucleación dúplex y la del casco peritectico.

A pesar de existir una variedad de teorías, el refinamiento de grano se mantiene en controversia. Últimamente el efecto de soluto, es decir en el caso de las aleaciones de aluminio, el efecto que tiene el titanio diluido en el metal líquido para explicar el refinamiento de grano se ha convertido en la vanguardia, por este motivo existe un gran interés en determinar la cinética de la transformación de fase líquida a sólida. Otra teoría de gran importancia es la teoría de la partícula, que básicamente explica que la solidificación se da a partir de partículas de sólidos extraños (impurezas) presentes en el seno del metal líquido, a estas partículas se les llama centros de nucleación. El refinamiento de grano es

resultado de tener muchos centros de nucleación por lo que los granos en crecimiento se bloquean unos a otros [8], Para el aluminio se presentan los siguientes casos.

La refinación de grano que se lleva a cabo por la adición de inoculantes a la masa fundida antes de la colada, como consecuencia de la presencia de fases intermetálicas provocadas por el inoculantes, estas fases tienen un punto de fusión mayor que el Aluminio y el eutéctico (α). Estos intermetálicos se encuentran esparcidos en todo el seno del metal fundido y se convierten en núcleos que a partir de ellos crecen los granos. [1]

El otro mecanismo sucede que con la adición de inoculantes a la masa fundida tiene como consecuencia la presencia de otras especies químicas (Ti, B), las que provocan que cambie las propiedades en el frente de solidificación debido a la segregación de titanio en el líquido remanente en contacto con el grano en crecimiento, lo que genera un cambio en la cinética de crecimiento de grano, reduciendo la velocidad de avance del frente de solidificación, con lo que da más oportunidad de que se creen otros núcleos y crezcan más granos, bajo las mismas condiciones de extracción de calor.

En vista de la importancia de las aleaciones Al-Si en la producción de piezas automotrices por fundición, como pistones, cabezas de cilindros, monoblocks, carcasas de cajas de engranes, entre otros, y también en aplicaciones aeroespaciales y de ingeniería en general [2-3], en este trabajo se concentró en estudiar la refinación de grano en la aleación A356

Objetivos:

Esta tesis tiene como objetivo principal el establecer si la presencia de diferentes cantidades de refinador de grano afecta o no su cinética de crecimiento durante la solidificación de una aleación comercial A356, para lo cual es necesario cumplir los siguientes objetivos particulares:

- I. Realizar el análisis térmico mediante el uso de termopares en probetas cilíndricas de la aleación A356 que nos permita la construcción de las curvas de enfriamiento desde el estado líquido hasta la solidificación total de la aleación empleando diferentes cantidades de refinador de grano.
- II. Hacer una cuantificación de granos por unidad de volumen de las piezas coladas mediante métodos metalográficos.
- III. Obtener los coeficientes de crecimiento de grano para cada una de las probetas
- IV. Determinar y cuantificar en su caso el efecto que tiene la adición de refinador sobre los parámetros cinéticos de crecimiento de grano.
- V. Implementar en un programa de cómputo un modelo mecanístico que simule el enfriamiento de las probetas experimentales de aleación A356 y emplearlo para validar los parámetros de crecimiento de grano obtenidos empleando un modelo mecanístico elaborado para tal efecto,

Capítulo I

1 Antecedentes

Se ha encontrado que la velocidad de enfriamiento durante la solidificación afecta de manera importante el tamaño de grano de aleaciones que solidifican equiaxialmente, y que a mayores velocidades de enfriamiento el tamaño de grano se reduce. Sin embargo, en pocas ocasiones es posible manejar la velocidad de enfriamiento como variable de proceso, por lo que es necesario el uso de inoculantes para refinar el tamaño de grano en diferentes aleaciones de aluminio.

1.1 Fundamentos de refinamiento de grano por inoculación.

El refinamiento de grano por medio de inoculantes es un proceso realizado en la operación de fundición para alterar la estructura macroscópica del metal vaciado. A los inoculantes se les llama aleaciones maestras o ligas y se agregan a las aleaciones de aluminio cuando están fundidas para promover la formación de granos finos y orientados de forma aleatoria con una estructura equiaxial en la solidificación, a eso se le denomina refinamiento de grano [8]. Las aleaciones que contienen cantidades considerables de elementos que tienen alta solubilidad sólida en aluminio líquido (tales como cobre, magnesio y zinc, titanio y boro) desarrollan granos equiaxiales compactos de tamaño más pequeño de lo que lo hacen las aleaciones con apreciable cantidad de silicio [10] como las aleaciones A356.

1.2 Tipos de refinador de grano

Las aleaciones maestras de mayor uso como refinadores de grano son aluminio-titanio (Al-Ti), aluminio-boro (Al-B) y aluminio-titanio-boro (Al-Ti-B), este último el más común. Están disponibles en lingotes, barras o mezcla de sales. [11]

Los inoculantes del Sistema Al-Ti-B están constituidos por dos partículas diferentes: el diborato de titanio (TiB_2), que es un material cerámico muy estable y no se disuelve en el aluminio líquido [12] y el aluminato de titanio ($TiAl_3$), que se disuelve rápidamente en el metal líquido [13].

Sabiendo que las adiciones de inoculantes que contienen tanto Ti como B dan un mejor refinamiento que las que únicamente contienen Ti se puede disminuir la cantidad de aleación maestra agregada al metal líquido, esto sucede en fundiciones que tienen una alta concentración de Si y Cu. En la industria es mejor las adiciones pequeñas ya que esto mantiene un costo bajo pero logrando un grano equiaxial con un área de grano lo suficientemente grande como para soportar la tensión térmica durante el enfriamiento [9] y lo más pequeño posible para obtener mejores propiedades mecánicas.

Hay dos mecanismos principales por los que se refina el grano, uno gracias a las partículas de TiB_2 que funge como centros de nucleación (heterogénea) en el proceso de solidificación y otro por las partículas de $TiAl_3$ de las cuales la gran mayoría se disuelven y estas pasan a ser parte del soluto lo cual cambia las propiedades del metal fundido alterando la cinética de crecimiento del grano.

Se sabe que algunas partículas de $TiAl_3$ en el líquido proveen centros de nucleación para el aluminio cuando se agrega una aleación maestra Ti-Al y cuando se utiliza una aleación maestra Al-Ti-B las partículas de TiB_2 generan algunos centros de nucleación adicionales pero la función que desempeña el B es sujeto de controversia. [4]

1.3 Fenómeno de nucleación

La solidificación equiaxiada de los metales consta de tres etapas; nucleación heterogénea de núcleos sólidos sobre sustratos preexistentes en contacto con el líquido, crecimiento de esos núcleos hasta dar origen a granos equiaxiados y por último la formación de la estructura sólida. Al hacer el equilibrio entre las energías de formación de los embriones se observa que la energía interfacial es la que domina este proceso. Por eso se tienen dos diferentes tipos de nucleación; Homogénea y Heterogénea.

1.3.1 Nucleación Heterogénea.

La nucleación heterogénea tiene lugar en un metal líquido subenfriado que tenga contacto con la superficie del molde que lo contiene o con impurezas solidas e insolubles suspendidas en el líquido subenfriado. La presencia de sustratos adecuados para la nucleación heterogénea reduce la energía interfacial asociada a la creación de una nueva fase. La nucleación es una etapa que lleva asociada la creación aleatoria de muchos embriones. Solo aquellos que tiene un tamaño mayor al crítico pueden continuar creciendo. Estos embriones de tamaño crítico deben ser suficientemente grandes para compensar la energía de formación correspondiente a la interface solido-líquido y convertirse en núcleos.

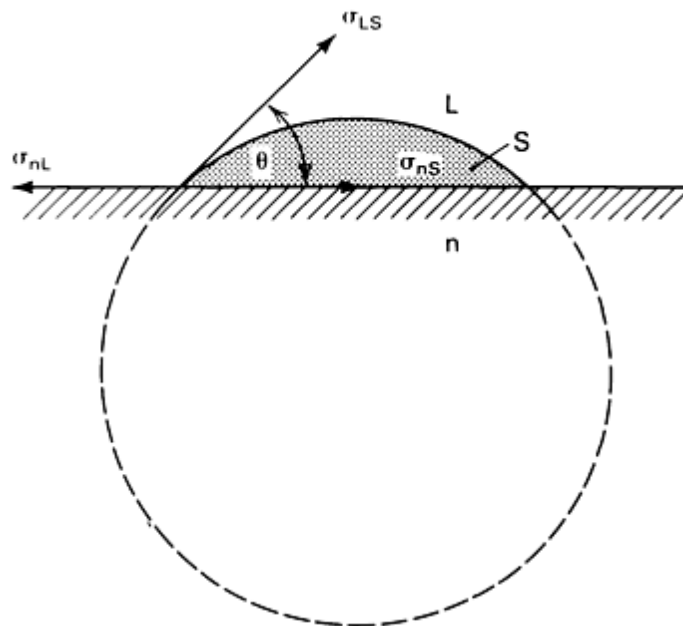


Figura 1.1. La energía interfacial, σ , las relaciones entre un sustrato (n), un sector esférico sólido (S), y el líquido metálico (L). Las regiones interfaciales son designadas por los subíndices LS (líquido-sólido), nL (líquido-sustrato), y nS (sustrato-sólido). [15]

La cinética de nucleación durante la nucleación heterogénea es guiada por el equilibrio de la energía interfacial como se muestra en la Fig. 1.1. El equilibrio entre las energías interfaciales se puede expresar como

$$\sigma_{Ln} = \sigma_{sn} + \sigma_{Ls} * \cos \theta \quad (1.1)$$

Donde

σ_{Ln} = energía interfacial entre el sustrato y el líquido

σ_{sn} = energía interfacial entre el sustrato y el sólido

σ_{Ls} = energía interfacial entre el líquido y el sólido

θ = ángulo de contacto

Para cualquier partícula que actúe como un potencial sitio de nucleación debe de estar en contacto con el metal líquido, esto significa que el ángulo de contacto debe de ser lo más bajo posible. Esta situación se puede alcanzar cuando σ_{sn} y/o σ_{Ls} son bajos y/o σ_{Ln} es alta. Una baja σ_{sn} es usualmente alcanzado cuando existe similitud entre la estructura del sustrato con el metal sólido. Las energías interfaciales σ_{sn} y σ_{Ls} son significativamente afectadas por los elementos aleantes en el aluminio. Como Coudurier et al [16] y Eusthopoulos et al [17] muestran por medio de cálculos detallados que la composición interfacial sólido/líquido es lo más importante para la evolución de un sitio de nucleación heterogénea.

La inoculación aporta sustratos adicionales al metal líquido con el objetivo de aumentar el número de sitios de nucleación y para que una inoculación sea efectiva el inoculante debe respetar los siguientes puntos:

1. Mayor punto de fusión que el metal o aleación que se está refinando.
2. Debe de tener la capacidad de iniciar la solidificación del metal líquido a subenfriamientos muy pequeños.
3. Aportar una cantidad suficiente de sustratos que estén distribuidos uniformemente.

1.4 El paradigma del soluto.

El paradigma del soluto fue formalizado en 1993 por Johnson [18] en el que sugiere que tanto la adición de sustratos y la cantidad de elementos segregantes son importantes en el refinamiento de grano y esto es cuantificado por el factor de restricción del crecimiento (GRF por sus siglas en inglés). Otros autores han sugerido y aceptado que los elementos segregantes restringen el crecimiento de los granos e incluso generalmente se ha aceptado que el titanio, como soluto, actúa como poderoso segregante [1].

1.4.1 Nucleación

En el paradigma del soluto la nucleación sigue manteniendo su importancia, pero el efecto del soluto en la zona sub-enfriada en el frente de solidificación es más relevante. El cambio de paradigma ocurre debido a que el evento de nucleación no puede ser explicado sin la influencia de la segregación. A pesar de que Johnson et al. sabían de esto [4,18,19.] se cuestionó si los boruros son nucleantes pobres. Encontraron boruros en el centro de granos en adiciones de aleaciones madre peritecticas Al-Ti-B, a una concentración inferior a la relación estequiometrica de Ti:B para formar TiB₂ no se presentó ningún refinamiento de grano pero Johnson encontró boruros en los centros de grano. Solo encontró una pequeña cantidad de TiB₂ dentro de α -Al, por lo tanto el TiB₂ debería de ser un buen nucleante. Así que el TiB₂ solo tiene efecto de refinador cuando existe un exceso de titanio, esto supone que cuando el titanio está presente como soluto ocurre un refinamiento de grano efectivo. Johnson et al [19] propone que estos solutos como lo son el titanio y el silicio producen el sub-enfriamiento necesario para que TiB₂ sea un buen nucleante.

1.4.2 Efecto del soluto en la nucleación.

El cambio en el paradigma de refinamiento de grano fue debido al intento fallido por comprender la nucleación y sus mecanismos sin tomar en cuenta la química.

Un concepto que varios autores utilizan es el GRF (factor de restricción del crecimiento), para cuantificar el comportamiento de la segregación de los elementos en la solidificación. El GRF es una medida del efecto en la restricción provocada por el soluto en el crecimiento de la interfase líquido-sólido de los nuevos granos que crecen en el metal fundido. Esta se define como $mc_o(k - 1)$, donde m es el pendiente de liquidus, generalmente aproximado a una línea recta, Co es la concentración del soluto en la aleación, y k en el coeficiente de partición entre la concentración de equilibrio del sólido y el líquido en crecimiento (i.e., $k = c_s/c_l$ a la temperatura de la interface). Los valores típicos de estos parámetros se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Poder de segregación de algunos elementos en aluminio.

Elemento	k_i	m_i	$(k_i - 1)m$	Concentración Maxima (Wt Pct)	Tipo de Reacción
Ti	~9	30.7	245.6	0.15	Peritectica
Ta	2.5	70	105	0.10	Peritectica
V	4.0	10.0	30.0	~0.1	Peritectica
Hf	2.4	8.0	11.2	~0.5	Peritectica
Mo	2.5	5.0	7.5	~0.1	Peritectica
Zr	2.5	4.5	6.8	0.11	Peritectica
Nb	1.5	13.3	6.6	~0.15	Peritectica
Si	0.11	-6.6	5.9	~12.6	Eutectica
Cr	2.0	3.5	3.5	~0.4	Peritectica
Ni	0.007	-3.3	3.3	~6	Eutectica
Mg	0.51	-6.2	3.0	~3.4	Eutectica
Fe	0.02	-3.0	2.9	~1.8	Eutectica
Cu	0.17	-3.4	2.8	33.2	Eutectica
Mn	0.94	-1.6	0.1	1.9	Eutectica

Cuando algunos solutos están presentes en la masa fundida, los GRFs se suman, con esto se asume que no existe interacción entre los solutos. Por lo tanto, el GRF de una aleación con múltiples solutos es $\sum mc_o(k - 1)$.

El efecto de los elementos del soluto que predice el modelo son soportados por los experimentos de Spittle y Sadli [20] y el efecto de la partículas nucleantes son respaldados por Young et al. [21]

A pesar de la favorable comparación de los modelos con los resultados experimentales, hay áreas deficientes. El modelo asume que los nucleantes presentes en la masa fundida nuclean de acuerdo a la teoría clásica, pero no sugiere el por qué nuclean. Parte del problema es que se asume que es una fundición isotérmica, lo cual no toma en cuenta la solidificación multidireccional en el modelo como ocurre en una fundición real. Por lo tanto, la pregunta de por qué la nucleación ocurre en el frente de la interfase sigue sin resolver.

Por otra parte Li et al [22] sugiere que la habilidad del titanio para segregarse como soluto produce un sub-enfriamiento en el frente de crecimiento.

1.4.3 Relación entre el soluto sobre el crecimiento dendrítico.

El efecto de soluto del titanio, silicio y hierro sobre el crecimiento dendrítico ha sido estudiado por Johnson [9] y Backerud [23]. Ellos encontraron que estos elementos restringen la velocidad de crecimiento de las dendritas y que sus efectos son de naturaleza aditiva, la cual es cuantificada por el GRF. Spittle y Sadli [20] realizaron experimentos similares con la misma base de concentración de Al-5Ti-B con un amplio rango de elementos solutos y solo encontraron que el tamaño de grano decrece rápidamente con el valor de GRF. Sus datos contra los de GRF se muestran en la Figura 1.2 junto con los datos de Johnson. Ambos grupos de datos muestran un rápido decrecimiento del tamaño de grano al inicio, con más adición de soluto se produce un efecto menor, los datos de Johnson muestra ese comportamiento con un GRF mayor a 20, el tamaño de grano comienza a crecer, cosa que no se observa por Spittle y Sadli debido a que sus niveles de adición de soluto son muy pequeñas.

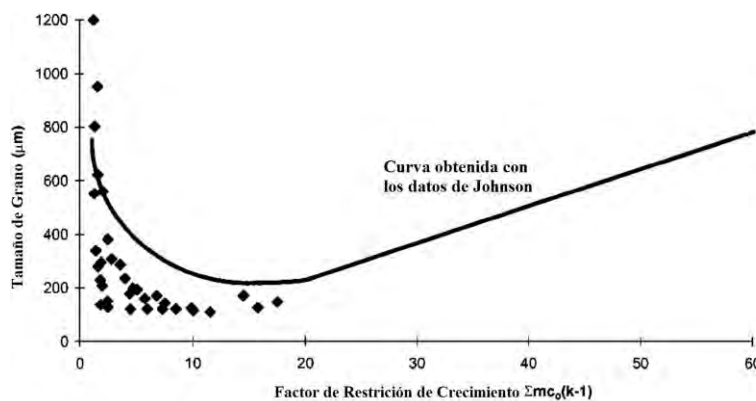


Figura 1.2: Grafica del tamaño de grano de Spittle y Sadli comparado con el GRF. Con la curva superpuesta (producida por Johnson [9] y Johnson y Backerud [23]) del tamaño de grano Vs GRF de aleaciones de aluminio con Silicio con adiciones de Titanio y Hierro.

El efecto del silicio como soluto produce un refinamiento de grano óptimo cuando esta alrededor de un 3%Si mientras que el titanio, siendo el que tiene la segregación más poderosa, en un aluminio cercano a ser puro solo se necesita un 0.1% Ti para obtener un refinamiento de grano óptimo. De acuerdo con Johnson el tamaño de grano crece una vez que el valor crítico sea superado.

1.4.4 Una introducción simplificada al paradigma del soluto.

La razón por la que los elementos en soluto son esenciales en el refinamiento de grano es que al segregarse en el frente de nucleación restringe la velocidad de crecimiento dando oportunidad a que más núcleos aparezcan. Esto es de importancia debido a que los elementos de segregación generan una zona de sub-enfriamiento en el frente de solidificación, provocando que los nucleantes que entren en esta zona sean activados, de este modo se interrumpe el crecimiento del grano anterior. Esto se conoce como el mecanismo de sub-enfriamiento constitucional impulsado que fue propuesto por Tondel. [24] En la Figura 1.3 se presenta un esquema del mecanismo.

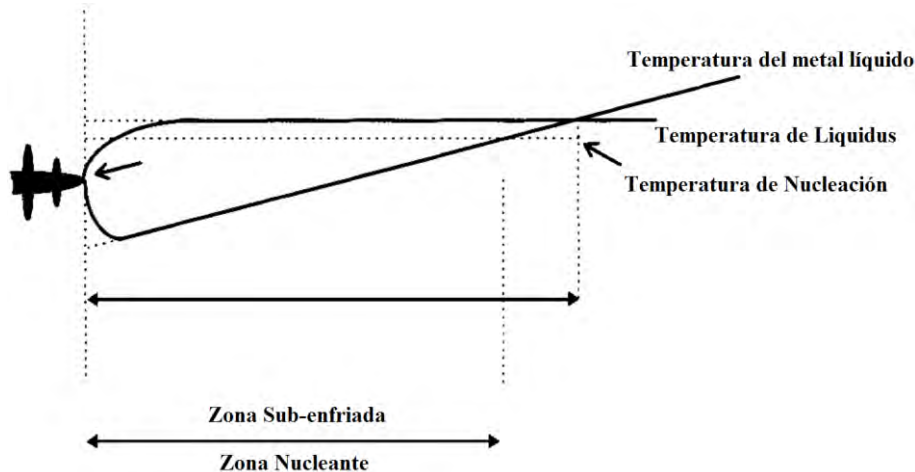


Figura 1.3 Diagrama que muestra la región de sub-enfriamiento constitucional en el frente de crecimiento del grano y la zona en la que la nucleación puede ocurrir si alguna partícula nucleante está presente. El tamaño de la zona cambiará dependiendo de la potencia del soluto segregante y la naturaleza de la masa fundida.

1.5 Técnicas de análisis térmico.

El análisis térmico es usado en gran medida en metalurgia y en la industria de la fundición, además tiene un rol importante en los procesos de control de muchos materiales.

El análisis de la curva de enfriamiento es simple, de bajo costo ya que solo se utiliza termopares y es la técnica más importante para aplicaciones comerciales, además, provee de resultados consistentes. Esta técnica fue usada durante muchos años para determinar los diagramas de fase binarios. La aplicación del análisis de las curvas de enfriamiento se encuentra en relación con sus parámetros como composición química, con las condiciones del líquido y sus propiedades. Las curvas de enfriamiento pueden ser analizadas por varios métodos, la más usual, por medio de una computadora en la que se puede procesar

numéricamente para obtener y evaluar parámetros como el calor latente total, la fracción sólida, etc. En aleaciones binarias o multi-componentes [25] la determinación de la curva cero es crítica en un análisis de la curva de enfriamiento. [25-29]

1.5.1 Curva Zero

La curva cero es la primera derivada de la curva de enfriamiento en la que se asume que no ocurre transformación alguna durante la solidificación. La curva cero y la derivada de la curva de enfriamiento son iguales en la región que está por arriba de la temperatura de liquidus y a la región que está por debajo de la temperatura de solidus, sin tomar en cuenta la región intermedia, donde ocurre la solidificación. La curva puede ser analizada por medio del método de Newton, Otro método con el que se obtiene más datos es el método de Fourier pero para esto es necesario un segundo termopar que este fuera del centro de la pieza donde se encuentra el primer termopar. [25, 28, 29]

La Fig. 1.4 muestra la velocidad de enfriamiento, la primera derivada y la curva cero calculada mediante la técnica de Newton y Fourier.

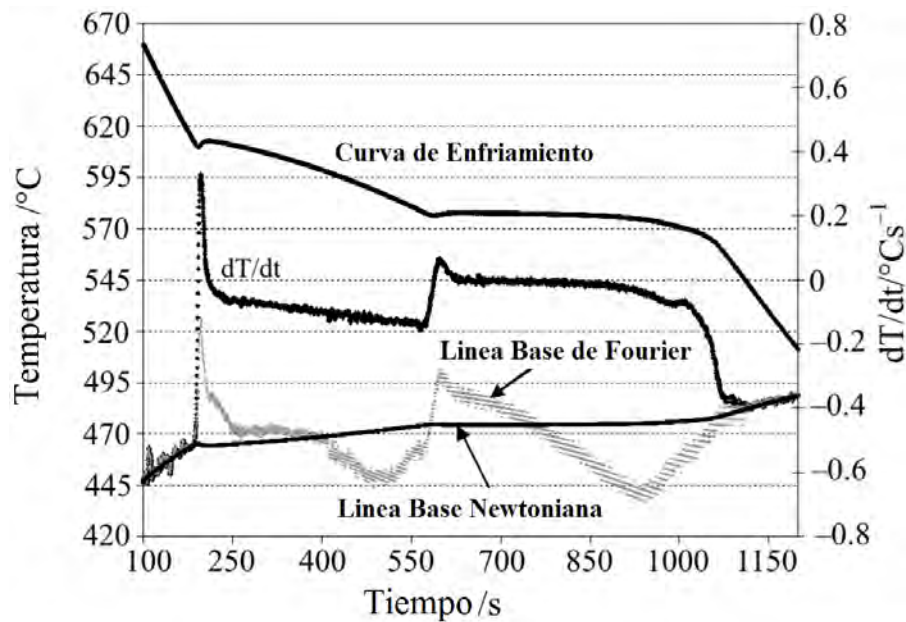


Figura 1.5 Curva de enfriamiento de una aleación A356, la primera derivada y la curva cero de Fourier y Newton [29]

Las curvas cero de Fourier y de Newton son bastante diferentes entre sí. La predicción del análisis de Fourier se espera que sea más apegado a la realidad que el análisis de Newton ya que utiliza el campo de temperatura real. Para el presente documento solo se utiliza el método de Newton.

1.5.2 Calor Latente

El calor latente es la energía requerida para fundir o solidificar 1 unidad de masa de material. En el SI esta cantidad se expresa en [J/g] o [Kj/Kg]. Existe la necesidad de calcular el calor latente debido a que solo están publicados los de metales puros y de

algunas aleaciones binarias [30]. No es fácil calcular o medir el calor latente debido a que la zona pastosa que existe entre liquidus y solidus hay transformaciones entre las fases sólido y líquido, los que provoca que se tenga un sistema multifases y complique cálculos. Varios mecanismos que describen la liberación del calor latente se han usado para hacer modelos en la solidificación [31]. Estos mecanismos usan expresiones lineales y cuadráticas basadas en la regla de la palanca y en la ecuación de Scheil además la mayoría de los modelos asume que el calor latente liberado es proporcional al incremento de la fracción sólida.

El calor latente total 'L' se puede calcular de la curva de enfriamiento usando la primera derivada y la curva cero de Newton (Z_N) de la siguiente forma [29]:

$$L = Cp \int_{t_{is}}^{t_{fs}} \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc} - Z_N \right] dt \quad (1.2)$$

Donde:

t_{is} = tiempo de inicio de la solidificación.

t_{fs} = tiempo en la que finaliza la solidificación.

$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc}$ = primera derivada de la curva de enfriamiento

$Z_N = \frac{dT}{dt_{zc}}$ = Curva cero de Newton

Cp = calor específico

El calor latente de la solidificación del análisis térmico es el área entre la derivada de la curva de enfriamiento y la curva cero. El calor latente puede ser calculado provisto del calor específico del material si se conoce. La masa del crisol con respecto al material a estudiar debe de ser lo más pequeña posible para que la estimación del calor latente sea lo más preciso posible.

1.5.3 Fracción sólida.

El conocimiento de la fracción sólida en diferentes etapas durante la solidificación es crítico para el éxito de algunos procesos de fundición. La fracción sólida se puede calcular en varias etapas desde el área acumulada entre la primera derivada de la curva de enfriamiento y la curva cero como una fracción del área entre estas curvas. El método de Newton se puede usar para calcular la fracción sólida sin la necesidad de las propiedades termo-físicas como el calor latente. La Figura 1.5 compara las fracciones sólidas predichas por el método de Fourier y el de Newton y muestra una pequeña diferencia entre la temperatura de liquidus y la temperatura eutéctica del Al-Si.

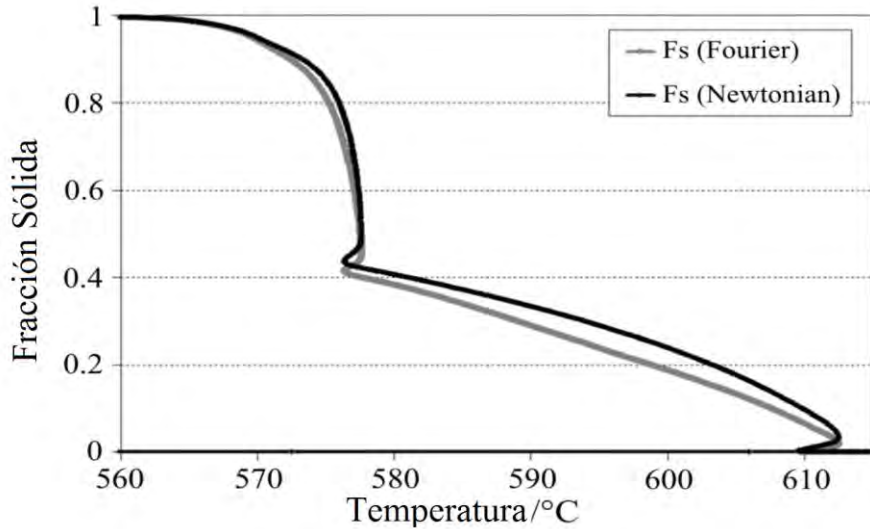


Figura 1.6 Comparación de la fracción sólida calculada mediante el método de Fourier y el método de Newton para una aleación A356.

1.6 Método de Newton.

La implementación de este método proporciona información acerca del calor latente de solidificación, la evolución de la fracción sólida y de las cantidades y tipos de fases que solidifican así como la coherencia dendrítica. En otras palabras, el método de Newton permite obtener propiedades e información asociada con la solidificación de una aleación a partir del procesamiento numérico de una curva de enfriamiento la cual describe la evolución de la temperatura de un metal durante su enfriamiento. Este método parte de la suposición de que el enfriamiento es newtoniano, además, el método es señalado en la literatura como una importante alternativa al modelado matemático debido a su facilidad para aplicarse y de que no es susceptible a la calibración de los termopares.

El método de Newton emplea como base una curva de enfriamiento, la cual constituye la evolución de la temperatura con respecto al tiempo de una aleación en estado líquido durante su enfriamiento y solidificación, bajo condiciones de proceso específicas como son la geometría, propiedades termo físicas, extracción de calor etc. El método parte generalmente de una curva de enfriamiento generada por un termopar ubicado en el centro geométrico de la pieza, generalmente cilíndrica, donde se vacía la aleación.

El método de Newton hace la suposición de que no existen gradientes de calor en el interior del metal. Debido a esto es posible generar un balance global de la siguiente forma.

$$Q_s + Q_G = Q_A \tag{1.3}$$

El calor que sale hacia los alrededores Q_s más el calor que genera el metal por los cambios de fase Q_G es igual al calor acumulado en el metal Q_A .

Asumiendo que la convección es el mecanismo controlante en la extracción de calor se obtiene:

$$-hA(T - T_{\infty}) + \frac{dQ_G}{dt} = \rho C_p V \frac{dT}{dt} \quad (1.4)$$

Dónde: V es el volumen del metal [m^3], ρ es la densidad del metal [kg/m^3], C_p es el calor específico del metal [$J/Kg^{\circ}C$], T es la temperatura [$^{\circ}C$], t es el tiempo [s], h es el coeficiente de transferencia de calor por convección [$W/m^2^{\circ}C$], A es el área de transferencia de calor [m^2] y T_{∞} es la temperatura del ambiente [$^{\circ}C$]. De modo que despejando dT/dt se obtiene

$$\frac{dT}{dt_{cc}} = \frac{1}{\rho C_p V} \left(\frac{dQ_G}{dt} - hA(T - T_{\infty}) \right) \quad (1.5)$$

La ecuación 1.5 es válida cuando existe un cambio de fase en el metal pero en caso de que no exista un cambio de fase el término de generación ($\frac{dQ_G}{dt}$) se vuelve cero la ecuación se reduce a:

$$\frac{dT}{dt_{zc}} = \frac{1}{\rho C_p V} (0 - hA(T - T_{\infty})) = -\frac{h(T - T_{\infty})}{\rho C_p V} \quad (1.6)$$

Esta ecuación describe la curva si no existiera una transformación de fase pero, lo que interesa es el calor liberado en la transformación de fase, por lo que se hace un despeje y se combinan las ecuaciones 1.5 y 1.6 para obtener:

$$\frac{dQ_G}{dt} = \rho C_p V \left(\frac{dT}{dt_{cc}} - \frac{dT}{dt_{zc}} \right) \quad (1.7)$$

Integrando desde el inicio de la solidificación t_{is} (tiempo de inicio de solidificación) hasta el final de la solidificación t_{fs} (tiempo en el que finaliza la solidificación) se obtiene:

$$Q_G = \rho C_p V \int_{t_{is}}^{t_{fs}} \left(\frac{dT}{dt_{cc}} - \frac{dT}{dt_{zc}} \right) dt \quad (1.8)$$

Donde Q_G que es la energía liberada [J] durante la solidificación. La entalpia de solidificación [J/Kg] se obtiene dividiendo entre la masa para obtener la misma expresión vista en la ec. 1.2:

$$L = \frac{Q_G}{\rho V} \quad (1.9)$$

Donde L es la entalpia de solidificación por unidad de masa. La fracción sólida f_s a un tiempo t durante la solidificación se calcula dividiendo el área instantánea ubicada entre la velocidad de enfriamiento y la curva cero entre el área total calculada anteriormente quedando de la siguiente forma:

$$f_s = \frac{\int_{t_{is}}^t \left(\frac{dT}{dt_{cc}} - \frac{dT}{dt_{zc}} \right) dt}{\int_{t_{is}}^{t_{fs}} \left(\frac{dT}{dt_{cc}} - \frac{dT}{dt_{zc}} \right) dt} \quad (1.10)$$

Con este método entonces es posible obtener la información sobre la fracción sólida en función del tiempo y temperatura de modo que se puede utilizar para la simulación de la cinética de solidificación en lugar de leyes semi-empíricas de nucleación y crecimiento [32].

En la literatura hay varios autores que calculan las propiedades de varias aleaciones entre ellas las del aluminio A356 como se muestra en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Propiedades termo físicas de la aleación A356. [33]

Propiedad	A356
T _{liq} /T _{sol} (°C)	614.6/565
Pendiente liquidus	-712.6
coeficiente de partición	0.139
T _{eut} °C/c _{eut}	557/0.126
D _l , m ² /s	1.63E-09
D _s , m ² /s	1.95E-12
Calor latente de fusión KJ/Kg	430.518
Cp del líquido J/kg.K	1168
K del líquido W/m.K	68
P del líquido kg/m ³	2430
μ _l Kg/(m.s)	0.0010935

Capítulo II

2. Modelado Matemático.

En este capítulo se describen los aspectos y ecuaciones que se tomaron en cuenta para el modelo elaborado. Con este modelo se espera describir adecuadamente el proceso de solidificación, el cual se ve desde un punto microscópico (como la cinética nucleación y crecimiento del grano) y macroscópico (como es la transferencia y generación de energía)

2.1 Aspectos importantes para los modelos.

Los aspectos y suposiciones que se tomaron en cuenta para la elaboración de este modelo son:

Micro-modelo de solidificación:

- Cinética de transformación de fase.
- Solidificación equiaxial.
- Los granos son esféricos.
- La densidad de núcleos es homogénea en toda la pieza.
- Los núcleos se generan de forma instantánea.
- Los granos que han nucleado permanecen durante toda la solidificación.
- Nos se considera flujo de fluido durante la solidificación.
- Los granos crecen igual en todo el volumen.

Macro-modelo de transferencia de energía con cambio de fase:

- La pieza es un cilindro semi-infinito.
- No hay gradientes térmicos en el metal a un mismo tiempo.
- Propiedades termo-físicas independientes de la temperatura
- Tanto el metal como el molde en el que se vacía se consideran como dos medios continuos
- Las propiedades termo-físicas son iguales para todas las fases del metal.

2.2 Macro-modelo.

Se sabe que un balance general de energía se describe de la siguiente manera:

$$E + G = Ac + S \quad (2.1)$$

E= Entrada

G= Generación

Ac= Acumulación

S= Salida

$$\nabla [K(T) \nabla T(t)] + Q = \rho C_p v \frac{\partial T(t)}{\partial t} \quad (2.2)$$

Entonces se tiene que

$E = 0$	No existe ningún mecanismo que aporte energía.
$G = Q$	Flujo de calor latente liberado por la solidificación.
$Ac = \rho C p V \frac{dT}{dt}$	Rapidez de cambio de la entalpia de solidificación.
$S = \nabla [K(T) \nabla T(t)] = hA(T - T_{\infty})$	Flujo de calor que abandona el sistema a través del área.

Se supone que el mecanismo controlante es la convección queda de la siguiente forma:

$$Q - hA(T - T_{\infty}) = \rho C p V \frac{dT}{dt} \quad (2.3)$$

Esta expresión será, en todos los casos, la parte macro del modelo donde:

$Q = L * \frac{df_s(t)}{dt}$ factor que es responsable del micro-modelo de solidificación

$L = \rho V H_F$ constante de calor latente durante el cambio de fase

h = coeficiente global que representa tanto las interacciones metal-molde como las de molde-ambiente además de los coeficientes de conducción mediante una analogía de la ley de Ohm para el transporte de carga al transporte de energía (suma de resistencias).

El coeficiente global de transferencia de calor por convección (h) se obtiene a partir de las curvas experimentales y de la primera derivada (dT/dt) y mediante un ajuste numérico se obtiene una ecuación de la forma $\ln(h) = a + bT^3$

Parte del macro-modelo es el enfriamiento del líquido y sólido, donde la generación L es igual a 0 por lo que la ecuación quedaría:

$$- hA(T - T_{\infty}) = \rho C p V \frac{dT}{dt} \quad (2.4)$$

Despejando $\frac{dT}{dt}$ y simplificando A/V o simplificando densidad por volumen se tiene:

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{2h(T - T_{\infty})}{\rho C p R} = - \frac{hA(T - T_{\infty})}{m_p C p} \quad (2.5)$$

Dónde: R = radio del cilindro m_p = masa de la pieza colada

2.2.1 Cálculo del Coeficiente de transferencia de calor mediante modelado inverso.

Se asume que todos los coeficientes de transferencia estarán englobados en uno solo, esto se logra haciendo un balance inverso en el que se calculará la h a partir de una curva de

enfriamiento, más específicamente, a partir del enfriamiento del líquido y del enfriamiento del sólido como se muestra en la siguiente ecuación 2.6.

$$h = \frac{\frac{dT}{dt} * Cp * m_p}{A * (T^t - T_\infty)} \quad (2.6)$$

Donde la masa (m_p) es la registrada experimentalmente, T^t es la temperatura al tiempo t actual, A es el área de transferencia de calor (pared del cilindro) y $\frac{dT}{dt}$ se calcula numéricamente.

Con la Ecuación 2.6 se obtiene una serie de datos con la que se puede graficar h vs Temperatura y de este modo se busca la ecuación que mejor se ajuste a los datos experimentales como se ilustra en la Figura 2.1.

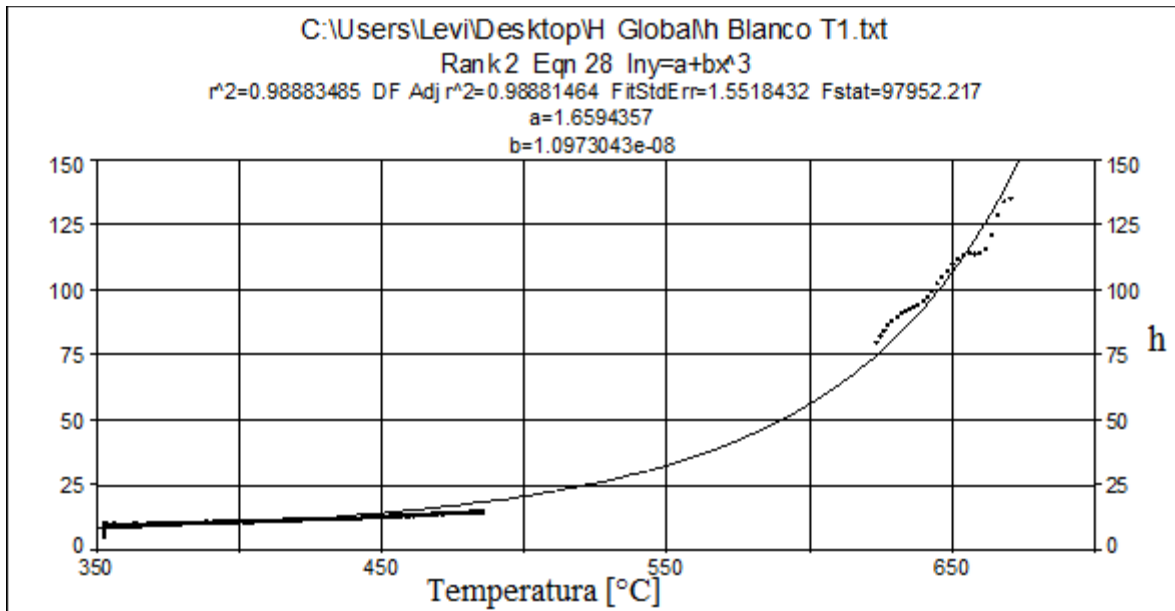


Figura 2.1 Gráfico de h vs T para obtener la ecuación de h (T)

Así se obtiene la ecuación de h (T) la cual se usa en la simulación para tener un mejor ajuste en la curva de enfriamiento.

2.3 Micro-Modelo.

El micro-modelo utiliza la fracción sólida (f_s) como medida de material solidificado, Para que el modelo sea correcto se considera que el enfriamiento y solidificación se lleva a cabo en 4 etapas principales. Esto se muestra en la figura 2.2

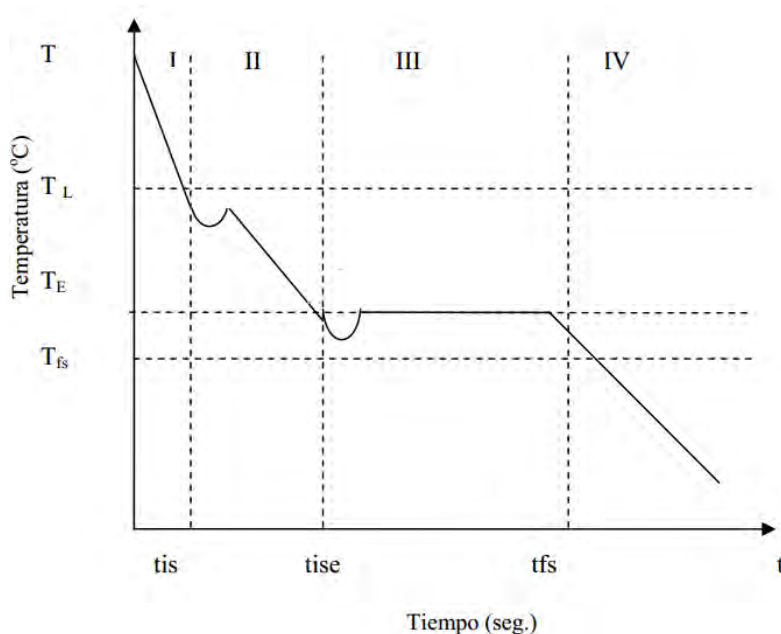


Figura 2.2 Representación ideal de una curva de enfriamiento dividida en sus diferentes etapas.

Donde:

- I. Esta primera etapa es donde se enfría el líquido hasta llegar a la temperatura liquidus (T_L) la cual depende de la composición química de la aleación.
- II. Es la etapa en la que comienza la solidificación y se desarrollan todos los fenómenos de interés en el presente documento. Esta etapa comienza desde la temperatura de liquidus (T_L) hasta la temperatura eutéctica (T_E).
- III. Es la etapa donde se dan todos los fenómenos de transformaciones de fase eutéctica, esta zona comienza y termina en la temperatura eutéctica y solo se aprecia una recalcancia debido a la energía liberada por dichas transformaciones.
- IV. Es la última etapa en la que solo tiene lugar el enfriamiento del sólido resultante.

Por último t_{is} es el tiempo en la que inicia la solidificación, t_{ise} es el tiempo en la que inicia la solidificación eutéctica y t_{fs} es el tiempo final de solidificación.

El micro-modelo únicamente estará enfocado en la etapa II y III.

2.3.1 Crecimiento libre.

Como parte del micro-modelo se propone una metodología central, siendo en este caso la de crecimiento libre en la cual se asume que la ecuación 2.7 describe la evolución del tamaño de grano en el tiempo dependiendo del sub-enfriamiento (ΔT). Es posible obtener posteriormente los coeficientes cinéticos pre-exponencial (μ) y exponencial (n).

$$\left(\frac{\partial R}{\partial t} = \mu * \Delta T^n\right) \quad (2.7)$$

Para poder obtener los valores antes mencionados es necesario conocer la evolución del tamaño del grano durante la solidificación para lo que se tratan numéricamente los datos obtenidos en la parte experimental de forma que se pueda obtener una gráfica del logaritmo de la velocidad de crecimiento del radio de grano en función del logaritmo del subenfriamiento.

Mediante el método de Newton se conoce la evolución de la fracción sólida experimental en función del tiempo, con esta se obtiene el radio del grano instantáneo con la ecuación de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (que se explica más adelante como se obtiene) se despeja R como se muestra en la ecuación 2.8.

$$R^t = \left(\frac{-3LN(1 - f_s^t)}{4\pi\hat{N}} \right)^{1/3} \quad (2.8)$$

\hat{N} es el número de grano por volumen unitario [granos/m³], se obtiene mediante el uso de métodos metalográficos.

Para obtener la velocidad de crecimiento de grano se utilizan diferencias finitas como se muestra en la siguiente ecuación.

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\Delta R}{\Delta t} = \frac{R^t - R^{t+\Delta t}}{\Delta t} = \mu * \Delta T^n \quad (2.9)$$

A la ecuación 2.9 se le aplica logaritmo para poder hacer una regresión lineal quedando la ecuación de la siguiente manera.

$$\ln\left(\frac{dR}{dt}\right) = \ln(\mu) + n\ln(\Delta T) \quad (2.10)$$

2.3.2 Método Degand

Este método busca el parámetro pre-exponencial μ y supone $n=2$. Para realizar esto se necesita la ecuación 2.11 que se resuelve por medio de una separación de variables.

$$dR = \mu(\Delta T)^2 dt \quad (2.11)$$

Para resolver esta ecuación se ponen como límites el tiempo de inicio de la solidificación (**tis**) hasta el tiempo en el que existe una coherencia dendrítica (**tcd**) esto último cuando la fracción sólida es aproximadamente 0.19. Por otro lado los límites de integración del radio es desde un valor de $R=0$ hasta el radio promedio $R = \bar{R}$ se integra y se resuelve quedando:

$$\mu = \frac{\bar{R}}{\int_{tis}^{tcd} (\Delta T)^2 dt} \quad (2.13)$$

Se obtendrán los coeficientes por medio del método de crecimiento libre y por el método de Degand los cuales mediante el modelo propuesto serán validados.

2.3.3 Modelo regla de la palanca.

Para este modelo se utiliza el diagrama de fases de Aluminio silicio el cual se muestra en la Figura 2.3.

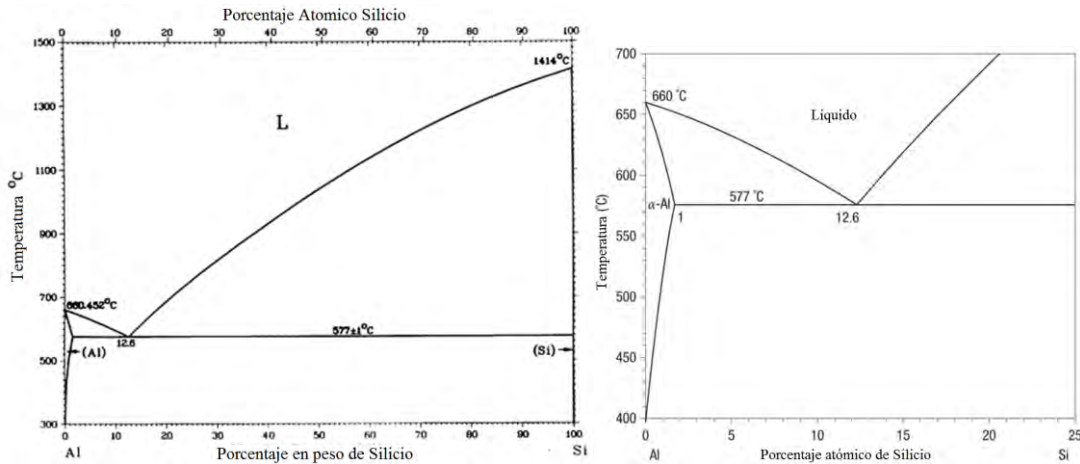


Figura 2.3. Diagrama de fases binario Al-Si [34].

La región de interés es la zona hipo-eutéctica ya que la aleación A356 se sitúa entre 6.5 y 7.5% de Si. Para facilitar el modelo las líneas de liquidus y solidus se vuelven rectas como se muestra en la Figura 2.4.

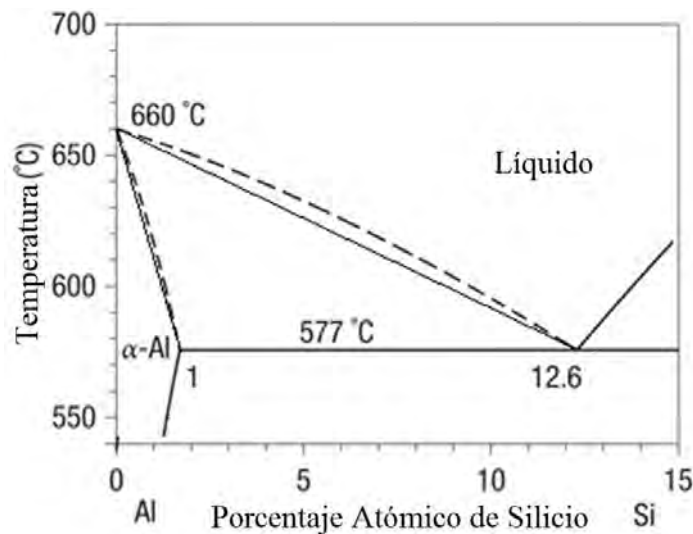


Fig. 2.4 Diagrama modificado donde se muestra las líneas (continuas) a usar para el micro-modelo

Se pueden obtener las ecuaciones lineales de liquidus y solidus (de la forma $Y=a + b*\%Si$) que van a servir para poder realizar regla de la palanca.

Por una parte la ecuación de liquidus tiene la siguiente forma:

$$T_l = T_f + m_l C_l^* \quad (2.14)$$

Donde:

$$m_l = \frac{577-660}{12.6-0} = -6.5873 \frac{^{\circ}\text{C}}{\%Si}$$

Por otra parte la ecuación para solidus tiene la forma:

$$T_s = T_f + m_s C_s^* \quad (2.15)$$

Donde:

$$m_s = \frac{577-660}{1-0} = -83 \frac{^{\circ}\text{C}}{\%Si}$$

Por último se tiene las siguientes ecuaciones por definición:

$$K_o = \frac{m_l}{m_s} = 0.07936$$

$$T_l = T_f + m_l C_o \quad (2.16)$$

$$f_s = \frac{C_l^* - C_o}{C_l^* - C_s} = \frac{C_l^* - C_o}{C_l^*(1 - K_o)} \quad (2.17)$$

De las ecuaciones 2.14, 2.15, 2.16 se sustituyen en 2.17 derivamos la ecuación respecto a la temperatura quedando:

$$\frac{\partial f_s}{\partial T} = \frac{1}{(1 - K_o)(T - T_f)} \left[\frac{T_l - T_f}{T - T_f} \right] \quad (2.19)$$

2.3.4 Modelo de Nucleación más Crecimiento Equiaxial.

En la construcción de este modelo se toma en cuenta la nucleación y el crecimiento del grano en la solidificación eutéctica, para esto es necesario obtener la densidad de núcleos (\dot{N}) en la muestra, el crecimiento se concibe como el cambio en el radio de los granos. El siguiente paso es elaborar una ecuación de la fracción sólida (f_s) dependiente de la densidad de granos y del radio de los granos para lo que se utiliza la ecuación 2.20

$$f_s = \frac{V_s}{V_T} \quad (2.20)$$

Donde:

V_s =volumen que ocupa el sólido en la pieza

V_T =volumen total de la pieza

A partir de aquí describimos el volumen de un grano como si fuera una esfera perfecta.

$$V_G = (4/3)\pi R^3$$

El volumen del sólido se obtiene multiplicando V_G por N .

$$V_s = (4/3)\pi NR^3$$

Para el volumen total V_T se utilizara la unidad de volumen ($1m^3$)

Respetando la definición de fracción solida resulta la ecuación 2.21.

$$f_s = \frac{(4/3)\pi NR^3}{1m^3} \quad (2.21)$$

Se tiene que

$$\frac{N}{V} = \check{N}$$

Donde:

V = volumen unitario

\check{N} = es la densidad de núcleos [núcleos/ m^3]

N = número de núcleos

Esta es una fracción independiente del sistema por que no se tienen las herramientas para medir el radio de los granos en crecimiento, por esto se hace dependiente de otra variable como la temperatura para lo que se deriva parcialmente respecto a la temperatura quedando la ec 2.23:

$$\frac{\partial f_s}{\partial T} = 4\pi\check{N}R^2 \frac{\partial R}{\partial T} \quad (2.23)$$

Como el crecimiento del sólido no es libre en toda la solidificación se agrega un factor que modifica la variación de la fracción solida de modo que $\frac{\partial f_s}{\partial T} \rightarrow 0$ cuando $f_s \rightarrow 1$ por lo que el factor seria $(1 - f_s)$ también llamado factor de empalmamiento.

$$\frac{\partial f_s}{\partial T} = 4\pi\check{N}R^2 \frac{\partial R}{\partial T} * (1 - f_s) \quad (2.24)$$

Y para obtener la ecuación de f_s integramos de la siguiente manera

$$\int_0^{f_s} \frac{\partial f_s}{(1 - f_s)} = \int_0^R 4\pi\check{N}R^2 \partial R \quad (2.25)$$

Haciendo cambio de variable y despejando f_s se obtiene la ecuación de Kolmogorov-Johnson-Mehl expresado en la ecuación 2.26.

$$f_s = 1 - e^{-\frac{4}{3}\pi\check{N}R^3} \quad (2.26)$$

$$Xe = \frac{4}{3} \pi \check{N} R^3 \quad (2.27)$$

Donde:

Xe es la fracción sólida extendida.

Para calcular el radio se utiliza la ecuación 2.7 o 2.11 dependiendo el método que se quiera usar (crecimiento libre o Degand).

Para calcular ΔT se tiene que:

$$\Delta T = T^* - T^t \quad (2.28)$$

Donde T^* se obtiene:

$$T^* = T_f + (T_l - T_f) * (1 - f_s)^{(K_o-1)} \quad (2.29)$$

Donde T_f es la temperatura de fusión del aluminio y T_l es la temperatura de líquido.

Para actualizar el radio se utiliza el método de Euler la cual tiene la siguiente forma:

$$Y' = Y + \frac{dy}{dx} * \Delta x \quad (2.30)$$

Donde:

- Y' es la variable actualizada respecto al delta de x
- Y es la variable en el estado actual
- $\frac{dy}{dx}$ es el cambio de la variable Y respecto de X
- Δx es el cambio en X el cual el usuario propone.

Interpolado al caso en cuestión se tiene la siguiente ecuación.

$$R^{t+\Delta t} = R^t + \left. \frac{\partial R}{\partial t} \right|^t * \Delta t \quad (2.31)$$

2.3.5 Modelo de Esfera equivalente.

Este modelo toma en consideración 3 etapas diferentes combinando los dos modelos anteriores de tal manera que las etapas son separadas como se observa en la Figura 2.5.

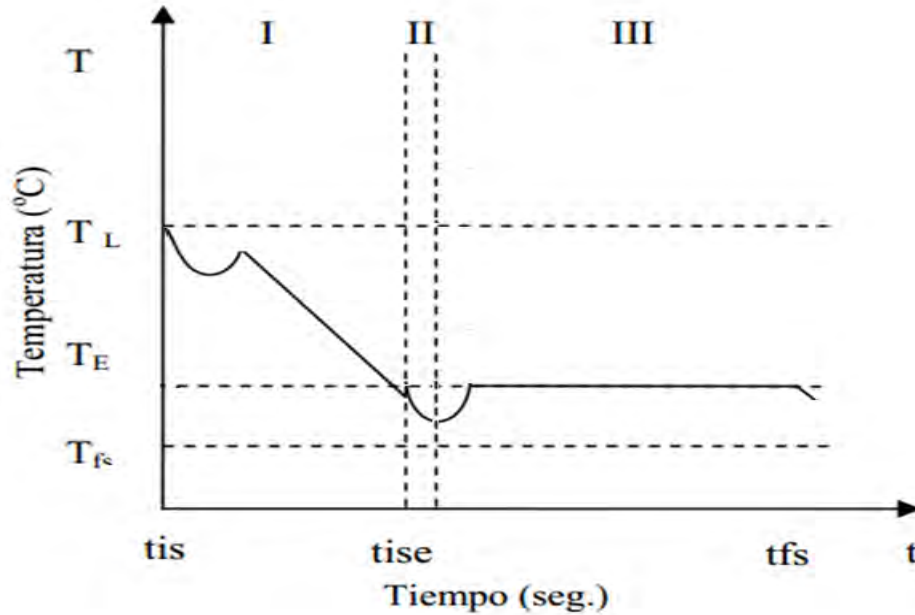


Figura 2.5. Curva de enfriamiento donde se ilustra la zona que concierne a cada etapa.

Donde:

- I. Zona de solidificación dendrítica de la fase primaria.
- II. Zona donde existe una solidificación simultánea de la fase primaria y la fase eutéctica.
- III. Zona donde únicamente solidifica la fase eutéctica.

Etapas:

Esta etapa utiliza el mismo principio que se mencionó en el modelo de regla de la palanca de modo que a la ecuación 2.17 solo se le agrega el factor de empalmamiento quedando la siguiente ecuación.

$$f_s = \frac{C_l^* - C_o}{C_l^*(1 - K_o)} * (1 - f_s) \quad (2.32)$$

Se integra la ecuación 2.32 para obtener la composición promedio en el líquido.

$$df_s = \frac{dC_l^*}{C_l^*(1 - K_o)} * (1 - f_s) \quad (2.33)$$

$$(1 - K_o) \int \frac{df_s}{(1 - f_s)} = \int_{C_o}^{C_l^*} \frac{dC_l^*}{C_l^*} \quad (2.34)$$

Resolviendo la integral y despejando C_l^* se obtiene la ecuación de la concentración promedio en el líquido (C_{AVG}) quedando:

$$C_{AVG} = C_o * (1 - f_s)^{K_o-1} \quad (2.35)$$

De este modo se podrá obtener la variación del radio dendrítico (R_d) dado por la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial R_d}{\partial t} = \mu * \Delta C^n = \mu * (C_l^* - C_{AVG})^2 \quad (2.36)$$

Donde C_l^* se despeja de la ecuación 2.14:

$$C_l^* = \frac{T - T_l}{m_l}$$

Teniendo la variación del radio se puede obtener la fs futura con la ecuación 2.26 de Kolmogorov-Johnson-Mehl utilizando la fracción solida extendida dendrítica (X_d) quedando

$$f_s = 1 - e^{-X_d} \quad (2.37)$$

$$X_d = \frac{4}{3} \pi \check{N}_d R_d^3 \quad (2.38)$$

Etapa II:

Para la etapa II se considera el crecimiento de la fase primaria o dendrítica junto con el crecimiento de la fase eutéctica por lo que f_s queda de la siguiente manera:

$$f_s = \frac{V_{sd}}{V_T} + \frac{V_{se}}{V_T} = \frac{4}{3} \pi \check{N}_d R_d^3 + \frac{4}{3} \pi \check{N}_e R_e^3 \quad (2.39)$$

V_{sd} =volumen que ocupa el sólido dendrítico en la pieza [m^3]

V_{se} =volumen que ocupa el sólido eutéctico en la pieza [m^3]

\check{N}_d = es la densidad de núcleos de la fase primaria dendrítica [núcleos/ m^3]

\check{N}_e = es la densidad de núcleos de la fase eutéctica [núcleos/ m^3]

R_d = Radio de los granos dendríticos [m^3]

R_e = Radio de los granos eutécticos [m^3]

En esta etapa también hacemos dependiente el cambio de la fracción solida con respecto al cambio en el tiempo de modo que la ecuación resultante es:

$$\frac{df_s}{dt} = [4\pi \check{N}_d R_d^2 \frac{dR_d}{dt} + 4\pi \check{N}_e R_e^2 \frac{dR_e}{dt}] \quad (2.40)$$

Integrando y despejando f_s se obtiene:

$$f_s = 1 - e^{-X_e - X_d} \quad (2.41)$$

El crecimiento dendrítico se considera como el eutéctico

Tenemos que

$$dfs = df_{sd} + df_{se} \quad (2.42)$$

Por lo que derivando la ecuación 2.42 y aproximando las diferenciales en deltas se obtiene la siguiente ecuación.

$$\Delta fs = \Delta Xd * e^{-Xe-Xd} + \Delta Xe * e^{-Xe-Xd} \quad (2.43)$$

Donde

$$\Delta f_{sd} = \Delta Xd * e^{-Xe-Xd} \quad (2.44)$$

$$\Delta f_{se} = \Delta Xe * e^{-Xe-Xd} \quad (2.45)$$

$$\Delta Xd = Xd^{t+\Delta t} - Xd^t \quad (2.46)$$

$$\Delta Xe = Xe^{t+\Delta t} - Xe^t \quad (2.47)$$

Se obtiene la diferencia de la fracción solida total en cada paso de tiempo de modo que la fracción solida se actualizaría así.

$$fs^{t+\Delta t} = fs^t + \Delta fs \quad (2.48)$$

El crecimiento del radio dendrítico se da igual que en la etapa I mostrado en la ecuación 2.36 y el crecimiento de radio eutéctico se da igual que en el modelo de nucleación más crecimiento de grano equiaxial mostrado en la ecuación 2.31.

Etapa III

Es la última etapa y únicamente se da solidificación del eutéctico por lo que la fracción solida de la fase primaria se mantendrá hasta que la fracción solida total sea aproximadamente 1. La evolución de esta etapa sería igual que la explicada en la etapa dos, con la única diferencia de que ΔXd siempre es cero debido a que ya no hay solidificación de fase dendrítica.

2.4 Micro-Macro modelo de solidificación

El Micro-macro modelo se resuelve numéricamente y abarca todas las etapas mencionadas al inicio del capítulo para la construcción de una curva de enfriamiento. La etapa 1 y 4 son iguales entre si y también para todos los micro-macro modelos.

2.4.1 Enfriamiento del líquido:

El enfriamiento del líquido tiene lugar desde la temperatura de trabajo del metal líquido hasta que aparecen los primeros núcleos del sólido a la temperatura de liquidus, eutéctica, o de solidificación de un metal puro.

Se utiliza la ecuación 2.5 que para ilustrar mejor se muestra a continuación:

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{hA(T^t - T_\infty)}{m_p C_p}$$

Se sustituyen valores y se calcula, una vez calculado $\frac{dT}{dt}$ se utiliza el método de Euler hasta llegar a la temperatura deseada y/o indicada.

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|^t * \Delta t$$

El rango de temperaturas de esta etapa será $T_{trabajo} \geq T^t \geq T_l$

Donde:

$$T_l = T_f + m_l C_o$$

2.4.2 Enfriamiento del solido:

Para el enfriamiento del solido se hace exactamente lo mismo que el enfriamiento del líquido con la única diferencia de que las temperaturas límites cambian, esta etapa tiene lugar entre las temperaturas $T_s \geq T \geq T_\infty$.

2.4.3 Regla de la palanca.

Después de calcular el enfriamiento del líquido y llegar a la temperatura de liquidus pasamos al micro-macro modelo. Este modelo abarca aleaciones en las que su solidificación es gobernada por una única fase.

Retomando la ecuación 2.3 se despeja $\frac{dT}{dt}$ y se sustituye Q por $\frac{df_s}{dT}$:

$$\rho V H_F \frac{df_s}{dT} - hA(T^t - T_\infty) = \rho C_p V \frac{dT}{dt} \quad (2.49)$$

Sustituyendo $\rho * V$ por la masa experimental de la pieza.

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{hA(T^t - T_\infty)}{m_p (C_p - H_F \frac{df_s}{dT})} \quad (2.50)$$

De este modo se obtendrá la ecuación principal sustituyendo $\frac{df_s}{dT}$ con la ecuación 2.18.

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{hA(T^t - T_\infty)}{m_p (C_p - H_F * \frac{1}{(1 - K_o)(T - T_f)} \left[\frac{T_l - T_f}{T - T_f} \right])}$$

Para obtener el perfil de temperaturas de la solidificación se usa nuevamente el método de Euler el cual actualiza la temperatura en el tiempo al igual que en enfriamiento del líquido.

Debido a que también es de interés la evolución de la fracción sólida se aplica el método de Euler nuevamente pero haciendo un cambio variables en la diferencial de fracción sólida:

$$\frac{df_s}{dt} = \frac{df_s}{dT} * \frac{dT}{dt} \quad (2.51)$$

De este modo se puede aplicar Euler sin ningún problema donde al inicio de esta etapa f_s inicial es 0.

$$f_s^{t+\Delta t} = f_s^t + \left. \frac{\partial f_s}{\partial t} \right|^t * \Delta t$$

La evolución de la fracción sólida en el tiempo es obtenida con esta ecuación. Esta Etapa terminara cuando la fracción sólida este muy próxima a 1.

Para terminar la curva de enfriamiento solo es necesario aplicar el cálculo para enfriamiento de sólido.

2.4.4 Nucleación y crecimiento de grano.

En este micro-macro modelo se analiza una aleación en el punto eutéctico o también el de un metal puro, en el caso del Al-Si esto sería a %Si=12.6

Se calcula el enfriamiento de líquido explicado anteriormente llegando hasta la temperatura eutéctica.

Se utiliza la ecuación 2.3 despejamos $\frac{dT}{dt}$ y sustituimos Q por $\frac{\partial f_s}{\partial t}$ quedando:

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{hA(T^t - T_\infty)}{m_p(C_p - H_F \frac{df_s}{dt})}$$

Como en este caso ambos lados de la ecuación varían respecto al tiempo primero se debe calcular $\frac{df_s}{dt}$ para lo cual se obtiene $\frac{\partial R}{\partial t}$ de la ecuación 2.7.

$$\frac{\partial R}{\partial t} = \mu * \Delta T^n$$

Se aplica Euler

$$R^{t+\Delta t} = R^t + \left. \frac{\partial R}{\partial t} \right|^t * \Delta t$$

Se aplica la ecuación 2.27 y se calcula f_s para $R^{t+\Delta t}$.

$$X_e = \frac{4}{3} \pi \check{N} R^{t+\Delta t^3}$$

$$f_s^{t+\Delta t} = 1 - e^{-X_e}$$

Se tiene en cuenta lo siguiente:

Cuando

$$1 - e^{-Xe} = f_s^{t+\Delta t} \leq 1 \times 10^{-6}$$

Entonces

$$f_s^{t+\Delta t} = Xe$$

El Δf_s se divide entre el delta de tiempo para de este modo obtener $\frac{df_s}{dt}$.

$$\frac{df_s}{dt} = \frac{f_s^{t+\Delta t} - f_s^t}{\Delta t}$$

Se hace sustitución de $\frac{df_s}{dt}$ en la ecuación 2.50 y se obtiene el valor de $\frac{dT}{dt}$ y se aplica Euler.

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|^t * \Delta t$$

Se obtiene el siguiente punto de temperatura y esto se repite hasta llegar a una fracción sólida cercana a 1.

Por último se calcula el enfriamiento del sólido a partir de la última temperatura de la etapa anterior.

2.4.5 Esfera equivalente.

En este micro macro modelo analiza aleaciones en la que solidifiquen 2 fases, tal es el caso de la aleación A356. Esta abarca la etapa II y III de la fig. 2.2 pero se parte en 3 secciones como muestra en la fig. 2.5.

Etapa I

La primera etapa es la solidificación de la fase primaria dendrítica. Para esta etapa inicia calculando C_l .

$$C_l = \frac{T^t - T_f}{m_l}$$

Posteriormente utilizando la ecuación 2.35 se calcula C_{AVG} .

$$C_{AVG} = C_0 * (1 - f_s^t)^{k_0-1}$$

Con esto se puede calcular la variación del radio respecto al tiempo con la ecuación 2.36.

$$\frac{\partial R_d}{\partial t} = \mu * (C_l^* - C_{AVG})^n$$

De este modo aplicando Euler.

$$R_d^{t+\Delta t} = R_d^t + \left. \frac{\partial R_d}{\partial t} \right|^t * \Delta t$$

Se calcula X_d necesario para calcular f_s con la ecuación 2.37.

$$f_s^{t+\Delta t} = 1 - e^{-X_d}$$

En esta parte se toma la misma consideración que en nucleación más crecimiento equiaxial.

Cuando

$$1 - e^{-Xe} = f_s^{t+\Delta t} \leq 1 \times 10^{-6}$$

Entonces

$$f_s^{t+\Delta t} = Xe$$

Se hace el delta f_s y lo se divide entre el delta de tiempo para de este modo obtener $\frac{df_s}{dt}$.

$$\frac{df_s}{dt} = \frac{f_s^{t+\Delta t} - f_s^t}{\Delta t}$$

En este caso no es necesario actualizar f_s .

Utilizando la ecuación del macro-modelo y sustituyendo Q por $\frac{\partial f_s}{\partial t}$ queda

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{hA(T^t - T_\infty)}{m_p(C_p - H_F \frac{df_s}{dt})}$$

Se aplica Euler.

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|^t * \Delta t$$

Esta etapa termina cuando se alcanza la temperatura eutéctica.

Etapa II.

Es el crecimiento simultáneo de la fase primaria y el eutéctico, en esta etapa se empieza calculando:

$$C_l = \frac{T^t - T_f}{m_l}$$

$$C_{AVG} = C_0 * (1 - f_s^t)^{K_0-1}$$

$$\frac{\partial R_d}{\partial t} = \mu * (C_i^* - C_{AVG})^2$$

$$R_d^{t+\Delta t} = R_d^t + \left. \frac{\partial R_d}{\partial t} \right|^t * \Delta t$$

Posteriormente se calcula X_d como se hizo en el paso anterior pero se pondrán los súper índices $(t+\Delta t)$ para especificar que es la fracción sólida extendida futura. De modo que queda de la siguiente forma.

$$X_d^{t+\Delta t} = \frac{4}{3} \pi \check{N} R_d^{t+\Delta t^3}$$

Un vez calculado se obtiene el ΔX_d con la ecuación 2.46.

$$\Delta X_d = X_d^{t+\Delta t} - X_d^t$$

Ahora es necesario obtener ΔX_e de la misma forma que ΔX_d por lo que solo se colocaran las ecuaciones en orden de operación.

$$\frac{\partial R_e}{\partial t} = \mu * \Delta T^2$$

$$R_e^{t+\Delta t} = R_e^t + \left. \frac{\partial R_e}{\partial t} \right|^t * \Delta t$$

$$X_e^{t+\Delta t} = \frac{4}{3} \pi \check{N} R_e^{t+\Delta t^3}$$

$$\Delta X_e = X_e^{t+\Delta t} - X_e^t$$

Posteriormente se calculan los deltas de las fracciones sólidas tanto dendrítica como eutéctica con las ecuaciones 2.44 y 2.45.

$$\Delta f_{sd} = \Delta X_d * e^{-X_e - X_d}$$

$$\Delta f_{se} = \Delta X_e * e^{-X_e - X_d}$$

De este modo se puede obtener $f_s^{t+\Delta t}$.

$$f_s^{t+\Delta t} = f_s^t + \Delta f_{sd} + \Delta f_{se}$$

Ya que se tiene este dato se puede obtener la variación de la fracción sólida con respecto a la variación de tiempo igual que en la etapa anterior.

$$\frac{df_s}{dt} = \frac{f_s^{t+\Delta t} - f_s^t}{\Delta t}$$

Utilizando la ecuación del macro-modelo y sustituyendo Q por $\frac{\partial f_s}{\partial t}$ queda

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{hA(T^t - T_\infty)}{m_p(Cp - H_F \frac{df_s}{dt})}$$

Se sustituye el valor de $\frac{df_s}{dt}$, se obtiene el valor de $\frac{dT}{dt}$ y se aplica Euler.

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|^t * \Delta t$$

Se actualizan las temperaturas. Esta etapa terminara cuando $\frac{dT}{dt}=0$

Llegado este punto es importante tomar en cuenta que la f_{sd} ya no cambiara en toda la curva.

Etapa III

En esta etapa es necesario repetir la parte eutéctica de la etapa anterior, por lo que solo se expresaran las ecuaciones en su correspondiente orden de cálculo.

$$\frac{\partial R_e}{\partial t} = \mu * \Delta T^2$$

$$R_e^{t+\Delta t} = R_e^t + \left. \frac{\partial R_e}{\partial t} \right|^t * \Delta t$$

$$X_e^{t+\Delta t} = \frac{4}{3} \pi \check{N} R_e^{t+\Delta t^3}$$

$$\Delta X_e = X_e^{t+\Delta t} - X_e^t$$

$$\Delta f_{se} = \Delta X_e * e^{-X_e - X_d}$$

Tomando en cuenta que X_d es la última registrada en la etapa II.

$$f_s^{t+\Delta t} = f_s^t + \Delta f_{se}$$

$$\frac{df_s}{dt} = \frac{\Delta f_{se}}{\Delta t}$$

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{hA(T^t - T_\infty)}{m_p(Cp - H_F \frac{df_s}{dt})}$$

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|^t * \Delta t$$

Este paso se repite hasta llegar a una fracción solida total de aproximadamente 1.

Por ultimo solo se extiende la curva calculando el enfriamiento del solido hasta la temperatura que se crea conveniente.

Capítulo III

3. Desarrollo experimental

3.1 Preparativos previos.

Para el desarrollo de la parte experimental de la presente tesis se prepararon 10 kilogramos de aleación A356 la cual se homogenizó la composición química de la aleación existente. Para esto se utilizó un horno de crisol con capacidad de 20 kilogramos para aleaciones no ferrosas.

La composición química Inicial fue la siguiente:

Elemento	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
%w/w	6.19	0.3617	0.0109	0.0140	0.2697	0.0515	0.0105	Bal

Esta es la aleación base que se utilizó para toda la experimentación a la cual se le fueron agregando diferentes cantidades de inoculante para obtener los niveles de refinación deseados.

Los 5 niveles de refinación calculados fueron; sin refinación (0.01%Ti), 0.02, 0.03, 0.04 y 0.06 %Ti, los niveles experimentales se encuentran en la Tabla 3.1.

De este modo se obtuvieron muestras y curvas de enfriamiento de cada uno de los niveles de refinación esto con el fin de alcanzar los objetivos estipulados mediante el tratamiento numérico a las curvas de enfriamiento obtenidas y un conteo de grano metalográfico de las muestras obtenidas.

Tabla 3.1: Composición química en la fusión de las probetas.

Corrida 1								
Elemento	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
%w	6.19	0.3617	0.0109	0.014	0.2697	0.0515	0.0104	bal
Corrida 2								
Elemento	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
%w	6.37	0.3607	0.0121	0.0139	0.2844	0.052	0.0227	bal
Corrida 3								
Elemento	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
%w	6.23	0.3561	0.0128	0.0141	0.2604	0.0522	0.0304	bal
Corrida 4								
Elemento	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
%w	6.39	0.3789	0.0118	0.0142	0.2691	0.0524	0.0402	bal
Promedio	6.295	0.2915	0.0095	0.0112	0.2167	0.0416		

A continuación se describirá el equipo y proceso que se siguió para alcanzar los objetivos estipulados.

El hardware utilizado para el sistema de adquisición de datos fue cDAQ-9188 junto con un módulo de la serie C adquisidor de temperaturas de National Instruments para el cual es necesario utilizar el software Lab View de la misma compañía.

Los siguientes pasos fueron:

- Armar termopares clase K
- Obtener y cortar aleación liga para refinar (5%Ti y 1%B)
- Hacer moldes de Silicato CO_2
- Ensamblar moldes con termopares

3.1.1 Moldes.

Los moldes se fabricaron con arena Oklahoma 90-100 con 5% de peso de resina y para endurecer la mezcla se le insufló CO_2 a 5 L/min por 120 segundos. (Ver Figura 3.2)

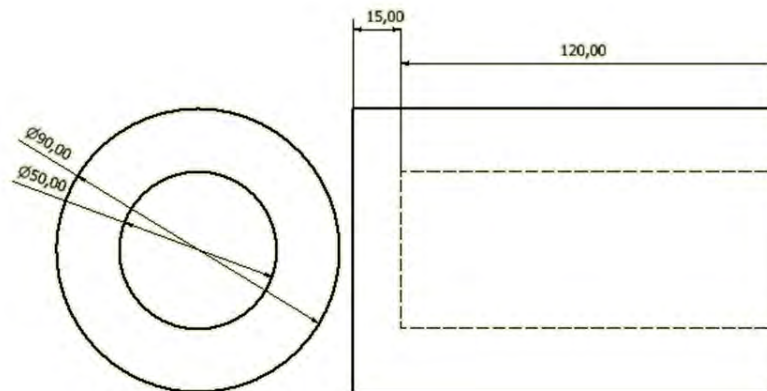


Figura 3.1 Dibujo del molde utilizado para vaciar las piezas, unidades en mm.

Los termopares fueron ensamblados con los moldes por medio de un agujero hechos en los moldes justo en el centro de la base donde se introdujeron los termopares de forma que el termopar estuviera centrado y a 4 centímetros dentro del molde.

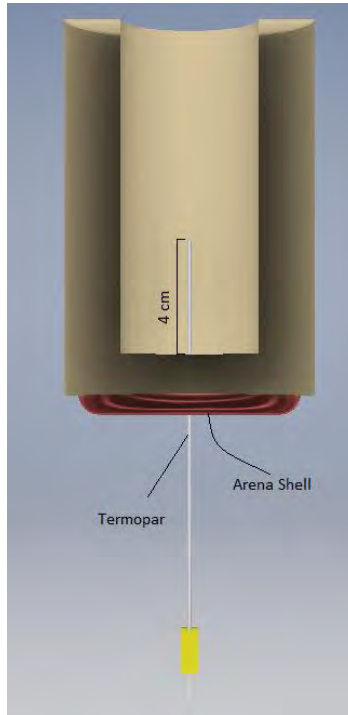


Figura 3.2 Imagen representativa del molde ensamblado con el termopar.

Para fijar los termopares en su lugar se utilizó arena Shell como se muestra en la Figura 3.2. Esta arena se coció utilizando una placa caliente (350°C) en contacto directo por 3 min.

3.2 Montaje y fusión.

Para el montaje fue necesario utilizar una caja para moldes de arena y asbesto, en esta caja se colocaron 3 moldes de forma tal que el conector macho del termopar saliera por debajo de la caja y el molde quedara a ligeramente por encima del nivel de la caja (aproximadamente 1 cm).

El equipo adquisidor fue montado como se muestra en la figura 3.3 utilizando 3 canales, estos fueron probados antes de ser conectados a su respectivo termopar.

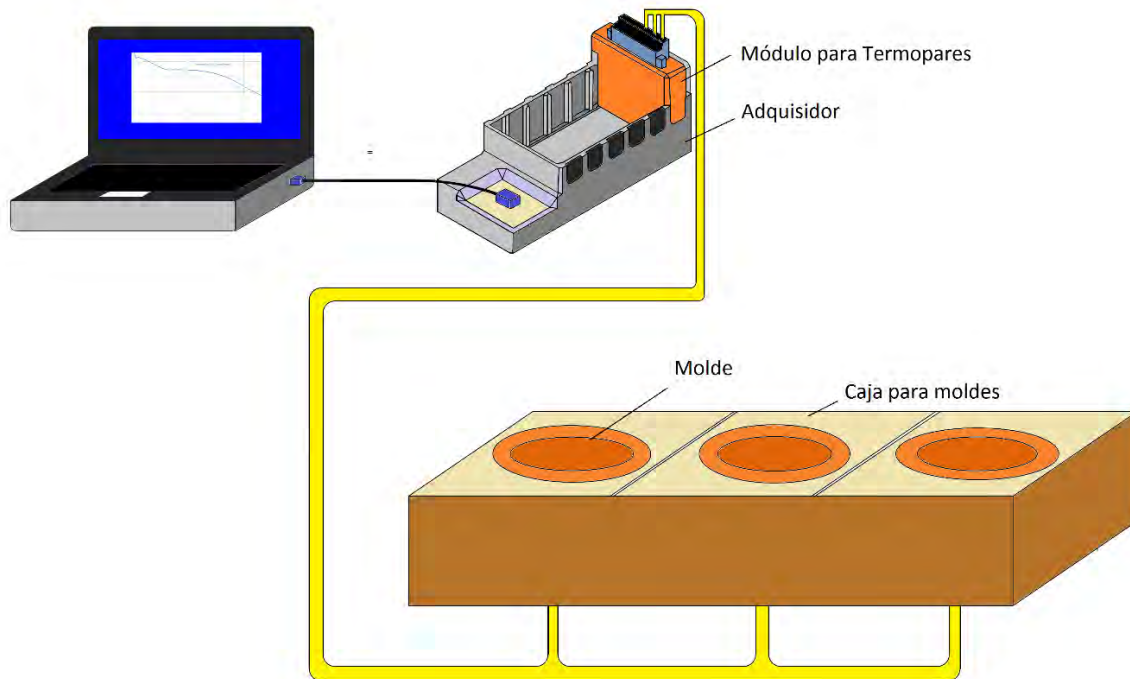


Figura 3.3: representación esquemática del montaje del equipo adquisidor con el ordenador y los moldes con termopar.

Para la parte de fusión se utilizó la siguiente secuencia de pasos:

1. Ensamble del chasis
2. Conexiones chasis ordenador y cables de energía.
3. Inicio del programa Lab-view
4. Montaje de tres moldes en la caja de moldes
5. Conexión de chasis con los termopares de los moldes.
6. Prueba de funcionamiento de los termopares.
7. Fusión de aproximadamente 1,900 gramos de aluminio previamente homogenizado
8. Precaentado de moldes,
9. Una vez el metal fundido llego a 700 °C se agrega el inoculante, revolver perfectamente y dar 5 minutos de permanencia al inoculante.
10. Obtener moneda para análisis químico y confirmar composición química con la esperada.
11. Desgasificar por 10 min por medio de una lanceta sumergida en el metal líquido que insuffle argón.
12. Llevar el metal líquido a una temperatura de 720 ± 5 °C.
13. Iniciar programa adquisidor.
14. Vaciar en los moldes.
15. Esperar hasta que el metal llegue a un temperatura igual o menor a 400 °C y terminar.

16. Desconectar termopares y obtener las piezas coladas.
17. Se repitió del paso 4 al 16 para todos los niveles de refinación.

Una vez que se tuvieron todas las curvas se les hizo un tratamiento numérico llamado filtro de Savitzky–Golay con el cual se logró eliminar el poco ruido que tenía los datos adquiridos.

Con las curvas suavizadas se obtuvo el coeficiente global de transferencia de calor para cada muestra como se explica en el sección 2.2.1 de modo que se obtuvo la curva de h vs T para finalmente obtener una ecuación $h(T)$ mediante regresiones con la ayuda del programa TableCurve 2D. Se optó por tener una regresión de la forma $y = e^{a+bx^3}$ debido a que su factor de ajuste es mucho mejor que uno de la forma $y = a + bx^3$ siendo $r > 0.975$ y $r < 0.7$ respectivamente.

3.3 Desbastado y macro-ataque

Obtenidas todas las piezas a todos los niveles de refinamiento requeridos se procede al corte de las piezas exactamente a 4 cm partiendo de la base de la pieza donde se encuentra la punta del termopar.

Después del corte de las piezas siguió el desbaste de las mismas por la cara cortada, este desbaste se hizo hasta lija 600 para todas las piezas.

El siguiente paso fue el macro-ataque el cual se realizó sumergiendo la cara desbastada en CuCl_2 diluida en agua al 20% por aproximadamente 7 segundos, después se enjuaga la pieza para poder sumergirla en una solución de HNO_3 y HF (3:1) por aproximadamente 5 segundos enjuagando inmediatamente después, de este modo la macro-estructura queda totalmente revelada.

Por último se hizo un examen visual para el conteo de granos y estos se cuantificaron por medio del método de Degand mediante el uso del programa Axio-Vision.

Capítulo IV

Resultados.

Se realizó lo descrito en el capítulo III y se procedió a aplicar la metodología encaminada a la obtención de los parámetros de crecimiento de grano para diferentes contenidos de titanio.

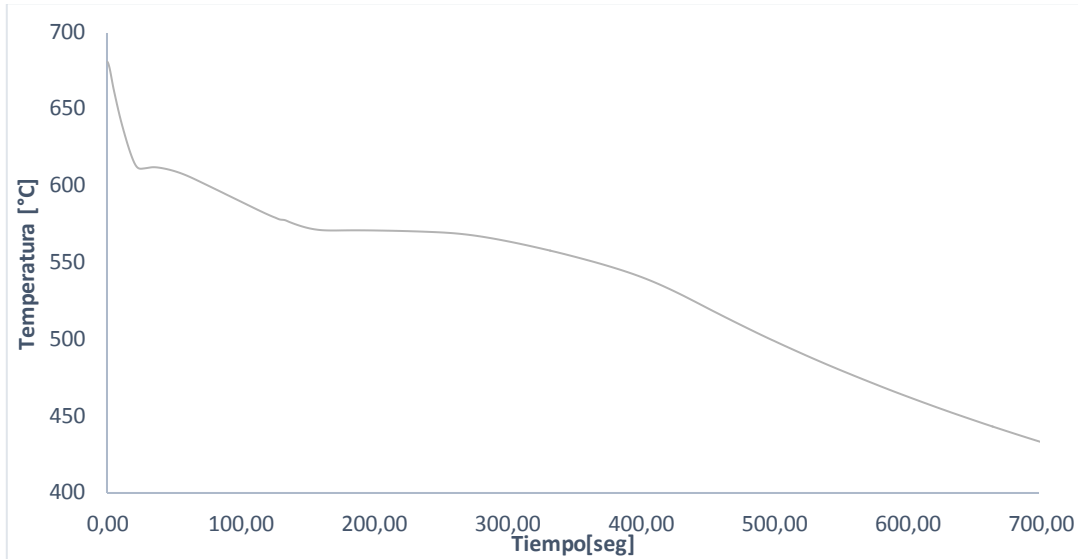


Fig. 4.1 Grafico de la curva de enfriamiento experimental de la probeta blanco (0.01%Ti) termopar 1.

La Figura 4.1 muestra una curva de enfriamiento típica asociada al enfriamiento y solidificación de una muestra experimental sin adición de refinador. Esta curva muestra las 4 etapas descritas en la Figura 2.2 donde en este caso $t_{is}=21s$, $t_{ise}=138s$ y $t_{fs}=432s$ refiriéndose al tiempo. Las temperaturas para esta curva son $T_L=621^{\circ}C$, $T_E=577^{\circ}C$ y $T_{tfs}=530^{\circ}C$

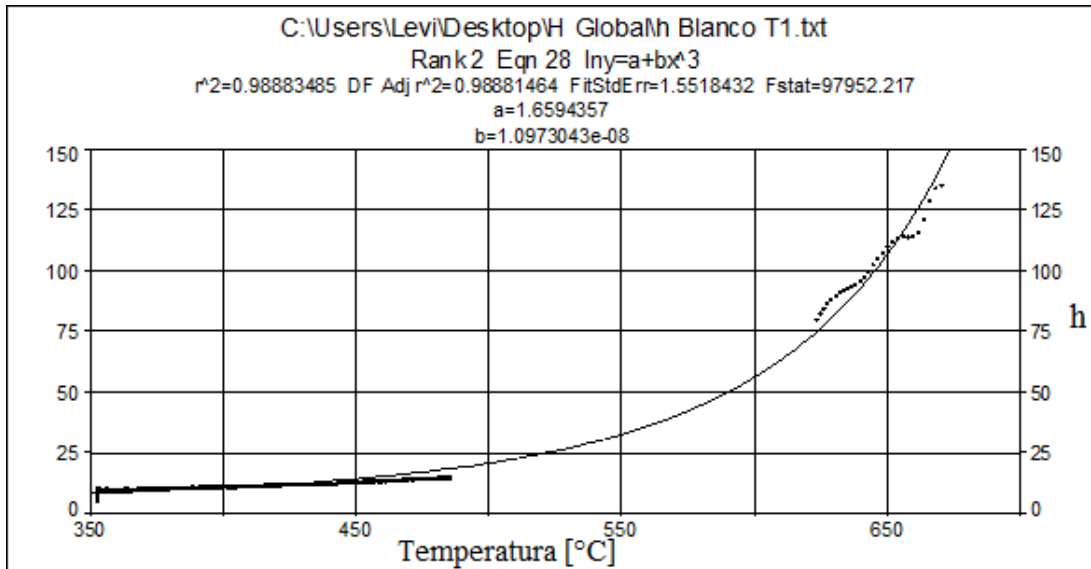


Figura 4.2 Grafico de curva de h en función de la temperatura junto con la ecuación a la que tienden los datos que está en la forma $h(T) = e^{a+b*T^3}$.

La Figura 4.2 muestra una curva típica de $h=h(T)$ donde se procesa para obtener la función por medio de regresiones.

De este modo se obtuvieron las funciones de h para todas las probetas quedando los valores registrados en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Valores de a y b de la ecuación de $h(T) = e^{a+b*T^3}$ para cada probeta.

	T1		T2		T3	
%Ti	A	b	a	b	a	b
0.01	1.659436	1.0973E-08	1.1657352	1.2239E-08	1.7251647	1.0960E-08
0.02	1.4373018	1.1122E-08	1.0165350	1.2283E-08	0.9072042	1.1509E-08
0.03	1.2703989	1.1996E-08	1.5586720	1.0677E-08	1.2079558	1.1708E-08
0.04	1.2743258	1.1532E-08	1.3591893	1.1670E+00	1.157526	1.1930E-08

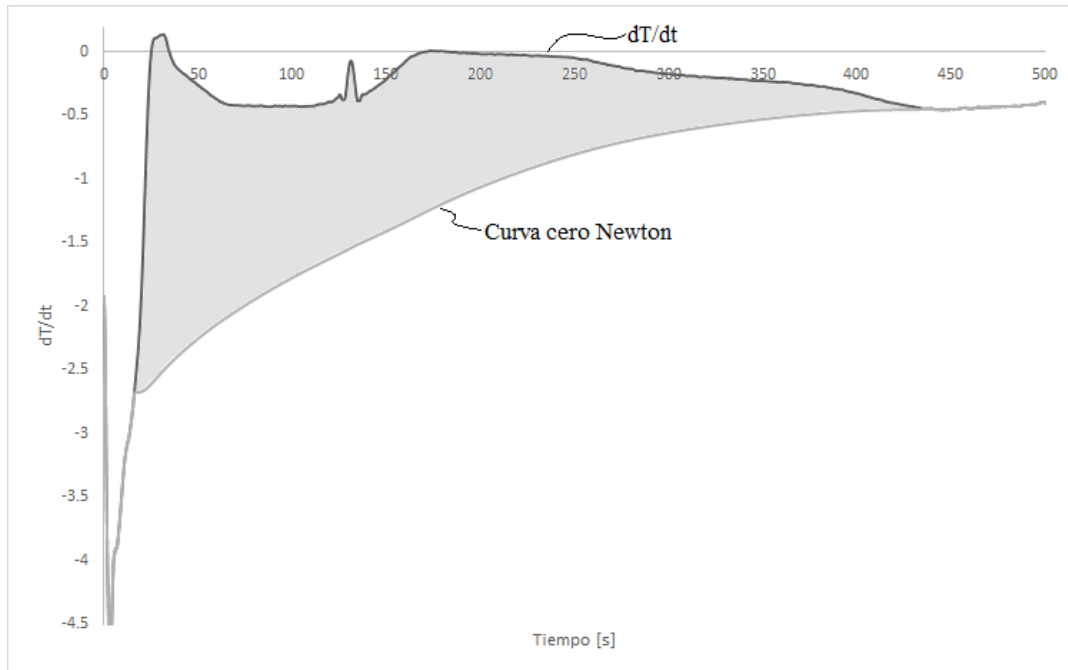


Figura 4.3 Gráfico de dT/dt y la curva cero de Newton con respecto al tiempo.

La Figura 4.3 muestra la primera derivada de la curva de enfriamiento mostrada previamente en la figura 4.1 a su vez se muestra la curva cero de Newton. Se utilizó el método de Newton para obtener la entalpia de solidificación (área sombreada de la Figura 4.3 multiplicada por el C_p) así como la evolución de la fracción sólida en función del tiempo de acuerdo al procedimiento descrito en el capítulo I sección 1.6.

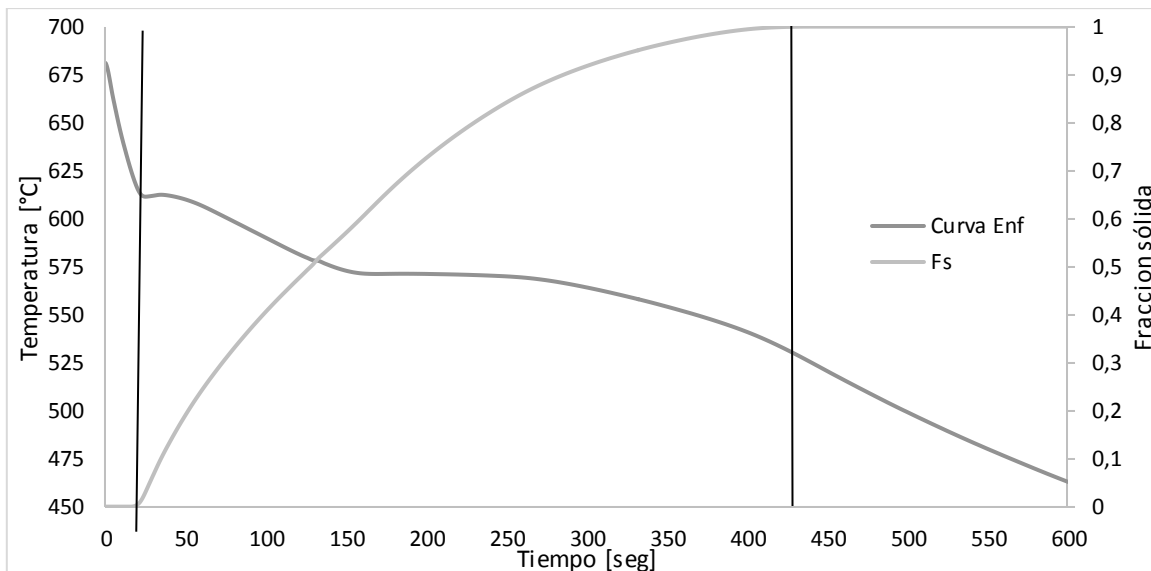


Figura 4.4 Gráfica doble, evolución de la curva de enfriamiento y la fracción sólida.

En la Figura 4.4 se ilustra la evolución de la fracción sólida obtenida mediante el análisis de Newton con respecto al tiempo junto con la curva de enfriamiento típica experimental, de

este modo se puede observar mucho mejor donde empieza la solidificación y donde termina exactamente.

Tabla 4.2. Valores de entalpía de solidificación

Hf [j/kg]	T1	T2	T3
0.01 %Ti	439442.983	596008.901	495397.416
0.02 %Ti	443371.5134	523925.209	485903.376
0.03 %Ti	458071.0685	430841.136	523944.866
0.04 %Ti	401361.6538	453774.197	480864.356
Promedio	435561.8047	501137.361	496527.504
Desviación estándar	24168.65994	74620.6489	19245.7368
Intervalo de confianza	23684.85152	73126.8922	18860.4755

Tabla 4.3 Intervalos confiables de entalpías de solidificación para cada termopar

	L [j/kg]
T1	435561.8 ± 23684.9
T2	501137.4 ± 73126.9
T3	496527.5 ± 18860.5

Las tablas 4.2 y 4.3 muestran los valores de L con sus intervalos confiables. Teniendo en cuenta que el valor de L reportado en la literatura es de 430518 J/kg al haberse reproducido un dato cercano al reportado se puede asegurar que las muestras manejadas en el canal 1 tuvieron las mejores condiciones experimentales. Debido a este resultado se puede descartar de forma preliminar los resultados de las muestras manejadas en el canal 2 y 3 debido a que es posible que los datos generados por estos sean erróneos.

Tabla 4.4. Valores de tamaño de grano y densidad de granos obtenidos mediante conteo metalográfico en el termopar 1:

	Densidad de granos [Granos/M3]	Tamaño de grano [mm/grano]
0.01	116850480	2.0455
0.02	770254630	1.0909
0.03	1876037037	0.8108
0.04	2647162037	0.7229

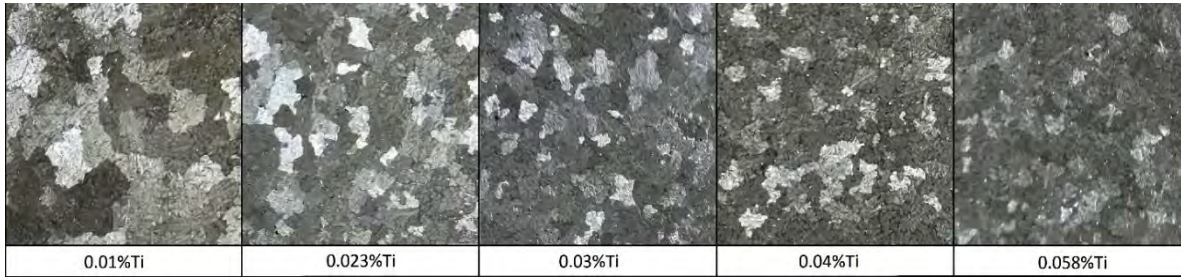


Figura 4.5. Muestra visual del tamaño de grano de aproximadamente 1.5 cm² de área.

En la Figura 4.5 se observa la variación de tamaños de los granos que existe en las muestras a los diferentes niveles de refinador, estas imágenes están a las mismas dimensiones y se observa que la muestra con 0.01% Ti tiene el tamaño de grano más grande mientras que el que tiene 0.058%Ti que tiene un tamaño de grano suficientemente fino como para que los límites de granos no se alcancen a percibir al aumento de la imagen.

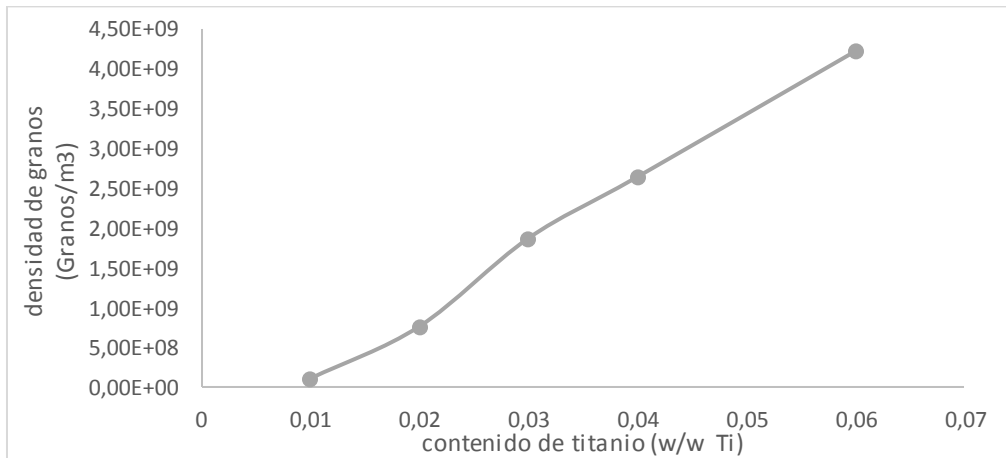


Figura 4.6 Grafico de la evolución de la densidad de granos con respecto al contenido de Titanio

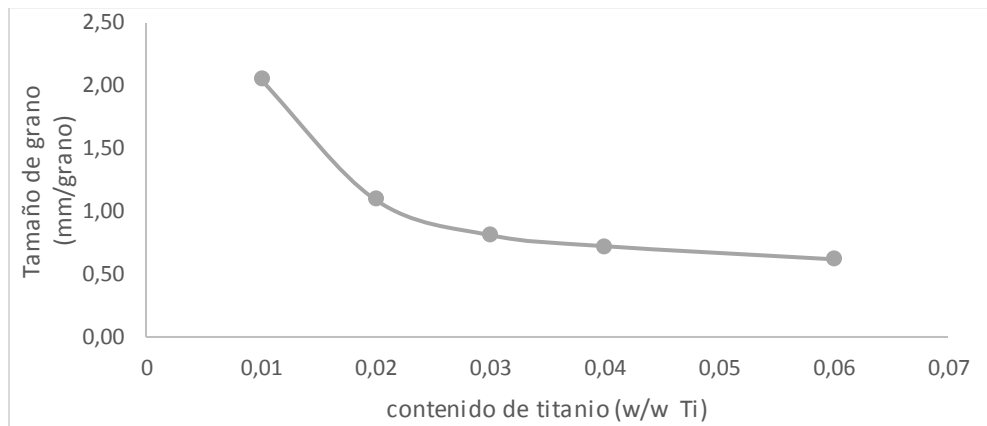


Figura 4.7 Evolución del tamaño de grano con respecto al porcentaje de titanio.

Para avanzar en el procesamiento numérico fue necesario obtener la densidad de granos por unidad de volumen además del radio promedio de los granos para los diferentes niveles de refinador. Estos valores se encuentran en la Tabla 4.4 además de que se puede apreciar de mejor manera en las Figuras 4.6 y 4.7 estos valores son totalmente experimentales se obtuvieron dibujando 7 líneas rectas de 1 cm en direcciones aleatorias haciendo un conteo mediante el método de Degand, esto para cada muestra. A continuación en la Figura 4.8 se muestra una comparación de dos gráficos de tamaño de grano con respecto al porcentaje de refinador presente en la aleación, uno obtenido del libro de Gruzlezki y otro es la Figura 4.7.

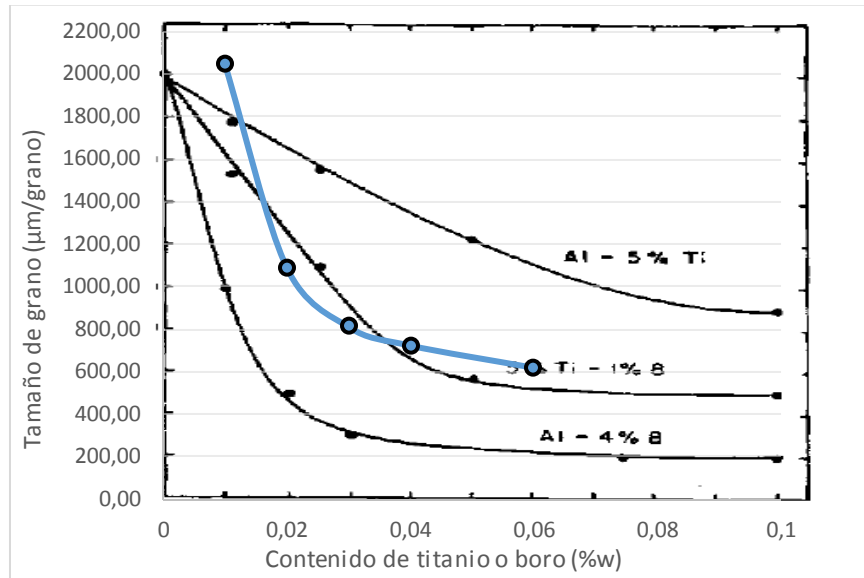


Figura 4.8. Comparación de gráfico extraído de la literatura [11] y el obtenido experimentalmente en la presente tesis.

En la Figura anterior hay que dejar en claro que la aleación liga utilizada como refinador fue el 5Ti-1B, y se observa que la curva experimental tiene el mismo comportamiento que la curva reportada en la literatura por lo que se puede asegurar que la densidad de granos así como el tamaño de grano son correctos.

Se realizó el procesamiento numérico de las fracciones sólidas con la densidad de granos por unidad de volumen obtenida anteriormente. Tal y como se describe en el capítulo 2 sección 2.3.1 y 2.3.2 para obtener los parámetros de crecimiento de grano usaron los métodos de Degand y crecimiento libre. La tabla 4.5 y 4.6 muestra los valores obtenidos para los niveles de refinador de grano empleados.

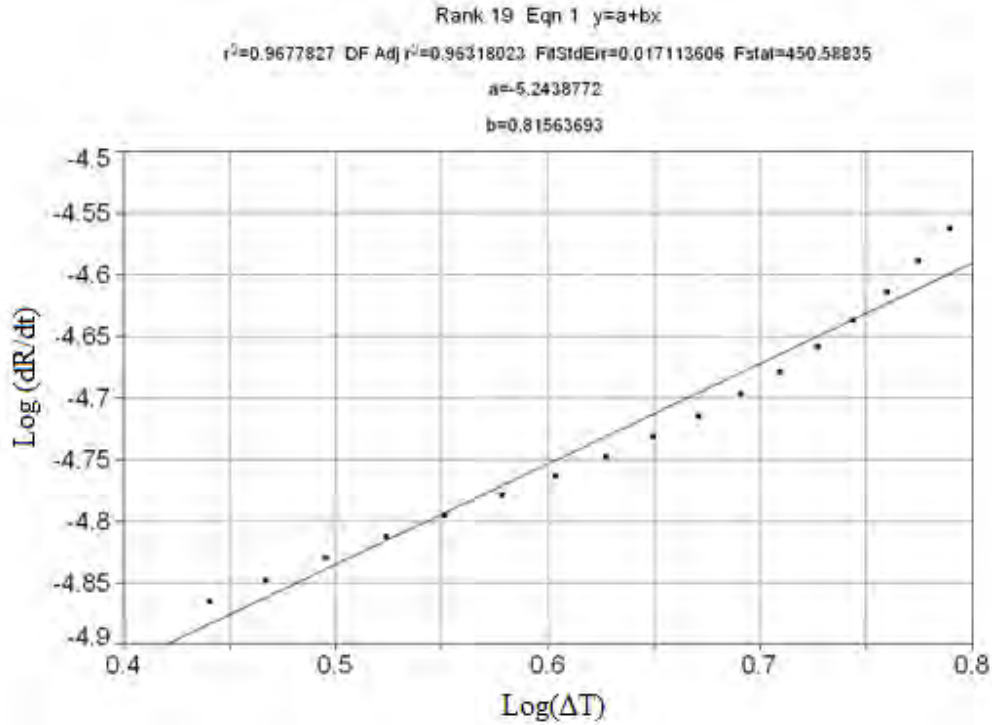


Fig. 4.9 Regresión lineal de grafica $\log(\Delta T)$ vs $\log(dR/dt)$ para obtener coeficientes cinéticos.

La Figura 4.9 es una representación de cómo se obtuvieron los valores de μ y n para el método de crecimiento libre tal y como se describe en el capítulo 2 sección 2.3.1, se hizo la regresión lineal mediante el programa Table-curve 2D.

Tabla 4.5 Valores cinéticos obtenidos (para cada nivel de refinador) por el método de crecimiento Libre.

C.L.	n	M
0.01%Ti	0.718132 ± 0.078835	$(6.0394 \pm 0.74929) \times 10^{-6}$
0.02%Ti	0.821862 ± 0.384330	$(3.0767 \pm 1.3017) \times 10^{-6}$
0.03%Ti	0.994211 ± 0.148990	$(1.7371 \pm 0.1455) \times 10^{-6}$
0.04%Ti	1.314378 ± 0.299153	$(8.7352 \pm 4.713) \times 10^{-7}$

Tabla 4.6. Valores cinéticos obtenidos (para cada nivel de refinador) por el método de Degand.

Degand	μ
0.01	9.28E-06
0.02	4.02E-06
0.03	1.98E-06
0.04	1.02E-06

En ambos casos existen el coeficiente cinético pre-exponencial μ así como el coeficiente exponencial n , la diferencia entre ambos métodos es que Degand supone n constante e igual a 2 y en crecimiento libre es una variable.

Analizando primero el coeficiente pre-exponencial μ , en ambos casos se comporta de la misma forma, inversamente proporcional a la cantidad de refinador agregado a la aleación, si tomamos en cuenta la ecuación 2.7 que para fines prácticos se presentara a continuación: $(\frac{\partial R}{\partial t} = \mu * \Delta T^n)$ se observa que μ es directamente proporcional a la velocidad de crecimiento del radio de grano lo que nos indica que a mayor cantidad de refinador de grano menor será la velocidad de crecimiento de grano lo cual tiene sentido puesto que así da mayor oportunidad para que otros núcleos sean formados.

Ahora el coeficiente exponencial n empezando por crecimiento libre es directamente proporcional a la cantidad de refinador agregado a la aleación, pero aquí al ser un valor exponencial además de tener valores menores y mayores a 1 como se muestra en la Tabla 4.5 este puede influir de maneras variadas a la velocidad de crecimiento de grano y que al analizarlo de manera global se observa que la velocidad de crecimiento del radio de grano aumenta conforme es mayor la cantidad de refinador. Lo anterior mencionado habla de un equilibrio entre la velocidad de crecimiento de grano y el sub-enfriamiento tal y como se muestra en la ecuación 2.7.

En el caso de Degand el coeficiente n se toma contante e igual a dos esto quiere decir que el ΔT siempre tendrá el mismo peso independientemente de la presencia de refinador de grano, esto tiene un resultado muy peculiar que se mostrara y explicara más adelante.

Se introdujo en los modelos elaborados la densidad de granos, la entalpia de fusión y los parámetros de crecimiento asociados con cada concentración de refinador de los métodos de Degand y crecimiento libre con el fin de validar semi-cuantitativamente los valores obtenidos para los parámetros de crecimiento de grano, Estos fueron elaborados mediante la ayuda de un código elaborado en fortran mostrado en el anexo II.

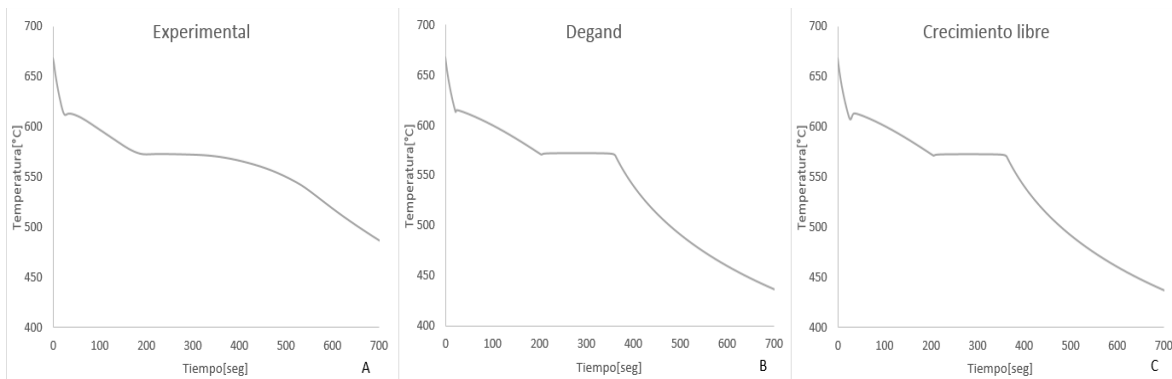


Figura 4.10. Comparación de la curva experimental vs curvas simuladas.

Su observa en la figura anterior la curva de enfriamiento experimental (A) más las curvas simuladas por los dos métodos mencionados con anterioridad (Degand [B] y Crecimiento

Libre [C]). La zona que nos interesa es la II mencionada en la Figura 2.2 debido a que en esta zona se encuentra la coherencia dendrítica que define el tamaño de grano final. Ahora si bien la zona I y II de las curvas simuladas tienen una buena concordancia con la curva experimental, la zona III tiene una diferencia considerable, esto es debido a que para calcular los coeficientes cinéticos eutécticos es necesario acudir a otros métodos que no se manejaron en el presente documento ya que no son necesarios para el objetivo propuesto.

Con el propósito de validar los valores de los parámetros de crecimiento de Degand y crecimiento libre se procede a comparar las tendencias experimentales de las curvas de enfriamiento en la vecindad inmediata de la recalcencia primaria de cada curva (referentes a la solidificación de la fase primaria).

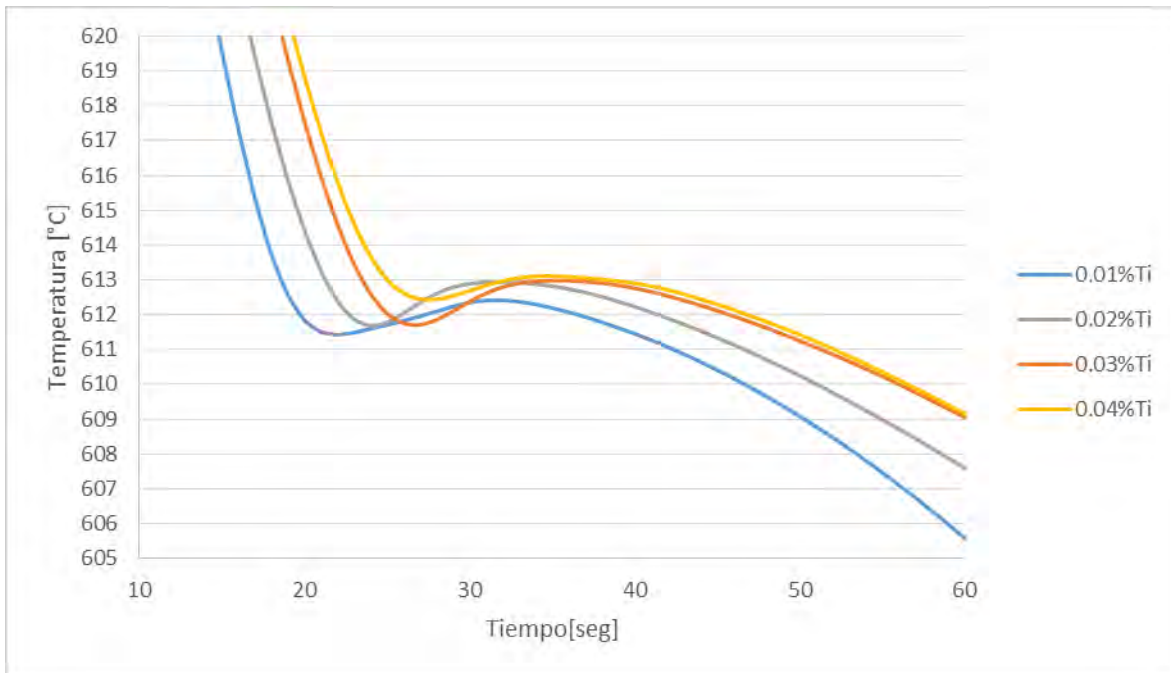


Figura 4.11. Comparación de todas las curvas experimentales manejadas en el canal 1 del adquisidor.

Observando la recalcencia de las curvas de enfriamiento mostradas en la Figura 4.11 hay 2 tendencias muy visibles respecto al contenido de refinador de grano se mencionaran a continuación:

- A un mayor contenido de refinador de grano el ΔT o amplitud (si se observa como una onda) de la recalcencia disminuye.
- A mayor contenido de refinador de grano la frecuencia (si se observa la recalcencia como una onda) también disminuye.

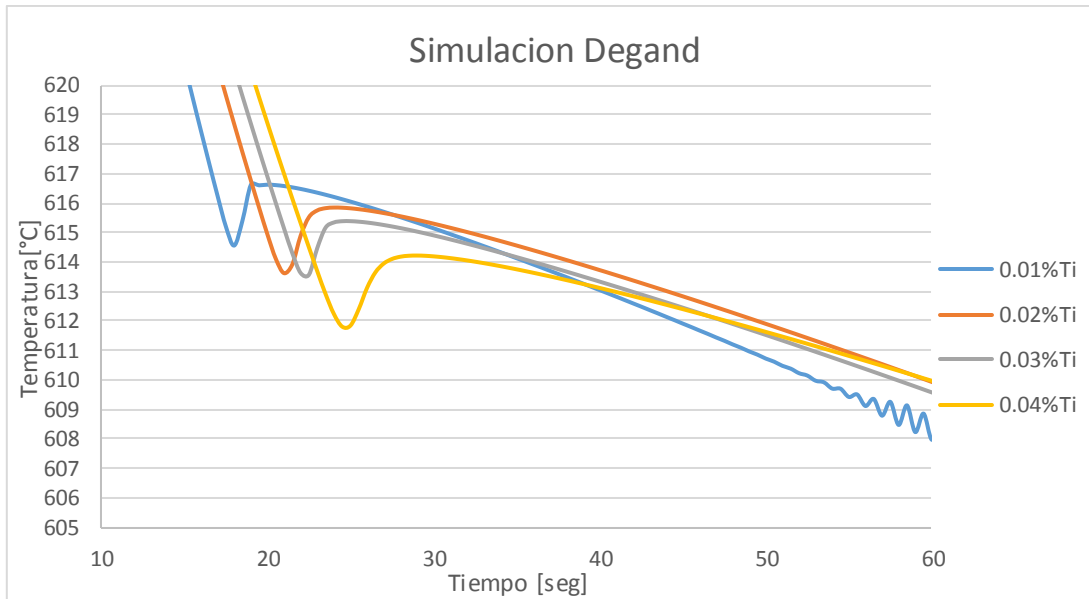


Figura 4.12. Comparación de todas las curvas simuladas utilizando el método de Degand.

Las Curvas simuladas por medio del método de Degand mostradas en la figura 4.12 tienen un comportamiento muy visible pero que es contraria al comportamiento de las curvas de enfriamiento experimentales, Este método predice que conforme aumente el contenido de refinador de grano la recalescencia aumentara de amplitud y frecuencia, esto está completamente errado ya que como se mencionó pasa lo contrario, por este motivo se puede afirmar que el método de Degand no es apropiado para obtener los valores cinéticos ya que no es posible validar la metodología ya que predice valores erróneos.

Como se mencionó anteriormente el hecho de que $n=2$ provoca que las curvas se comporten como se observa en la Figura 4.12, la frecuencia se mantiene prácticamente constante como se reporta en la Tabla 4.7 además de que provoca que la recalescencia se aleje más de la temperatura de liquidus conforme se aumente el contenido de refinador.

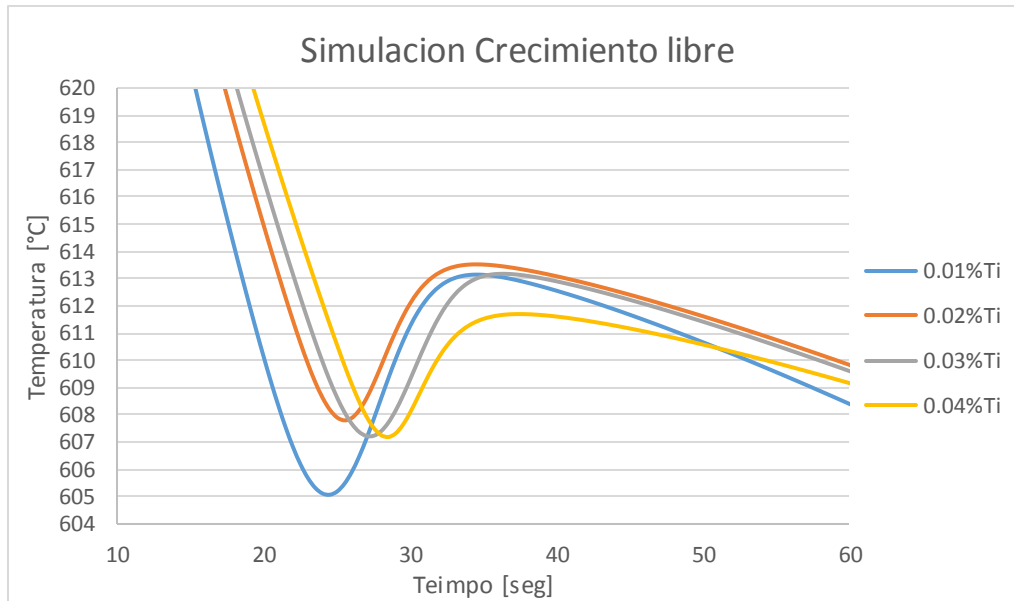


Figura 4.13. Comparación de todas las curvas simuladas utilizando el método de Crecimiento Libre.

Por otro lado se tiene la metodología de crecimiento libre el cual nos simula las curvas mostradas en la Figura 4.13 que al observarlas detenidamente se percibe que tienen el mismo comportamiento que las curvas de enfriamiento experimentales., de modo que cuando aumenta el contenido de refinador de grano la frecuencia y la amplitud disminuyen. Si bien la amplitud de la curva simulada mantiene el comportamiento su valor (ΔT) varía con respecto a la experimental, pero la frecuencia es idéntica a la experimental y esto se puede ver en la Figura 4.14 o bien en el anexo I donde se encuentran las curvas de enfriamiento experimentales y simuladas comparadas. La diferencia en el valor del sub-enfriamiento se debe a la complejidad del fenómeno, si bien con las herramientas matemáticas utilizadas se pudo simular el comportamiento cualitativo del sub-enfriamiento, no fue posible obtener una concordancia cuantitativa.

Tabla 4.7 valores de amplitud y frecuencia para las curvas de enfriamiento experimentales y simuladas del termopar 1.

%Ti	Experimentales		Degand		C.L.	
	Frecuencia [Seg]	Amplitud [°C]	Frecuencia [Seg]	Amplitud [°C]	Frecuencia [Seg]	Amplitud [°C]
0.01	10	1.4	2	2	9.5	8
0.02	9	1.1	3	2	9	6
0.03	8	0.9	3.5	2.25	8.5	5.75
0.04	7.5	0.7	4.5	2.5	8	4.5

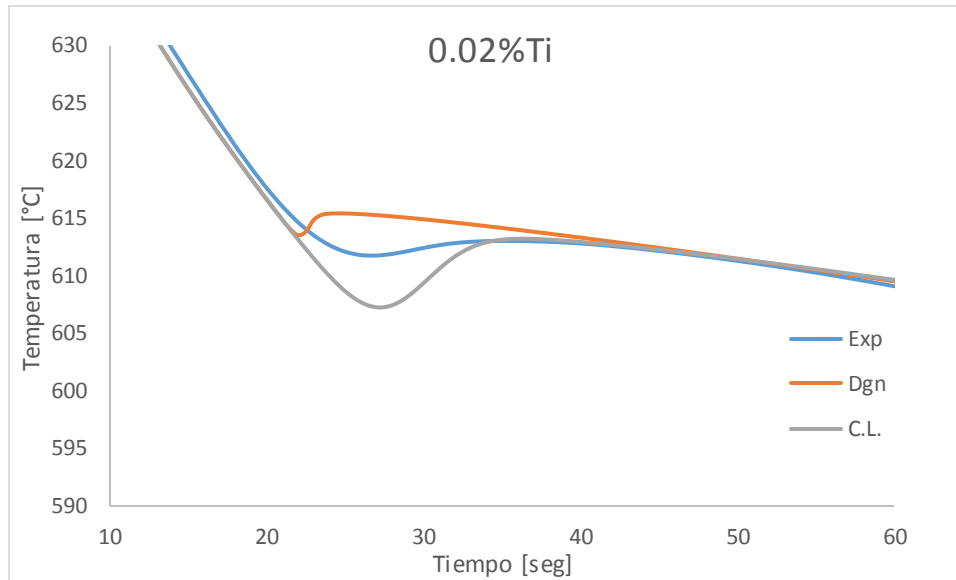


Figura 4.14 Comparación de la curva de enfriamiento experimental con la curva simulada mediante el método de crecimiento libre y Degand.

Con los resultados anteriores aunque son resultados semi-cuantitativos obedecen a un comportamiento en los valores de los coeficientes cinéticos que se muestran en la tabla 4.5 y 4.6 esto nos da una respuesta a lo que la presente tesis se puso como objetivo responder. Como bien se explicó un par de páginas atrás los coeficientes cinéticos afectan la velocidad de crecimiento de grano lo cual apoya la idea de que existe un mecanismo independiente del número de puntos de nucleación, que actúa en el refinamiento de grano, un mecanismo que restringe la velocidad a la que el grano crece una vez que el núcleo está formado, este mecanismo es probablemente el del soluto que se menciona en la sección 1.4. Lo anterior implica que la presencia de diferentes cantidades de refinador de grano sí afectan a la cinética de crecimiento de grano de la aleación comercial A356

Con lo que se observó a lo largo de todos los resultados no se logró obtener una simulación 100% fiel a la experimental ya que la solidificación es un proceso bastante complejo para lo que se necesita tomar en cuenta varios otros mecanismos que en la presente tesis no se manejaron. En el trabajo de Rappaz y Thévoz [35] utilizaron un modelo de soluto que toma en cuenta difusión, espacio inter-dendrítico (DAS), balance de soluto por elemento finito, además de que μ es dependiente del coeficiente de difusión del soluto, la pendiente de liquidus ($m_l = m_l(C_0)$) y de la concentración, de este modo alcanzan a simular una curva de enfriamiento bastante fiel a la realidad. Por lo anterior mencionado es necesario mejorar las herramientas con las que se abordó este problema.

Conclusiones.

La densidad de granos aumenta conforme aumentaba la cantidad de refinador de grano

La adición de refinador provoca un crecimiento de grano más lento como lo indica la disminución del coeficiente μ de Degand y del método de Crecimiento Libre conforme se incrementa el contenido de refinador.

El parámetro cinético exponencial n en el método de crecimiento libre es afectado por la cantidad de refinador de grano en presencia.

Se encontró una buena concordancia cualitativa entre los resultados experimentales y los simulados empleando los parámetros de crecimiento de grano determinados por el método de crecimiento libre.

El método de Crecimiento libre es mejor que el método de Degand para reproducir la realidad experimental.

La presencia de diferentes cantidades de refinador de grano si afecta la cinética de crecimiento de grano de la aleación comercial A356 y sugieren que hay dos mecanismos que controlan el fenómeno de refinación de grano los cuales son:

1. Aumento de sitios de nucleación
2. Por un mecanismo cinético que restringe la velocidad de crecimiento de grano, posiblemente por segregación de titanio en el frente de solidificación.

Bibliografía:

1. Mc Cartney 'Grain Refining of Aluminium and Its Alloys Using Inoculants' *Int. Mater. Rev.* Vol. 34, no. 5, pp. 247-260. 1989.
2. ASM Handbook, Selection and properties of non-ferrous materials, ASM International, Metal Park, Ohio, 1989, p. 1223.
3. K.T. Kashyap et al., "Casting and Heat Treatment Variables of Al 7Si Mg Alloy," *Materials Science and Technology*, Mar. 1993, pp. 189-203, vol. 9.
4. Maxwell, I.; Hellawell, A. Simple model for grain refinement during solidification. *Acta Metallurgica*, v. 23, n. 2, p. 229-237, 1975.
5. A. Cibula, The effect of C and B in the grain refinement of sand casting in aluminum alloys, *J. Inst. Met*, 80 (1951–1952), p. 1–16
6. A.L. Greer, A.M. Bunn, A. Tronche, P.V. Evans, D. Bristow, J. Modelling of inoculation of metallic melts: application to grain refinement of aluminium by Al–Ti–B, *Acta Mater.* Vol 48 pp 2823 , 2000.
7. T.E. Quested : Understanding mechanisms of grain refinement of aluminum alloys by inoculation. *Mater. Sci. Technol.* 20, 1357 (2004).
8. N. Iqbal, N.H. Van Dijk. Et. Al. In situ investigation of the crystallization kinetics and the mechanism of grain refinement in aluminum alloys. *Materials Science and Engineering A* 416 PAG. 18–32 2006.
9. M. Johnsson, "Grain Refinement of Aluminum Studied by Use of a Thermal Analysis Technique", *Thermochimica Acta*, 1995, vol. 256, pp. 107-21.
10. Aluminum Casting Technology, 2nd. Edition, 2001, Des Plaines, Illinois, USA, AFS. 28, 31, 32, 323, 41
11. J. E. Gruzleski, B.M. Closset; The treatment of Liquid aluminum-silicon alloys. AFS, Des Plaines, Illinois, USA, 1990.
12. Quested, T.E.; Greer, A.L. Grain refinement of al alloys: Mechanisms determining as-cast grain size in directional solidification. *Acta Materialia*, v. 53, n. 17, p. 4643-4653, 2005.
13. Guzowski, M.M.; Sigworth, G.K.; Sentner, D.A. The role of boron in the grain-refinement of aluminum with titanium. *Metallurgical Transactions a- Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 18, n. 4, p. 603-619, 1987.
14. Quested TE, Greer AL (2005) Athermal heterogeneous nucleation of solidification. *Acta Mater* 53:2683–2692
15. ASM Metals Handbook Vol 15 Casting
16. Coudurier, L., Eustathopoulos, N., Desre, P. and Passerone, A., Atomic Roughness and Chemical Adsorption to Solid-Liquid Interfaces of Binary Metal Systems. *Acta Metall. Mater.*, 1978. 26: p. 465-475
17. M. Johnsson: Ph.D. Thesis, Stockholm University, Stockholm, 1993
18. Johnsson M, Backerud L, Sigworth GK. Study of mechanism of grain refinement of aluminium after addition of Ti- and B-containing master alloys. *Metall Trans A* 1993; 24 pp: 481–91.
19. J.A. Spittle and S. Sadli, Effect of Alloy variables on Grain Refinement of Binary Aluminium Alloys with Al-Ti-B, *Mater. Sci. Tech.* 11, 533-537, (1995).

20. D.K. Young, B.T. Dunville, W.C. Setzer, and F.P. Koch: Light Metals 1991. E.L. Rooy, ed., TMS, Warrendale, PA, 1991, pp. 1115-21.
21. H. Li, T. Sritharan, Y.M. Lam, and N.Y. Leng: J. Mater. "Effects of processing parameters on the performance of Al grain refinement master alloys Al-Ti and Al-B in small ingots". Sci. Technol., 1997, vol. 66, pp. 253-257.
22. M. Johnsson and L. Backerud: The influence of composition on equiaxed crystal growth mechanisms and grain size in Al alloys. Z. Metallkd., 1996, vol. 87, pp. 216-20.
23. P.A. Tøndel: Ph.D. Thesis, The University of Trondheim, Trondheim, 1994.
24. J. O. Barlow and D. M. Stefanescu, AFS Trans., 105 (1997) 349.
25. E. Fras, W. Kapturkiewicz, A. Burbielko and H. F. Lopez, AFS Trans., 101 (1993) 505.
26. L. Bäckerud, G. Chai and J. Tamminen, Solidification Characteristics of Aluminum Alloys, Volume 2: Foundry Alloys, American Foundrymen's Society Inc., Des Plaines, IL, 1990.
27. W. T. Kierkus and J. H. Sokolowski, AFS Trans., 66 (1999) 161.
28. D. Emadi and L. V. Whiting, AFS Trans., 110 (2002) 285.
29. ASM Specialty Handbook, Aluminum and Aluminum Alloys; Edited by J. R. Davis, ASM International The Materials Information Society: May 1994.
30. D. Larouche, C. Laroche and M. Bouchard, Acta Mater, 51 (2003) 2161.
31. López, J. S. (2006). Estudio Comparativo de las diferentes metodologías de obtención de la curva cero de Newton durante el análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora. Tesis Facultad de Química U.N.A.M.
32. M. Ahmadein, b. Pustal, et. al. Grain Nucleation Parameters for Aluminum Alloys: Experimental Determination and Model Validation. Metallurgical and materials Transactions, V. 40A, Page. 646, 2009.
33. ASM Metals Handbook Vol.3, ed. American Society for Metals.
34. M. Rappaz, PH. Thévoz. «Solute Diffusion Model For Equiaxed Dendritic Growth.» Acta Metall, 1987: 1487-1497.

Anexos I

Se muestran tabla con valores faltantes y gráficos comparativos de todos los contenidos de titanio

Tabla A1. Coeficientes cinéticos y sus valores estadísticos del método de crecimiento libre para los diferentes niveles de titanio en los tres canales experimentales

C.L.	T1		T2		T3	
Coeficientes	n	μ	n	μ	n	μ
Blanco	0.81	5.76E-06	0.659	5.56E-06	0.68547	6.79E-06
0.02	0.881	3.36E-06	0.457	4.06E-06	1.12827	1.81E-06
0.03	1.096	1.59E-06	1.042	1.81E-06	0.84539	1.81E-06
0.04	1.604	4.73E-07	1.086	1.31E-06	1.25345	8.33E-07
	n			μ		
	Prom.	Desv. Est	Intervalo de confianza	Prom.	Desv. Est	Intervalo de confianza
Blanco	0.718	0.08045	0.079	6.04E-06	6.6E-07	7.5E-07
0.02	0.822	0.33964	0.384	3.08E-06	1.2E-06	1.3E-06
0.03	0.994	0.13167	0.149	1.74E-06	1.3E-07	1.5E-07
0.04	1.314	0.26437	0.299	8.74E-07	4.2E-07	4.8E-07

Tabla A2. Coeficientes cinéticos y sus valores estadísticos del método de Degand para los diferentes niveles de titanio en los tres canales experimentales

μ	T1	T2	T3	Promedio	Desv. Est.	Intervalo de confianza
0.01	9.28E-06	2.33E-06	3.25E-06	4.95E-06	3.8E-06	1.5E-06
0.02	4.02E-06	2.06E-06	2.30E-06	2.79E-06	1.1E-06	4.2E-07
0.03	1.98E-06	2.50E-06	1.31E-06	1.93E-06	5.9E-07	2.3E-07
0.04	1.02E-06	1.63E-06	1.14E-06	1.26E-06	3.2E-07	1.3E-07

Gráficas de comparativas método Degand.

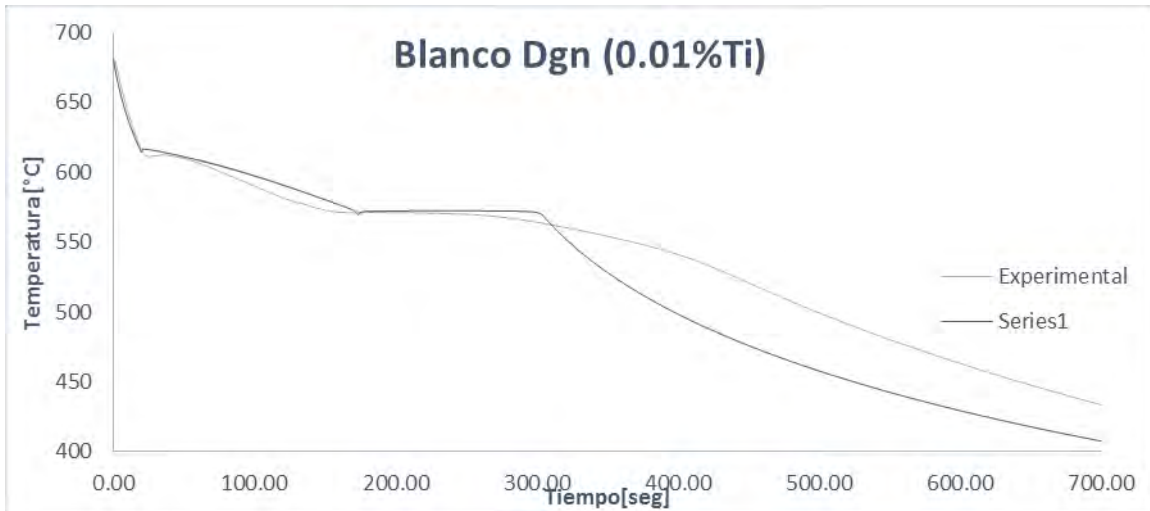


Figura A1: Comparación de las curvas de enfriamiento experimentales y simulados por el método de Degand en la muestra con 0.01% Ti

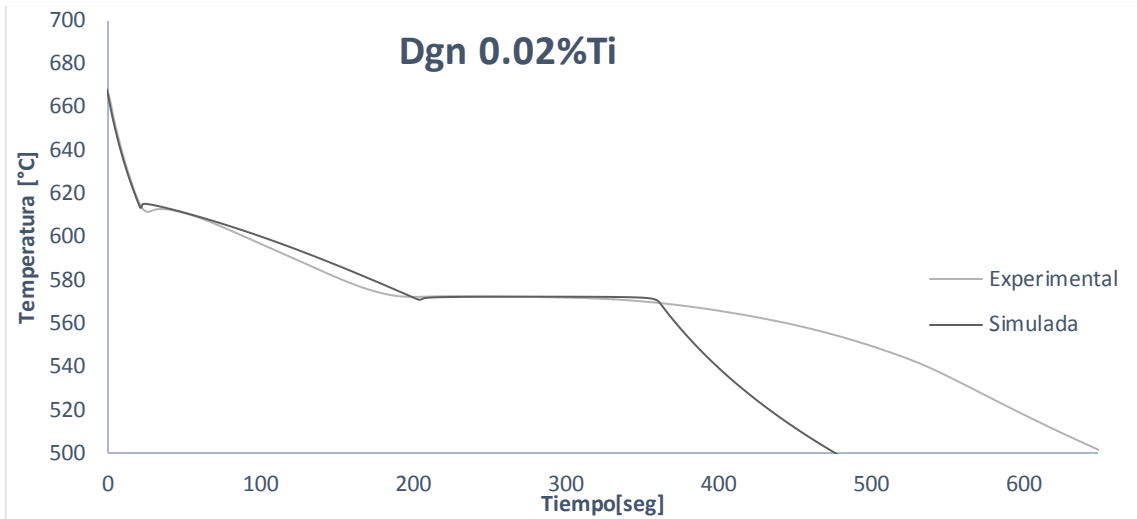


Figura A2: Comparación de las curvas de enfriamiento experimentales y simulados por el método de Degand en la muestra con 0.02% Ti

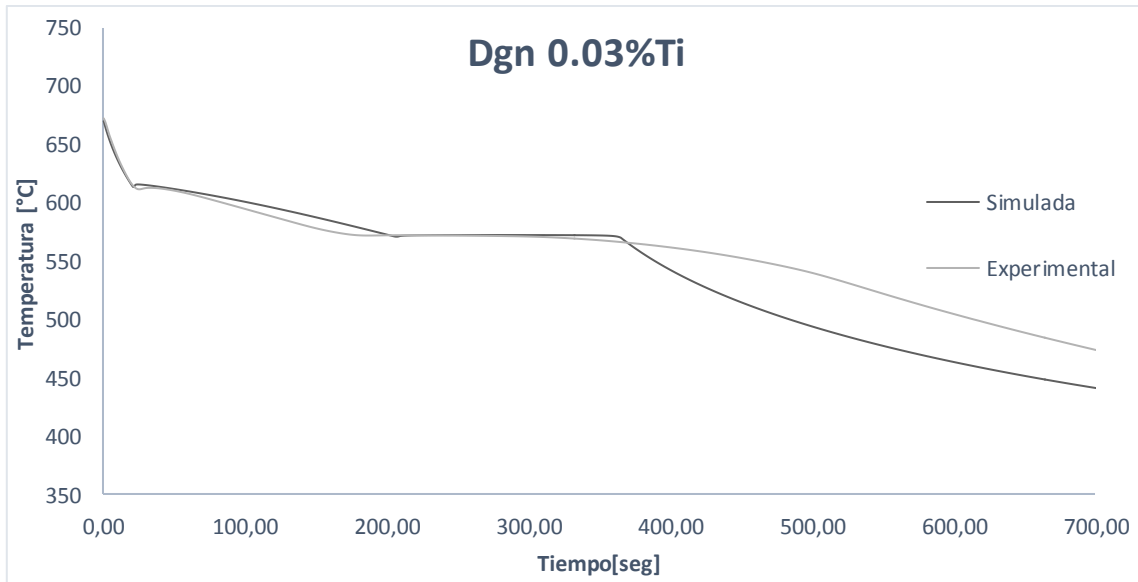


Figura A3: Comparación de las curvas de enfriamiento experimentales y simulados por el método de Degand en la muestra con 0.03% Ti

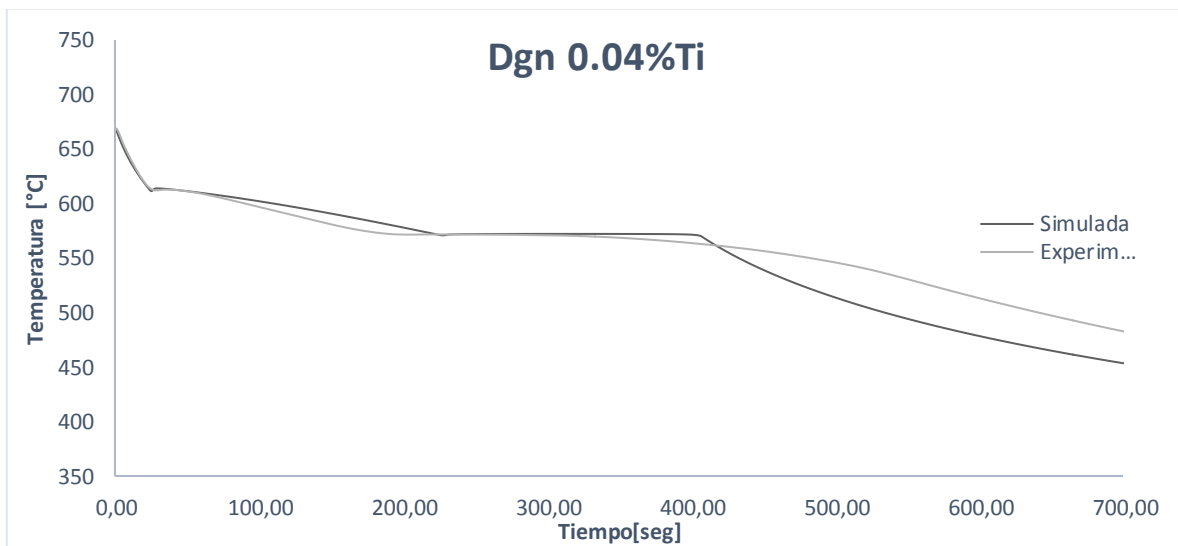


Figura A4: Comparación de las curvas de enfriamiento experimentales y simulados por el método de Degand en la muestra con 0.04% Ti

Graficas comparativas Método Crecimiento Libre

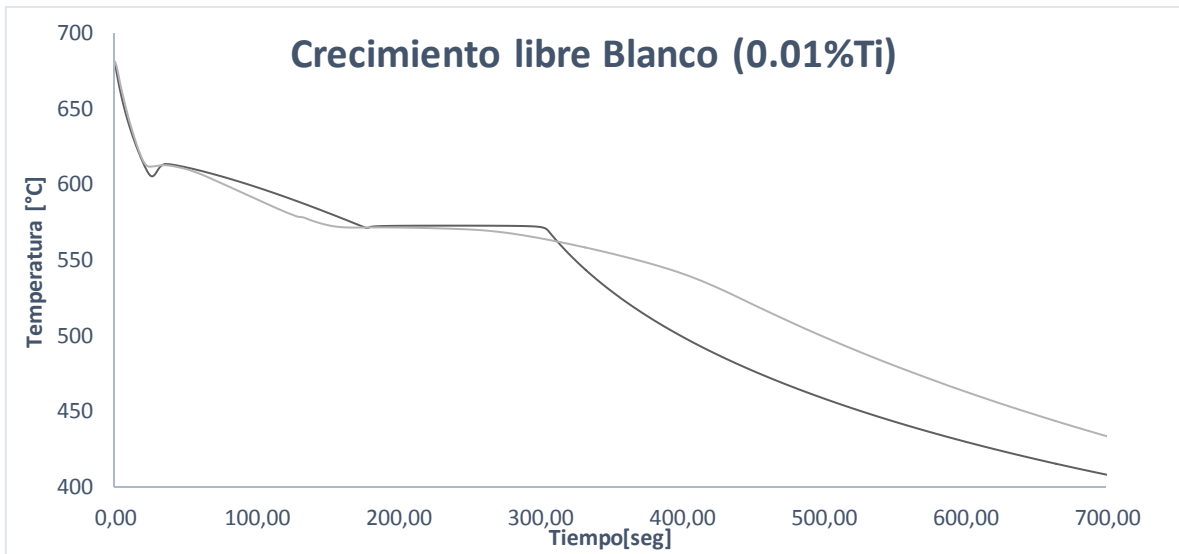


Figura A5: Comparación de las curvas de enfriamiento experimentales y simulados por el método de Crecimiento libre en la muestra con 0.01% Ti

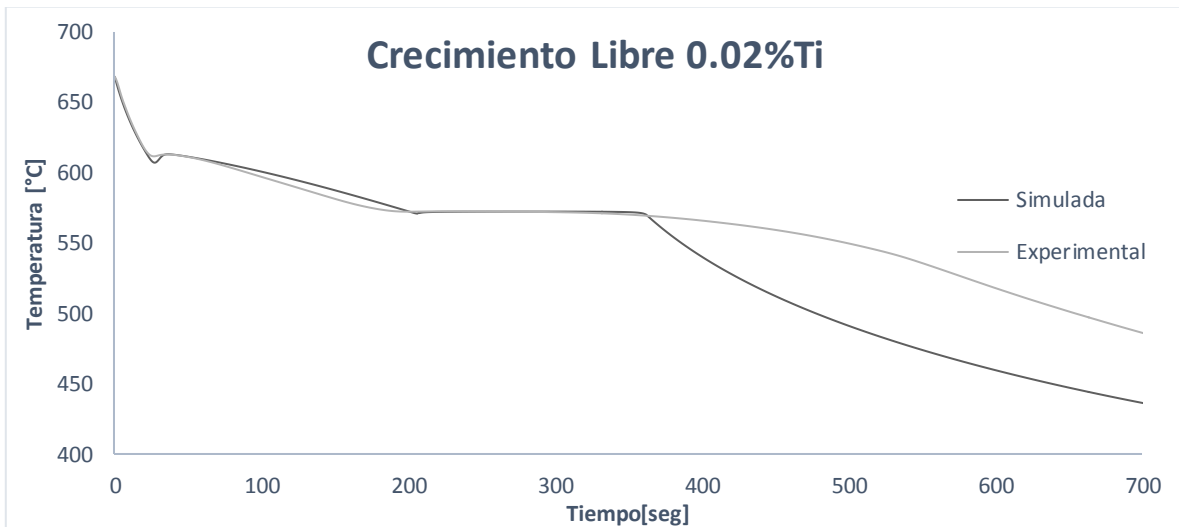


Figura A6: Comparación de las curvas de enfriamiento experimentales y simulados por el método de Crecimiento libre en la muestra con 0.02% Ti

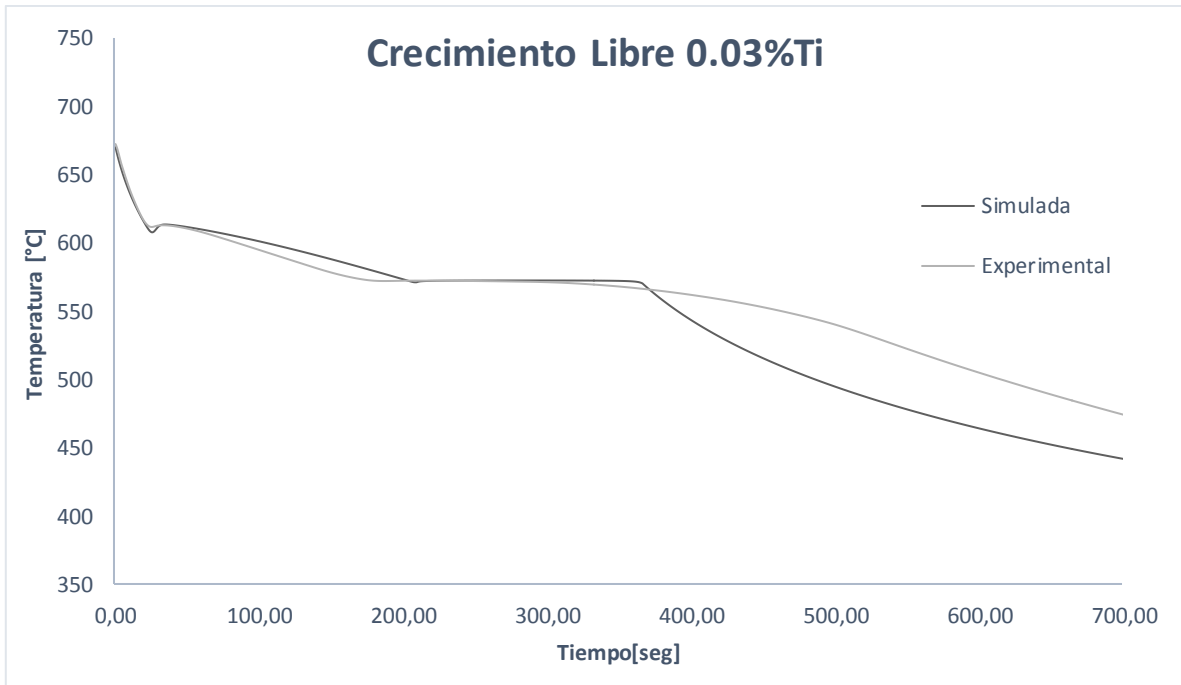


Figura A7: Comparación de las curvas de enfriamiento experimentales y simuladas por el método de Crecimiento libre en la muestra con 0.03% Ti

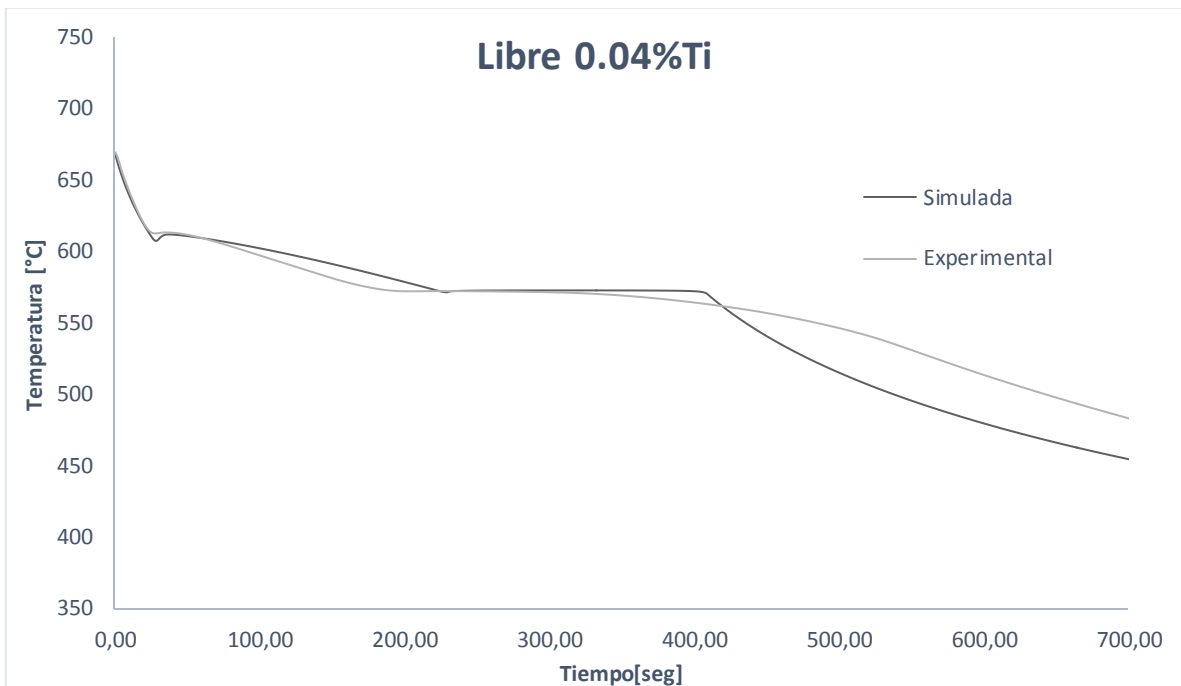


Figura A8: Comparación de las curvas de enfriamiento experimentales y simulados por el método de Crecimiento libre en la muestra con 0.04% Ti.

Anexo II

Se presenta el código de Fortran utilizado para simular las curvas de enfriamiento.

Curva de enfriamiento por el metodo Shail por medio de coeficientes cineticos por el metodo de Degand y crecimiento libre para probetas cilindricas de una aleacion de Aluminio A 356

```
real T1,T2,TL,T3,T0,Te,dT,dTe,Tinf,dTdt,Tf,Co,Cl,Cavg,Cin,  
rKo,ml,ms,Xd,Xd1,Xd2,Xe1,Xe2,dXe,dXd,Nud,Nue,Mud,MuE,  
rfs1,fs2,dfs,dfse,dfsdt,r1,r2,Rs1,Rs2,Re1,Re2,dRsdt,dRedt,  
rh,Hf,cp,masa,rho,vol,dti,Tiempo,pi,A,b,c,d,area,Tast,
```

```
open(unit=1, file="tastlibreT14.txt")  
open(unit=2, file="enfliq.txt")  
open(unit=3, file="solidificacion.txt")  
open(unit=4, file="enfsol.txt")
```

```
Co=6.39  
R2=4.98  
Masa=0.57759
```

```
r1=r2/100  
pi = acos(-1.0)
```

```
Hf=440265.011  
T1=669.189467869829  
a=1.2743258  
b=1.1531621E-08
```

```
mud=4.73371E-07  
c=1.6038914  
Nud=2647162037
```

```
area=pi*2*r1*0.114
```

Datos

```
ml=-6.587  
TL=660+ml*Co  
Tf=660  
rho=2430.  
cp=1168.  
dti=0.5
```

```
Tinf=25.  
Ko=0.07936  
T2=T1  
tiempo=0  
fs1=0  
write (1,*) tiempo,T2  
write (*,*) tiempo,T2
```

```
15 If (T2.LT.TL) Then  
goto 20  
else  
h=exp(a+b*T1**3)
```

```

dTdt=- (h*area*(T1-Tinf)) / (masa*cp)
T2=T1+dTdt*dti
T1=T2
tiempo=tiempo+dti
write (1,*) tiempo,T2
write (2,*) tiempo,T2
write (*,*) tiempo,T2
goto 15
20 endif

```

Datos

```

Rs1=0
Rs2=0
TE=573
dti=0.5
fs2=0

```

D

```

25 If (T2.LE.TE) then
goto 30
else

Cl=(T1-Tf)/ml
Cavg=Co*(1.-fs1)**(Ko-1.)
Tast=(t1-tf*(1-ko)*fs2)/(1-(1-ko)*fs2)
dRsdt=md*(abs(T1-Tast)**c)
Rs2=Rs1+dRsdt*dti
Xd=(4./3.)*pi*Nud*Rs2**3.
If (Xd.Le.1E-6) Then
Fs2=Xd
else
fs2=1.-exp(-Xd)
Endif
dfsdt=(fs2-fs1)/dti

h=exp(a+b*T1**3)
dTdt=- (h*area*(T1-Tinf)) / (masa*cp) + (Hf/cp)*dfsdt
T2=T1+dTdt*dti
T1=T2
Tiempo=Tiempo+dti
Rs1=Rs2
Fs1=Fs2
write (1,*) tiempo,T2,Fs2,Rs2
write (3,*) tiempo,T2,Fs2,Rs2
write (*,*) tiempo,T2,Fs2,Rs2
goto 25
30 endif

```

Datos

```

Xd1=Xd
mue=5E-5
Nue=(7.4E6)*1.5412
X1=0
T3=-100
Dti=0.5

```

```

35  If (T3.GT.0) then
write (*,*) tiempo,T2,Fs2,Rs2,Re2,T3
goto 40
Else
C1=(T1-Tf)/m1
Cavg=Co*(1.-fs1)**(Ko-1.)
Tast=(t1-tf*(1-ko)*fs2)/(1-(1-ko)*fs2)
dRsdt=mud*((abs(T1-Tast))**c)
Rs2=Rs1+dRsdt*dti
Xd2=(4./3.)*pi*Nue*Rs2**3.
dXd=Xd2-Xd1
write (*,*) C1, Cavg,drsdt,xd2

dTe=Te-T1
dRedt=ue*dte**2.
Re2=Re1+dRdt*dti
Xe2=(4./3.)*pi*Nue*Re2**3.
dXe=Xe2-Xe1

dFsd=dXd*exp(-Xe2-Xd2)
dFse=dXe*exp(-Xe2-Xd2)
Fs2=Fs1+dFsd+dFse
dfsdt=(fs2-fs1)/dti
h=exp(a+b*T1**3)
dTdt=- (h*area*(T1-Tinf))/(cp)+(Hf/cp)*dfsdt
T2=T1+dTdt*dti
T3=T2-T1
T3=T3*100.
T1=T2
FS1=Fs2
Re1=Re2
Rs1=Rs2
Xe1=Xe2
Xd1=Xd2
Tiempo=tiempo+dti

write (1,*) tiempo,T2,Fs2,Rs2,Re2
write (3,*) tiempo,T2,Fs2,Rs2,Re2
write (*,*) tiempo,T2,Fs2,Rs2,Re2

Goto 35
40 Endif

dti=0.5

45 If (Fs2.GT.0.995) Then
goto 50
else
dTe=abs(Te-T1)
dRedt=mue*dte**1.7
Re2=Re1+dRedt*dti
Xe2=(4./3.)*pi*Nue*Re2**3.
dXe=Xe2-Xe1

dFse=dXe*exp(-Xe2-Xd2)
Fs2=Fs1+dFse

```

```

dfsdt=(Fs2-Fs1)/dti
h=exp(a+b*T1**3)
dTdt=-((T1-Tinf))/(masa*cp)+(Hf/cp)*dfsdt
T2=T1+dTdt*dti
T1=T4
FS1=Fs2
Re1=Re2
Rs1=Rs2
Xe1=Xe2
Tiempo=tiempo+dti
write (1,*) tiempo,T2,Fs2,Rs2,Re2
write (3,*) tiempo,T2,Fs2,Rs2,Re2
write (*,*) tiempo,T2,Fs2,Rs2,Re2

Goto 45
50 Endif

55 If (T2.LT.400) Then
goto 60
else
h=exp(a+b*T1**3)
dTdt=- (h*area*(T1-Tinf))/(masa*cp)
T2=T1+dTdt*dti
T1=T2
tiempo=tiempo+dti
write (1,*) tiempo,T2
write (2,*) tiempo,T2
write (*,*) tiempo,T2
goto 55
60 endif
end

```