



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**QUÍMICA – METALURGIA**

**CUANTIFICACIÓN DE LOS MICROCONSTITUYENTES FORMADOS DURANTE LA SOLIDIFICACIÓN DE ALEACIONES HIPOEUTÉCTICAS Al-Si UTILIZANDO EL ANÁLISIS DE CURVAS DE ENFRIAMIENTO.**

**TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA**

**PRESENTA:**

**ING. ANTHONY ALBERT HARRUP GUTIÉRREZ**

**TUTOR PRINCIPAL**

**CARLOS GONZÁLEZ RIVERA, UNAM  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
CD.MX. NOVIEMBRE 2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Dr. Campillo Illanes Bernardo Fabián

**SECRETARIO:** Ramírez Argáez Marco Aurelio

**1<sup>er</sup> VOCAL:** Dr. Figueroa Vargas Ignacio Alejandro

**2<sup>do</sup> VOCAL:** Dr. Amaro Villeda Adrián Manuel

**3<sup>er</sup> VOCAL:** Dr. González Rivera Carlos

Lugar donde se realizó la tesis:

**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA. FACULTAD DE QUÍMICA  
UNAM.**

**TUTOR DE TESIS**

**Dr. Carlos González Rivera**

-----

Firma

## Agradecimientos:

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la oportunidad de continuar mis estudios.

Al proyecto PAPIIT IN116817 por el apoyo financiero para la ejecución de los experimentos.

Al proyecto CONACYT 225156 por el apoyo financiero para la adquisición del Calorímetro Diferencial de Barrido empleado en este proyecto.

A todo el personal de la Facultad de Química.

Al Dr. Carlos González Rivera por todo el apoyo y la inspiración que brinda día a día.

Al Dr. Adrián Amaro Villeda, Técnico Académico Titular C. por su apoyo en la realización del trabajo experimental.

A toda mi familia y todos mis amigos.

<b>RESUMEN</b> .....	6
<b>ABSTRACT</b> .....	7
<b>Introducción</b> .....	8
<b>Objetivo</b> .....	9
<b>Objetivos Particulares</b> .....	9
<b>Metas</b> .....	10
<b>Hipótesis</b> .....	10
<b>Capítulo 1: Antecedentes</b> .....	11
<b>1.1 Análisis Térmico</b> .....	11
<b>1.2 Análisis Térmico Diferencial y Calorimetría Diferencial de Barrido</b> .....	11
<b>1.3 Análisis Térmico CACCA</b> .....	13
<b>1.3.1 Curva base dinámica (DBL)</b> .....	22
<b>1.3.2 EBN (Equation Based Newton)</b> .....	25
<b>1.3.3 Método de Análisis Térmico Gráfico Xu BL</b> .....	26
<b>Capítulo 2: Metodología Propuesta</b> .....	29
<b>2.1 Método de Análisis Térmico CEN (Composite Equation-Based Newtonian)</b> .....	29
<b>2.2 Método de Análisis Térmico SCEN (Simplified Composite Equation-Based Newtonian)</b> .....	34
<b>2.3 Cuantificaciones de fases utilizando los métodos propuestos</b> .....	36
<b>Capítulo 3: Desarrollo Experimental</b> .....	38
<b>3.1 Elaboración de la Materia Prima</b> .....	38
<b>3.2 Registro de las curvas de enfriamiento</b> .....	40
<b>3.3 Determinación del Calor Latente Mediante DSC</b> .....	43
<b>3.4 Análisis Metalográfico</b> .....	44
<b>Capítulo 4: Resultados y Discusión</b> .....	46
<b>4.1 Preparación de la materia prima</b> .....	46
<b>4.2 Curvas de enfriamiento metales puros y aleaciones hipoeutécticas Al-Si</b> .....	46
<b>4.3 Cálculo del factor de enfriamiento cinético Cf</b> .....	52
<b>4.4 Determinación del calor latente de fusión utilizando CEN y SCEN</b> .....	54
<b>4.5 Cuantificación del porcentaje de fases utilizando los métodos CEN y SCEN</b> .....	56
<b>4.5 Comparación entre todos los métodos CACCA considerados en este trabajo con respecto al DSC</b> .....	59
<b>4.6 Cuantificación de los microconstituyentes en Aleaciones Al-Si por todos los métodos mencionados</b> .....	66
<b>Conclusiones</b> .....	74

Referencias .....	76
ÍNDICE DE FIGURAS.....	80
INDICE DE TABLAS .....	83
ANEXO 1 DENSIDAD Y $C_p$ UTILIZADOS PARA TODOS LOS CÁLCULOS.....	85
ANEXO 2 COMPARACIÓN DE DERIVADAS ENTRE METAL Y MOLDE METALICO .....	86
ANEXO 3 CURVAS DE ENFRIAMIENTO .....	90
ANEXO 4 PESOS DE LAS MUESTRAS Y SUS CRISOLES.....	94
ANEXO 5 FACTOR DE ENFRIAMIENTO $C_f$ .....	95
ANEXO 6 METALOGRAFÍAS Al-Si .....	103
ANEXO 7 COMPOSICIÓN DE LAS ALEACIONES .....	107
ANEXO 8 CALOR LIBERADO POR PASO DE TIEMPO .....	108
ANEXO 9 LÍNEAS BASE PARA NBL Y DBL.....	112
ANEXO 10 EVOLUCIÓN DE LA FRACCIÓN SÓLIDA VS TIEMPO PARA AL-SI .....	115
ANEXO 11 FRACCIÓN SÓLIDA VS TEMPERATURA PARA AL-SI.....	118
ANEXO 12 CALOR LATENTE METALES PUROS Y ALEACIONES Al-Si (NBL, EBN, DBL, CEN, SCEN).....	Error! Bookmark not defined.

## RESUMEN

En este trabajo se propone un nuevo método de análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadoras (CACCA) con el fin de poder obtener información termofísica como el calor latente de solidificación, la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo y a la temperatura para dos metales puros (Aluminio y Cadmio) y cinco aleaciones hipoeutécticas Al-Si, además de implementar el nuevo método para la cuantificación de microconstituyentes presentes de aleaciones hipoeutécticas binarias Al-Si. El nuevo método está basado en un balance global de energía que toma en cuenta el papel térmico del molde que contiene la muestra metálica. El método se nombró CEN por sus siglas en inglés (Composite Energy Balance Newtonian Thermal Analysis). Considerando la similitud que se encuentra en la velocidad de enfriamiento del metal en estudio y el molde metálico que contiene a la muestra fue posible desarrollar una simplificación al método de análisis térmico que fue llamado CEN Simplificado o SCEN. La información obtenida utilizando estos métodos fue comparada con cuatro métodos de análisis térmico y fue comparado con un método de referencia para su validación. En el caso de las determinaciones de calor latente de solidificación el método de referencia que se eligió para compararlo fue el de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés), mientras que para la determinación de porcentajes de fases presentes el método que se eligió como el valor de referencia fue el obtenido por análisis metalográfico cuantitativo. Los resultados obtenidos sugieren que para la determinación de la entalpía de solidificación los métodos propuestos arrojan errores notablemente menores con respecto al método de referencia. Con respecto a la cuantificación de los microconstituyentes presentes en las diferentes aleaciones hipoeutécticas Al-Si los resultados arrojan resultados muy parecidos al método de referencia. Al comparar los resultados de la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo los resultados son muy congruentes con los otros métodos.

## **ABSTRACT**

In this work a new method is presented to obtain thermophysical information such as the latent heat of fusion, the evolution of the solid fraction against temperature and time in two different pure metals (Aluminum and Cadmium) and five different hypoeutectic Al-Si binary alloys. This work also presents the quantification of the microconstituents present in the five different hypoeutectic alloys. This new methodology is based on a global energy balance that considers the role of the metallic crucible that contains the metallic sample, this method is called Composite Energy Balance Newtonian Thermal Analysis (CEN). Considering the similarity in the cooling rate of the metal under study and the metallic mold that contains the sample, it was possible to develop a simplification of this thermal analysis method that was called Simplified CEN or SCEN. The information obtained using these methods was compared with four different CACCA methods and compared with a reference method for validation purposes. For the determinations of latent heat of solidification, the reference method chosen to compare the new methods was the Differential Scanning Calorimetry (DSC). To compare the performance of the two new methods in the quantification of the different phases formed during solidification, the method chosen as the value of reference was quantitative metallographic analysis. The results obtained suggest, for the determination of the enthalpy of solidification, that the proposed methods show markedly lower errors compared to the reference methods chosen. Regarding the quantification of the microconstituents present in the different Al-Si hypoeutectic alloys, the results show very similar results to the reference method, finally, when comparing the results of the evolution of the solid fraction in function of time, the results are very congruent with the other methods.

# Introducción

La solidificación es un proceso en el cual los átomos son transferidos de un estado “desordenado” líquido a un estado más ordenado que es llamado estado sólido. La solidificación es una de las transformaciones de fase más complejas y está ampliamente presente en la producción y obtención de productos metálicos. Esta transformación puede estar presente en la etapa final o en una etapa intermedia de su elaboración.

La predicción de la fracción sólida y la evolución de los microconstituyentes formados durante la solidificación es un elemento crítico e indispensable para el control de la solidificación. Durante las últimas décadas se han desarrollado programas especializados que nos permiten calcular la ruta de solidificación para aleaciones multicomponentes como lo son Thermocalc® y JMatPro®, estos softwares utilizan modelos cinéticos-termodinámicos como el modelo de Scheil-Gulliver y el enfoque del modelo Scheil-Gulliver en equilibrio parcial (Paraequilibrium Scheil-Gulliver) para calcular las rutas de solidificación en aleaciones [1][2]. Estos programas son muy útiles para la simulación de procesos de solidificación, aunque muchas veces estos programas no contienen la información necesaria para poder calcular la ruta de solidificación que presenta nuestro material, especialmente cuando se tiene aleaciones multicomponentes [3]. Por lo mencionado anteriormente, es importante contar con herramientas para determinar propiedades termo-físicas como el calor latente de solidificación y la evolución de la fracción sólida durante la solidificación. Afortunadamente contamos con otros métodos para obtener esta información utilizando el análisis térmico [3].

El Análisis Térmico es la interpretación utilizando del enfriamiento o el calentamiento de un material. En su forma más simple, aplicado a la solidificación, el Análisis Térmico es el monitoreo del enfriamiento del metal inicialmente líquido pasando por la solidificación y el enfriamiento del sólido [4]. Existen varios métodos de análisis térmico que se han implementado y mejorado durante los años e incluyen: la calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), análisis térmico diferencial (DTA) y el análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadoras (CACCA).

El objetivo de este trabajo es contribuir con un nuevo método de CACCA para lograr la obtención de rutas de solidificación y el valor de calor latente de solidificación para metales

puros y aleaciones hipoeutécticas binarias; además de cuantificar los microconstituyentes formados durante la solidificación para aleaciones Al-Si hipoeutécticas. Este nuevo modelo está basado en un balance de energía que toma en cuenta el papel térmico del molde metálico que contiene la muestra, algo que anteriormente no se había podido implementar de manera sencilla y eficiente.

## Objetivo

Desarrollar y validar un método nuevo de análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadoras (CACCA) basado en un balance global de energía que tome en cuenta el papel térmico del molde para obtener rutas de solidificación y el valor de calor latente para metales puros y aleaciones Al-Si y predecir la cantidad de microconstituyentes formados durante la solidificación para aleaciones Al-Si hipoeutécticas binarias.

## Objetivos Particulares

Obtener los valores de calor latente de solidificación para dos metales puros Al y Cd utilizando el nuevo método propuesto y la versión simplificada de este nuevo método y comparar los resultados obtenidos con los reportados en fuentes de datos termofísicos.

Obtener valores de calor latente de solidificación, evolución de la fracción sólida y el porcentaje de microconstituyentes presentes de 5 diferentes aleaciones hipoeutécticas binarias Al-Si con el nuevo método propuesto y su versión simplificada y comparar los resultados obtenidos con los valores reportados en la literatura y en el caso de las aleaciones los determinados mediante DSC para validar el nuevo método.

Comparar los resultados obtenidos utilizando el nuevo método y su versión simplificada con los resultados predichos por otros cuatro métodos CACCA reportados en la literatura con el propósito de comparar sus desempeños y establecer si los nuevos métodos propuestos mejoran las predicciones disponibles en la actualidad.

Comparar el desempeño del nuevo método propuesto y su versión simplificada para establecer si la simplificación del método puede ser usado en la práctica.

## Metas

Construir un arreglo experimental debidamente instrumentado para la determinación de curvas de enfriamiento experimentales en dos diferentes puntos del sistema (el metal y el molde que lo contiene). El sistema debe permitir un enfriamiento unidireccional radial en muestras cilíndricas que se enfrían y solidifican dentro de un molde metálico.

Plantear e implementar un método basado en un balance global de energía y que tome en cuenta el papel del molde metálico que contiene a la muestra para la determinación del calor latente de solidificación y del porcentaje de los microconstituyentes formados durante la solidificación.

Procesar numéricamente las curvas de enfriamiento por otros métodos de análisis térmico para comparar las predicciones de calor latente y la cuantificación de los microconstituyentes presentes para las aleaciones Al-Si y con ello poder establecer el efecto del papel del molde metálico que contiene la muestra metálica.

## Hipótesis

Es posible reducir el error presente en la determinación del calor latente de solidificación obtenida empleando los métodos CACCA disponibles en la literatura al implementar un nuevo método que tome en cuenta el papel térmico del molde metálico que contiene a la muestra utilizando un balance global de energía manteniendo un buen desempeño en la predicción de rutas de solidificación y en la cuantificación de microconstituyentes presentes.

# Capítulo 1: Antecedentes

En el siguiente capítulo se abordarán las bases e inspiración de la presente tesis. Se describirán los diferentes métodos de análisis térmico y específicamente se desarrollarán los métodos utilizados para llevar a cabo el análisis térmico de curvas de enfriamiento asistidas por computadora.

## 1.1 Análisis Térmico.

El análisis térmico está definido como la obtención, la interpretación, el análisis de la variación de la temperatura con respecto al tiempo en el calentamiento y/o enfriamiento de una muestra. Uno de los primeros registros de la existencia del análisis térmico fue realizado por el químico francés Henry Lois Le Chatelier en 1887, calentando y monitoreando la temperatura de minerales de arcilla y asociándola con reacciones en ella [5]. Gracias a los avances tecnológicos fue en 1931 que se empezó a implementar el análisis térmico en la metalurgia, Esser y Lautenbusch utilizaron esta técnica para analizar hierros grises [4].

Hoy en día el análisis térmico nos ayuda a predecir la composición en aleaciones, refinación de granos, la morfología de los microconstituyentes, información cuantitativa del calor latente, parámetros de crecimiento de grano y más [6]. El análisis térmico es cada día una herramienta más accesible para muchas instituciones, universidades y sobre todo en la industria.

Dentro del análisis térmico existen diferentes técnicas: El análisis térmico diferencial (DTA), la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadoras (CACCA).

## 1.2 Análisis Térmico Diferencial y Calorimetría Diferencial de Barrido.

El análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) son dos técnicas muy parecidas, en las cuales se mide el cambio de la diferencia de temperaturas

entre una muestra. La diferencia principal es que en DSC esta diferencia de temperatura se puede representar en Watts [7]. DTA es adecuado para determinar temperaturas características mientras que DSC permite medir también valores calóricos como el calor latente de solidificación o de algún cambio de fase. La norma DIN 51007 menciona que para poder medir valores calóricos es necesario utilizar el DSC.

La técnica DSC consiste en calentar o enfriar una muestra a las mismas condiciones que un material de referencia conocido. Esto nos proporciona información del calor liberado o absorbido y con ello poder determinar propiedades termo-físicas.

En general existen varios tipos de sistemas de Calorimetría Diferencial de Barrido. Una manera práctica de clasificarlos es usando el principio que se utiliza para las mediciones.

- Calorímetros de intercambio de calor (Heat-exchanging calorimeters)

- Calorímetros de compensación de calor (Heat-compensating calorimeters)

Estos dos principales tipos de DSC difieren en diseño y en el principio de medición, pero es importante mencionar que todos los DSC comparten un método diferencial de mediciones.

Un método diferencial de mediciones es aquel en el cual la cantidad a medir es comparada con una cantidad del mismo tipo, de valor conocido.

#### Calorímetros de intercambio de calor.

Los DSC de intercambio de calor. En estos DSC una cantidad definida de calor liberado al ambiente es llevada a cabo por paso bien definido con una conocida resistencia térmica. La principal señal medida es la diferencia en temperatura, la cual determina la intensidad del intercambio de calor y el flujo de calor es proporcional a la diferencia de temperaturas.

#### Calorímetros de calor compensado.

En este método los cambios de temperatura en la muestra o el calorímetro son “suprimidos”, o las diferencias en temperatura en el sistema son compensadas. El calor medido casi en totalidad es compensado por energía eléctrica, incrementando o disminuyendo un calor de Joule ajustable.

## 1.3 Análisis Térmico CACCA

La tercera técnica mencionada de análisis térmico es el análisis térmico asistido por computadoras, CACCA por sus siglas en inglés. Este análisis térmico consiste en medir la curva de enfriamiento de un material (Temperatura vs. Tiempo), procesarla numéricamente y con ella extraer información de un material como el calor de solidificación, la ruta de solidificación de un material, la cuantificación de fases presentes en una aleación e incluso la coherencia dendrítica en algunas aleaciones [8]. En general, los métodos CACCA, buscan extraer la información mencionada anteriormente utilizando la primera derivada de la curva de enfriamiento junto con una línea base teórica que representa al comportamiento que seguiría la primera derivada si no existiera algún cambio de fase. En la última década se han planteado nuevos métodos de análisis térmico asistido por computadoras que no cuentan con una línea base. [9].

Convencionalmente la información de los métodos CACCA se extrae de la siguiente manera.

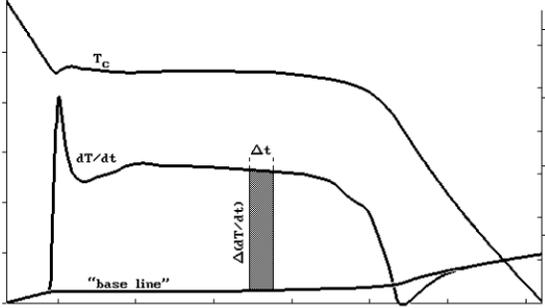
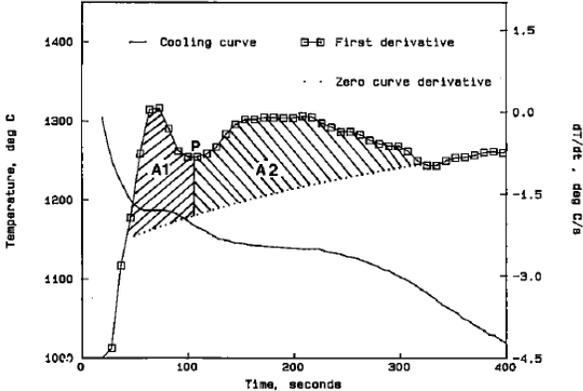
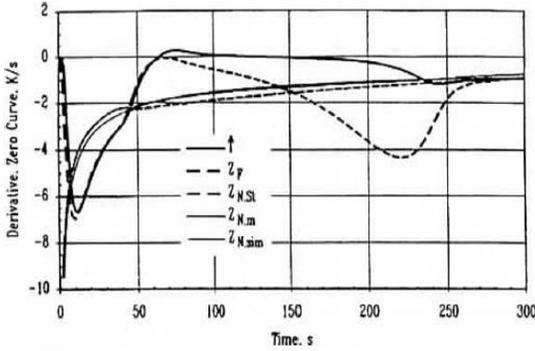
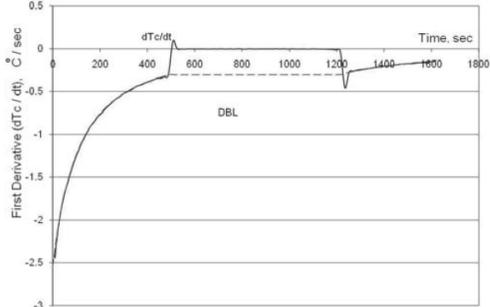
- 1) Se mide la temperatura en el centro de una muestra, inicialmente líquida del metal en estudio, contenida en un molde metálico, de arena o grafito mientras se enfría, pasando por tres etapas. Enfriamiento del líquido, solidificación y enfriamiento del sólido.
- 2) La información recolectada de temperatura es representada como una curva Temperatura vs tiempo.
- 3) Se calcula la primera derivada de la curva temperatura vs tiempo.
- 4) Esta información se procesa numéricamente dependiendo del método de CACCA a utilizar para extraer la información necesaria.

Para satisfacer las condiciones experimentales se deben de cumplir los siguientes requisitos experimentales [10].

- 1) La masa del crisol o molde que contiene la muestra debe de tener una masa pequeña para que interfiera lo menos posible en el sistema y absorba la menor cantidad posible de energía. Un estudio realizado por Emadi et al. sugiere que al utilizar crisoles con menor masa se disminuye el error sobre la determinación de la entalpía de solidificación [11].
- 2) El crisol cilíndrico metálico y el sistema deben de estar aislados térmicamente de la parte superior e inferior para garantizar que la transferencia de calor sea en una sola dirección (radial). Esto se diseñó específicamente para simplificar el modelo matemático.
- 3) El mecanismo controlante de la transferencia de energía debe de ser la convección. Esto se logra cuando nuestro sistema tenga un número de Biot menor a 0.1. El número de Biot nos relaciona las resistencias involucradas en la conducción de nuestro sistema con respecto a las resistencias relacionadas con la convección.

En los últimos 50 años se han publicado muchos artículos en los cuales se aplica el análisis CACCA utilizando diferentes métodos. Podemos resumir estos diferentes métodos en dos grupos principales: Los que utilizan una línea base y los que no utilizan la línea base. Los primeros en aparecer fueron los que utilizan una línea base como el Análisis Térmico de Newton. Una línea base es, en principio, la derivada de una curva de enfriamiento cuando se asume que el metal en estudio no lleva a cabo una transformación de fase. Shin et al. identifican el principal problema: muy pocos artículos mencionan como obtienen esta línea base [6]. En la *Tabla 1* se resumen algunos de los métodos con que se han calculado líneas base reportados en la literatura.

Tabla 1 Diferentes enfoques para calcular la línea base.

Autor/año	Ecuación	Forma
<p>Jarmo Tamminen /1988 [12]</p>	$\frac{dT}{dt}_{ZC} = m(T) + B$	
<p>Stefanescu et al./1989 [13]</p>	$\frac{dT}{dt}_{ZC} = Ae^{Bt}$	
<p>Kapturkiewicz et al./1993 [14]</p>	$\frac{dT}{dt}_{ZF} = \alpha \nabla^2 T$	
<p>Marchwica et al./2011 [10]</p>	$\frac{dT}{dt}_{DBL} = \sum_{i=0}^n a_i (T_{CBL})^n$	

<p>Erbas /2015 [15]</p>	$\frac{dT}{dt}_{zc} = -p_1 u_1 + p_2 p_3 e^{-p_4 t} \int_0^t u_1 e^{-p_4 t} dt$	
<p>Tang et al. /2017 [16]</p>	$\frac{dT}{dt}_{zc} = \frac{dT}{dt}_L (1 - fs) + \frac{dT}{dt}_L (fs)$	

Como podemos observar en la **Tabla 1**, existen muchas diferentes maneras de calcular una línea base. Empezando con Tienmann que utiliza un polinomio de primer grado utilizando el método de mínimos cuadrados para obtener una ecuación en función de la Temperatura para representar la curva cero [12]. El planteamiento de Stefanescu et al. publicado en 1989 propone una interpolación exponencial ya que de esa manera es la solución analítica de la ecuación que representa la derivada [13].

Uno de los métodos más precisos e importantes hasta la fecha es el método de Fourier, propuesto en 1993 por Kapturkiwicz et al. [14]. Este método utiliza una línea base, pero sosteniendo la idea de que la línea base no es arbitraria y elimina la suposición de que no existen gradientes térmicos en la pieza, por lo que no es un método de enfriamiento Newtoniano. La principal desventaja de este método es la implementación de mediciones en 2 termopares, lo cual complica el arreglo experimental. En 2011 Marchwica et al. proponen calcular la línea base como un polinomio de tercer orden que se ajuste al comportamiento de la derivada con respecto a la temperatura [10]. Mas tarde, Erbas, presenta una nueva manera

de calcular la línea base tomando en cuenta la presencia del molde [15]. Esto es algo que no se había logrado antes pero el planteamiento es carente de simplicidad, algo que todos los otros métodos comparten. El último de los mencionados es propuesto por Tang et al. en 2017, quienes propone un método para calcular iterativamente la línea base junto con la fracción sólida utilizando los valores de la derivada al inicio de la solidificación y al fin de la solidificación [16].

Han existido innumerables formas de calcular la línea base para realizar análisis térmico newtoniano. Esto se debe a que la línea base carece de significado físico y es una línea arbitraria e imaginaria. Con ello el análisis Newtoniano ha resultado muy útil para calcular rutas de solidificación, evolución de la fracción sólida y predecir los microconstituyentes formados durante la solidificación, pero el método no ha logrado calcular con exactitud el valor del calor liberado durante la solidificación, el análisis newtoniano presenta errores de hasta el 50% comparado con valores determinados mediante DSC. Esto probablemente se debe a la arbitrariedad de la línea base y al hecho de que estos modelos no toman en cuenta el papel térmico del molde que contiene a la muestra metálica (excepto Erbas).

Este problema ha causado que aparezcan nuevos métodos que no se basan en una línea base, estos nuevos métodos se han enfocado en un balance global de energía. Uno de los principales métodos e inspiración para el nuevo método propuesto en este trabajo es el método Equation Based Newton (EBN), propuesto por Gibbs et al. [9]. El método propone una ecuación de balance de energía, la cual se soluciona numéricamente y con ello se puede obtener el valor del calor latente y la evolución de la fracción sólida, además de cuantificar la cantidad de microconstituyentes formados durante la solidificación. El principal aporte de este método propuesto en 2008 es la falta de una línea base para el cálculo de la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo, determinando curvas de fracción sólida contra la temperatura muy congruentes y parecidas a las del análisis térmico Newtoniano.

Por último, Xu et al. plantean un enfoque diferente para la obtención de la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo y la cuantificación de los microconstituyentes en su trabajo titulado “Determination of the solid fraction from cooling curve” propone una nueva metodología en la cual utiliza relaciones geométricas para determinar la evolución de la fracción sólida de una manera directa de la curva de enfriamiento. Utilizando lo que el autor

llama “líneas base”, pero, es importante no confundirlas con la línea base Newtoniana ya que estas no representan a la velocidad de enfriamiento de la muestra si no existiera un cambio de fase. Las líneas base representan a la curva de enfriamiento si no existiera una transformación o algún cambio de fase.

En el siguiente apartado se abordarán los métodos más importantes a detalle, ya que fueron los métodos que se utilizaron para comparar con el nuevo método propuesto en esta tesis.

### 1.3.1 Análisis Térmico de Newton (NBL)

El Análisis Térmico de Newton (NBL) es un método directo que utiliza solo un termopar para la medición de la temperatura en el metal inicialmente líquido. Es uno de los métodos más utilizados gracias a su sencillez y facilidad de implementación [5]. En el análisis Newtoniano se asume que no hay gradientes térmicos en la muestra y que la transferencia de calor ocurre gracias a la convección que se lleva a cabo en la superficie externa del molde. El Análisis térmico de Newton es útil para obtener un estimado del calor latente de fusión, la evolución de la fracción sólida y la cuantificación de los microconstituyentes formados durante la solidificación. De lo mencionado anteriormente el balance de energía por unidad de masa queda representado por la ecuación 1 cuando no hay un cambio de fase.

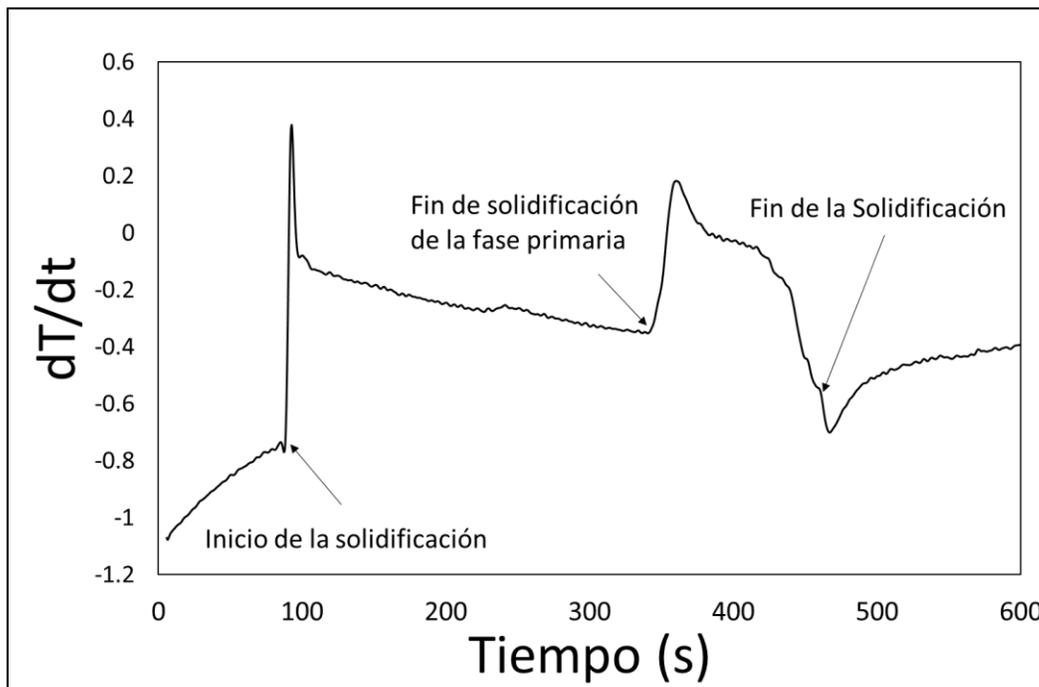
$$mC_p \frac{dT}{dt} = -hA(T - T_\infty) \quad (1)$$

Los pasos que se deben seguir para obtener la información requerida son los siguientes:

- 1) De la curva de enfriamiento se obtiene la primera derivada con respecto al tiempo.
- 2) Determinación del tiempo del inicio y el tiempo dónde termina la solidificación.
- 3) Calcular la curva Cero de Newton, una curva base que es calculada mediante una interpolación exponencial (Ecuación 2).

- 4) El calor latente y la evolución de la fracción sólida se calculan relacionándolos con el área entre la curva cero de Newton y la primera derivada de la curva de enfriamiento.

El tiempo de inicio de solidificación se encuentra observando el punto en el que la primera derivada se dispara y pierde la tendencia que presenta durante el enfriamiento del líquido. El tiempo final de la solidificación se encuentra trazando una línea que marca la tendencia del enfriamiento del sólido y prolongándola hasta que cruce con la primera derivada. Esto se muestra en la Fig. 1.



*Figura 1 Determinaciones de tiempo de inicio y tiempo final de la solidificación en una aleación Al-Si.*

Para calcular la curva base de Newton, también llamada Curva Cero de Newton, se utiliza una ecuación que se obtiene de una interpolación exponencial con el uso de la Ec. 2. En donde A y B son unos parámetros relacionados con el valor de la primera derivada al inicio y al final de la solidificación y sus respectivos valores en tiempo.

$$\frac{dT}{dt_{ZN}} = ABe^{Bt} \quad (2)$$

Una vez que se obtiene la curva que representa la velocidad de enfriamiento, es decir, la primera derivada, se puede obtener los valores de los parámetros **A** y **B** utilizando las ecuaciones 3 y 4.

$$B = \frac{\ln\left(\frac{\dot{T}_{ini}}{\dot{T}_{fin}}\right)}{t_{is} - t_{fs}} \quad (3)$$

$$A = \frac{\dot{T}_{ini}}{Be^{B\dot{T}_{ini}}} \quad (4)$$

Donde

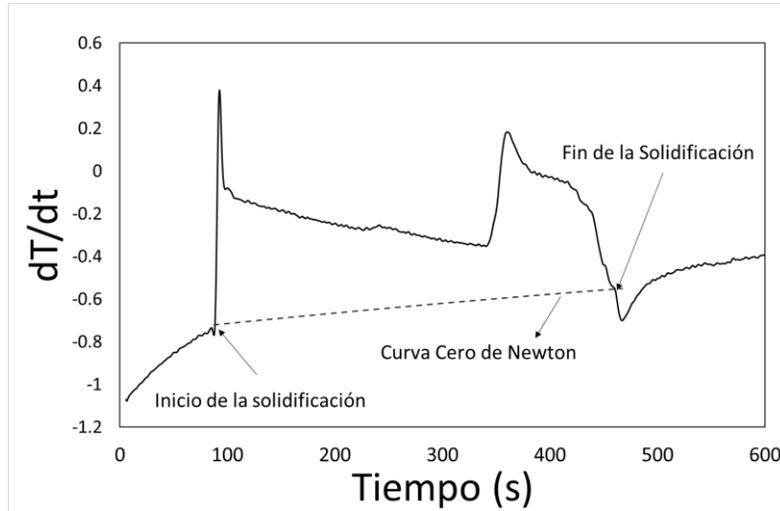
$\dot{T}_{ini}$  es el valor de la primera derivada en el punto dónde inicia la solidificación.

$\dot{T}_{fin}$  es el punto valor de la primera derivada en el punto dónde termina la solidificación.

$t_{is}$  es el tiempo de inicio de la solidificación

$t_{fs}$  es el tiempo en el cual termina la solidificación.

En la Fig. 2 se muestra la velocidad de enfriamiento con respecto al tiempo y son señalados los puntos de inicio de solidificación y fin de solidificación. En la misma figura se puede ver la curva cero de Newton aplicada a la solidificación de una aleación de Al-Si. En esta imagen se puede observar como la curva Cero de Newton coincide con los valores de inicio y fin de la solidificación.



*Figura 2 Curva Cero de Newton junto con la primera derivada de la curva de enfriamiento de una Aleación Hipoeutéctica Al-Si.*

Contando con la primera derivada y la Curva Cero de Newton se puede calcular numéricamente el área entre las curvas y así obtener la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo utilizando los valores del calor específico reportados en la literatura.

$$A_t = \sum_{tis}^{tfs} \left[ \frac{dT}{dt} - \frac{dT}{dt}_{zC} \right] \Delta t \quad (5)$$

$$A_i = \sum_{tis}^{ti} \left[ \frac{dT}{dt} - \frac{dT}{dt}_{zC} \right] \Delta t \quad (6)$$

La evolución de la fracción sólida está relacionada con el área entre las curvas. Para calcularla tenemos que la evolución sólida en cualquier tiempo de la solidificación es el área instantánea dividida por el área total como se puede observar en la ecuación 7.

$$F_{S^t} = \frac{\int_{t_{ini}}^t \left( \frac{dT}{dt} - \frac{dT}{dt}_{ZC} \right) dt}{\int_{t_{ini}}^{t_{fin}} \left( \frac{dT}{dt} - \frac{dT}{dt}_{ZC} \right) dt} \quad (7)$$

### 1.3.1 Curva base dinámica (DBL)

Al igual que el análisis térmico de Newton, el método Dynamic Baseline (DBL) busca generar una línea base que simule el comportamiento de la primera derivada suponiendo que no existe un calor latente de fusión. Este método desarrollado por J.H. Sokolowski et al. [5] busca generar una regresión polinomial de la primera derivada de una curva de enfriamiento en función de la temperatura.

Para poder aplicar el modelo se supone que la temperatura del metal debe de ser solamente función de la temperatura, es decir, el gradiente de temperatura sea despreciable. Bajo las pasadas suposiciones el balance de energía queda de la forma de la ecuación 8.

$$\rho C_p V \frac{d(T - T_{\infty})}{dt} = -hA(T - T_{\infty}) \quad (8)$$

Conociendo esto se puede reescribir la primera derivada de la curva de enfriamiento simplemente acomodando la ecuación 9.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho C_p V} (-hA(T - T_{\infty})) \quad (9)$$

Conociendo la curva de enfriamiento se puede calcular el valor de la primera derivada durante el enfriamiento del sólido y el enfriamiento del líquido sin tomar en cuenta la solidificación. Con ello se puede describir a la derivada en función del tiempo relacionada con la temperatura como la ecuación 10.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-hA(T_c - T_\infty)}{\rho C_p V} \quad (10)$$

De los datos experimentales se extrae el coeficiente de transferencia de calor de la misma manera que se realiza en el Análisis Térmico de Newton. Conociendo la función representa  $hA$  podemos calcular el valor de la primera derivada en función de la temperatura. Utilizando un software especializado podemos encontrar un polinomio que represente a la primera derivada como la ecuación 11.

$$\frac{dT}{dt} = \sum_{i=0}^n a_i (T_m)^n \quad (11)$$

Se ha encontrado que un polinomio de orden 3 ( $n=3$ ) se ajusta muy bien a las curvas experimentales. Conociendo el polinomio de orden 3 se procede a crear la línea base dinámica. Esta línea base se parece mucho a la línea base de Newton, pero cambia un poco su comportamiento. En la Fig. 3 se muestra una curva de enfriamiento de una aleación hipoeutéctica Al-Si junto con la línea base DBL.

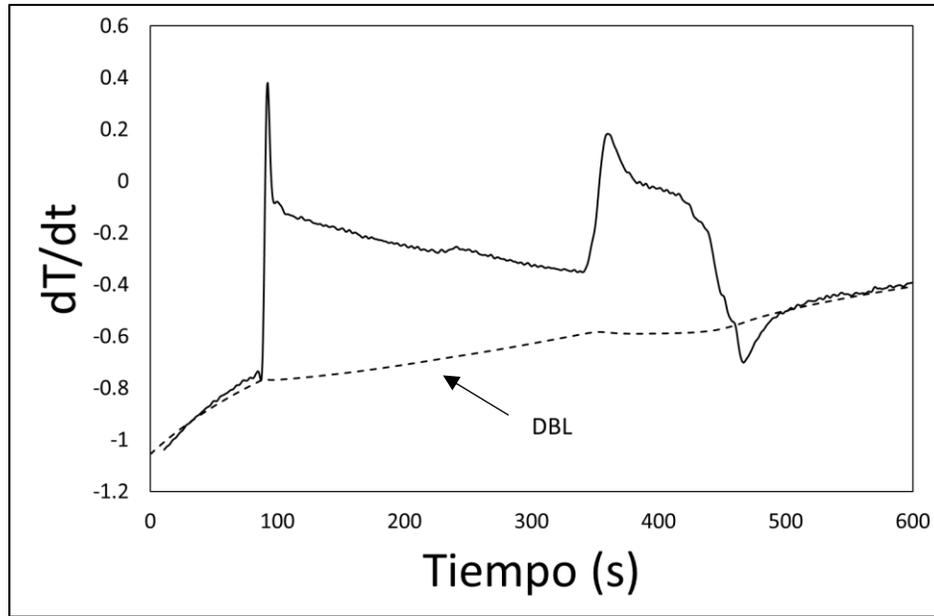


Figura 3 Línea base DBL junto a la primera derivada de una aleación hipoeutética.

En la Fig. 3 podemos encontrar como se ve la primera derivada junto con la curva base DBL. El tiempo de inicio y el tiempo final de la solidificación se toma con el mismo criterio que el Análisis Térmico de Newton.

Conociendo la primera derivada y la curva DBL podemos encontrar una estimación del calor latente, así como la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo utilizando el área entre las curvas. El calor latente se puede encontrar multiplicando el área integrada entre la curva base DBL y la primera derivada de la curva de enfriamiento y la fracción sólida la podemos encontrar de la siguiente manera.

$$F_s^t = \frac{\int_{t_{is}}^t \left( \frac{dT}{dt} - \frac{dT}{dt}_{DBL} \right) dt}{\int_{t_{is}}^{t_{fs}} \left( \frac{dT}{dt} - \frac{dT}{dt}_{DBL} \right) dt} \quad (12)$$

### 1.3.2 EBN (Equation Based Newton)

“Equation Based Newton” es un método desarrollado por Méndez et al. [8]. Este método utiliza un balance global de energía junto con curvas de enfriamiento experimentales para calcular la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo sin tener que hacer uso de una línea base o “curva cero”. Para lograr esto, el método EBN utiliza una ecuación diferencial para calcular la fracción sólida en vez de una curva base o “curva cero” utilizada en otros métodos mencionados anteriormente.

El comportamiento se supone como un enfriamiento Newtoniano que tiene un coeficiente global de transferencia de calor constante. Bajo estas condiciones el balance de energía queda de la siguiente manera.

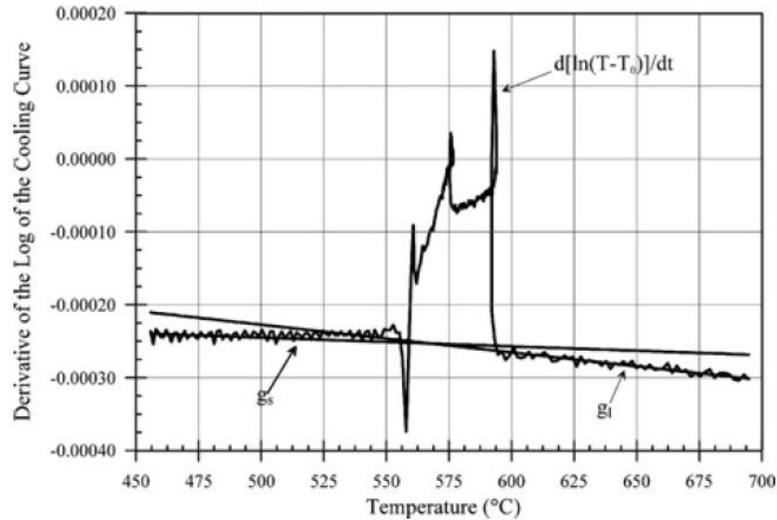
$$mf_sCp_sdT + mf_lCp_l dT - mH_{fus}dfs = -hA(T - T_\infty)dt \quad (13)$$

La expresión de la evolución de la fracción sólida es simplificada utilizando los parámetros  $g_s$ ,  $g_l$  y  $C_L$ . Estos tres parámetros son relaciones de la masa, longitud de las muestras, calor específico y el coeficiente  $hA$  constante. En la Fig. 4 se muestran las dos rectas  $g_s$  y  $g_l$ .

$$C_L = \frac{mH_{fus}}{hA} \quad (14)$$

$$g_s = \frac{mCp_s}{hA} \quad (15)$$

$$g_l = \frac{mCp_l}{hA} \quad (16)$$



*Figura 4. Líneas  $g_s$  y  $g_l$  para la determinación de la evolución de la fracción sólida mediante EBN.*

Dónde la primera variable,  $CL$  es una constante que engloba al calor latente de solidificación y el coeficiente de transferencia  $hA$ ,  $g_s$  y  $g_l$  son funciones que engloban la capacidad calorífica del sólido y líquido, así como cambios en la transferencia de energía que tengan que ver con la temperatura. Conociendo esto podemos encontrar una recta que represente  $1/g_s$  y otra  $1/g_l$ . Al tener las rectas podemos utilizar un método iterativo para encontrar el valor de  $CL$  junto con la evolución de la fracción sólida.

### 1.3.3 Método de Análisis Térmico Gráfico Xu BL.

Junfeng Xu propone un nuevo método para determinar la fracción sólida con respecto a la temperatura o el tiempo utilizando las curvas de enfriamiento y construyendo diferentes líneas base [9]. Este método se basa en el tratamiento de las curvas de enfriamiento desde un enfoque gráfico. Este método evita la determinación explícita de los parámetros termo-físicos tales como el coeficiente global de transferencia de calor y el calor específico.

Una de las ventajas del método propuesto es que este se puede aplicar para metales puros, aleaciones eutécticas, hipoeutécticas e hipoeutécticas. Utilizando la heurística de la función de Dirac este método utiliza una nueva función para cambiar de comportamiento en ciertos

puntos de interés. Es decir, la función de Dirac funge como un interruptor con el que se generan las siguientes líneas base.

$$\xi_{\alpha}(x) = \exp\left(-\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}\exp\left(-\frac{x}{\alpha}\right)\right) \begin{cases} = 0, x < 0 \\ = 0, x > 0 \end{cases} \quad (17)$$

En la Fig. 5 se puede encontrar que la línea base uno es la línea entre los puntos OAF. La línea base 2 está marcada como el camino OAEG.  $\theta_1$  es la distancia que hay entre el punto A y la proyección de la recta CD hasta el tiempo  $t_n$ .  $\theta_2$  es la distancia entre el punto C y el punto E, estas están en  $t_{end}$ . Utilizando la función  $\xi_{\alpha}(x)$  podemos utilizarla como un interruptor y formar la línea base 1 y línea base 2 como se ve en las ecuaciones 18 y 19.

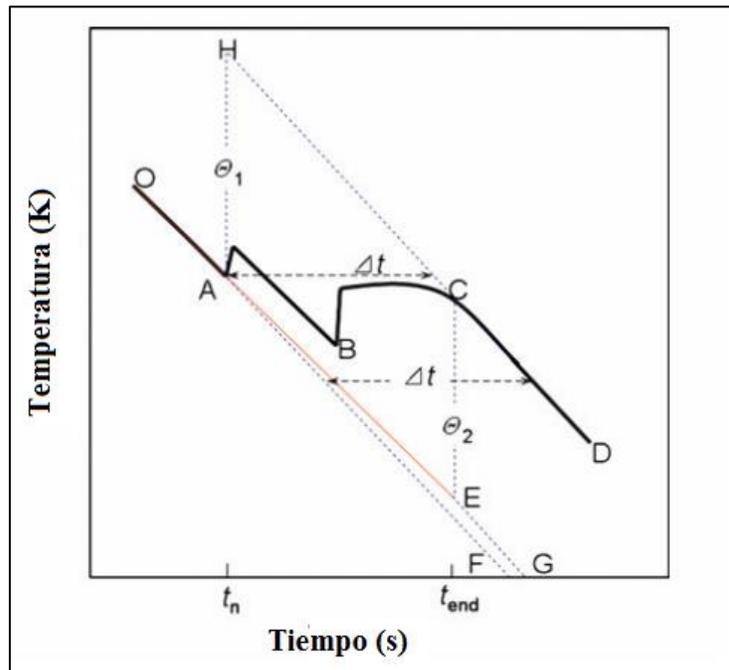


Figura 5 Rectas imaginarias para poder calcular las líneas base propuestas por Xu.

$$T_{base1} = OA(t)\xi_{\alpha}(t_n - t) + (CD(t) - \theta_1)\xi_{\alpha}(t - t_n) \quad (18)$$

$$T_{\text{base2}} = OA(t)\xi_{\alpha}(t_{\text{end}} - t) + (CD(t) - \theta_1)\xi_{\alpha}(t - t_{\text{end}}) \quad (19)$$

Si el enfriamiento del líquido y el enfriamiento del sólido son a la misma velocidad, las líneas base  $T_{\text{base1}}$  y  $T_{\text{base2}}$  deberían de ser iguales y se puede usar cualquiera de las dos para calcular la fracción transformada utilizando un proceso iterativo basado en la ecuación 20. Aunque si el enfriamiento es diferente en la etapa del enfriamiento líquido con respecto al enfriamiento del sólido se utiliza la ecuación 21.

$$FS = \frac{T - T_{\text{base1}}}{\theta_1} = \frac{T - T_{\text{base2}}}{\theta_2} \quad (20)$$

$$FS = \frac{T - (T_{\text{base1}}fS - T_{\text{base2}}(1 - fS))}{\theta_1fS + \theta_2(1 - fS)} \quad (21)$$

Normalmente la velocidad de enfriamiento del líquido es distinta a la velocidad de enfriamiento del sólido por lo que la ecuación más utilizada es la ecuación 21.

## Capítulo 2: Metodología Propuesta.

En el presente capítulo se desarrolla la metodología realizada para la determinación del calor latente de solidificación, la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo, la evolución de la fracción sólida con respecto a la temperatura y la cuantificación de los microconstituyentes presentes en las aleaciones Al-Si hipoeutécticas utilizando un nuevo método CACCA que no utiliza línea base y además toma en cuenta el papel térmico del molde. Para contar con una herramienta para validar los métodos propuestos también se mencionan los aspectos importantes de los métodos de referencia utilizados para la cuantificación de microconstituyentes presentes en las aleaciones de estudio.

### 2.1 Método de Análisis Térmico CEN (Composite Equation-Based Newtonian).

El método propuesto de análisis de curvas de enfriamiento que se implementó en este trabajo fue inspirado en los fundamentos del método EBN, es decir, en un balance global de energía. La principal diferencia es que el nuevo método toma en cuenta el calor absorbido por el molde durante todo el proceso de enfriamiento. Por eso el método es llamado CEN por sus siglas en inglés (Composite Equation-Based Newtonian Thermal Analysis).

Este método analiza el enfriamiento del sistema metal/molde. El metal se encuentra inicialmente líquido y su historia térmica es registrada hasta que la muestra solidificó por completo y no presenta alguna transformación de fase.

Este método asume que el sistema metal/molde empieza el proceso de enfriamiento al mismo tiempo, y mientras no hay transformación de fase el enfriamiento que se lleva a cabo es un enfriamiento Newtoniano.

$$m_M C_{pM} \frac{dT_M}{dt} + m_{mo} C_{pmo} \frac{dT_{mo}}{dt} = -C_f * (T_M - T_{\infty}) \quad (22)$$

En la ecuación 22  $m_M$  y  $m_{mo}$  representan la masa del metal y la masa del molde metálico respectivamente.  $C_{p_M}$  y  $C_{p_{mo}}$  representan el calor específico del metal y del molde.  $T_M$  es la temperatura del metal, y  $T_\infty$  es la temperatura ambiente.  $C_f$  es un factor de enfriamiento cinético el cual está relacionado con el inverso de la resistencia térmica global que contiene todo el sistema metal-molde-aire.

Tomando en cuenta que la resistencia global térmica (Metal, Crisol, Convección, Radiación, Pintura, Crisol y Air Gap) es afectada por la temperatura del sistema se hace la suposición de que  $C_f$  es función la temperatura y se busca una ecuación que describa numéricamente esta dependencia. En un intervalo de tiempo  $\Delta t$  el balance de energía queda representado en la ecuación 23.

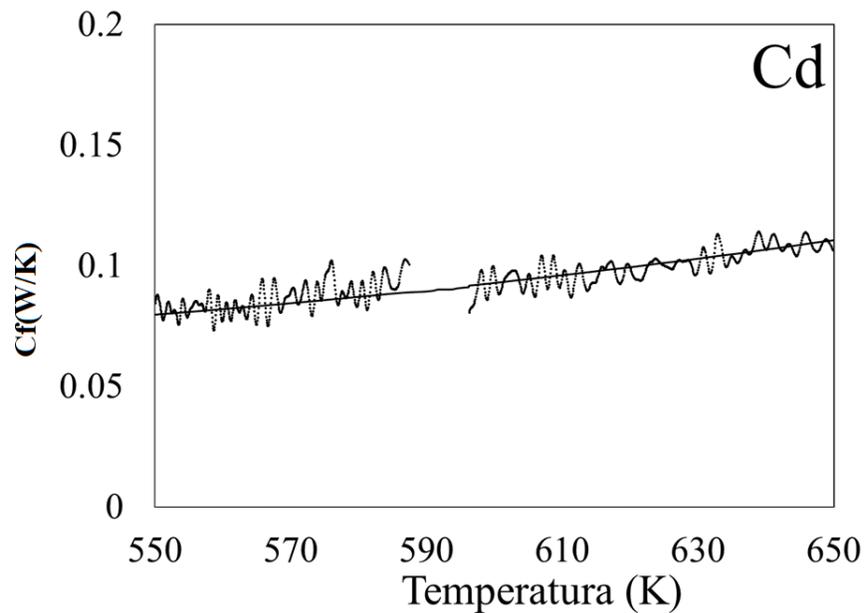
$$m_M C_{p_M} \Delta T_M = -C_f * (T - T_0) \Delta t - m_{mo} C_{p_{mo}} \Delta T_{mo} \quad (23)$$

$C_f$  es estimado numéricamente de las curvas experimentales de enfriamiento del metal y el molde. De la ecuación 24 se obtiene una ecuación que represente  $C_f$  en un intervalo de tiempo  $\Delta t$ . Es importante mencionar que esta ecuación se usa cuando no hay un cambio de fase, es decir, durante el enfriamiento del líquido y el enfriamiento del sólido, pero no durante la solidificación.

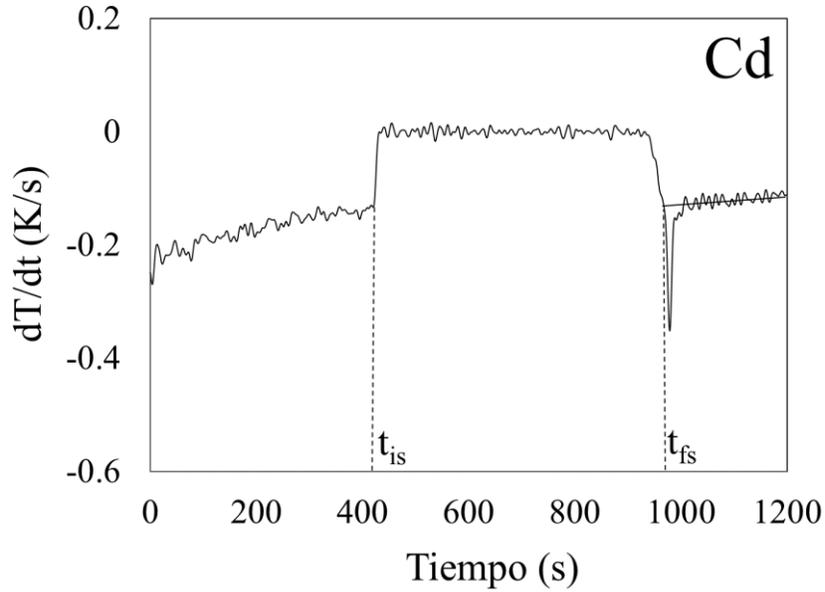
$$C_f = \frac{m_M C_{p_M} \Delta T_M + m_{mo} C_{p_{mo}} \Delta T_{mo}}{-(T_M - T_0) \Delta t} \quad (24)$$

Usando los valores experimentales que se obtienen (las curvas de enfriamiento del metal y el crisol metálico, los pesos de la muestra metálica y el peso del crisol metálico) se puede encontrar a  $C_f$  como una función de la temperatura. Es importante encontrar una regresión con una alta correlación. Se puede observar en la Fig. 6 como se ve el comportamiento de  $C_f$  en el caso del Cadmio.

La metodología para procesar numéricamente las curvas de enfriamiento mediante el método de CEN empieza con la determinación del factor cinético de enfriamiento (Cf) del sistema que se está estudiando como una función de la temperatura. Esto se logra con el procesamiento numérico de las curvas de enfriamiento, utilizando la ecuación 24. Con ayuda del software Table Curve® se obtiene una regresión del tipo  $Cf=a+bT^n$  como se muestra en la Fig. 6. La ecuación 24 solo se cumple cuando el sistema no está llevando a cabo un cambio de fase, es decir, solo durante el enfriamiento del líquido y el enfriamiento del sólido. Se debe de omitir la etapa de la solidificación de las curvas de enfriamiento que se vayan a procesar y para ello se deben de conocer los tiempos de inicio y fin de la solidificación. Para esto se utiliza de la primera derivada de la curva del metal y se utiliza el mismo criterio que se utiliza en NBL.  $t_s$  representa al tiempo de inicio de la solidificación y  $t_{fs}$  es el final de la solidificación como se muestra en la Fig 7.



*Figura 6 Cf en función de la temperatura para una muestra de Cd pureza comercial.*



*Figura 7 Determinación del tiempo de inicio de solidificación y el tiempo de fin de solidificación para una muestra de Cd comercial.*

Durante la solidificación el balance de energía del sistema está representado por la siguiente ecuación.

$$m_M c_{p_M} \frac{dT}{dt_M} + m_{mo} c_{p_{mo}} \frac{dT}{dt_{mo}} = -Cf(T_M - T_o) + m_M H_{fus} \frac{dfs}{dt} \quad (25)$$

Donde  $H_f$  es el calor latente de solidificación y  $F_s$  es la fracción sólida durante la solidificación.

Esta ecuación se resuelve numéricamente para un paso de tiempo  $\Delta t$ .

$$m_M c_{p_M} \Delta T_M = -Cf(T_M - T_o)\Delta t - m_{mo} c_{p_{mo}} \Delta T_{mo} + m_M H_{fus} \Delta F_s \quad (26)$$

La ecuación 26 se resuelve por el método de Euler. El método de Euler no es utilizado por el alto error que presenta con la solución analítica a altos intervalos de tiempo. Aun conociendo

esta desventaja este método se puede implementar rápida y sencillamente y se ha demostrado que en intervalos de tiempo cortos obtiene buenos resultados.

$$\begin{aligned}
 m_M C_{p_M} (T_M^{t+\Delta t} - T^t) \\
 &= -Cf(T_M^{t+\Delta t} - T_o)\Delta t \\
 &\quad - m_{mo} C_{p_{mo}} (T_{mo}^{t+\Delta t} - T_{mo}^t) + m_M H_{fus} (F_s^{t+\Delta t} - F_s^t)
 \end{aligned} \tag{27}$$

Donde los superíndices  $t+\Delta t$  y  $t$  indican el valor de temperatura futuro a un paso del tiempo  $\Delta t$  y el presente en el tiempo. Con esto podemos calcular el calor instantáneo liberado en un paso de tiempo de la siguiente manera.

$$\begin{aligned}
 \Delta Q_{Linst} &= - m_M H_{fus} (F_s^{t+\Delta t} - F_s^t) \\
 &= -Cf(T_M^{t+\Delta t} - T_o)\Delta t \\
 &\quad - m_{mo} C_{p_{mo}} (T_{mo}^{t+\Delta t} - T_{mo}^t) - m_M C_{p_M} (T_M^{t+\Delta t} - T_M^t)
 \end{aligned} \tag{28}$$

Para lograr este cálculo es necesario tomar en cuenta los valores del  $C_p$  adecuados que se encuentran en la literatura. En el anexo 1 se encuentran los valores reportados en la literatura que fueron utilizados. Durante la solidificación se utiliza un valor de  $C_p$  promedio que se encuentra utilizando el valor del  $C_{p_L}$  evaluado a la temperatura de fusión y del  $C_{p_s}$  evaluado a la temperatura de fusión. La expresión que representa al  $C_p$  del metal solidificando es la siguiente:

$$C_p = \frac{C_{p_L}|_{T_f} + C_{p_s}|_{T_f}}{2} \tag{29}$$

Conociendo cuánto calor se libera en un paso del tiempo, al sumar los pasos de tiempo desde el inicio hasta el fin de la solidificación podemos encontrar la siguiente expresión.

$$H_{fus} = \frac{\sum_{tis}^{tfs} Q_{Ltot}}{m_M} \quad (30)$$

Conociendo el calor liberado durante la solidificación podemos obtener la evolución de la fracción sólida en cualquier tiempo de la siguiente manera.

$$F_S^t = \frac{\sum_{tis}^t Q_{Ltot}}{H_{fus} * m_M} \quad (31)$$

## 2.2 Método de Análisis Térmico SCEN (Simplified Composite Equation-Based Newtonian)

Una de las principales limitaciones de este método es el arreglo experimental. Medir la temperatura del crisol al mismo tiempo que la muestra metálica es complejo ya que se requiere mucho cuidado y precisión para realizar correctamente el análisis térmico. Al observar los resultados experimentales se puede observar que las derivadas son muy parecidas en el metal y el molde. Esto significa que las velocidades de enfriamiento son muy parecidas y nos da la oportunidad de hacer la suposición en la cual la velocidad de enfriamiento del metal y la velocidad de enfriamiento del molde son las mismas.

$$\frac{dT_M}{dt} \approx \frac{dT_{mo}}{dt} = \frac{dT}{dt} \quad (32)$$

Esto se cumple para metales puros y también se cumple para las aleaciones Al-Si. Aunque en aleaciones exista un rango de solidificación diferente de cero, la evidencia experimental permite hacer esta simplificación. En la Fig. 8 se muestran las derivadas del metal y molde para un metal puro y una aleación. Todas las comparaciones entre las derivadas del metal con la derivada del molde se encuentran en el Anexo 2.

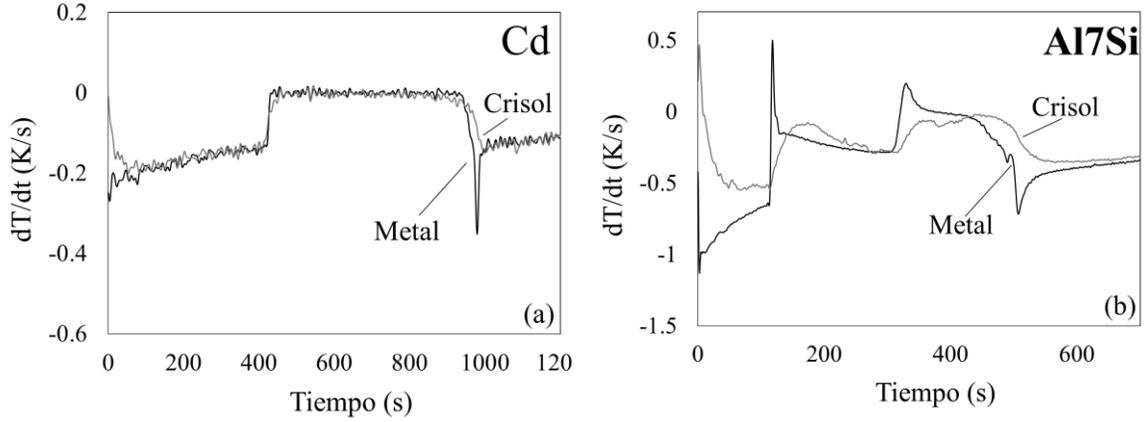


Figura 8 Comparación de derivadas en un metal puro y en una aleación Al7%Si.

Aplicando esta suposición se simplifica el método de CEN, a esta simplificación se le llamó SCEN y al tomar las derivadas temporales de la temperatura del molde y del metal con valores iguales en la ecuación 22, ésta ecuación queda de la siguiente manera.

$$(m_M c_{p_M} + m_{mo} c_{p_{mo}}) \frac{dT}{dt} = -C_f * (T_M - T_0) \quad (33)$$

De la misma manera  $C_f$  queda simplificado de la siguiente manera:

$$C_f = \frac{(m_M c_{p_M} + m_{mo} c_{p_{mo}}) dT}{-(T_M - T_0) dt} \quad (34)$$

La ecuación 27 queda de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \Delta Q_{Linst} &= -m_M H_{fus} (F_s^{t+\Delta t} - F_s^t) \\ &= -C_f (T_M^{t+\Delta t} - T_0) \Delta t \\ &\quad - m_{mo} c_{p_{mo}} (T_M^{t+\Delta t} - T_M^t) - m_M c_{p_M} (T_M^{t+\Delta t} - T_M^t) \end{aligned} \quad (35)$$

Obteniendo el calor liberado en un paso de tiempo, el calor latente y la evolución de la fracción sólida se puede encontrar de la misma manera que para el método CEN, utilizando las ecuaciones 30 y 31.

## 2.3 Cuantificaciones de fases utilizando los métodos propuestos.

Para cuantificar el porcentaje que se tiene de las fases solidificadas utilizando el método CEN y SCEN se debe primero conocer la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo. Para calcular la evolución sólida con respecto al tiempo se utiliza la ecuación 31. Es importante conocer el tiempo en el que termina la solidificación de la fase primaria. El punto donde termina la fase primaria y empieza el eutéctico se encuentra como la segunda recalentencia. Este punto se encuentra fácilmente utilizando la primera derivada. En la Fig. 9 se muestra en donde se lleva a cabo la segunda recalentencia durante la solidificación de una aleación Al7%wtSi y en la Fig. 10 se muestra el punto donde termina la solidificación de la fase primaria en una curva de fracción sólida con respecto a la temperatura. Ya que se conoce el tiempo en el cual termina de solidificar la fase primaria y se conoce la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo, se puede encontrar la fracción masa de la fase primaria.

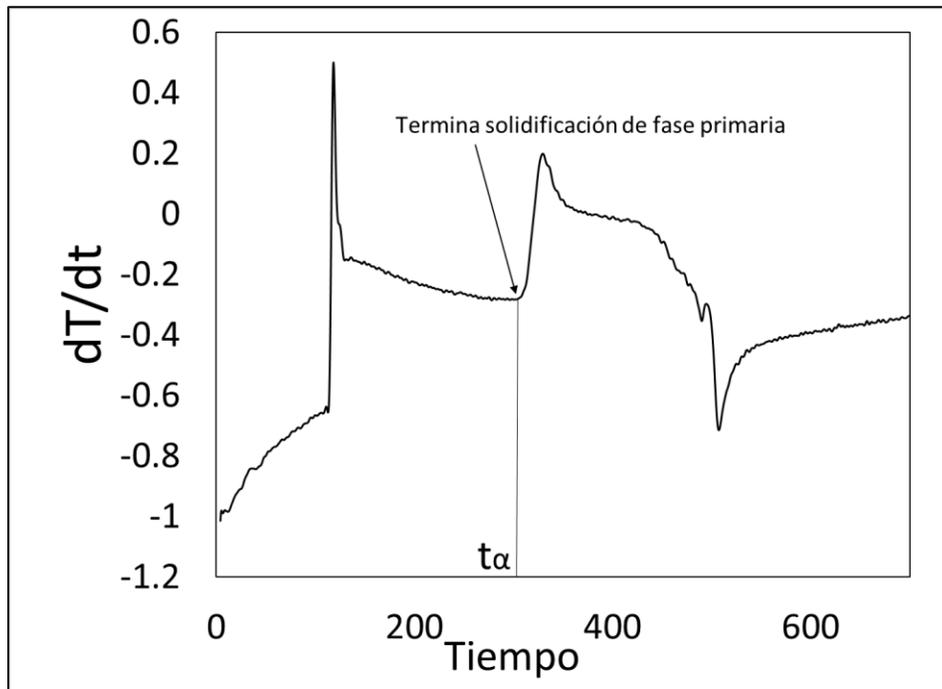
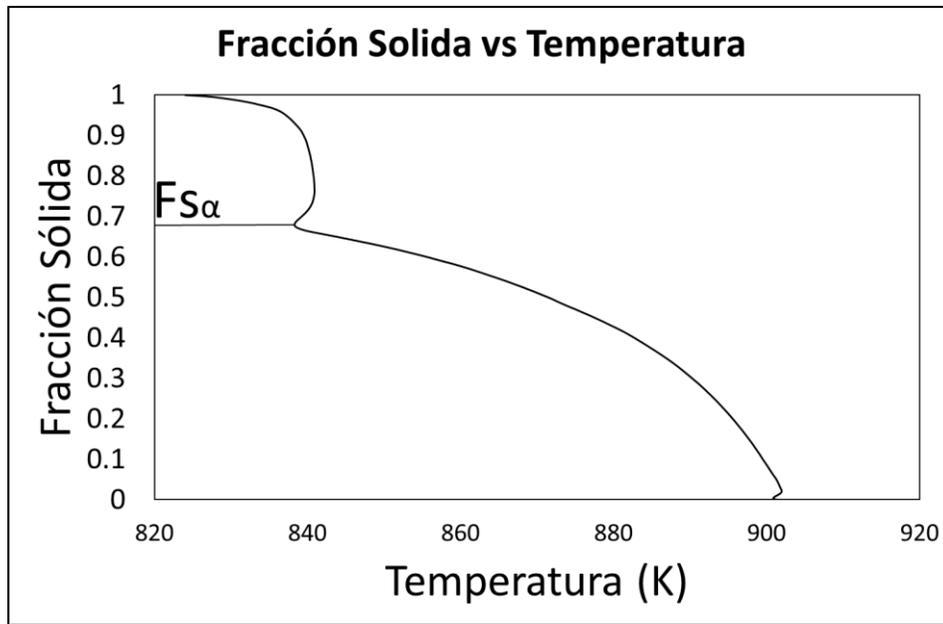


Figura 9 Determinación del tiempo de fin de solidificación de fase primaria en una aleación hipoeutéctica.



*Figura 10 Determinación de la fracción primaria solidificada desde una curva  $F_s$  vs  $T$  (K) para una aleación hipoeutéctica.*

## Capítulo 3: Desarrollo Experimental

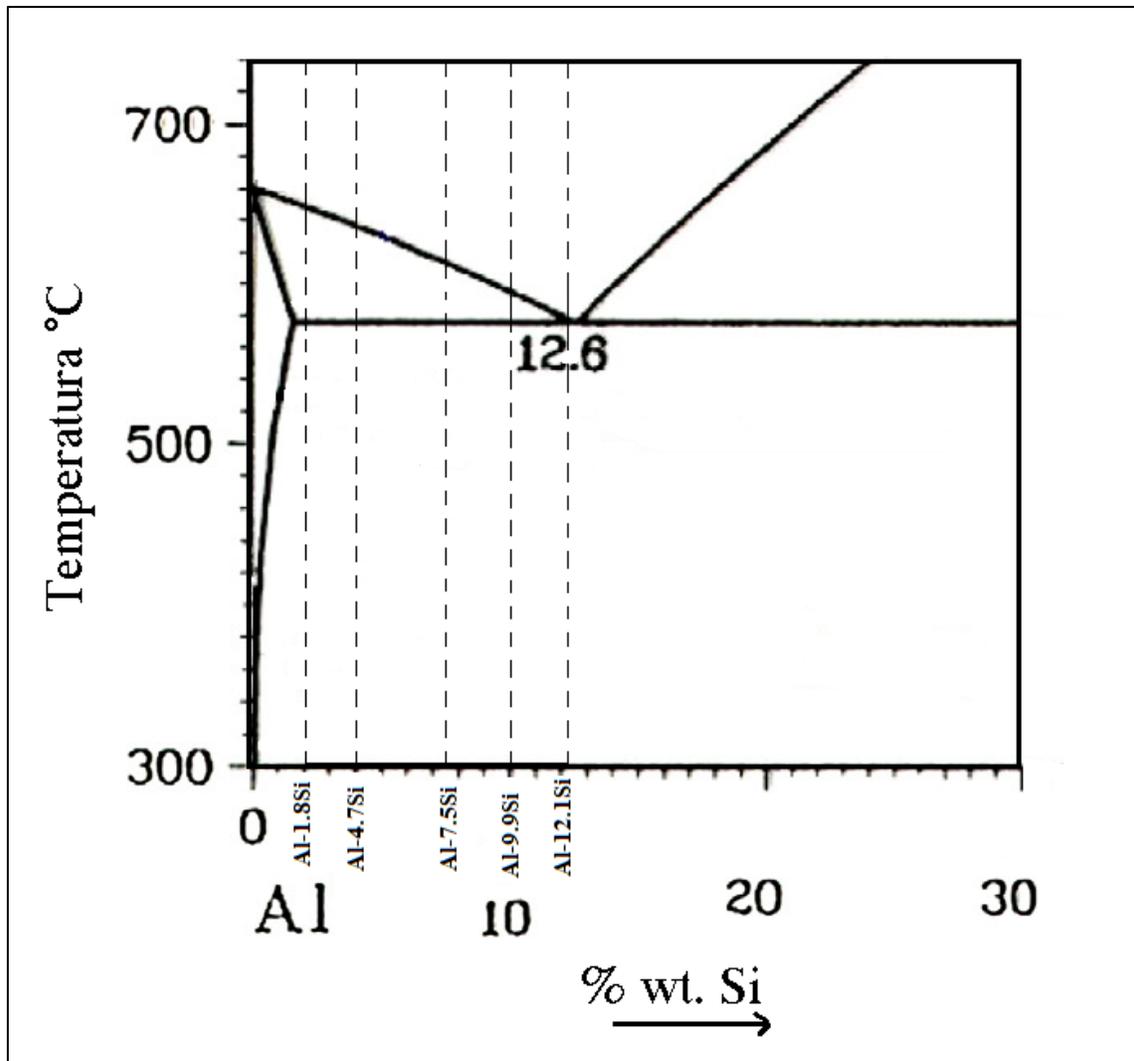
En este capítulo se abordarán los detalles para la medición de las curvas de enfriamiento utilizadas en el presente trabajo. Se desarrolla el procedimiento experimental, para lograr la reproducibilidad de la experimentación y se detalla el tratamiento de resultados y la técnica metalográfica utilizada para cuantificar el porcentaje de fases formado durante la solidificación para las aleaciones Al-Si en estudio.

### 3.1 Elaboración de la Materia Prima

La primera parte del desarrollo experimental consistió en la preparación de materia prima y adecuación del equipo. En el caso del análisis térmico en metales puros de pureza comercial no es necesaria una preparación previa. Solamente en el caso del aluminio fue necesario fundir y solidificar la materia prima en lingotes pequeños para el mejor manejo de la materia prima.

Para las aleaciones hipoeutécticas Al-Si fue necesario fabricar las aleaciones en estudio a partir de la materia prima. En este caso se prepararon 5 diferentes aleaciones de Al-Si. Se escogieron diferentes composiciones para cubrir un amplio rango de aleaciones hipoeutécticas.

Utilizando el diagrama de fases del Al-Si se escogieron las aleaciones con las que se iba a trabajar. Se partió de una composición muy cercana de la máxima solubilidad de Silicio en Aluminio que corresponde a 1.65%wtSi y se fue aumentando la cantidad de silicio en aproximadamente 2.5%wtSi. En la Fig. 11 se observa la zona hipoeutéctica del diagrama de fase Al-Si y fueron marcadas con líneas punteadas, las composiciones de las aleaciones que se fabricaron.

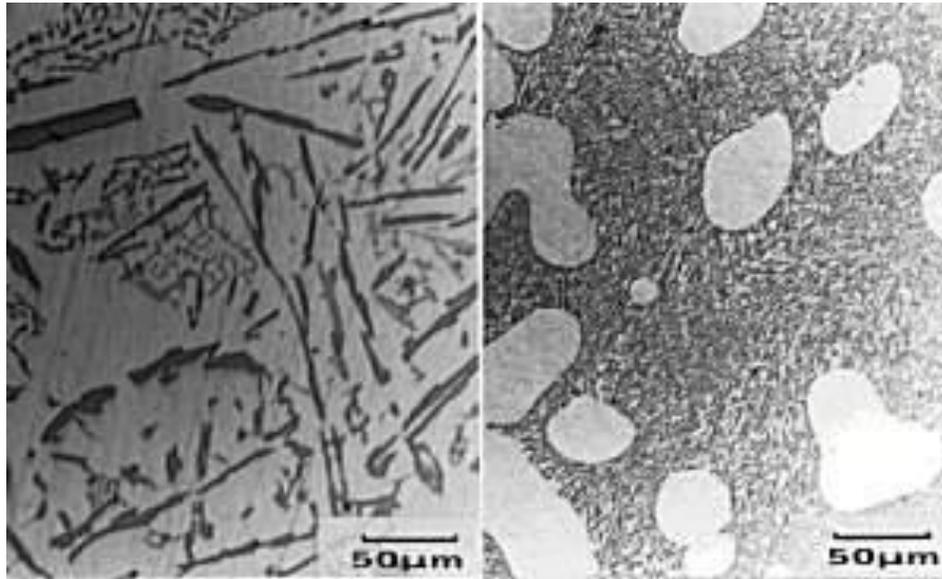


*Figura 11 Zona hipoeutéctica del diagrama de fase binario Al-Si.*

En este caso se hicieron los cálculos para poder hacer las 5 aleaciones, todas hipoeutéticas que vayan desde una composición mínima aproximadamente de 1.65%wtSi a una máxima de aproximadamente 12.6%wtSi.

Es importante modificar la microestructura de las aleaciones Al-Si para mejorar sus propiedades mecánicas y en este caso particular se utiliza para distinguir de mejor forma la fase primaria del eutético durante el análisis metalográfico. Se modificó la microestructura usando una cantidad de estroncio que funge como modificador de microestructura. Se eligió modificar con una cantidad pequeña de estroncio del 0.05%wt. Para esto se utilizó la aleación maestra Al10%wtSr.

En la Fig. 12 se puede observar la comparación entre una aleación Al-Si modificada y una aleación Al-Si no modificada. Para cuestiones prácticas es más sencillo contabilizar las fases presentes en una aleación utilizando una aleación modificada gracias a la diferencia en color de la fase primaria (gris claro) y el eutéctico (gris oscuro).

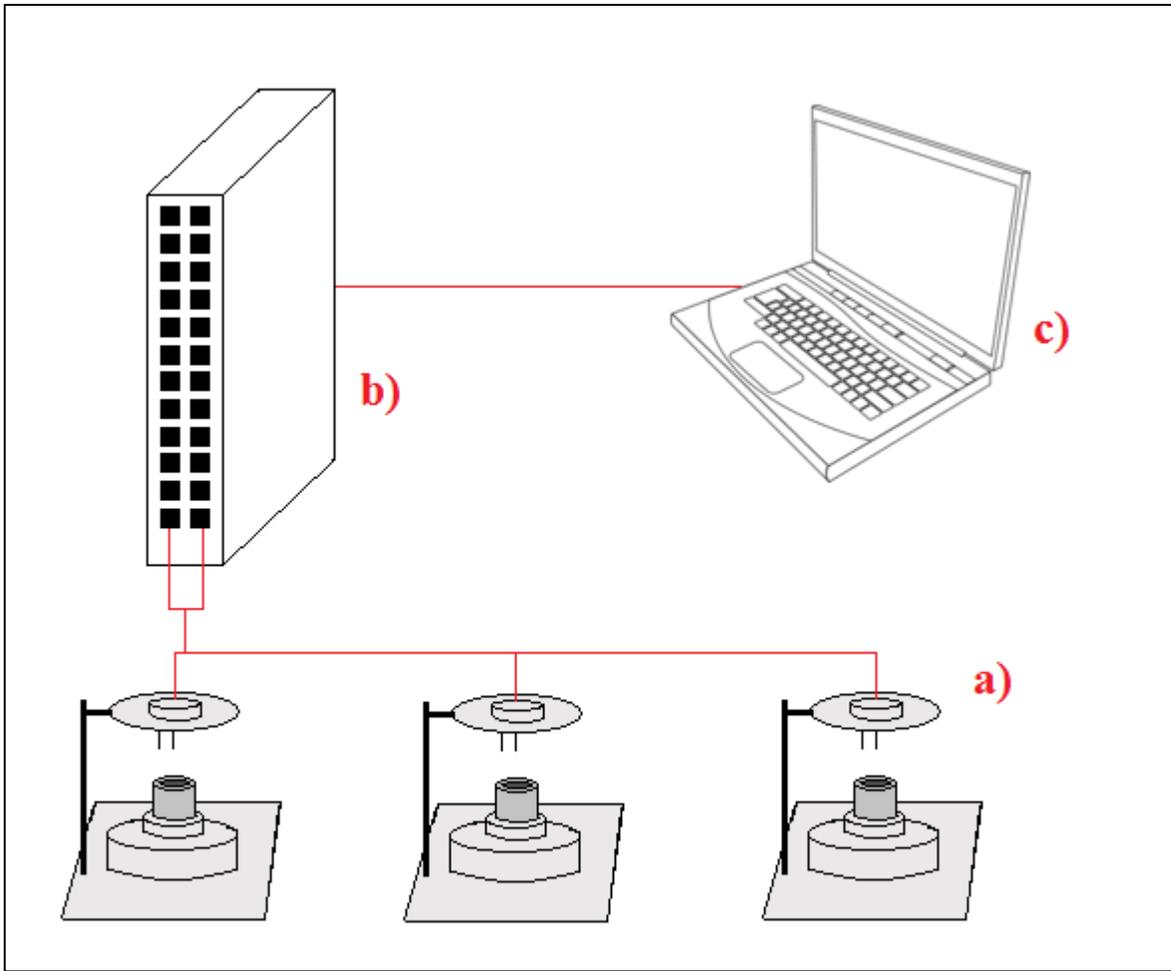


*Figura 12 Comparación entre una Aleación Al7%wtSi sin modificador (izquierda) y una con modificador (derecha)[16].*

Para corroborar la composición química que resultó de la preparación de las aleaciones Al-Si se utilizó un espectrómetro de emisión de emisión atómica por chispa con el cual se midió el porcentaje en peso de silicio en cada una de las aleaciones. Se realizó la prueba por triplicado y con ello se corroboró que la composición química de las aleaciones estuvieran todas en el rango deseado.

### **3.2 Registro de las curvas de enfriamiento.**

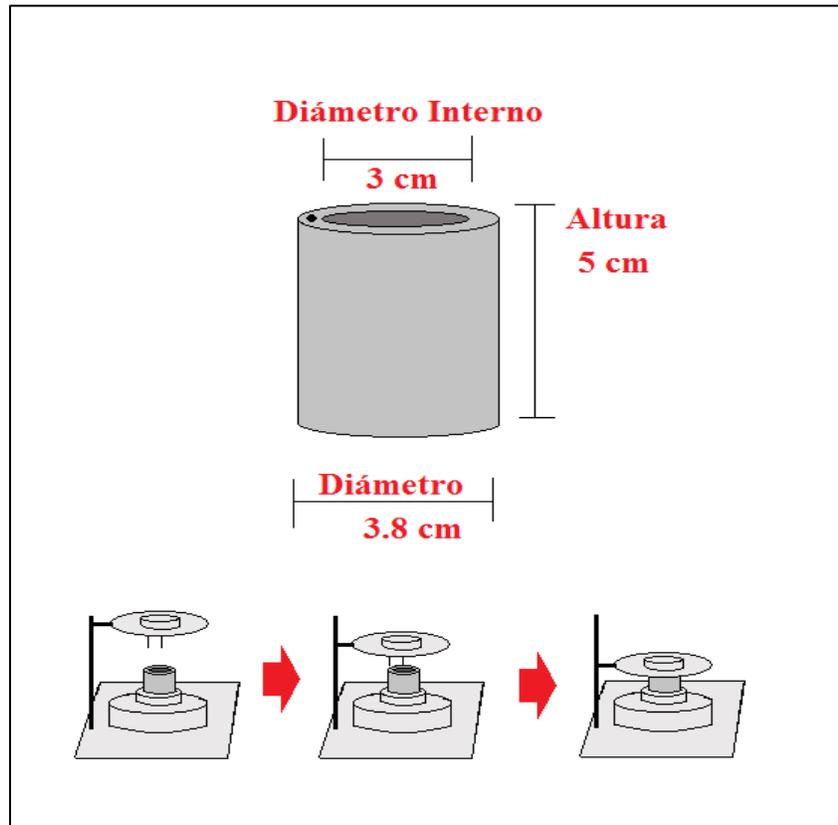
La segunda etapa del desarrollo experimental fue en la que se llevó a cabo la medición de las curvas de enfriamiento para los metales puros Al y Cd y las cinco aleaciones hipoeutécticas Al-Si. Esto se utilizó el arreglo experimental mostrado en la Fig. 13.



*Figura 13. a) Sistema Diseñado Para Análisis Térmico b) Tarjeta de Adquisición de Datos c) Computadora con el Software LabView 2014.*

En la Fig. 13 se muestra el diagrama para llevar a cabo la determinación de las curvas de enfriamiento. Contiene un sistema compuesto por un soporte metálico, el cual contenía dos tapas aislantes con las cuales se tapaban los extremos del molde metálico con la muestra metálica inicialmente líquida. La tapa superior contiene los termopares tipo **K** y se puede desplazar verticalmente con el fin de introducir los termopares dentro de la muestra líquida y el molde metálico. Este soporte está señalado en el diagrama con la letra a). Las señales de los termopares tipo **K** son mandadas sistema la tarjeta de adquisición de datos NI 9213 que se encuentra en b), finalmente, los datos son recibidos por la computadora. En ella se recolectan y registran las curvas de enfriamiento utilizando el software LabView 2014®. Se realizaron todas las curvas por triplicado con el objetivo de contar con resultados representativos con un intervalo de confianza del 95%.

Una parte muy importante para poder implementar la metodología propuesta del nuevo método de análisis térmico (CEN y SCEN) es la medición y registro de la historia térmica del molde. En la Fig. 14 se muestra un acercamiento al sistema diseñado para el análisis térmico junto con las medidas utilizadas en el crisol metálico de acero inoxidable 304.



*Figura 14. Medidas del crisol de acero 304.*

En la Fig. 14 se puede encontrar las medidas del crisol metálico: un diámetro de 3.8 cm, altura 5 cm y un diámetro interno de 3 cm. En la parte del molde el crisol metálico contiene una apertura para que se introduzca un termopar para poder medir simultáneamente la evolución térmica del molde y el metal.

Los metales puros se fundieron en un horno de resistencias con un rango de hasta 1200°C. Para garantizar la reproducibilidad de los experimentos la temperatura de colada se fijó la temperatura de colada a 950 K para todas las aleaciones Al-Si. Para los metales puros se fijó un sobrecalentamiento de aproximadamente 100K. En el caso del Aluminio pureza comercial y todas las aleaciones hipoeutécticas se desgasificó con un flujo de argón por 10 minutos para evitar microporos causados por el hidrógeno atrapado durante la solidificación.

Los moldes metálicos fueron previamente pintados con pintura de nitruro de boro para evitar que las muestras de metal se adhieran al crisol. Para lograr un buen vaciado del metal líquido en el crisol metálico se sumergieron dentro del crisol que contiene el metal líquido para lograr una homogenización de la temperatura.

Cuando se extrae el molde que contiene la muestra líquida del horno se coloca en el dispositivo mostrado en la Fig. 13 y se baja la tapa superior para introducir los termopares. Uno de los termopares va en el centro geométrico de la pieza y el otro es introducido dentro de la perforación diseñada en el molde esto se observa en la parte baja de la Fig. 14.

Utilizando el Software LabView® se registran las curvas de enfriamiento, hasta llegar a aproximadamente 400 K para las aleaciones Al-Si, es decir aproximadamente 150K debajo de la temperatura del final de solidificación.

### **3.3 Determinación del Calor Latente Mediante DSC.**

Para comprar los resultados de las determinaciones de calor latente utilizando los métodos mencionados anteriormente en este trabajo, se requirió de los valores obtenidos utilizando un método de referencia. Gracias a su alta precisión y exactitud se eligió al método de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés) como el método de Referencia. En el caso de los metales puros (Aluminio y Cadmio) es fácil encontrar los valores del calor latente reportados en la literatura [36] obtenidos mediante DSC. En contraste, hay muy poca información sobre las propiedades termofísicas de las aleaciones Al-Si por lo que es muy difícil encontrar valores del calor latente determinados por DSC.

Posiblemente la aleación más estudiada hipoeutéctica Al-Si es la aleación con 7%Si conocida como A356. Esta aleación está bien caracterizada y se conoce el calor latente de solidificación [37].

Para las muestras de 2%Silicio, 4% Silicio y 12% Silicio se realizaron las determinaciones del calor latente de solidificación a una velocidad de enfriamiento parecida a la velocidad experimental. Esto es aproximadamente a 1K/s, en un crisol de Alumina.

### 3.4 Análisis Metalográfico

Es importante poder comparar los resultados con un método de referencia, por la que se eligió el análisis metalográfico para la cuantificación de microconstituyentes presentes como el método de referencia.

Las metalografías fueron realizadas con un corte transversal, lo más cercanas posibles a la posición en la que se midió la temperatura con el termopar. Sin montar en resina o baquelita se empezó con el desbaste utilizando lijas de agua. El desbaste se inició con una lija 240 (desbaste grueso) y se fue cambiando hasta llegar a una lija 1500 (desbaste fino). Posteriormente se realizó el pulido de las piezas. Este se llevó a cabo con una pasta de diamante como abrasivo con un diámetro de 0.5  $\mu\text{m}$  hasta alcanzar una “brillo espejo”, es decir, las marcas del desbaste fino fueron borradas y no se encuentran marcas de desbaste en la pieza.

Ya que se contaba con las piezas preparadas metalográficamente hasta un término “brillo espejo” se procedió al ataque químico con la finalidad de poder revelar la microestructura presente en las muestras y con ayuda de un software especializado lograr la cuantificación de los microconstituyentes presentes. El ataque químico se realizó con el reactivo de Keller, composición que se muestra en la **Tabla 2**. Con la microestructura revelada se utilizó un microscopio óptico Carl Zeiss, junto con el software especializado AxioVision <sup>®</sup> para la cuantificación de los microconstituyentes.

*Tabla 2 Cantidades en mL para preparar 100 mL de reactivo de Keller.*

Keller (100 mL)	
Reactivo	Volumen (mL)
HNO <sub>3</sub>	2.5
HCL	1.5
HF (40% volumen)	0.5
Agua destilada	Aforar hasta 100 mL

Al contar con las determinaciones del porcentaje de áreas en una imagen 2D que representan los microconstituyentes se puede traducir fácilmente a porcentaje volumen con ecuaciones estereográficas, tomando en cuenta que el porcentaje en área es igual que el porcentaje en volumen.

Sabiendo que el porcentaje de microconstituyentes en el área medida es igual al porcentaje en volumen, y conociendo las densidades de los microconstituyentes presentes podemos aplicar la siguiente ecuación Ec. 36.

$$\% \text{masa}_\alpha = \frac{\text{masa}_\alpha}{\text{masa}_{\text{TOTAL}}} = \frac{(V_\alpha)(\rho_\alpha)}{(V_\alpha)(\rho_\alpha) * (V_{\text{eut}})(\rho_{\text{eut}})} \quad (36)$$

## Capítulo 4: Resultados y Discusión

En este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos. Empezando con la composición de todas las aleaciones, las curvas de enfriamiento de las muestras junto con las curvas de enfriamiento del molde metálico en el cual estuvieron contenidas. Además, del resultado obtenido de la determinación de calor latente por todos los métodos de análisis térmico. También se reportan los resultados de fracción sólida en función del tiempo, fracción sólida en función de la temperatura, y las predicciones del porcentaje de fase.

### 4.1 Preparación de la materia prima.

Contando con las diferentes aleaciones que se mencionaron anteriormente, se realizó el análisis de composición química por medio del espectrómetro de emisión de emisión atómica por chispa con lo que se obtuvieron los siguientes resultados. En la *Tabla 3* se resumen las composiciones de las aleaciones Al-Si hipoeutécticas y el aluminio utilizado como materia prima.

*Tabla 3 Composición química de los metales y aleaciones de aluminio utilizados para la fabricación de aleaciones.*

	Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Ti %
Aluminio	0.082	0.280	<0.0010	0.0049	<0.0010	0.0011	0.035
Al-2%wtSi	1.795	0.290	0.0090	0.0052	<0.0010	0.0012	0.034
Al4%wtSi	4.744	0.321	0.0074	0.0060	<0.0010	0.0013	0.034
Al7%wtSi	7.512	0.307	0.0087	0.0063	<0.0010	0.0016	0.034
Al10%wtSi	9.938	0.291	0.011	0.0075	0.00044	0.00086	0.037
Al12%wtSi	12.10	0.314	0.014	0.0075	0.00059	0.0011	0.040

### 4.2 Curvas de enfriamiento metales puros y aleaciones hipoeutécticas Al-Si.

Se realizaron y registraron las curvas de enfriamiento para metales puros y aleaciones hipoeutécticas Al-Si. Se realizaron por triplicado para muestras de Al, Cd y Al-Si. En esta sección se mostrarán algunas de las curvas de enfriamiento más representativas mientras que las curvas de enfriamiento de todas las muestras son todas reportadas en el Anexo 2.

Las curvas de enfriamiento entre los metales puros y las aleaciones se comportan de manera diferente. Las curvas de enfriamiento de metales puros se pueden dividir en tres etapas: enfriamiento del líquido, solidificación y enfriamiento del sólido mientras que las curvas de enfriamiento de las aleaciones hipoeutécticas se dividen en 4 etapas. Enfriamiento del líquido, solidificación de la fase primaria, solidificación de la fase eutéctica y finalmente el enfriamiento del sólido. A continuación, en las Fig. 15 y Fig. 16, se muestran cómo se comportan típicamente las curvas de enfriamiento para metales puros y aleaciones hipoeutécticas junto con una manera de representarlas basado en un balance de energía.

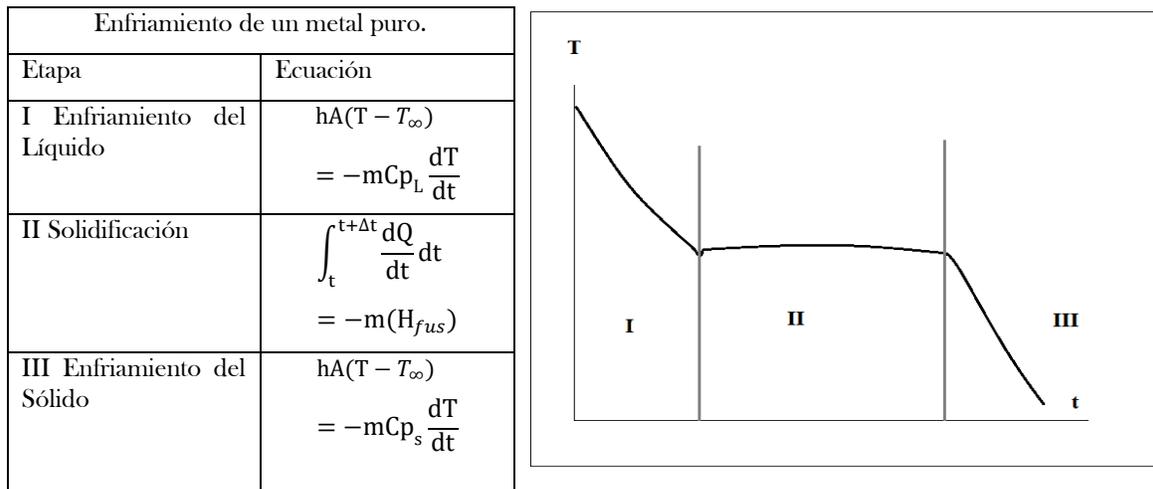


Figura 15 Curva típica de un metal puro y sus tres etapas.

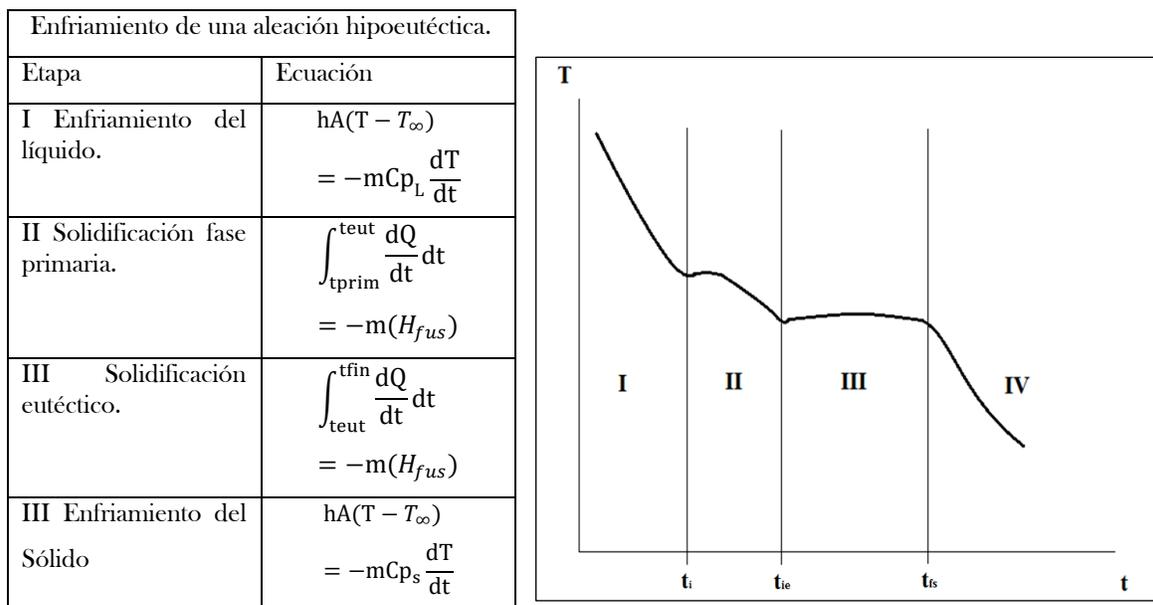


Figura 16 Curva típica de una aleación hipoeutéctica y sus 4 etapas.

Todas las curvas de enfriamiento del sistema metal-crisol se comportaron de la misma manera, es decir, el enfriamiento del crisol se presenta como un reflejo de la curva de enfriamiento del metal. La principal diferencia se encuentra en una diferencia de temperatura entre el metal y el molde metálico que contiene a la muestra.

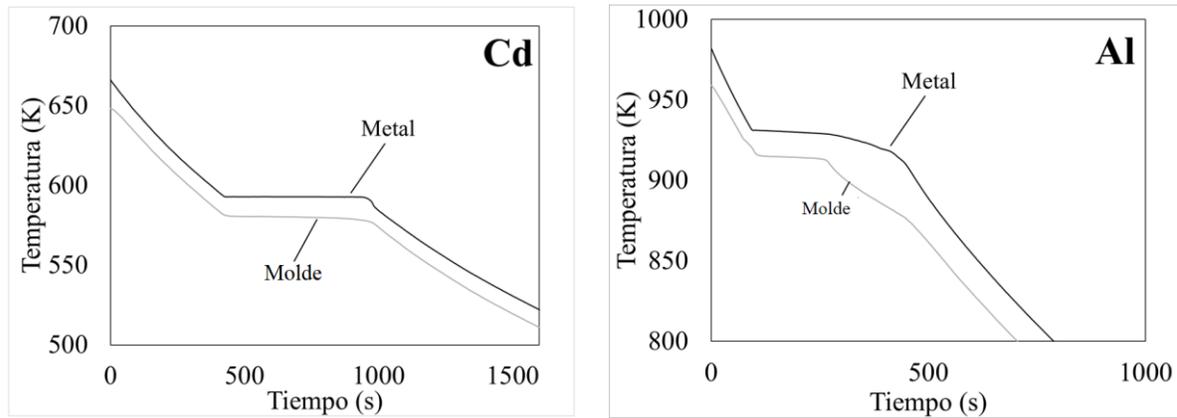


Figura 17. Curvas de Enfriamiento Del Sistema Metal Crisol (Izquierda Cd, Derecha Al)

La Fig. 17 muestra una de las curvas de enfriamiento que se obtuvieron de cadmio y una de las curvas de enfriamiento que se obtuvieron para aluminio de pureza comercial. La curva de cadmio se comportó exactamente como se esperaba, se pueden ver las tres etapas descritas anteriormente sobre el enfriamiento de la muestra. Por otra parte, las tres réplicas de la curva de aluminio presentaron una anomalía. Se puede observar como la curva mantiene una temperatura constante durante la solidificación, pero después empieza a caer lentamente, aún en la etapa de solidificación. Esto se nota aún más en la primera derivada de las curvas de enfriamiento. Esto se presenta la mayoría de las veces cuando se presenta una impureza, pero para poder corroborar la impureza se requieren otros estudios.

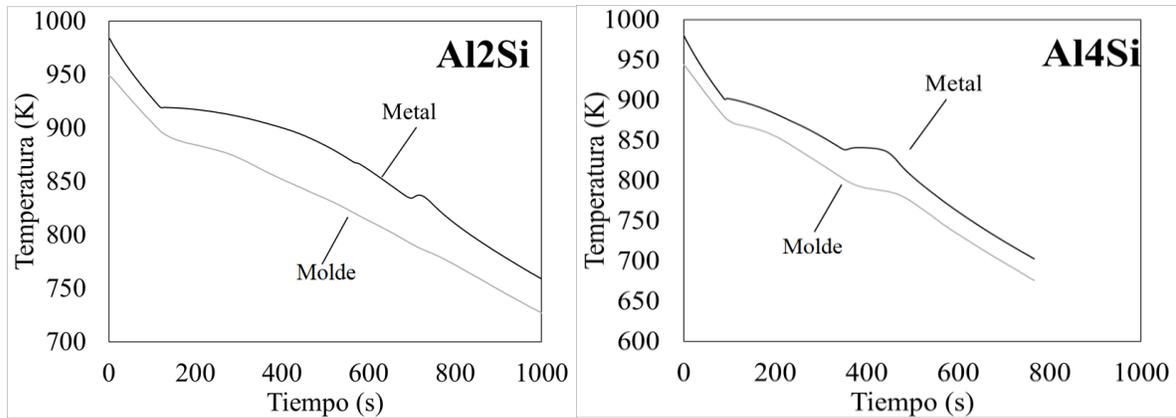


Figura 18. Curvas de Enfriamiento del sistema Metal Molde de las Aleaciones Hipoeutéticas.

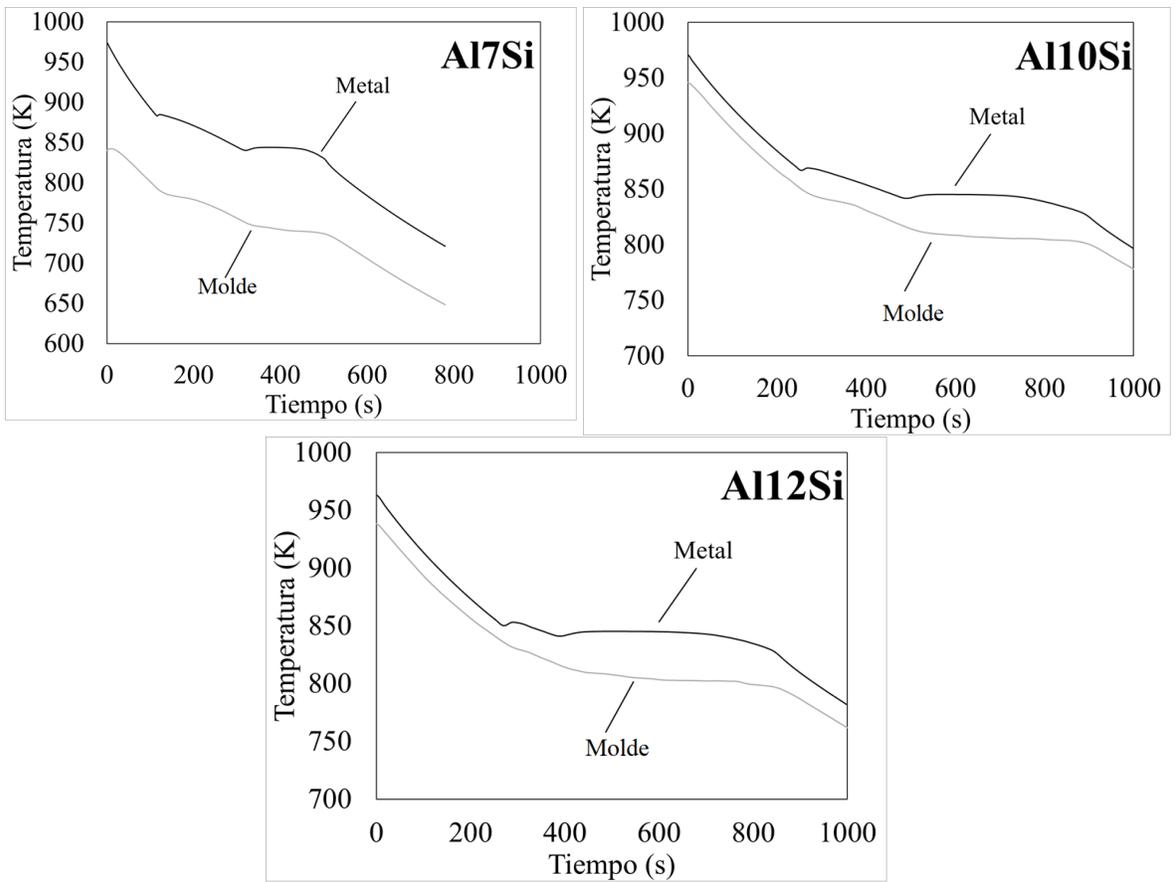


Figura 19 Curvas de Enfriamiento del sistema Metal Molde de las Aleaciones hipoeutéticas 7, 10 y 12 %wt Si.

En las Fig. 18 y 19 se presentan las curvas de enfriamiento generadas para las aleaciones hipoeutéticas Al-Si. En la curva de enfriamiento de Al-2%wtSi se puede observar una ligera recalcancia antes de empezar la solidificación del eutéctico. Lo más probable es que esto se

deba una impureza que se originó de la materia prima aunque para comprobar esto se requieren mayores estudios. Se puede observar como al aumentar la cantidad de Silicio en las aleaciones va disminuyendo la temperatura de liquidus, aumentando la cantidad de eutéctico formado.

Se obtuvieron curvas de enfriamiento a dos velocidades diferentes de enfriamiento con el fin de ver el efecto que tiene la velocidad de enfriamiento en las determinaciones del calor latente de solidificación utilizando el nuevo método. En la Fig. 20 se muestra como las velocidades de enfriamiento para las aleaciones de 2%Si, 10%Si y 12% Si son más lentas que en las muestras de 4%wt. Si y 7%wt.Si.

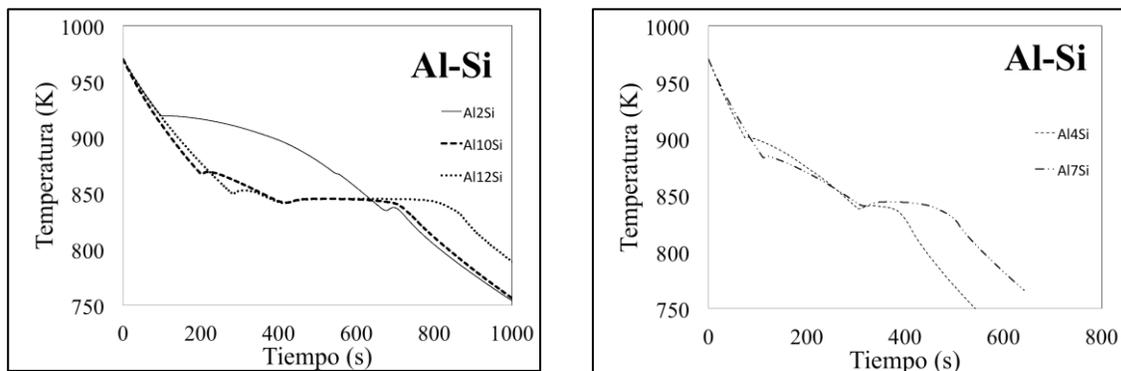
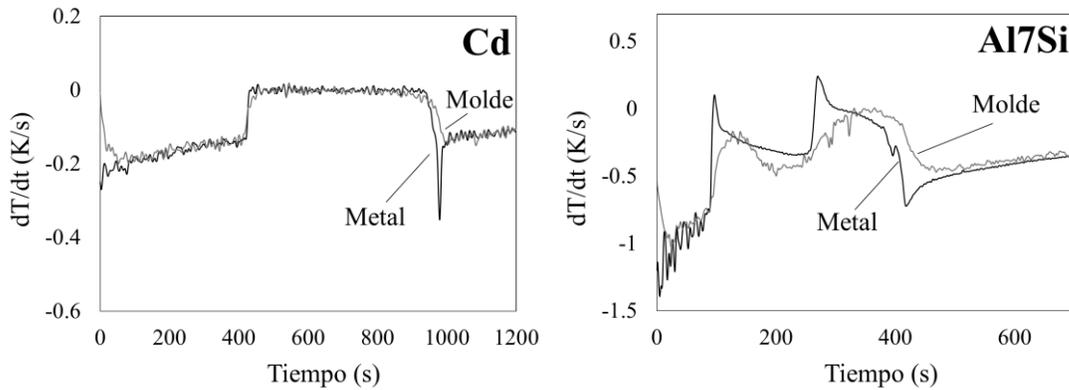


Figura 20 Comparación de las curvas de enfriamiento. Las curvas de Al2%wtSi, Al10%wtSi y Al12%wtSi presentan un enfriamiento “lento” y las curvas Al4%wtSi y Al7%wtSi presentan Enfriamiento Rápido.

Algo muy importante es observar el comportamiento del enfriamiento del molde con respecto al enfriamiento del metal. En todas las aleaciones la velocidad de enfriamiento del molde era muy parecido al enfriamiento del metal por lo que no hubo ningún problema al hacer la suposición mencionada en el desarrollo del método SCEN, la cual iguala la velocidad de enfriamiento del metal con la velocidad de enfriamiento del molde. Esto se puede observar claramente en la Fig. 21 donde se grafica la primera derivada temporal de las curvas de enfriamiento del metal y el molde. Como sabemos, la primera derivada representa a la velocidad de enfriamiento. Como se mencionó anteriormente, la velocidad de enfriamiento del metal y el molde metálico que contiene la muestra es muy parecida, especialmente en el enfriamiento del líquido y el enfriamiento del sólido. Esta tendencia se encontró en todas las aleaciones y metales de pureza comercial, aunque cabe destacar que entre más bajo sea la

temperatura de solidificación más se parece el comportamiento de enfriamiento entre el metal y el molde.



*Figura 21 Derivadas de metal y el molde en una aleación de Al-10Si.*

En la Fig. 21 se puede ver claramente el comportamiento de la primera derivada en el metal y el molde. En el caso de los metales puros la diferencia entre la derivada del molde metálico y el metal es mínima. Esto posiblemente se debe a que el rango de solidificación de un metal puro tiende a cero, es decir, la temperatura de solidificación es constante. En el caso de las aleaciones el comportamiento es un poco diferente entre las dos derivadas. La primera derivada del metal se presenta como una curva con dos picos principales, esto se debe al inicio de la solidificación de la fase primaria y el inicio de la solidificación del eutéctico. En cambio, estos picos no están presentes en la primera derivada del molde por lo que esta curva es un poco más “suave”. Aun así, los valores numéricos no tienen tanta variación en estos dos métodos por lo que es posible la simplificación del método CEN.

Con respecto a la diferencia de temperaturas entre el metal y el molde metálico, se puede decir que la diferencia permanece constante durante el enfriamiento de cada muestra, pero aumenta al aumentar la temperatura de colada. Se observa una ligera diferencia en la diferencia de temperatura con muestras del su mismo tipo, es decir, muestras del mismo metal puro o la misma aleación. Esto posiblemente se debe a la posición en la que se posicionó el termopar dentro de la muestra. Aunque se procuró siempre colocar el termopar de la muestra metálica a la misma profundidad y en el centro, las condiciones de llenado no siempre lo permitieron.

### 4.3 Cálculo del factor de enfriamiento cinético Cf.

Al obtener las curvas de enfriamiento de todas las muestras, se procedió a calcular los factor de enfriamiento Cf. Para conocer el factor cinético de enfriamiento se requieren los pesos de los moldes y de las muestras. Los pesos de los moldes y las muestras están reportados en el Anexo 4.

Conociendo los pesos de las muestras y de los crisoles utilizados podemos obtener el factor de enfriamiento cinético de la ecuación 24 para el método CEN y la ecuación 34 para el método SCEN. Al calcular los valores de Cf con respecto a la temperatura es posible, utilizando un software especializado (Table Curve ®), encontrar una función que pueda representar a Cf con buena correlación. Una buena correlación se encontró al utilizar una regresión cúbica del tipo  $Cf(T)=a + bT^3$ . Para que todos los experimentos fueran comparables todas las expresiones de Cf(T) tienen la misma estructura. Las correlaciones junto con la regresión se encuentran todas en el Anexo 5.

Las ecuaciones que representan al Cf en función de la temperatura utilizando el análisis térmico CEN son resumidas en la **Tabla 4** mientras que Cf en función de la temperatura para el método simplificado son resumidas en la **Tabla 5**. Como se puede observar en la Fig. 22 las ecuaciones que representan el Cf representan el comportamiento de la transferencia de calor con respecto a la temperatura. En el caso del Cadmio, la variación del valor de Cf no es tanta comparado con el aluminio pureza comercial y las aleaciones hipoeutécticas Al-Si. Esto se debe a la temperatura de solidificación del cadmio es menor que la temperatura de solidificación del aluminio y la temperatura liquidus de las aleaciones Al-Si. El factor de enfriamiento Cf engloba la convección y la radiación liberada y es claro que, al aumentar la temperatura de trabajo, la radiación aumenta y el valor del factor Cf también.

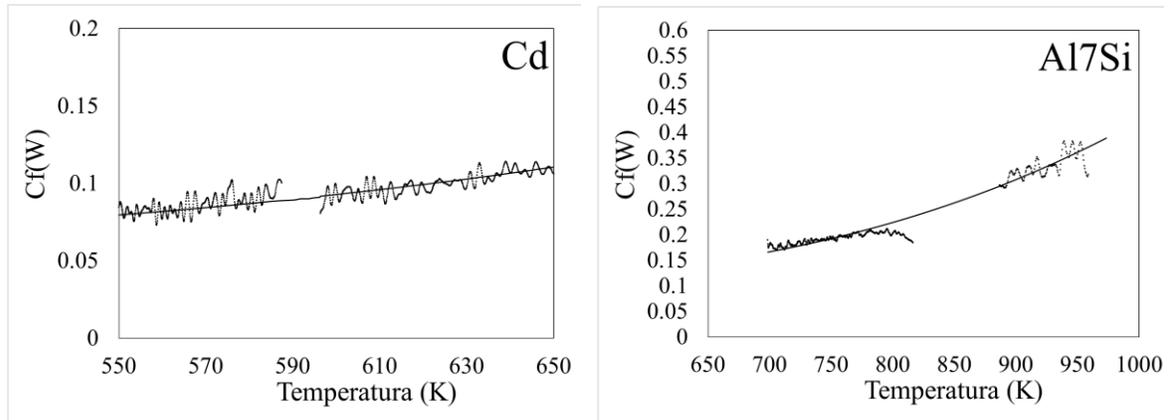


Figura 22 Cf determinado para un metal puro y para una aleación hipoeutéctica.

Tabla 4 Cf en función de la temperatura (K) para las muestras de Cadmio y Aluminio y las aleaciones Al-Si determinadas con el método CEN.

Muestra	Cf(T)	R <sup>2</sup>
	W	
Cd	$0.04250+2.67232E^{-10}T^3$	0.880764
Al	$0.05202+1.43076E^{-10}T^3$	0.883319
Al2Si	$0.04538+2.428E^{-10}T^3$	0.831072
Al4Si	$0.05407+2.6810E^{-10}T^3$	0.950999
Al7Si	$0.0621+2.0919E^{-10}T^3$	0.999539
Al10Si	$0.0433+1.3100E^{-10}T^3$	0.939581
Al12Si	$0.0422+1.5197E^{-10}T^3$	0.934790

Tabla 5 Cf en función de la temperatura (K) para las muestras de Cadmio y Aluminio y las aleaciones Al-Si determinadas con el método SCEN.

Muestra	Cf(T)	R <sup>2</sup>
	W	
Cd	$0.03064+4.947E^{-10}T^3$	0.803092
Al	$0.0583+2.0192E^{-10}T^3$	0.950999
Al2	$0.0334+1.847E^{-10}T^3$	0.961708
Al4Si	$0.0243+3.4467E^{-10}T^3$	0.992169
Al7Si	$0.01142+3.5221E^{-10}T^3$	0.985632
Al10Si	$0.0416+1.4193E^{-10}T^3$	0.969525
Al12Si	$0.0426+1.5956E^{-10}T^3$	0.977943

#### 4.4 Determinación del calor latente de fusión utilizando CEN y SCEN.

Ya conociendo el factor de enfriamiento  $C_f(W)$  se procedió a aplicar la metodología propuesta para continuar aplicando los métodos CEN y SCEN. En la Fig. 23 se muestran los calores liberados por paso de tiempo para la misma muestra utilizando los métodos CEN y SCEN para Cadmio y Al7%wtSi.

La suma del calor liberado desde el tiempo de inicio de la solidificación hasta el final de solidificación nos aporta el valor del calor liberado durante la solidificación.

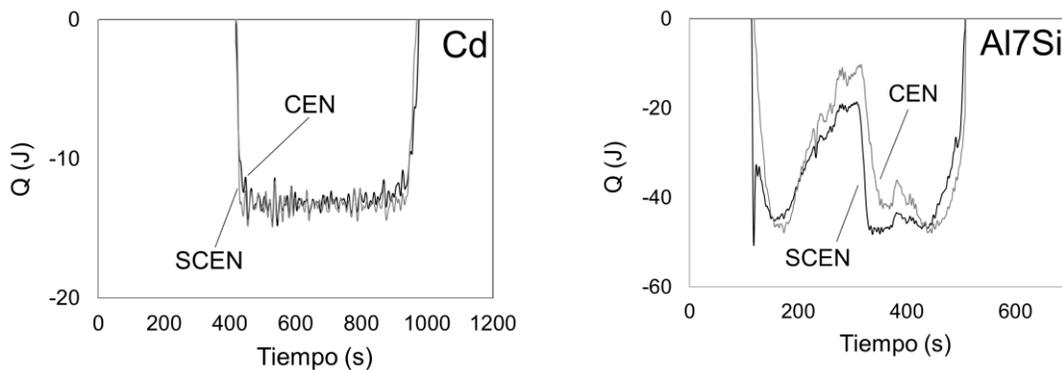


Figura 23 Calor liberado por unidad de tiempo para muestras de Cd y Al7%wtSi.

En el caso de los metales puros, la diferencia entre la curva CEN y SCEN que representan el calor liberado por la solidificación en función del tiempo no difieren tanto, ya que la velocidad de enfriamiento entre el metal y el crisol es muy baja. Esto se debe a que el rango de temperaturas durante la solidificación para metales puros es cero. Mientras que para el caso de las aleaciones hipoeutécticas tienen un amplio rango de solidificación. Esto no afecta las determinaciones del método ya que los métodos utilizan la derivada antes y después de la solidificación para calcular  $C_f$ .

Conociendo el calor liberado por paso del tiempo y aplicando la ecuación 34 se pudo obtener el calor latente de fusión para los metales puros y las aleaciones. Todo esto se realizó por triplicado para poder tener mayor certeza de los resultados y se eligió un intervalo de confianza del 95%. Todos los resultados son mostrados en las *Tablas 6-9*.

Tabla 6 Determinaciones del calor latente utilizando CEN y SCEN para los metales puros Cd y Al.

Muestra	Cd		Al	
	$\Delta H_f$ CEN	$\Delta H_f$ SCEN	$\Delta H_f$ CEN	$\Delta H_f$ SCEN
	Jkg <sup>-1</sup>	Jkg <sup>-1</sup>	Jkg <sup>-1</sup>	Jkg <sup>-1</sup>
1	53668.8	53872.5	372435.8	360488.0
2	55068.8	54941.1	401528.8	386350.5
3	54095.4	53956.1	387920.5	373668.2
Promedio	54277.6±549	54256.59±663	387295±13449	373502±11948
Referencia	56973± 1489		387449± 4649	

En la **Tabla 6** se resumen los resultados de las determinaciones de calor latente de fusión para metales puros. En el caso del cadmio la diferencia es mínima entre el valor de calor latente de solidificación obtenido tanto con el método CEN y el obtenido con el método SCEN. Esto se debe gracias a que las derivadas temporales de la temperatura entre estos métodos son muy parecidas, aunque hay una mayor dispersión en los resultados con respecto al método CEN. Con respecto al aluminio tenemos resultados parecidos, aunque en este caso es al revés, ya que el método de CEN determina un valor más elevado del calor latente de solidificación y la dispersión es mayor. Analizando todas las muestras se puede ver que la muestra número 2 de aluminio arroja un valor muy elevado, esto puede ser por alguna interferencia en la medición experimental.

Tabla 7 Determinaciones del calor latente de solidificación utilizando CEN y SCEN para las aleaciones Al2%wt Si y Al 4%wtSi.

Muestra	Al2Si		Al4Si	
	$\Delta H_f$ CEN	$\Delta H_f$ SCEN	$\Delta H_f$ CEN	$\Delta H_f$ SCEN
	Jkg <sup>-1</sup>	Jkg <sup>-1</sup>	Jkg <sup>-1</sup>	Jkg <sup>-1</sup>
1	525891	419282	389876	378576
2	376484	440931	401670	373518
3	363406	396176	366841	372231
Promedio	421927±73707	418797±20274	386129±16367	374775±4000
Referencia	374450		380000	

En la **Tabla 7** se muestran las determinaciones de calor latente de solidificación de aleaciones de Al con 2% de Si y 4% de Si. Como se puede ver, hay mayor dispersión en los resultados de 2%wtSi que en cualquier otra composición. Esto puede deberse al error realizado experimentalmente ya que podemos encontrar curvas con mucho ruido, especialmente al ver la primera derivada.

Tabla 8 Determinaciones del calor latente de solidificación utilizando CEN y SCEN para las aleaciones Al7%wt Si y Al 10%wtSi.

Muestra	Al7Si		Al10Si	
	$\Delta H_f$ CEN	$\Delta H_f$ SCEN	$\Delta H_f$ CEN	$\Delta H_f$ SCEN
	Jkg <sup>-1</sup>	Jkg <sup>-1</sup>	Jkg <sup>-1</sup>	Jkg <sup>-1</sup>
1	366507	376561	436265	471064
2	---	394666	431199	406857
3	413750	390617	459077	412537
Promedio	390128±26444	387282±8779	442180±12253	430153±32840
Referencia	389000		435080	

Tabla 9 Determinaciones del calor latente de solidificación utilizando CEN y SCEN para las aleaciones Al12%wtSi.

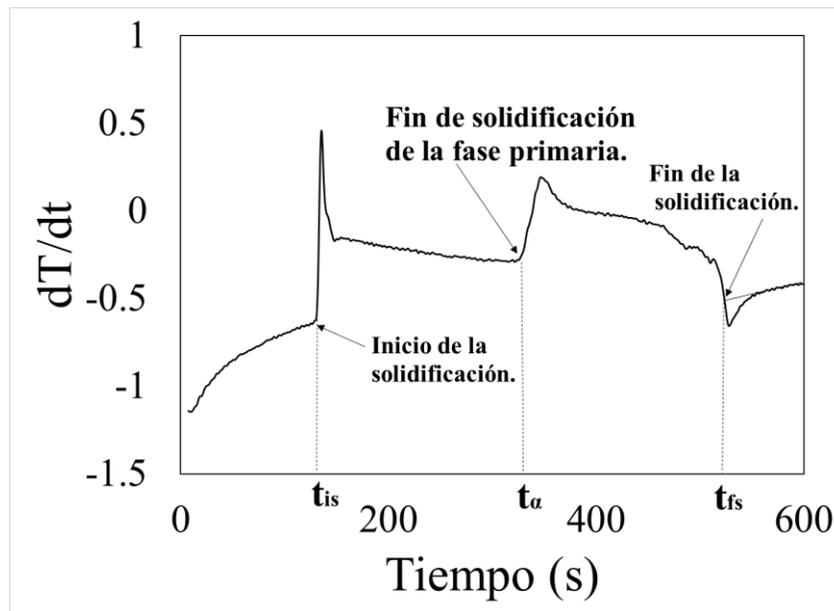
Muestra	Al12Si	
	$\Delta H_f$ CEN	$\Delta H_f$ SCEN
	Jkg <sup>-1</sup>	Jkg <sup>-1</sup>
1	474775	507555
2	468964	482245
3	477831	435933
Promedio	473857±4483	475245±3557
Referencia	453890	

Para analizar los resultados de calor latente para las aleaciones hipoeutécticas Al-Si es necesario ver las tendencias encontrados. Como se puede observar en el método CEN, en general, tenemos un valor más parecido al método de referencia. Esto se debe a que este método no hace la suposición en la cual se igualan las velocidades de enfriamiento del metal y el molde metálico que contiene la muestra.

#### 4.5 Cuantificación del porcentaje de fases utilizando los métodos CEN y SCEN.

Se cuantificó el porcentaje de fases presentes en todas las muestras utilizando los métodos CEN y SCEN. Esto se logró con la ayuda de la primera derivada para obtener el tiempo en el cual acaba de solidificar la fase primaria. El tiempo en el cual la derivada del

metal cambia por segunda vez, es decir, presenta una nueva recalentamiento. El punto se presenta gráficamente en la Fig. 24.



*Figura 24. Puntos donde se encuentra el inicio de solidificación, fin de la solidificación de la fase primaria y el fin de la solidificación utilizando la primera derivada de las curvas de enfriamiento.*

Al tener la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo y el tiempo al cual termina la solidificación de la fase primaria podemos obtener con estos dos métodos la cuantificación de los microconstituyentes presentes por medio del método CEN y SCEN.

En este trabajo, el análisis metalográfico fue elegido como el método de referencia para poder validar los resultados obtenidos con los métodos CEN y SCEN. Para lograr esto, se utilizó un software especializado que puede cuantificar el porcentaje de área en fase presente en una imagen 2D.

En la Fig. 25 (derecha) podemos observar cómo está marcada con rojo la fase primaria en una aleación Al-Si 12%Si. Esto se hizo para todas las imágenes tomadas. Es importante analizar el mayor porcentaje de imágenes por muestra para reducir el error y contar con una certeza estadística razonable.



*Figura 25. Imagen de Aleación Al-Si hipoeutética 12%Si. Del lado izquierdo la imagen original del lado derecho la imagen con la fase primaria resaltada en rojo.*

Lo primero que se hace es medir el área total de una muestra en pixeles. Conociendo el área total de pixeles marcamos la fase que queremos cuantificar y medimos ésta también en pixeles. El porcentaje en área se obtiene dividiendo el área marcada como fase primaria entre el área total.

El porcentaje de una fase en área es igual al porcentaje en volumen, pero no la misma que el porcentaje en masa. Para convertir a porcentaje en masa es necesario conocer la densidad de las dos fases presentes. En el caso del sistema eutético Al-Si esta información se encuentra ampliamente reportada en la literatura [39][41].

Programas especializados como Axio Vision ® cuentan con módulos que pueden cuantificar las fases en porcentaje de área automáticamente. Este software realiza labores muy parecidas a cualquier otro analizador de imágenes con la ventaja de que este ya está calibrado para ser utilizado en la ciencia de materiales. Este software fue utilizado para medir las áreas y conociendo el porcentaje de áreas se cuenta con el porcentaje en volumen de las dos fases y utilizando la ecuación 36 se puede determinar el porcentaje en masa.

*Tabla 10 Determinaciones de la fase primaria utilizando el método se CEN y SCEN para las aleaciones Al-Si.*

Muestra	Al2Si	
	%Fase Primaria CEN	% Fase Primaria SCEN
	% $\alpha$	% $\alpha$
Al2Si	92.9±0.82	91.8±0.31
Referencia		92.1±.49
Al4Si	66.3±0.52	67.4±0.33
Referencia		65.8±0.65
Al7Si	45.0±0.082	46.3±0.61
Referencia		45.5±0.66
Al10Si	29.6±0.54	30.7±1.08
Referencia		30.5±1.23
Al12Si	16.8±0.86	17.4±0.36
Referencia		16.3±0.71

En la **Tabla 10** se resumen los resultados de las cuantificaciones de microconstituyentes entre CEN y SCEN. Como se observa en las tendencias, la diferencia entre las cuantificaciones con estos métodos es muy pequeña. Esto se debe a que, sin importar el método, el tiempo de fin de la solidificación primaria es el mismo y la determinación se hace utilizando una relación entre el calor latente total calculado y el parcial en ese tiempo. Más adelante estos resultados se comparan con los otros métodos CACCA y el análisis metalográfico realizado.

#### **4.5 Comparación entre todos los métodos CACCA considerados en este trabajo con respecto al DSC.**

Se realizó el análisis térmico con todos los métodos mencionados en este trabajo con el fin de comparar los resultados de CEN y SCEN. Para comparar el calor latente de fusión se eligió como método de referencia los valores experimentales obtenidos con calorimetría diferencial de barrido (Al2%wt Si, Al4%wtSi y Al0%wtSi) y los reportados en la literatura (Al, Cd y Al7%wtSi y Al12%wtSi). Con el motivo de poder comparar el desempeño de los métodos propuestos para la cuantificación de microconstituyentes presentes en las aleaciones Al-Si se eligió el análisis metalográfico como el método de referencia.

Al aplicar el análisis térmico de los diferentes métodos mencionados se obtuvieron determinaciones de calor latente de fusión para metales puros y para las diferentes aleaciones Al-Si y también la evolución de la fracción sólida vs el tiempo y evolución de la fracción sólida en función de la temperatura para las muestras de Al-Si.

*Tabla 11. Valores de calor latente determinados por los diferentes métodos de análisis térmico mencionados en este trabajo para los metales puros Cd y Al.*

	NBL	EBN	DBL	CEN	SCEN	DSC[37]
Muestra	$Jkg^{-1}$	$Jkg^{-1}$	$Jkg^{-1}$	$Jkg^{-1}$	$Jkg^{-1}$	$Jkg^{-1}$
Cd	23553±	26429±	19398±	54277±	54256±	56973±
Promedio	3656	2537	670	549	663	1489
Al	179879±	179879±	179879±	387295±	373502±	387449±
Promedio	11013	11537	8077	13449	11948	4649

En la **Tabla 11** se pueden ver los valores de calor latente determinados por los diferentes métodos CACCA y por DSC reportados en la literatura [37]. En el caso de los metales puros es más sencillo encontrar los valores de las determinaciones del calor latente de fusión por lo que no fue necesario realizar mediciones utilizando DSC.

*Tabla 12 Valores de calor latente determinados por los diferentes métodos de análisis térmico mencionados en este trabajo para las aleaciones Al-Si.*

	NBL	EBN	DBL	CEN	SCEN	Itamura [50]	DSC
Muestra	$Jkg^{-1}$	$Jkg^{-1}$	$Jkg^{-1}$	$Jkg^{-1}$	$Jkg^{-1}$	$Jkg^{-1}$	$Jkg^{-1}$
Al2Si	257647±	239725±	206760±	421927±	418797±	346781	374450
Promedio	42000	27035	3880	73707	20274		
Al4Si	223192±	198275±	194417±	386129±	374775±	367125	380000
Promedio	3571	9597	3254	16367	4000		
Al7Si	226494±	203682±	195895±	390128±	387282±	424150	389000
Promedio	18011	12968	3254	26444	8779		
Al9Si	208491±	162744±	193849±	442180±	430153±	469318	435080
Promedio	12632	27772	7168	12253	32840		
Al12Si	218575±	197006±	193134±	473857±	475245±	510722	453890
Promedio	5372	13890	10215	4483	33557		

La **Tabla 12** muestra los valores de la determinación del calor latente de solidificación por diferentes métodos para cada muestra y un promedio de ellas con un intervalo de confianza a

5%. El método de la línea base propuesto por Xu Fenglang[13] no se comparó ya que el calor latente no se puede determinar directamente con este método. Los valores fueron comparados con respecto al valor determinado por DSC y para el caso de las aleaciones de Al-Si también se comparó con los valores predichos por Itamura et al [50]. La Fig. 26 presenta la relación obtenida del calor latente en función del contenido de Silicio en Al-Si basada en mediciones experimentales con DTA. La regla de la mezcla no resulta muy útil para obtener los valores reales de calor latente de fusión ya que estos son muy diferentes a los reportados por DSC. Esto sucede gracias a las interacciones que existen gracias a la naturaleza química de las aleaciones. Gracias a esto pocas propiedades se pueden determinar satisfactoriamente con la regla de las mezclas por lo que es importante conocer los valores experimentales.

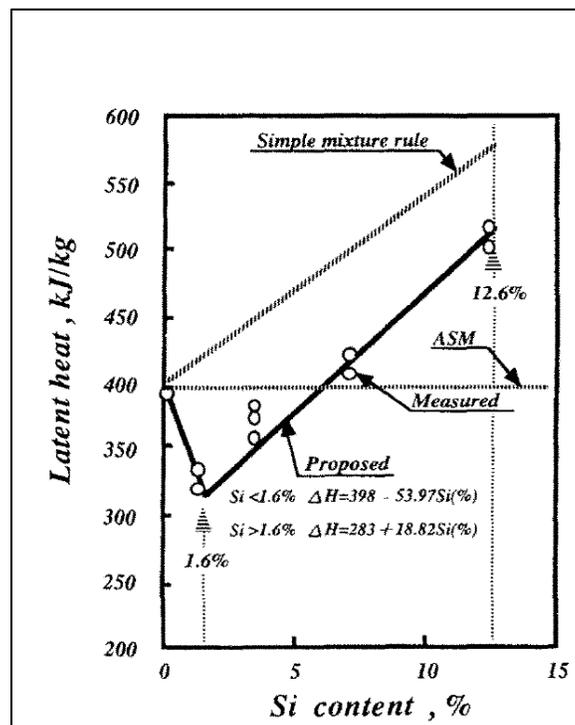


Figura 26. Comparación del valor teórico de entalpía de solidificación contra el valor determinado experimentalmente por Itamura et.al [50].

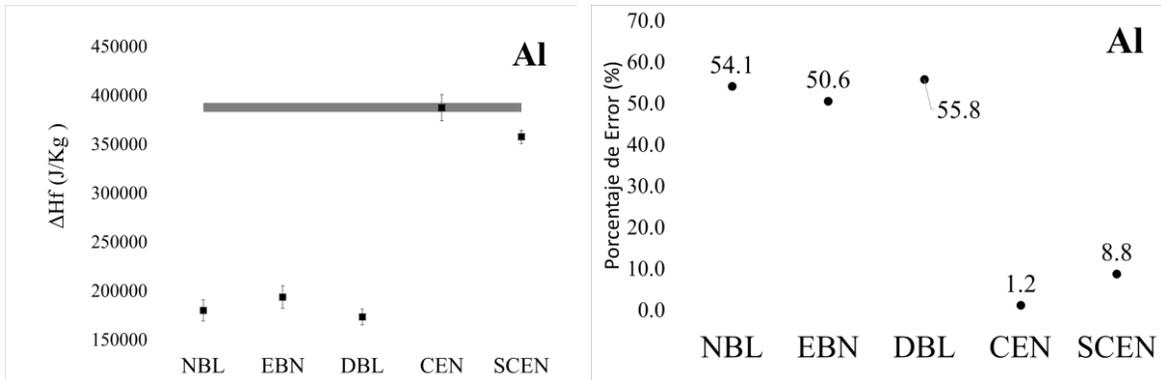


Figura 27 Representación gráfica de la determinación del calor latente para metales puros en aluminio pureza comercial y errores contra valores obtenidos con DSC (línea gris). A la izquierda se muestran los valores del calor liberado en J/kg mientras que a la derecha se muestra el porcentaje de error comparado al método de referencia.

En la Fig. 27 tenemos del lado izquierdo el valor de calor latente determinado por los diferentes métodos CACCA propuestos y con una línea gris el valor reportado en [36]. Como se puede observar el método CEN alcanza un error de tan solo el 1.2% mientras que con el SCEN es de 8.8%. Con respecto a los otros 3 métodos comparados (NBL, DBL y EBN) la reducción del error es de aproximadamente es de al menos 40% de error. Esto se deba a que estos nuevos métodos tomen en cuenta el calor absorbido por el molde metálico que contiene a la muestra.

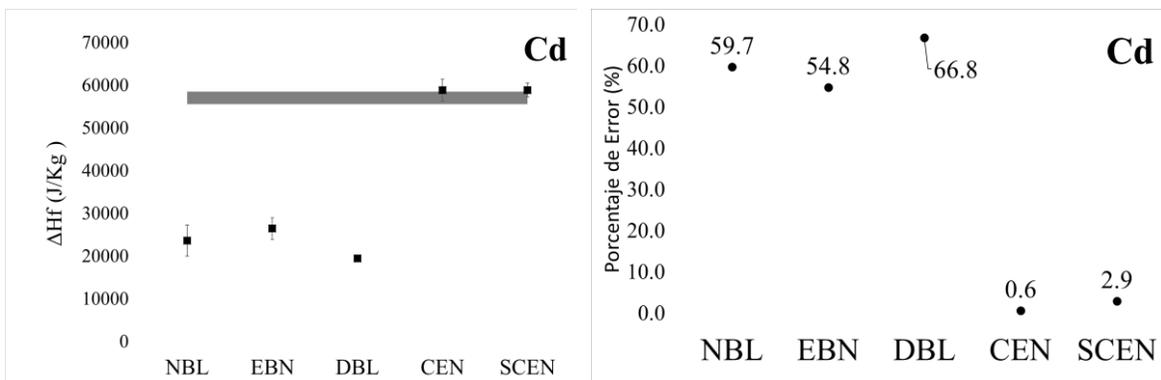
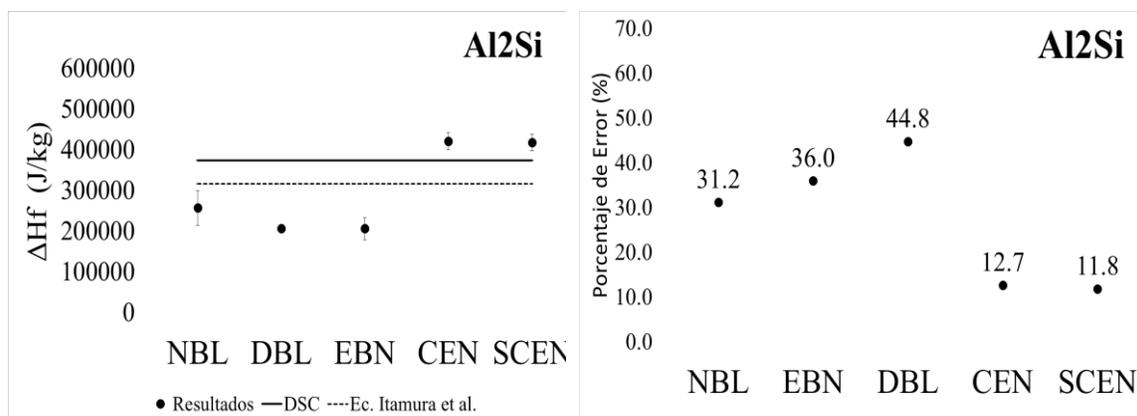


Figura 28 Representación gráfica de la determinación del calor latente para metales puros en cadmio pureza comercial y errores vs DSC (línea gris). A la izquierda se muestran los valores del calor liberado en J/kg mientras que a la derecha se muestra el porcentaje de error comparado al método de referencia.

En el caso del cadmio pureza comercial los errores arrojados por los métodos CEN y SCEN son de 0.6 % y 2.9 %, es decir, muy bajos. En la Fig. 28 se puede observar como el error baja de aproximadamente 50% comparado con el método de referencia a uno error de aproximadamente 5%. Específicamente, en cadmio, se dieron los menores errores para metales puros. Esto probablemente se deba a la temperatura de trabajo, ya que el cadmio tiene la menor temperatura de fusión (comparada con los metales estudiados en este trabajo). Al igual que en el caso del aluminio pureza comercial el valor de referencia fue tomado de [37].

Utilizando los valores determinados por DSC del calor latente de fusión y los encontrados en la literatura por Itamura et al. (los cuales se resumen en una ecuación que determinó a partir de la interpolación de algunos valores determinados experimentalmente) se compararon los resultados para el calor latente de diferentes métodos. Se graficaron para poder compararlos de manera más fácil y directa. La línea gris sólida representa al valor determinado por DSC la línea punteada representa al valor determinado por la ecuación de Itamura. El porcentaje de error solo se comparó con respecto a las mediciones de DSC ya que éstas fueron las elegidas como el método de referencia.



*Figura 29 Comparación del calor latente determinado por diferentes métodos de Análisis Térmico para la muestra Al2%wtSi. A la izquierda se muestran los valores del calor liberado en J/kg mientras que a la derecha se muestra el porcentaje de error comparado al método de referencia.*

En el caso de la aleación Al-2%wtSi tenemos un error de 12.7% para CEN y 11.8% para SCEN. En este caso el error de SCEN es menor al método CEN. Es probable que esto se deba simplemente a una incertidumbre experimental ya que los valores son muy parecidos.

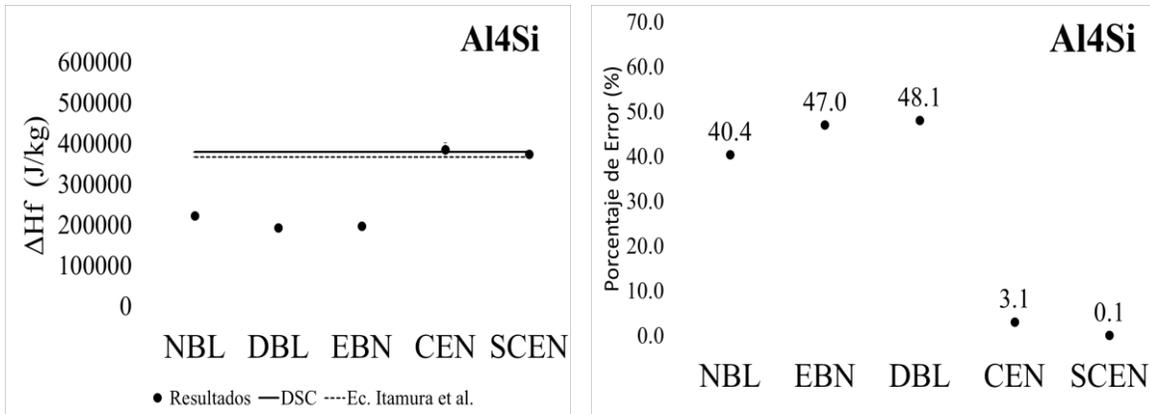


Figura 30 Comparación del calor latente determinado por diferentes métodos de Análisis Térmico para la muestra Al4%wtSi. A la izquierda se muestran los valores del calor liberado en J/kg mientras que a la derecha se muestra el porcentaje de error comparado al método de referencia.

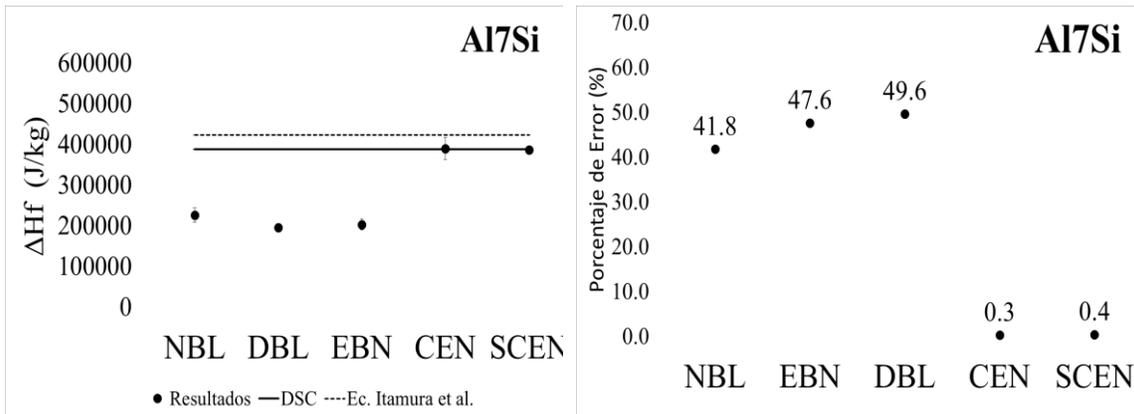


Figura 31 Comparación del calor latente determinado por diferentes métodos de Análisis Térmico para la muestra Al7%wtSi. A la izquierda se muestran los valores del calor liberado en J/kg mientras que a la derecha se muestra el porcentaje de error comparado al método de referencia.

Las Figuras 29 y 30 muestran la comparación de error en la determinación del calor latente al igual que las pasadas. Recordamos que las pruebas con estas aleaciones fueron realizadas con una velocidad de enfriamiento mayor a las del resto. Como se puede observar el error es bajo. Específicamente en la aleación con 7% de Silicio. Esto nos sugiere que cambiar la velocidad de enfriamiento no cambia drásticamente los resultados. La tendencia en error sigue igual: CEN y SCEN muestran los menores errores con respecto a DSC.

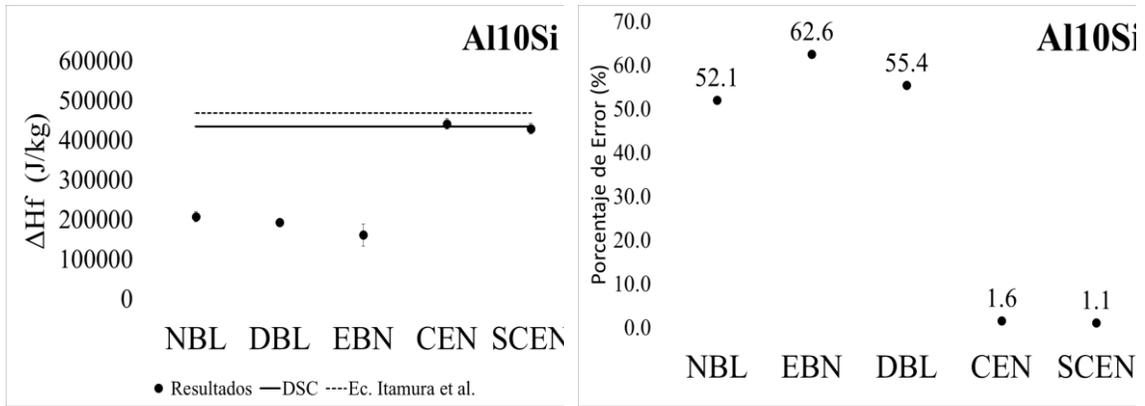


Figura 32 Comparación del calor latente determinado por diferentes métodos de Análisis Térmico para la muestra Al10%wtSi. A la izquierda se muestran los valores del calor liberado en J/kg mientras que a la derecha se muestra el porcentaje de error comparado al método de referencia.

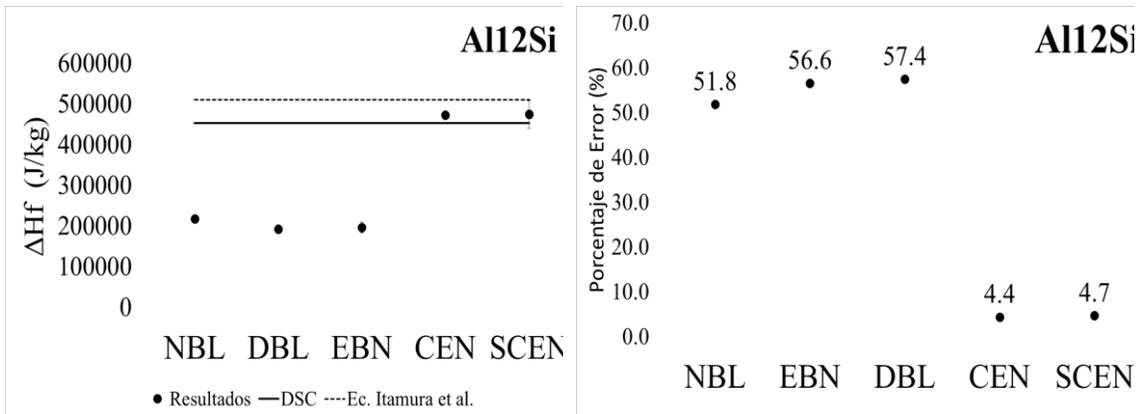


Figura 33 Comparación del calor latente determinado por diferentes métodos de Análisis Térmico para la muestra Al12%wtSi. A la izquierda se muestran los valores del calor liberado en J/kg mientras que a la derecha se muestra el porcentaje de error comparado al método de referencia.

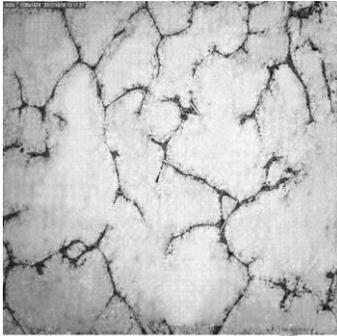
Como se puede observar en las Figuras 32 y 33, los métodos propuestos (CEN y SCEN) se acercan más a los valores reportados en la literatura [37,50,54] y también a los determinados experimentalmente mediante calorimetría diferencial de barrido. Los errores están en valores cercanos al 5% o menores. Esto sugiere que el método CEN y su versión simplificada SCEN son capaces de obtener información del calor latente de solidificación. Esto se deba al hecho de que si se está tomando en cuenta el calor absorbido por el molde metálico.

Aunque se sabía que el molde influye en la medición de análisis térmico y en varias fuentes de la literatura se mencionaba que es mejor un molde con una masa pequeña, no se había realizado una medición de la curva de enfriamiento del molde hasta ahora. Aun así, experimentalmente la instrumentación no es la más sencilla por lo que el método SCEN tiene una gran ventaja. Aunque normalmente el método SCEN arroja resultados con un porcentaje mayor de error con respecto a la de CEN, la sencillez de utilizar solo un termopar es una gran ventaja.

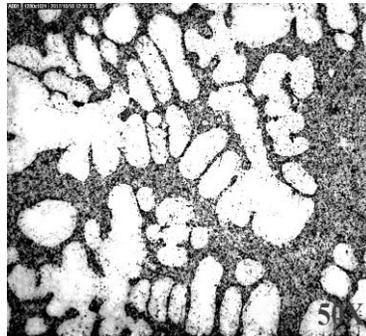
#### **4.6 Cuantificación de los microconstituyentes en Aleaciones Al-Si por todos los métodos mencionados.**

Para la comparación de las fases presentes en las aleaciones Al-Si se eligió el análisis metalográfico como la técnica de referencia para poder comparar las predicciones de fase. Utilizando el Software Carl Zeiss AxioVision ® se analizaron todas las imágenes y se cuantificó el porcentaje en área de cada microconstituyente y utilizando una ecuación estereográfica para convertir el porcentaje en área a porcentaje en masa, se obtuvo el porcentaje de fase primaria y eutéctico.

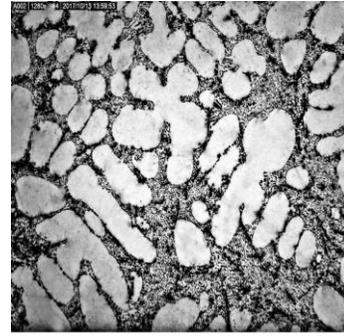
La Fig. 34 contiene algunas de las imágenes obtenidas de las muestras de Al-Si. La parte más clara representa a la fase primaria mientras que la parte oscura representa al eutéctico. La imagen A) contiene mayormente fase primaria por lo que el eutéctico se puede encontrar solamente en los límites de grano. Se puede observar cómo va aumentando la cantidad de eutéctico, hasta llegar a la imagen D que contiene la mayor parte de eutéctico y solo unos pequeños granos de fase primaria. Todas las imágenes (anexo 6) se analizaron con un software especializado (AxioVision®) y con ello se determinó el porcentaje en área de los microconstituyentes. Utilizando la ecuación 36 y las densidades de los microconstituyentes reportadas en [52] se realizó a la cuantificación de porcentaje en peso de la fase primaria y eutéctico. Usar un diagrama de fase para la predicción de microconstituyentes no es la mejor manera ya que la solidificación que se llevó a cabo en estas muestras fue fuera del equilibrio.



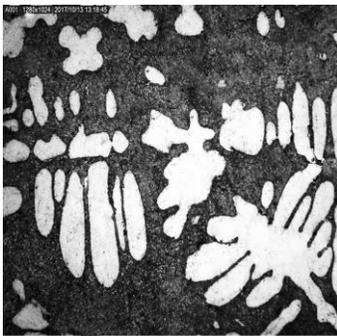
A) Al 2%wt Si 50X



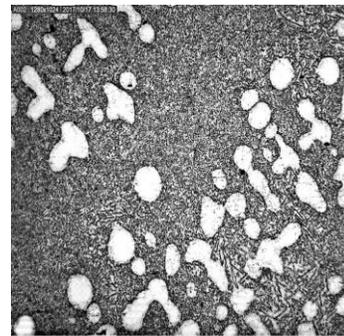
B) Al 4%wt Si 50X



C) Al 7%wt Si 50X



D) Al 10%wt Si 50X



E) Al 12%wt Si 50X

*Figura 34. Metalografías de Al-Si. A 50X. A) Aluminio 2%wt Si B) Al 4%wt Si C) 7%wt Si D) 10%wt Si E) Al 12%wt Si*

En la **Tabla 13** se resumen los valores de la cuantificación de los microconstituyentes presentes en las 5 diferentes aleaciones Al-Si hipoeutécticas. A diferencia del calor latente de solidificación, la cuantificación resulta muy parecida con todos los métodos. Esto se debe a que los métodos que utilizan líneas base utilizan relaciones entre área entre la curva de la primera derivada y la línea cero a diferentes tiempos. Estas determinaciones se parecen en todas. En estas gráficas se presentan también los resultados del método gráfico presentado por Xu et al.[17] Es importante recordar que, aunque el autor llame a su método un método basado en una “línea base”, esta es una línea base sobre la curva de enfriamiento y no sobre la curva de la derivada. Aun así, este método arroja resultados muy parecidos al método de referencia.

Tabla 13 Determinaciones de porcentaje de fase primaria para Al-Si calculadas con los diferentes métodos.

	NBL	DBL	EBN	XU BL	CEN	SCEN	Metalografía
Muestra	% $\alpha$						
Al2Si	90.2±0.89	91.9±0.54	91.4±0.61	92.9±0.82	92.9±0.82	91.8±0.31	92.1±.49
Al4Si	65.9±0.25	67.1±0.47	65.15±0.85	66.1±0.66	66.3±0.52	67.4±0.33	65.8±0.65
Al7Si	42.2±0.99	45.8±0.47	45.1±0.92	44.9±0.85	45.0±0.082	46.3±0.61	45.5±0.66
Al10Si	30.3±1.02	30.9±0.71	29.2±0.53	29.5±0.85	29.6±0.54	30.7±1.08	30.5±1.23
Al12Si	13.6±0.93	15.2±0.41	15.9±0.79	16.9±0.82	16.8±0.86	17.4±0.36	16.3±0.71

La **Tabla 14** contiene el porcentaje de error con respecto al análisis metalográfico. Podemos observar como el método con un mayor error al determinar la fracción sólida es el método de NBL. Esto se debe a la arbitrariedad de la línea base. Cabe destacar el buen desempeño del método gráfico XuBL con respecto a la cuantificación de microconstituyentes ya que el error que presenta este método va del 1% al 4%. Mejor aún, el método CEN mantiene un error muy bajo. El error varía de aproximadamente 1% a 3%. Lo mismo pasa con su versión simplificada, aunque el error varía de entre 1% a 7%. SCEN contiene casi el doble que el error utilizando el método CEN, pero es importante mencionar que aun así mantiene un error bajo. Esto hace que el método SCEN tenga una enorme ventaja, ya que el desarrollo experimental se simplifica al solo requerir la medición de un termopar.

Tabla 14 Porcentaje de Error en la cuantificación de los microconstituyentes presentes de los métodos utilizados con respecto al análisis metalográfico.

	NBL	DBL	EBN	XU BL	CEN	SCEN
Muestra	%Error	%Error	%Error	%Error	%Error	%Error
Al2Si	2.062975	0.217155	0.760043	0.868621	0.868621	0.325733
Al4Si	0.151976	1.975684	0.987842	0.455927	0.759878	2.431611
Al7Si	7.252747	0.659341	0.879121	1.318681	1.098901	1.758242
Al10Si	0.655738	1.311475	4.262295	3.278689	2.95082	0.655738
Al12Si	16.56442	6.748466	2.453988	3.068149	3.067485	6.748466

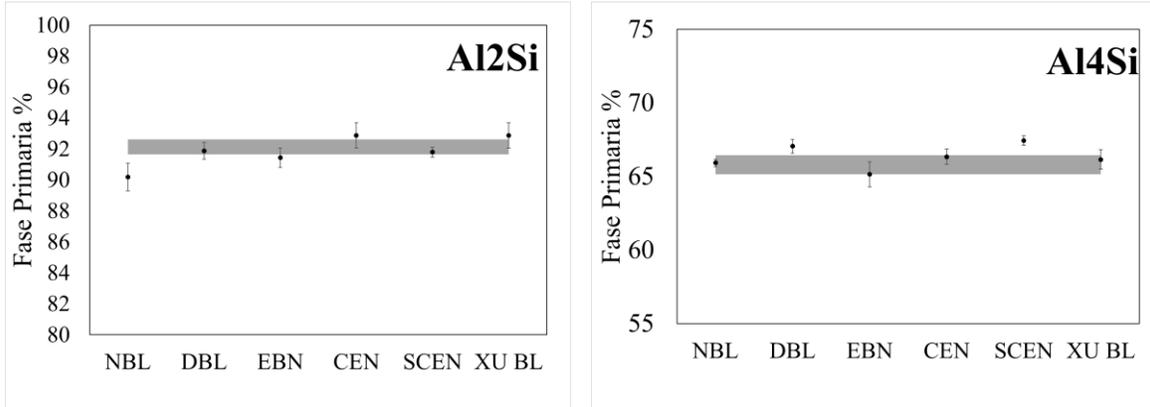


Figura 35. Determinaciones del porcentaje de fase primaria comparado con el análisis metalográfico (gris) para Al<sub>2</sub>Si (izquierda) y Al<sub>4</sub>Si (derecha).

Como se puede observar en la Fig. 35 al comparar los diferentes métodos de determinación de microconstituyentes formados durante la solidificación los métodos propuestos CEN y SCEN tienen muy buenos resultados y son igual de competentes que los otros métodos CACCA utilizados. El método que tiene un mayor error con respecto a la referencia es el método NBL.

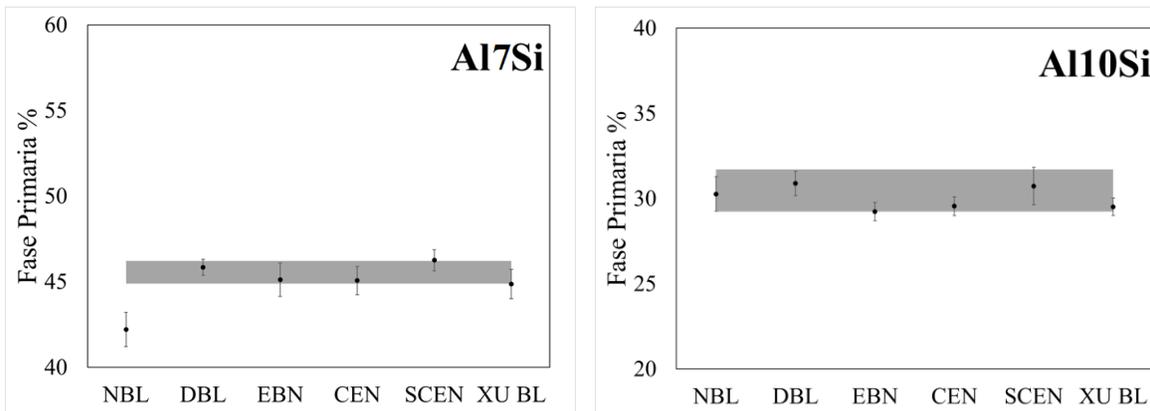
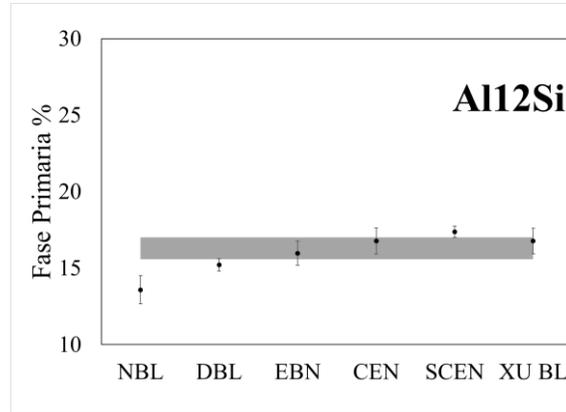


Figura 36. Determinaciones del porcentaje de fase primaria comparado con el análisis metalográfico (gris) para Al<sub>7</sub>wtSi (izquierda) y Al<sub>10</sub>wtSi (derecha)..

En la Fig 36 se puede observar como en las aleaciones de Al<sub>7</sub>wt%Si y 10%wtSi todas las cuantificaciones (menos NBL) entran dentro del intervalo de confianza de la cuantificación metalográfica. En el caso de la aleación Al<sub>10</sub>wt%Si tenemos una dispersión mayor en el análisis metalográfico. El rango es aproximadamente 2% de diferencia, pero cabe notar que las tendencias siguen iguales con respecto al método CEN y SCEN. En la Fig. 37 se muestra la

comparación del porcentaje de fase primaria en la aleación Al12%wtSi. En este caso la tendencia sigue igual, en el cual CEN y SCEN se acercan a los valores al igual que todos los otros métodos CACCA.



*Figura 37 Determinaciones del porcentaje de fase primaria comparado con el análisis metalográfico (gris) para la muestra Al12%wtSi.*

A diferencia de la determinación del calor latente de solidificación los métodos Newtonianos han sido capaces hasta ahora de acertar con respecto a la ruta de solidificación. Eso es gracias a que la evolución de la fracción sólida se calcula como una relación del área entre la primera derivada y la curva cero, sin importar el valor del calor latente. En general, al analizar la cuantificación de la fase primaria todos los métodos presentan resultados aceptables, aunque se puede ver como el método CEN y SCEN se acercan mucho a los valores de referencia. Esto sugiere que estos dos nuevos métodos son igual de competentes que los métodos CACCA mencionados para determinar el porcentaje de fase presente en aleaciones hipoeutécticas. En general el método CEN resultó más acertado que el SCEN, pero siempre el método SCEN tuvo un intervalo de confianza menor. Esto posiblemente se deba al error experimental que involucra el uso de dos termopares.

Además de las determinaciones de fase primaria solidificada y del calor latente determinado por los diferentes métodos se comparó el comportamiento de la evolución de la fracción sólida para las aleaciones Al-Si. Calcular las rutas de solidificación es muy importante para softwares especializados como se mencionó anteriormente. En las siguientes figuras se presentan las curvas de enfriamiento para las aleaciones Al-Si hipoeutécticas.

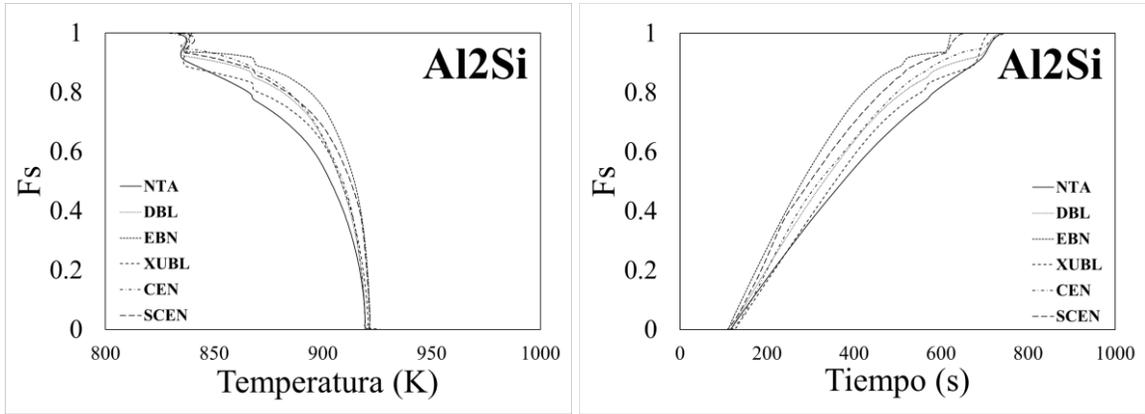


Figura 38 Evolución de la fracción sólida contra temperatura para Al2%wtSi (izquierda) y la evolución solida contra tiempo para Al2%wtSi (derecha).

En la Fig. 38 se muestra la evolución de la fracción sólida para las aleaciones con un porcentaje menor de Silicio. Aproximadamente a los 870K se presenta la formación de una impureza. Esta se puede ver en todos los métodos. Esto posiblemente se deba a la impureza que contenía la materia prima que se utilizó. Puede ser la causa de que esta aleación presenta la mayor diferencia en las rutas de solidificación, en error en calor latente y cuantificación de microconstituyentes.

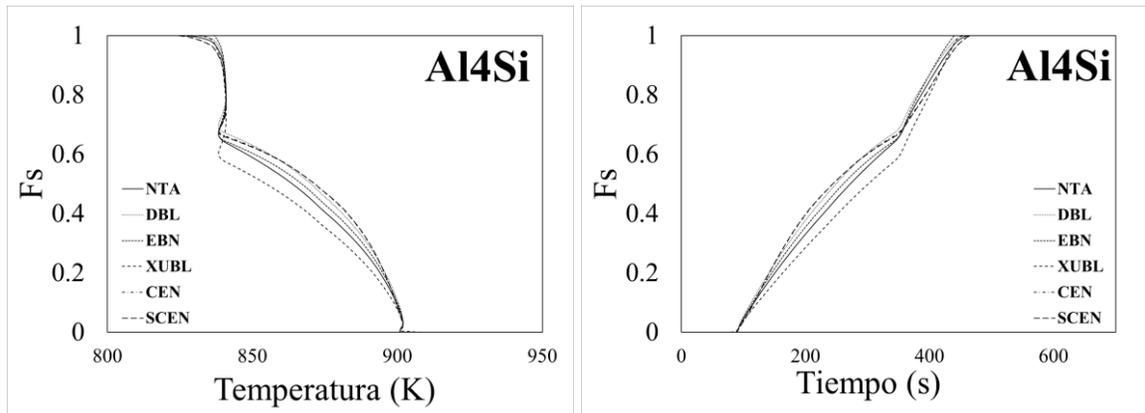


Figura 39 Evolución de la fracción sólida contra temperatura para Al4%wtSi (izquierda) y la evolución solida contra tiempo para Al4%wtSi (derecha).

En la Fig. 38 se puede observar que el método que más difiere con respecto a la evolución de la fracción sólida es el método de Xu et al. Esto se presenta solamente en esta muestra por lo

que puede ser causa del ruido que tenga la curva de enfriamiento. Como este método se basa en la curva y no en la derivada puede ser que eso cause la diferencia. Todas las rutas de solidificación son muy parecidas entre todos los demás métodos. En general el método que se ve más lineal es el Método NBL cuando se observan las curvas de fracción sólida con respecto al tiempo.

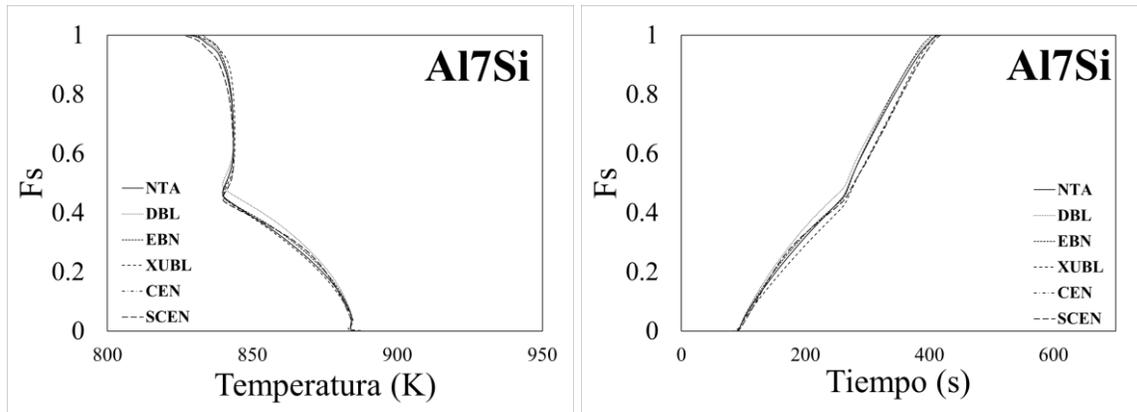


Figura 40 Evolución de la fracción sólida contra temperatura para Al7%wtSi (izquierda) y la evolución solida contra tiempo para Al7%wtSi (derecha).

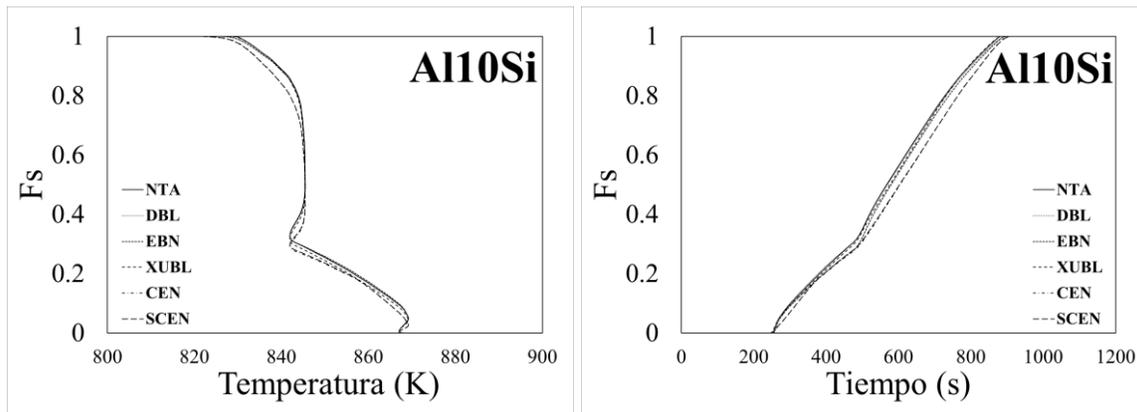
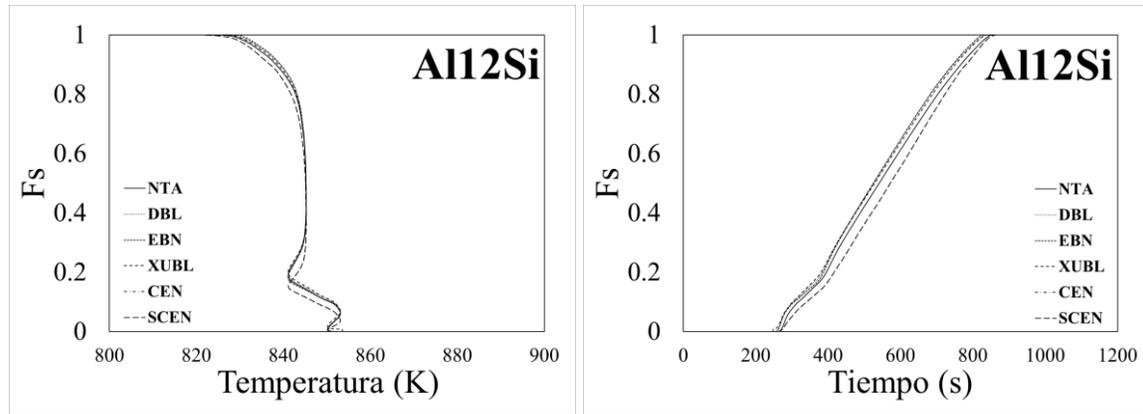


Figura 41 Evolución de la fracción sólida contra temperatura para Al10%wtSi (izquierda) y la evolución solida contra tiempo para Al10%wtSi (derecha).



*Figura 42 Evolución de la fracción sólida contra temperatura para Al12%wtSi (izquierda) y la evolución solida contra tiempo para Al12%wtSi (derecha).*

En las Figs. 38-42 se muestra la evolución de la fracción sólida con respecto a la temperatura y con respecto al tiempo para las otras 3 aleaciones. En estas se presentan las mismas tendencias que en las otras mencionadas.

En general podemos observar que todos los métodos arrojan resultados muy parecidos, pero se puede ver que los métodos basados en una línea base como NBL y DBL toman una tendencia más lineal cuando se comparan con respecto al tiempo mientras que los métodos basados en un balance global de energía se ven más como sigmoide que como una recta.

Es importante mencionar que a simple vista los métodos no difieren mucho y para poder saber qué método se asemeja más a la realidad en el caso de la evolución a la fracción sólida con respecto al tiempo y temperatura se requiere de un tipo de análisis diferente. En otras ocasiones se han realizado simulaciones utilizando la información obtenida mediante CACCA y se puede tener una idea de que información se asemeja más a la realidad experimental.

## Conclusiones.

- Los valores del calor latente obtenidos con el método CEN y SCEN en los metales puros y en las aleaciones hipoeutécticas Al-Si se muestran en todos los casos con diferencias menores al 10% con relación a los valores reportados en la literatura y los determinados con DSC. Esto sugiere la pertinencia de estos métodos para realizar esta determinación.
- Al comparar las determinaciones de calor latente predichas por los dos métodos propuestos en este trabajo con el resto de los métodos CACCA analizados (NBL, DBL, EBN y XuBL) se encontró una notable reducción en el error. Esto sugiere un desempeño superior a los otros métodos estudiados en este trabajo.
- Con respecto a la cuantificación de microconstituyentes presentes en aleaciones hipoeutécticas Al-Si las predicciones de casi todos los métodos estudiados arrojan un error de aproximadamente 5% con respecto al método de referencia. En los dos métodos presentados en este trabajo se encontró una ligera mejora, reduciendo ligeramente el error. Con esto dicho se puede afirmar un buen desempeño de estos dos métodos con respecto a la cuantificación de microconstituyentes presentes.
- Los dos métodos desarrollados (CEN Y SCEN) se compararon para poder determinar si la simplificación del método era pertinente. Se encontró que la versión simplificada obtiene determinaciones menos cercanas al método de referencia comparada con el método CEN. Aun así, los valores que arroja del calor latente tienen menos error que los otros métodos CACCA comparados en este trabajo (NBL, DBL y EBN). Esto sugiere una gran ventaja: este método se puede desarrollar simplemente usando un termopar en el centro de la pieza.

## LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descripción	Unidades
T	Temperatura	Kelvin
$T_{\infty}$	Temperatura ambiente	Kelvin
$T_M$	Temperatura del metal	Kelvin
$T_{mo}$	Temperatura del molde	Kelvin
t	tiempo	s
$t_{is}$	Tiempo inicio de solidificación	s
$t_{fs}$	Tiempo final de solidificación	s
$C_p$	Calor específico	J/kgK
$C_{ps}$	Calor específico sólido	J/kgK
$C_{pl}$	Calor específico líquido	J/kgK
Q	Calor liberado durante la solidificación	Joules
A	Área	$m^2$
$A_i$	Área instantánea	$m^2$
$A_t$	Área total	$m^2$
V	Volumen	$m^3$
m	Masa	kg
$m_M$	Masa metal	kg
$m_{mo}$	Masa molde	kg
V	Volumen	$m^3$
$\frac{dT}{dt}$	Derivada Temperatura vs tiempo	$K s^{-1}$
CZN	Curva cero de Newton	$K s^{-1}$
DBL	Curva Cero Dinámica	$K s^{-1}$
$F_s$	Fracción Sólida	-
$\alpha$	Difusividad térmica	$m^2 s^{-1}$
$t_{is}$	Tiempo al iniciar la solidificación	Segundos
$t_{\alpha}$	Tiempo al final la solidificación de la fase primaria.	Segundos
$t_{fs}$	Tiempo al terminar la solidificación.	Segundos
$\dot{T}_{ini}$	Derivada en $t_{is}$	Kelvin/segundo
$\dot{T}_{fin}$	Derivada en $t_{fs}$	Kelvin/segundo
$H_{fus}$	Calor latente de fusión	$Jkg^{-1}$
$\xi(x)$	Función de Dirac	$x^{-1}$

## Referencias

- [1] 2013. ThermoCalc Console Mode User Guide, Stockholm Sweden.
- [2] Shi, P., Engström, A., Höglund, L., Sundman, B., & Ågren, J. (2005). Thermo-Calc and DICTRA Enhance Materials Design and Processing. *Materials Science Forum*, 475-479, 3339-3346. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.475-479.3339>
- [3] Djurdjevic, M. B., Odanovic, Z., & Talijan, N. (2011). Characterization of the solidification path of AlSi5Cu(1-4 wt.%) alloys using cooling curve analysis. *JOM*, 63(11), 51-57. <https://doi.org/10.1007/s11837-011-0191-2>
- [4] D.M.,Stefanescu (2015). Thermal Analysis- Theory and Applications in Metalcasting. *International Journal of Metalcasting/Vol 9, Issue 1*, 1-22.
- [5] H. Le Chatelier, (1887). *Z. Phys. Chem.* 1 (1887) 396.
- [6] Shin, J., Lee, Z. (2004) Computer Aided Cooling Curve Analysis of A356 aluminum alloy. *Met Int.* 10(1):89-96.
- [7] Schick, C., Lexa, D., Leibowitz, L. (2012) Differential Scanning Calorimetry and Differential Thermal Analysis. *Characterization Materials*, 483-495.
- [8] D.M.,Stefanescu, Barlow, D. (1997) Computer Aided Cooling Curve Analysis Revisited. *AFS Transactions*, 97-04. 349-354.
- [9] Gibbs, J. W., Mendez, P. (2008) Solid Fraction measurement using equation-based cooling curve analysis. *Acta Materialia Inc.* 58. 699-702.
- [10] P. Marchwica, J.H. Sokolowski\*, W.T. Kierkus (2011). Fraction Solid Evolution characteristics of AlSiCu alloys- dynamic baseline approach. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol 47. 115-136.
- [11] Emadi, D., Whiting, L., Djurdjevic M., Kierkus, W. (2004). Comparison of Newtonian and Fourier thermal analysis techniques for calculation of latent heat and solid fraction of aluminum alloys. *Metalurgija.MjOM*, 10(2):91-106.
- [12] Tamminen J, (1988) Thermal Analysis for investigation of solidification mechanisms in metals and alloys. *Chemical Communications University of Stockholm*.
- [13] Stefanescu, D. M., Upadhyay, K., Lieu, K., Yeager, D. P. (1989) Computer Aided Cooling Curve Analysis: Principles and applications in metal casting. *AFS Transactions*, 89-47- 61-66.
- [14] Kapturkiewicz W., Burbielko, A, Lopez, H. (1997) A New Concept in Thermal Analysis of Castings *AFS Transactions*, 93(113). 505-511.
- [15] Erbaş, K. C. (2014). A new baseline for the Newtonian thermal analysis of casting: two-capacitive system baseline. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119(1), 183-189. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4143-2>
- [16] Tang, P. (2017) Investigation of the solidification course of Al-Si alloys by using a numerical Newtonian Thermal Analysis Method. *Mater. Res. Express* 4 126511 1-9.

- [17] Z. Yingping, Y. Jiang (1998) A simple method, the T-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase change materials. *Meas. Sci. Technology* 201-205.
- [18] Jafari, H., Khalilnezhad, M., & Farahany, S. (2017). Computer-aided cooling curve thermal analysis and microstructural evolution of Mg-5Zn-xY cast alloys. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 130(3), 1429-1437. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6144-4>
- [19] Xu, J., Liu, F., Xu, X., & Chen, Y. (2011). Determination of Solid Fraction from Cooling Curve. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43(4), 1268-1276. <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0948-9>
- [20] Xu, J. F., Liu, F., Zhang, D., & Zhang, K. (2012). Comparison of baseline method and DSC measurement for determining phase fractions. *Materials Science and Technology*, 28(12), 1420-1425. <https://doi.org/10.1179/1743284712y.0000000092>
- [21] Kamyabi-Gol, A., & Mendez, P. F. (2014). The Evolution of the Fraction of Individual Phases During a Simultaneous Multiphase Transformation from Time-Temperature Data. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46(2), 622-638. <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2663-9>
- [22] Erbaş, K. C. (2014). A new baseline for the Newtonian thermal analysis of casting: two-capacitive system baseline. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119(1), 183-189. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4143-2>
- [23] Erbaş, K. C. (2016). Analytically Solved Solid Fraction Model for the Newtonian Thermal Analysis of Casting. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 47(6), 3026-3030. <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3464-0>
- [24] Rivera, C. G., Villeda, A. A., & Argáez, M. R. (2018). Cooling Curve Analysis Method using a Simplified Energy Balance. *KnE Engineering*, 3(1), 383. <https://doi.org/10.18502/keg.v3i1.1443>
- [25] Djurdjevic, M., Francis, R., Sokolowski, J., Emadi, D. and Sahoo, M. (2004). Comparison of different analytical methods for the calculation of latent heat of solidification of 3XX aluminum alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 386(1-2), pp.277-283.
- [26] Fernández-Calvo, A. I., Niklas, A., & Lacaze, J. (2010). Comparison of Thermal Analysis and Differential Thermal Analysis for Evaluating Solid Fraction Evolution during Solidification of Al-Si Alloys. *Materials Science Forum*, 649, 493-498. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.649.493>
- [27] Peck, J. H., Kim, J.-J., Kang, C., & Hong, H. (2006). A study of accurate latent heat measurement for a PCM with a low melting temperature using T-history method. *International Journal of Refrigeration*, 29(7), 1225-1232. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2005.12.014>
- [28] Xu, J. F., Liu, F., Zhang, D., & Zhang, K. (2012). Comparison of baseline method and DSC measurement for determining phase fractions. *Materials Science and Technology*, 28(12), 1420-1425. <https://doi.org/10.1179/1743284712y.0000000092>

- [29] K. D., Carlson & C., Beckermann (2012). Determination of solid fraction-temperature relation and latent heat using full scale casting experiments: application to corrosion resistant steels and nickel based alloys, *International Journal of Cast Metals Research*, 25:2, 75-92.
- [30] Li, J., Chen, R., Ma, Y., & Ke, W. (2014). Computer-aided cooling curve thermal analysis and microstructural characterization of Mg-Gd-Y-Zr system alloys. *Thermochimica Acta*, 590, 232-241. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.07.004>
- [31] Tang, P. et al (2017) Investigation on the solidification course of Al-Si Alloys by using Numerical Newtonian Thermal Analysis method. *Mater. Res. Express* 4 126511 1-9.
- [32] Vijayaram, T. R., Sulaiman, S., Hamouda, A. M. S., & Ahmad, M. H. M. (2006). Numerical simulation of casting solidification in permanent metallic molds. *Journal of Materials Processing Technology*, 178(1-3), 29-33. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.09.025>
- [33] Guo, Z., Saunders, N., Schillé, J. P., & Miodownik, A. P. (2009). Material properties for process simulation. *Materials Science and Engineering: A*, 499(1-2), 7-13. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.09.097>
- [34] Djurdjevic, M. B., Huber, G., & Odanovic, Z. (2012). Synergy between thermal analysis and simulation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111(2), 1365-1373. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2389-0>
- [35] Shabestari, S., (2004). The effect of iron and manganese on the formation of intermetallics compound in aluminium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 383 289-298. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.06.022>
- [36] Diószegi, A., & Svensson, I. L. (2005). On the problems of thermal analysis of solidification. *Materials Science and Engineering: A*, 413-414, 474-479. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.09.052>
- [37] Kubaschewski, O., (1979) *Metallurgical Thermochemistry*, Oxford, New York, 4th Edition. (1979)
- [38] Mahfoud, M., Prasada Rao, A. K., & Emadi, D. (2010). The role of thermal analysis in detecting impurity levels during aluminum recycling. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100(3), 847-851. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0742-8>
- [39] Malekan, M., & Shabestari, S. G. (2010). Computer-aided cooling curve thermal analysis used to predict the quality of aluminum alloys. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 103(2), 453-458. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-1023-2>
- [40] Djurdjevic, M. B., Sokolowski, J. H., & Odanovic, Z. (2012). Determination of dendrite coherency point characteristics using first derivative curve versus temperature. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109(2), 875-882. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2490-4>
- [41] Farahany, S., Ourdjini, A., & Idris, M. H. (2011). The usage of computer-aided cooling curve thermal analysis to optimise eutectic refiner and modifier in Al-Si alloys. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109(1), 105-111. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1708-1>

- [42] J. F., Xu, F., Liu, X. L., Xu & B., Dang, (2013). Undercooled solidification of Ni-3·30wt-%B alloy and cooling curve description, *Materials Science and Technology*, 29:1, 36-42, <https://doi.org/10.1179/1743284712Y.0000000054>
- [43] Haghdadadi, N., Phillion, A. B., & Maijer, D. M. (2015). Microstructure Characterization and Thermal Analysis of Aluminum Alloy B206 During Solidification. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46(5), 2073–2081. <https://doi.org/10.1007/s11661-015-2780-0>
- [44] Sudheer, R., & Prabhu, K. N. (2016). A Computer Aided Cooling Curve Analysis method to study phase change materials for thermal energy storage applications. *Materials & Design*, 95, 198–203. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.053>
- [45] Diószegi, A., Diaconu, V.-L., & Furlakidis, V. (2015). Prediction of volume fraction of primary austenite at solidification of lamellar graphite cast iron using thermal analyses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124(1), 215–225. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5158-z>
- [46] Wang, K., Li, W., Du, J., Yang, L., & Tang, P. (2016). Thermal analysis of in-situ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>(p)/Al composites fabricated by stir casting process. *Thermochimica Acta*, 641, 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.08.009>
- [47] Peck, J. H., Kim, J.-J., Kang, C., & Hong, H. (2006). A study of accurate latent heat measurement for a PCM with a low melting temperature using T-history method. *International Journal of Refrigeration*, 29(7), 1225–1232. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2005.12.014>
- [48] Mostafapoor, S., Malekan, M., & Emamy, M. (2016). Thermal analysis study on the grain refinement of Al-15Zn-2.5Mg-2.5Cu alloy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 127(3), 1941–1952. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5737-7>
- [49] Vijayan, V., & Prabhu, K. N. (2017). The effect of Sr modification on thermal diffusivity of Al-8Si alloy. *International Journal of Cast Metals Research*, 31(2), 80–86. <https://doi.org/10.1080/13640461.2017.1367115>
- [50] Itamura M., Yamamoto N. (1966). Effects of Silicon on Latent Heat of Al-Si alloys. 493-498.
- [51] J.O., Barlow, D.M., Stefanescu (1997) Computer Aided Cooling Curve Analysis Revisited. *AFS Transactions* 19980344A, 349-354
- [52] *Smithells Metals Reference Book*, 7th ed., E.A. Brandes, ed., Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, United Kingdom, 1992, pp. 14.1-14.13
- [53] Solidification and precipitation behaviour of Al-Si-Mg casting alloys Q. G. WANG Department of Mining, Minerals and Materials Engineering, The University of Queensland, Brisbane, QLD 4072, Australia
- [54] J.F. Hu & E. N. Pan (1998) Determination of latent heat and changes in solid fraction during solidification of Al-Si alloys by the CA-CAA method, *International Journal of Cast Metals Research*, 10:6, 307-319

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Determinaciones de tiempo de inicio y tiempo final de la solidificación en una aleación Al-Si.....	19
Figura 2 Curva Cero de Newton junto con la primera derivada de la curva de enfriamiento de una Aleación Hipoeutética Al-Si.....	21
Figura 3 Línea base DBL junto a la primera derivada de una aleación hipoeutética.....	24
Figura 4. Líneas gs y gl para la determinación de la evolución de la fracción sólida mediante EBN..	26
Figura 5 Rectas imaginarias para poder calcular las líneas base propuestas por Xu.....	27
Figura 6 Cf en función de la temperatura para una muestra de Cd pureza comercial.....	31
Figura 7 Determinación del tiempo de inicio de solidificación y el tiempo de fin de solidificación para una muestra de Cd comercial.....	32
Figura 8 Comparación de derivadas en un metal puro y en una aleación Al7%Si.....	35
Figura 9 Determinación del tiempo de fin de solidificación de fase primaria en una aleación hipoeutética.....	36
Figura 10 Determinación de la fracción primaria solidificada desde una curva Fs vs T (K) para una aleación hipoeutética.....	37
Figura 11 Zona hipoeutética del diagrama de fase binario Al-Si.....	39
Figura 12 Comparación entre una Aleación Al7%wtSi sin modificador (izquierda) y una con modificador (derecha)[16].....	40
Figura 13. a) Sistema Diseñado Para Análisis Térmico b) Tarjeta de Adquisición de Datos c) Computadora con el Software LabView 2014.....	41
Figura 14. Medidas del crisol de acero 304.....	42
Figura 15 Curva típica de un metal puro y sus tres etapas.....	47
Figura 16 Curva típica de una aleación hipoeutética y sus 4 etapas.....	47
Figura 17. Curvas de Enfriamiento Del Sistema Metal Crisol (Izquierda Cd, Derecha Al).....	48
Figura 18. Curvas de Enfriamiento del sistema Metal Molde de las Aleaciones Hipoeutéticas.....	49
Figura 19 Curvas de Enfriamiento del sistema Metal Molde de las Aleaciones hipoeutéticas 7, 10 y 12 %wt Si.....	49
Figura 20 Comparación de las curvas de enfriamiento. Las curvas de Al2%wtSt, Al10%wtSi y Al12%wtSi presentan un enfriamiento “lento” y las curvas Al4%wtSi y Al7%wtSi presentan Enfriamiento Rápido.....	50
Figura 21 Derivadas de metal y el molde en una aleación de Al-10Si.....	51
Figura 22 Cf determinado para un metal puro y para una aleación hipoeutética.....	53
Figura 23 Calor liberado por unidad de tiempo para muestras de Cd y Al7%wtSi.....	54
Figura 24. Puntos donde se encuentra el inicio de solidificación, fin de la solidificación de la fase primaria y el fin de la solidificación utilizando la primera derivada de las curvas de enfriamiento.....	57
Figura 25. Imagen de Aleación Al-Si hipoeutética 12%Si. Del lado izquierdo la imagen original del lado derecho la imagen con la fase primaria resaltada en rojo.....	58
Figura 26. Comparación del valor teórico de entalpía de solidificación contra el valor determinado experimentalmente por Itamura et.al [50].....	61
Figura 27 Representación gráfica de la determinación del calor latente para metales puros en aluminio pureza comercial y errores contra valores obtenidos con DSC (línea gris). A la izquierda se muestran los valores del calor liberado en J/kg mientras que a la derecha se muestra el porcentaje de error comparado al método de referencia.....	62
Figura 28 Representación gráfica de la determinación del calor latente para metales puros en cadmio pureza comercial y errores vs DSC (línea gris). A la izquierda se muestran los valores del calor	

liberado en J/kg mientras que a la derecha se muestra el porcentaje de error comparado al método de referencia. ....	62
Figura 29 Comparación del calor latente determinado por diferentes métodos de Análisis Térmico para la muestra Al2%wtSi. A la izquierda se muestran los valores del calor liberado en J/kg mientras que a la derecha se muestra el porcentaje de error comparado al método de referencia. ....	63
Figura 30 Comparación del calor latente determinado por diferentes métodos de Análisis Térmico para la muestra Al4%wtSi. A la izquierda se muestran los valores del calor liberado en J/kg mientras que a la derecha se muestra el porcentaje de error comparado al método de referencia. ....	64
Figura 31 Comparación del calor latente determinado por diferentes métodos de Análisis Térmico para la muestra Al7%wtSi. A la izquierda se muestran los valores del calor liberado en J/kg mientras que a la derecha se muestra el porcentaje de error comparado al método de referencia. ....	64
Figura 32 Comparación del calor latente determinado por diferentes métodos de Análisis Térmico para la muestra Al10%wtSi. A la izquierda se muestran los valores del calor liberado en J/kg mientras que a la derecha se muestra el porcentaje de error comparado al método de referencia. ....	65
Figura 33 Comparación del calor latente determinado por diferentes métodos de Análisis Térmico para la muestra Al2%wtSi. A la izquierda se muestran los valores del calor liberado en J/kg mientras que a la derecha se muestra el porcentaje de error comparado al método de referencia. ....	65
Figura 34. Metalografías de Al-Si. A 50X. A) Aluminio2%wtSi B) Al4%wtSi C)7%wtSi D)10%wtSi E)Al12%wtSi.....	67
Figura 35. Determinaciones del porcentaje de fase primaria comparado con el análisis metalográfico (gris) para Al2Si (izquierda) y Al4Si (derecha). ....	69
Figura 36. Determinaciones del porcentaje de fase primaria comparado con el análisis metalográfico (gris) para Al7%wtSi (izquierda) y Al10%wtSi (derecha).....	69
Figura 37 Determinaciones del porcentaje de fase primaria comparado con el análisis metalográfico (gris) para la muestra Al12%wtSi.....	70
Figura 38 Evolución de la fracción sólida contra temperatura para Al2%wtSi (izquierda) y la evolución solida contra tiempo para Al2%wtSi (derecha).....	71
Figura 39 Evolución de la fracción sólida contra temperatura para Al4%wtSi (izquierda) y la evolución solida contra tiempo para Al4%wtSi (derecha).....	71
Figura 40 Evolución de la fracción sólida contra temperatura para Al7%wtSi (izquierda) y la evolución solida contra tiempo para Al7%wtSi (derecha).....	72
Figura 41 Evolución de la fracción sólida contra temperatura para Al10%wtSi (izquierda) y la evolución solida contra tiempo para Al10%wtSi (derecha). ....	72
Figura 42 Evolución de la fracción sólida contra temperatura para Al12%wtSi (izquierda) y la evolución solida contra tiempo para Al12%wtSi (derecha). ....	73
Figura 43 Comparación de derivadas en Cadmio (A, B, y C) y Aluminio (D, E, y F) En negro la derivada del metal y en azul la derivada del molde. ....	86
Figura 44 Comparación de derivadas en Al2%wtSi (A, B, y C) y Al4%wtSi (D, E, y F) En negro la derivada del metal y en azul la derivada del molde. ....	87
Figura 45Comparación de derivadas en Al7%wtSi (A, B, y C) y Al10%wtSi (D, E, y F) En negro la derivada del metal y en azul la derivada del molde. ....	88
Figura 46Comparación de derivadas en Al12%wtSi (A, B, y C) En negro la derivada del metal y en azul la derivada del molde. ....	89
Figura 47 Curvas de enfriamiento Cadmio (A, B, y C) y Aluminio (D, E, y F) En negro la derivada del metal y en azul la derivada del molde. ....	90

Figura 48 Curvas de enfriamiento Al2%wtSi (A, B, y C) y Al4%wtSi (D, E, y F) En negro la derivada del metal y en azul la derivada del molde. ....	91
Figura 49 Curvas de enfriamiento Al2%wtSi (A, B, y C) y Al4%wtSi (D, E, y F) En negro la derivada del metal y en azul la derivada del molde. ....	92
Figura 50 Curvas de enfriamiento Al2%wtSi (A, B, y C) y Al4%wtSi (D, E, y F) En negro la derivada del metal y en azul la derivada del molde. ....	93
Figura 51 Calor liberado durante la solidificación para CEN y SCEN Cadmio (A, B y C) y Aluminio (A, B y C).....	108
Figura 52 Calor liberado durante la solidificación para CEN y SCEN. Al2%wtSi (A, B y C) y Al4%wtSi (D, E y F).....	109
Figura 53 Calor liberado durante la solidificación para CEN y SCEN Al7%wtSi (A y B), Al10%wtSi (D, E y F) y Al 12%wtSi (G) y (H).....	111
Figura 54 Líneas base para NTA y DBL junto con la primera derivada. Al2%wtSi (A, B y C) y Al4%wtSi (A, B y C) .....	112
Figura 55 Líneas base para NTA y DBL junto con la primera derivada. Al2%wtSi (A, B y C) y Al4%wtSi (D, E y F).....	113
Figura 56 Líneas base para NTA y DBL junto con la primera derivada. Al12%wtSi (A, B y C).....	114
Figura 57 Evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo para las aleaciones Al2%wtSi (A, B y C) y Al4%wtSi (D,E y F). ....	115
Figura 58 Evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo para las aleaciones Al7%wtSi (A, B y C) y Al10%wtSi (D,E y F). ....	116
Figura 59 Evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo para las aleaciones Al12%wtSi (A, B y C). ....	117
Figura 60 Evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo para las aleaciones Al2%wtSi (A, B y C) y Al4%wtSi (D,E y F). ....	118
Figura 61 Evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo para las aleaciones Al7%wtSi (A, B y C) y Al10%wtSi (D,E y F). ....	119
Figura 62 Evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo para las aleaciones Al12%wtSi (A, B y C). ....	120

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Diferentes enfoques para calcular la línea base.....	15
Tabla 2 Cantidades en mL para preparar 100 mL de reactivo de Keller.....	44
Tabla 3 Composición química de los metales y aleaciones de aluminio utilizados para la fabricación de aleaciones.....	46
Tabla 4 Cf en función de la temperatura (K) para las muestras de Cadmio y Aluminio y las aleaciones Al-Si determinadas con el método CEN.....	53
Tabla 5 Cf en función de la temperatura (K) para las muestras de Cadmio y Aluminio y las aleaciones Al-Si determinadas con el método SCEN.....	53
Tabla 6 Determinaciones del calor latente utilizando CEN y SCEN para los metales puros Cd y Al.....	55
Tabla 7 Determinaciones del calor latente de solidificación utilizando CEN y SCEN para las aleaciones al Al2%wt Si y Al 4%wtSi.....	55
Tabla 8 Determinaciones del calor latente de solidificación utilizando CEN y SCEN para las aleaciones al Al7%wt Si y Al 10%wtSi.....	56
Tabla 9 Determinaciones del calor latente de solidificación utilizando CEN y SCEN para las aleaciones al Al12%wtSi.....	56
Tabla 10 Determinaciones de la fase primaria utilizando el método se CEN y SCEN para las aleaciones Al-Si.....	59
Tabla 11. Valores de calor latente determinados por los diferentes métodos de análisis térmico mencionados en este trabajo para los metales puros Cd y Al.....	60
Tabla 12 Valores de calor latente determinados por los diferentes métodos de análisis térmico mencionados en este trabajo para las aleaciones Al-Si.....	60
Tabla 13 Determinaciones de porcentaje de fase primaria para Al-Si calculadas con los diferentes métodos.....	68
Tabla 14 Porcentaje de Error en la cuantificación de los microconstituyentes presentes de los métodos utilizados con respecto al análisis metalográfico.....	68
Tabla 15 Propiedades termofísicas utilizadas.....	85
Tabla 16 Capacidad calorífica de los diferentes materiales.....	85
Tabla 17. Pesos de las muestras de Cadmio y Aluminio.....	94
Tabla 18. Pesos de las muestras de las aleaciones hipoeutéctica con sus respectivos crisoles.....	94
Tabla 19 Cf en función de la temperatura (K) para las muestras de Cadmio y Aluminio utilizando el método CEN.....	95
Tabla 20 Cf en función de la temperatura (K) para las diferentes aleaciones Al-Si utilizando el método CEN.....	95
Tabla 21 Cf en función de la temperatura (K) para las diferentes aleaciones Al-Si utilizando el método SCEN.....	95
Tabla 22 Cf(T) utilizando el método SCEN.....	96
Tabla 23 Composición química del aluminio pureza comercial utilizado para la fabricación de aleaciones.....	107
Tabla 24 Composición química de la aleación llamada Al2%wtSi.....	107
Tabla 25 Composición química de la aleación llamada Al4%wtSi.....	107
Tabla 26 Composición química de la aleación llamada Al7%wtSi.....	107
Tabla 27 Composición química de la aleación llamada Al10%wtSi.....	107
Tabla 28 Composición química de la aleación llamada Al12%wtSi.....	107
Tabla 29 Determinaciones de Hf para todas las muestras Al-Si.....	121

Tabla 30 Determinaciones de Hf para todas las muestras Metales Puros..... 121  
Tabla 31 Determinaciones de Hf para todas las muestras Al-Si .....**Error! Bookmark not defined.**  
Tabla 32 Determinaciones de Hf para todas las muestras Metales Puros..... **Error! Bookmark not defined.**

## ANEXO 1 DENSIDAD Y Cp UTILIZADOS PARA TODOS LOS CÁLCULOS.

Tabla 15 Propiedades termofísicas utilizadas

Metal	Densidad $\rho$ (l) [39]	Densidad $\rho$ (s) [41]	$H_{fus}$ [39] J/kg	$H_{fus}$ [41] J/kg
Aluminio	2385	2700	387037	387037
Silicio	2400	2533	1809285	1809285
1.8	2385.27	2696.994	412637.464	316561.8
4.74	2385.711	2692.084	454451.5552	371806.3
7.54	2386.131	2687.408	486594.36	424420.1
9.94	2386.491	2683.4	488000	469517.7
12.1	2386.815	2679.793	495000	510105.5

Para el caso de las aleaciones Al-Si el Cp que se utilizó fue obtenido utilizando la regla de las mezclas. La regla de las mezclas no funciona para muchas propiedades como lo es el calor latente de solidificación o la conductividad térmica. En el caso específico del Cp es posible ya que los valores son cercanos y los resultados que se han encontrado concuerdan con los métodos de referencia. La regla de las mezclas utiliza la fracción sólida para calcular el Cp.

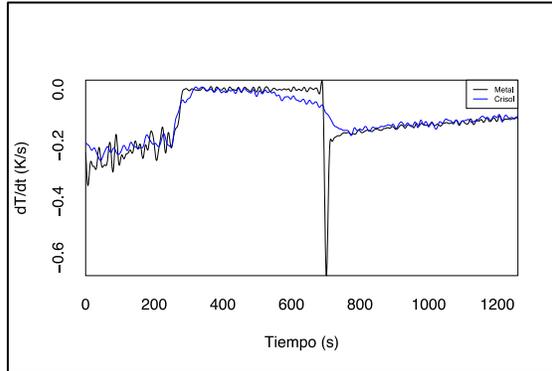
$$Cp = Cp_{Al} * X_{Al} + Cp_{Si}(1 - X_{Si})$$

La regla de las mezclas se utilizó para el Cp del líquido y el Cp del sólido ya que estos cuentan con valores diferentes.

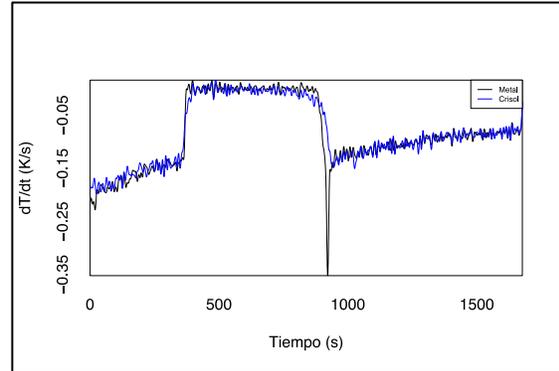
Tabla 16 Capacidad calorífica de los diferentes materiales.

Metal	Cp líquido [36] cal/molK	Cp sólido [36] cal/molK
Aluminio	7.6	$4.94 + 2.04E-3T$
Silicio	6.12	$5.72 + 0.59E-3T - 0.99E5T^{-2}$
1.8	7.573434	$4.954 + 2.0004E-3T - 1.777E3T^{-2}$
4.74	7.5297	$4.977 + 1.94602E-3T - 4.696E3T^{-2}$
7.54	7.4888	$7.4888 + 1.94602E-3T - 4.696E3T^{-2}$
9.94	7.45	$4.977 + 1.94602E-3T - 4.696E3T^{-2}$
12.1	7.42	$4.982 + 1.94602E-3T - 4.696E3T^{-2}$

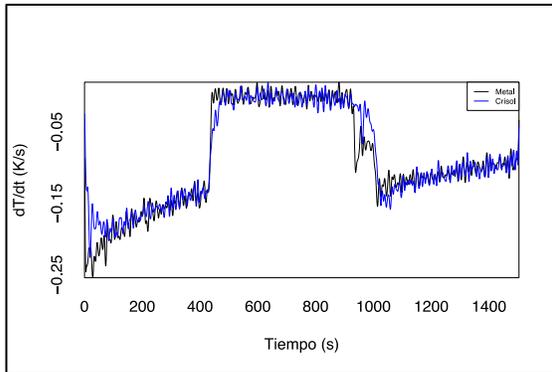
## ANEXO 2 COMPARACIÓN DE DERIVADAS ENTRE METAL Y MOLDE METALICO



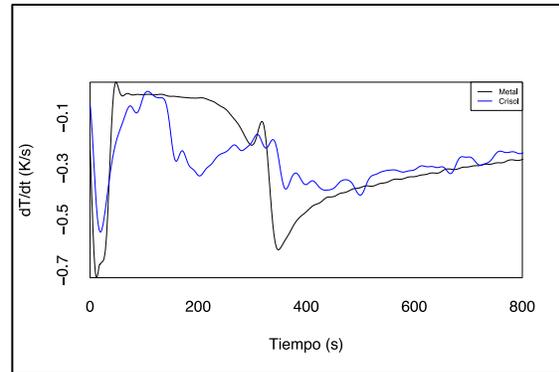
Cd M1 (A)



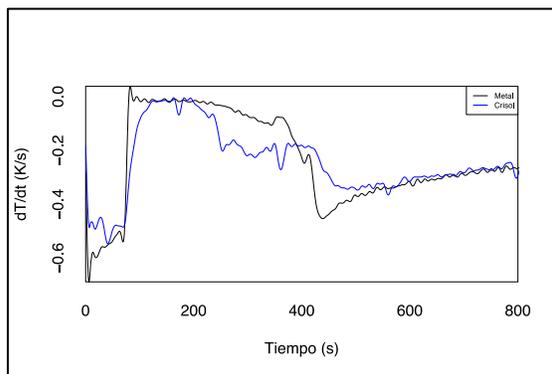
CdM2 (B)



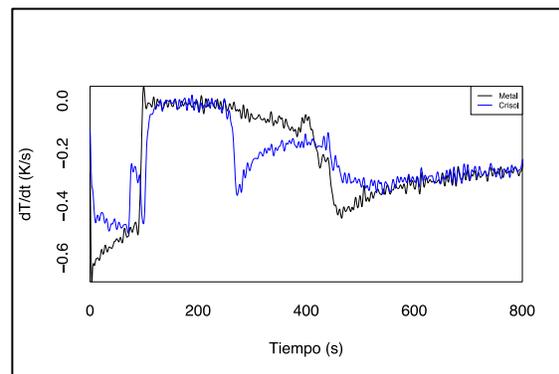
CdM3 (C)



AIM1 (D)

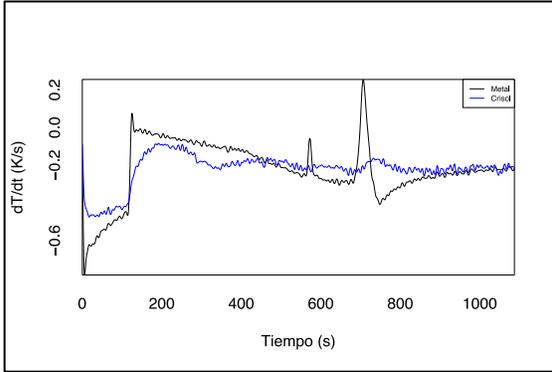


AIM2 (E)

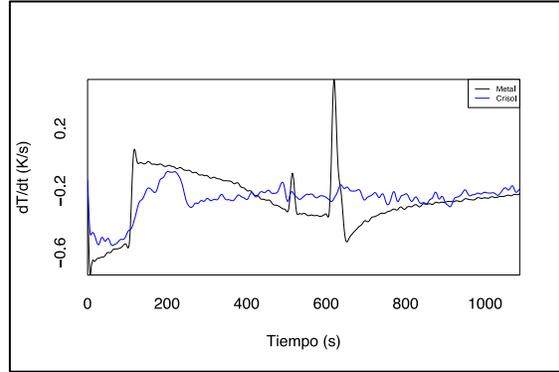


AIM3 (F)

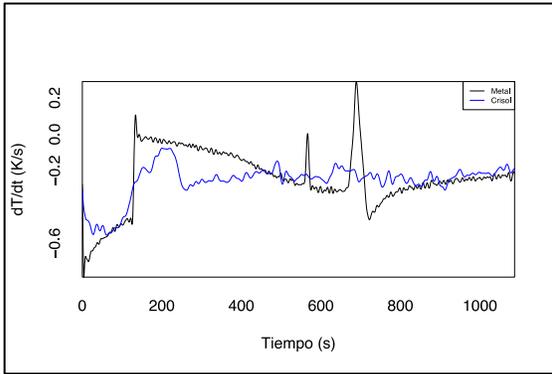
Figura 43 Comparación de derivadas en Cadmio (A, B, y C) y Aluminio (D, E, y F) En negro la derivada del metal y en azul la derivada del molde.



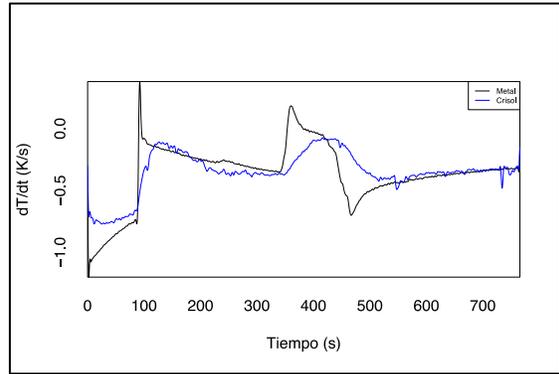
Al2%wtSi M1 (A)



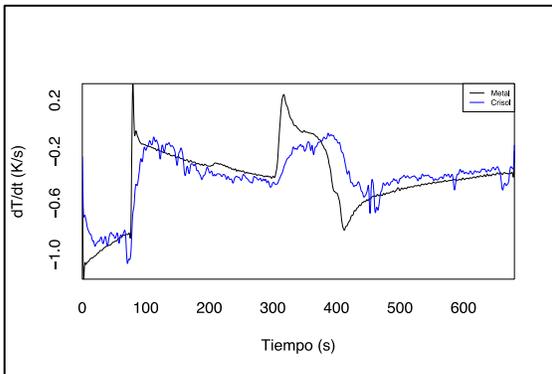
Al2%wtSi M2 (B)



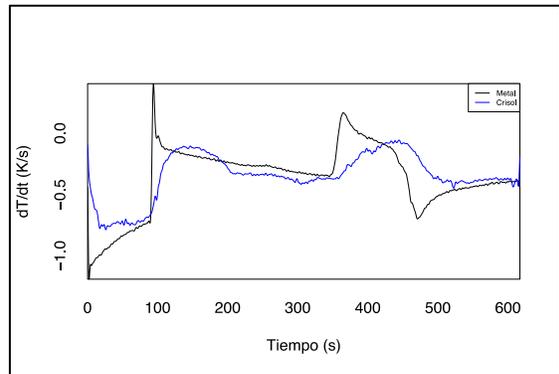
Al2%wtSi M3 (C)



Al4%wtSi M1(D)

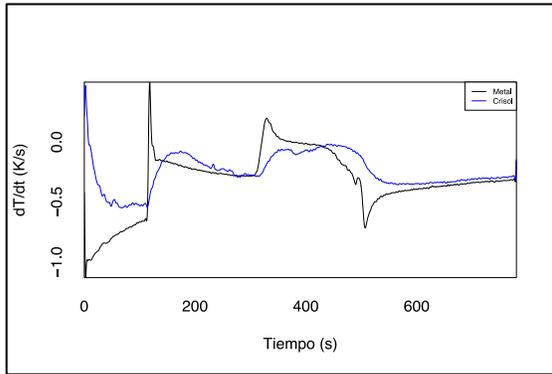


Al4%wtSi M2 (E)

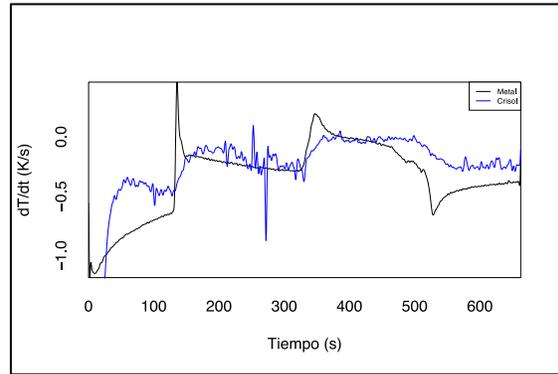


Al4%wtSi M3 (F)

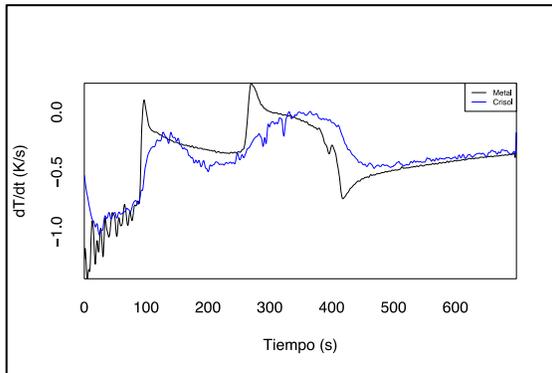
Figura 44 Comparación de derivadas en Al2%wtSi (A, B, y C) y Al4%wtSi (D, E, y F) En negro la derivada del metal y en azul la derivada del molde.



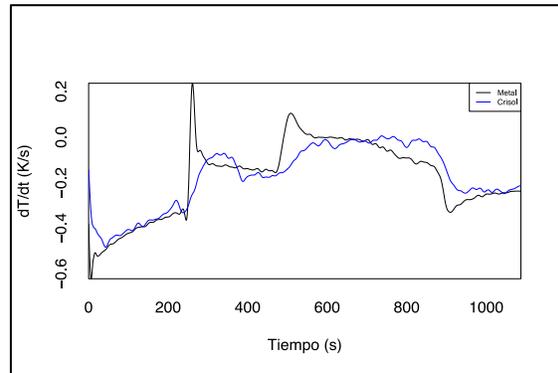
Al7%wtSi M1 (A)



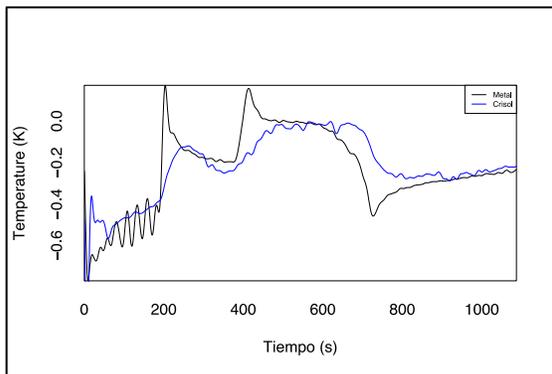
Al7%wtSi M2 (B)



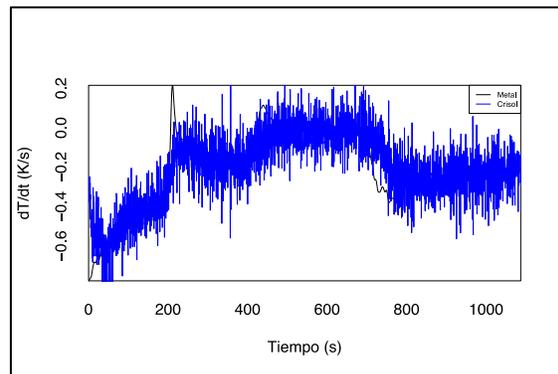
Al7%wtSi M3 (C)



Al10%wtSi M1 (D)

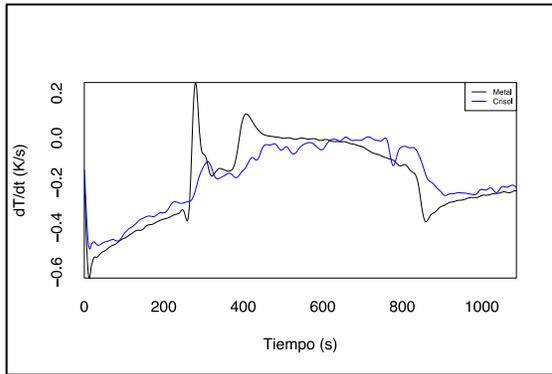


Al10%wtSi M2 (E)

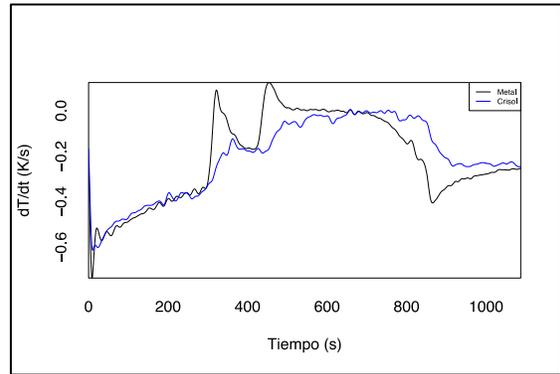


Al10%wtSi M3 (F)

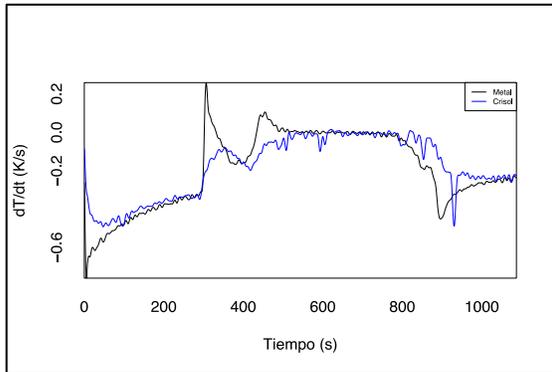
Figura 45 Comparación de derivadas en Al7%wtSi (A, B, y C) y Al10%wtSi (D, E, y F) En negro la derivada del metal y en azul la derivada del molde.



Al12%wtSi M1 (A)



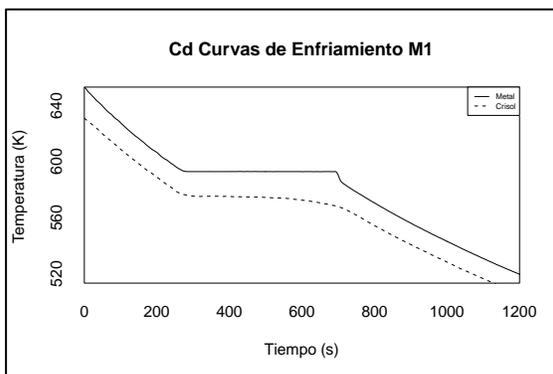
Al12%wtSi M2 (B)



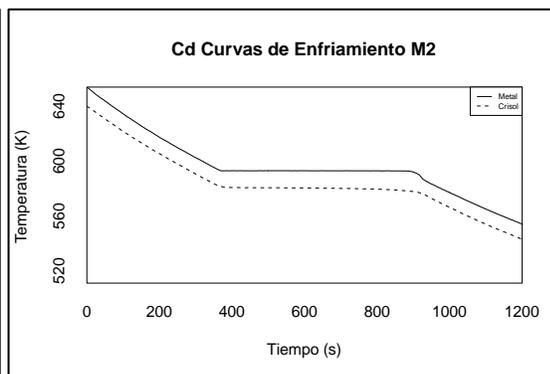
Al12%wtSi M3 (C)

Figura 46 Comparación de derivadas en Al12%wtSi (A, B, y C) En negro la derivada del metal y en azul la derivada del molde.

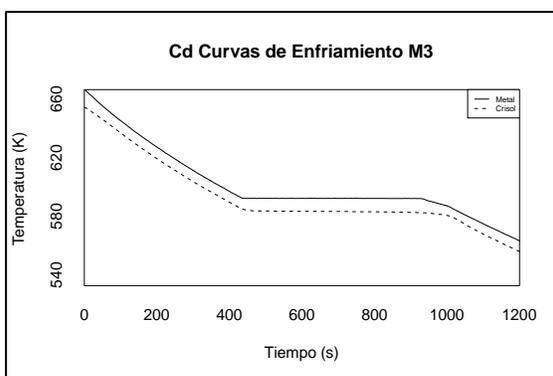
## ANEXO 3 CURVAS DE ENFRIAMIENTO



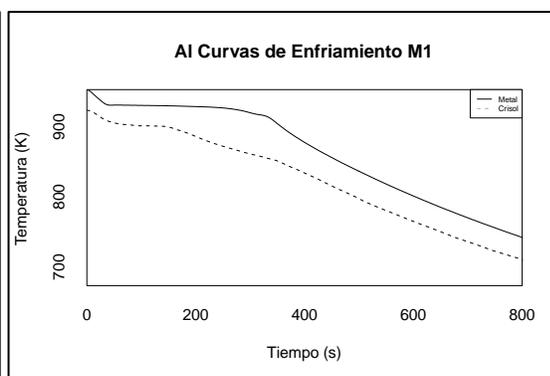
(A)



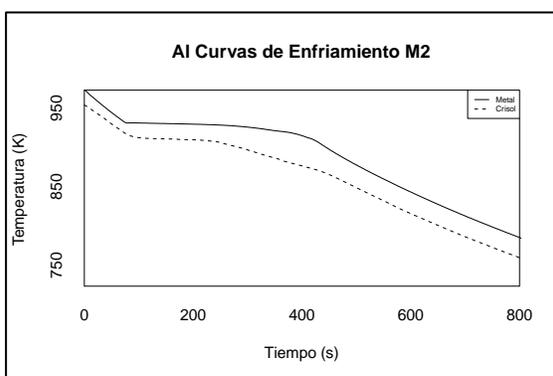
(B)



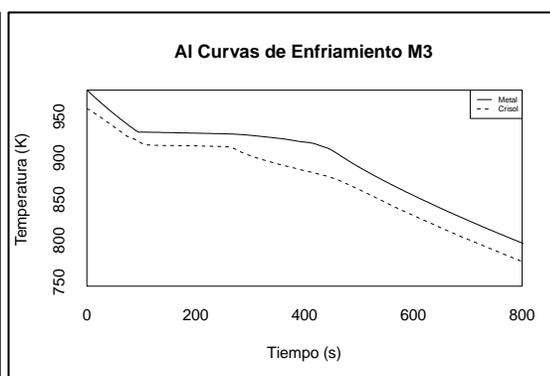
(C)



(D)

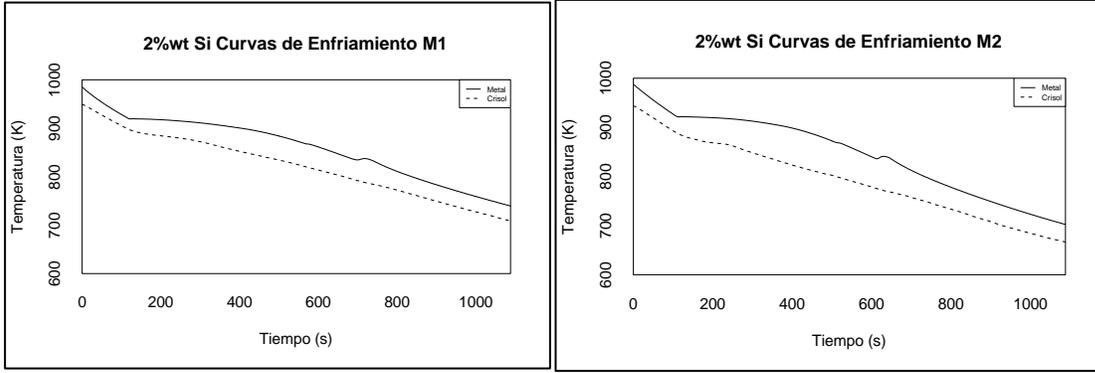


(E)



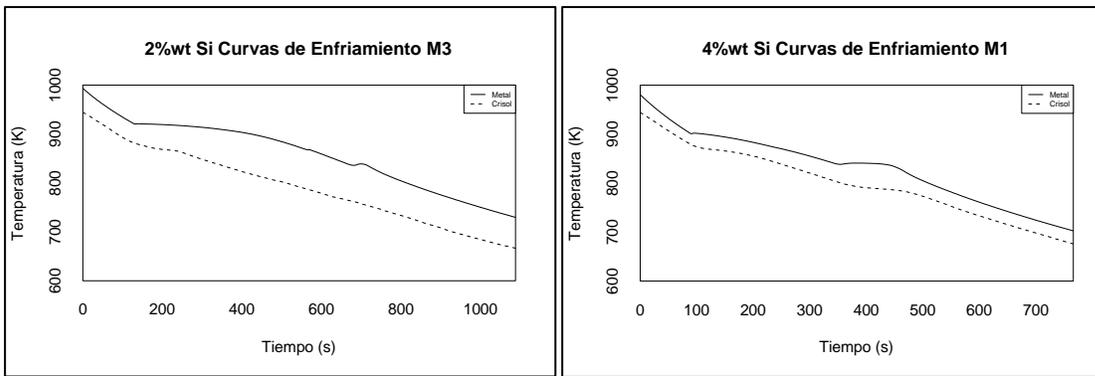
(F)

Figura 47 Curvas de enfriamiento Cadmio (A, B, y C) y Aluminio (D, E, y F) En negro la derivada del metal y en azul la derivada del molde.



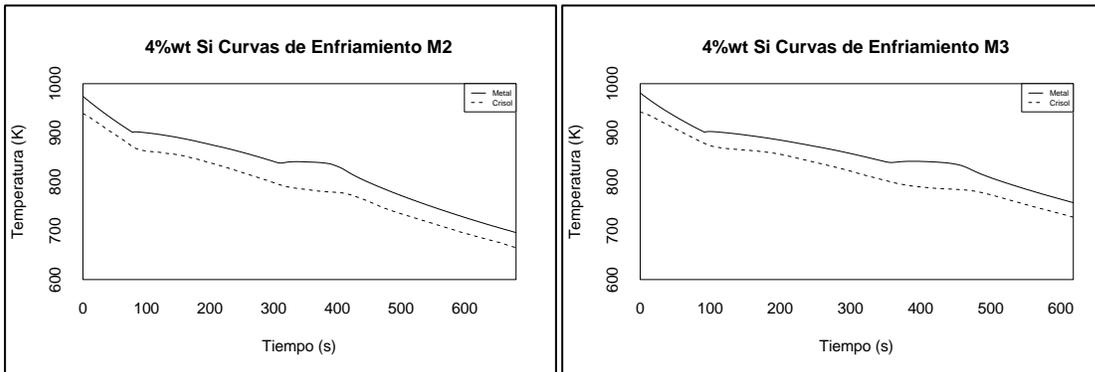
(A)

(B)



(C)

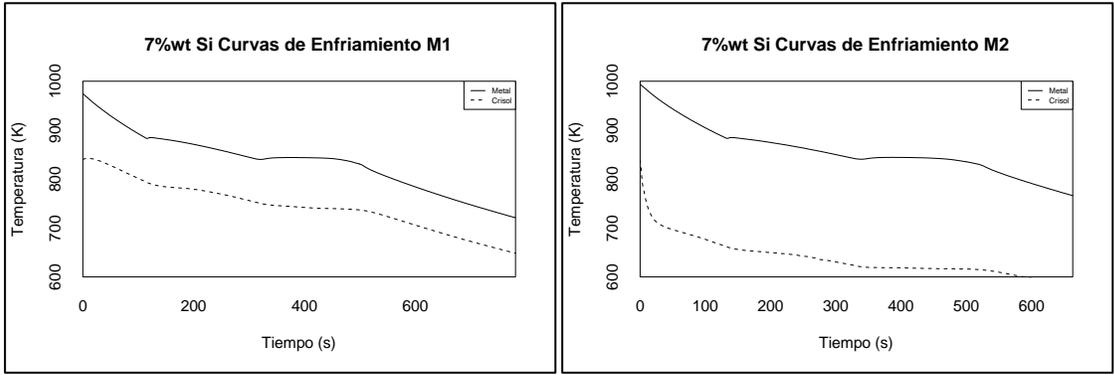
(D)



(E)

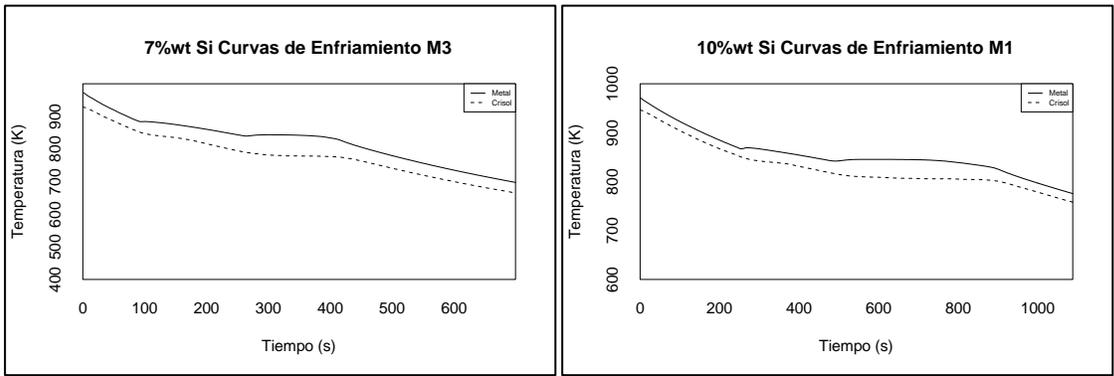
(F)

Figura 48 Curvas de enfriamiento Al2%wtSi (A, B, y C) y Al4%wtSi (D, E, y F) En negro la derivada del metal y en azul la derivada del molde.



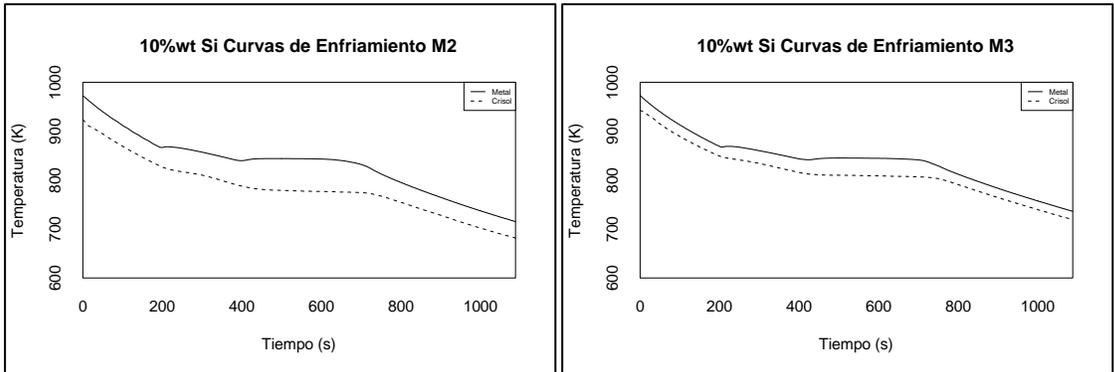
(A)

(B)



(C)

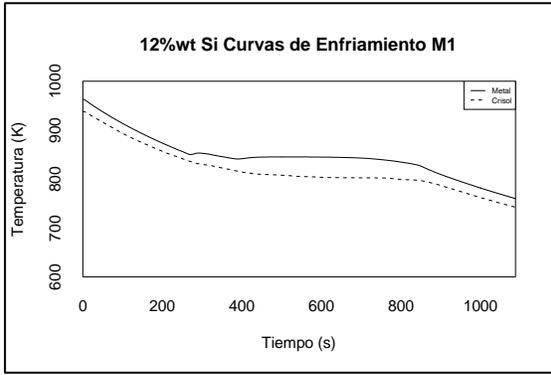
(D)



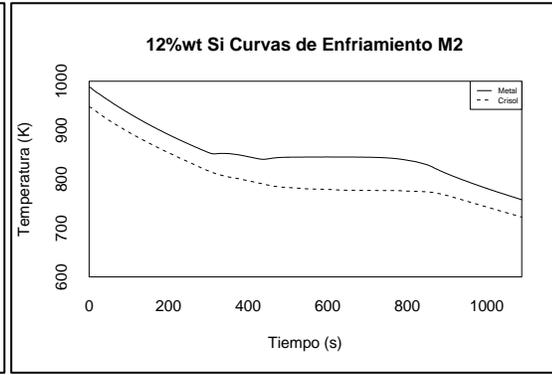
(E)

(F)

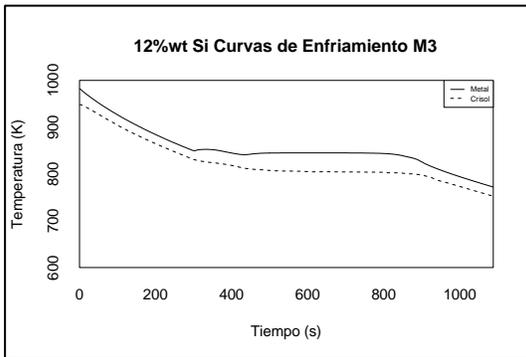
Figura 49 Curvas de enfriamiento Al2%wtSi (A, B, y C) y Al4%wtSi (D, E, y F) En negro la derivada del metal y en azul la derivada del molde.



(A)



(B)



(C)

Figura 50 Curvas de enfriamiento Al2%wtSi (A, B, y C) y Al4%wtSi (D, E, y F) En negro la derivada del metal y en azul la derivada del molde.

## ANEXO 4 PESOS DE LAS MUESTRAS Y SUS CRISOLES

*Tabla 17. Pesos de las muestras de Cadmio y Aluminio.*

Experimento	Metal (gr.)	Crisol metálico (gr.)
	gr.	gr.
CdM1	253.93	242.53
CdM2	251.19	242.64
CdM3	259.07	234.23
AlM1	71.95	243.58
AlM2	73.93	238.35
AlM3	75.05	243.88

*Tabla 18. Pesos de las muestras de las aleaciones hipoeutéctica con sus respectivos crisoles.*

Experimento	Metal (gr.)	Crisol metálico (gr.)
	gr.	gr.
Al2Si M1	73.5	242.5
Al2Si M2	72.8	244.0
Al2Si M3	75.2	234.2
Al4Si M1	74.9	233.1
Al4Si M2	75.7	241.1
Al4Si M3	76.4	234.3
Al7Si M1	78.0	242.7
Al7Si M2	82.0	243.2
Al7Si M3	77.6	237.7
Al9Si M1	75.3	238.7
Al9Si M2	76.1	242.5
Al9Si M3	72.2	239.2
Al12Si M1	74.8	242.9
Al12Si M2	71.3	243.2
Al12Si M3	73.0	242.9

## ANEXO 5 FACTOR DE ENFRIAMIENTO Cf

Tabla 19 Cf en función de la temperatura (K) para las muestras de Cadmio y Aluminio utilizando el método CEN.

Muestra	Cf(T) W/K
Cd M1	$0.04046+4.15354E^{-10}T^3$
Cd M2	$-0.05486+8.86353E^{-10}T^3$
Cd M3	$0.04250+2.67232E^{-10}T^3$
Al M1	$0.07854+1.38197E^{-10}T^3$
Al M2	$0.04800+1.59581E^{-10}T^3$
Al M3	$0.05202+1.43076E^{-10}T^3$

Tabla 20 Cf en función de la temperatura (K) para las diferentes aleaciones Al-Si utilizando el método CEN.

Muestra	Cf(T) W/K
Al2Si M1	$0.04538+2.428E^{-10}T^3$
Al2Si M2	$0.052727+1.512E^{-10}T^3$
Al2Si M3	$0.03137+1.701E^{-10}T^3$
Al4Si M1	$0.05407+2.6810E^{-10}T^3$
Al4Si M2	$0.0686+3.0451E^{-10}T^3$
Al4Si M3	$0.0288+3.0418E^{-10}T^3$
Al7Si M1	$0.0621+2.0919E^{-10}T^3$
Al7Si M2	$0.01385+2.4667E^{-10}T^3$
Al7Si M3	$0.03862+6.602E^{-10}T^3$
Al9Si M1	$0.0433+1.3100E^{-10}T^3$
Al9Si M2	$0.0491+1.702E^{-10}T^3$
Al9Si M3	$0.033+1.850E^{-10}T^3$
Al12Si M1	$0.0435+1.462E^{-10}T^3$
Al12Si M2	$0.0422+1.5197E^{-10}T^3$
Al12Si M3	$0.035+1.5418E^{-10}T^3$

Tabla 21 Cf en función de la temperatura (K) para las diferentes aleaciones Al-Si utilizando el método SCEN.

Muestra	Cf(T) W/K
Cd M1	$0.03064+4.947E^{-10}T^3$
Cd M2	$-0.0055+5.736E^{-10}T^3$
Cd M3	$-0.0276+3.43334E^{-10}T^3$
Al M1	$0.0583+2.0192E^{-10}T^3$
Al M2	$0.0361+1.90920E^{-10}T^3$
Al M3	$0.02719+1.9786E^{-10}T^3$

Tabla 22 Cf(T) utilizando el método SCEN.

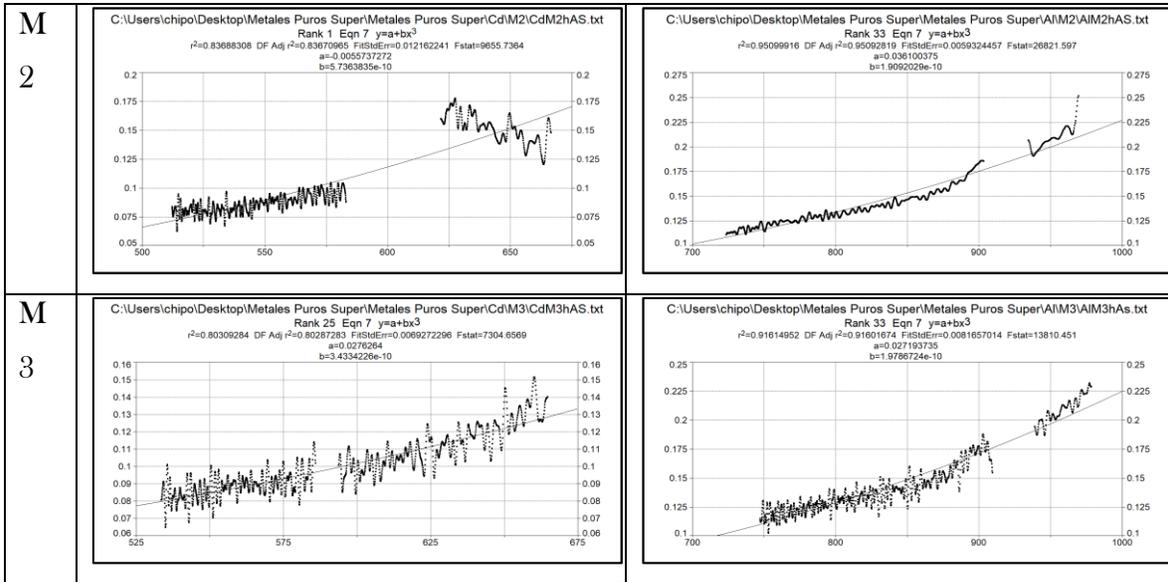
Muestra	Cf(T) W/K
Al2Si M1	0.0282+1.869E <sup>-10</sup> T <sup>3</sup>
Al2Si M2	0.0562+1.7614E <sup>-10</sup> T <sup>3</sup>
Al2Si M3	0.0334+1.847E <sup>-10</sup> T <sup>3</sup>
Al4Si M1	0.0314+3.3861E <sup>-10</sup> T <sup>3</sup>
Al4Si M2	0.0779+3.1918 <sup>-10</sup> T <sup>3</sup>
Al4Si M3	0.0243+3.4467E <sup>-10</sup> T <sup>3</sup>
Al7Si M1	0.01142+3.5221E <sup>-10</sup> T <sup>3</sup>
Al7Si M2	-0.01276+3.901E <sup>-10</sup> T <sup>3</sup>
Al7Si M3	0.0301+4.11507E <sup>-10</sup> T <sup>3</sup>
Al9Si M1	0.0416+1.4193E <sup>-10</sup> T <sup>3</sup>
Al9Si M2	0.044+2.0463E <sup>-10</sup> T <sup>3</sup>
Al9Si M3	0.0323+1.981E <sup>-10</sup> T <sup>3</sup>
Al12Si M1	0.0426+1.5956E <sup>-10</sup> T <sup>3</sup>
Al12Si M2	0.0547+1.404E <sup>-10</sup> T <sup>3</sup>
Al12Si M3	0.3021+1.774E <sup>-10</sup> T <sup>3</sup>

### Cf(T) En función de la Temperatura para CEN en Metales Puros

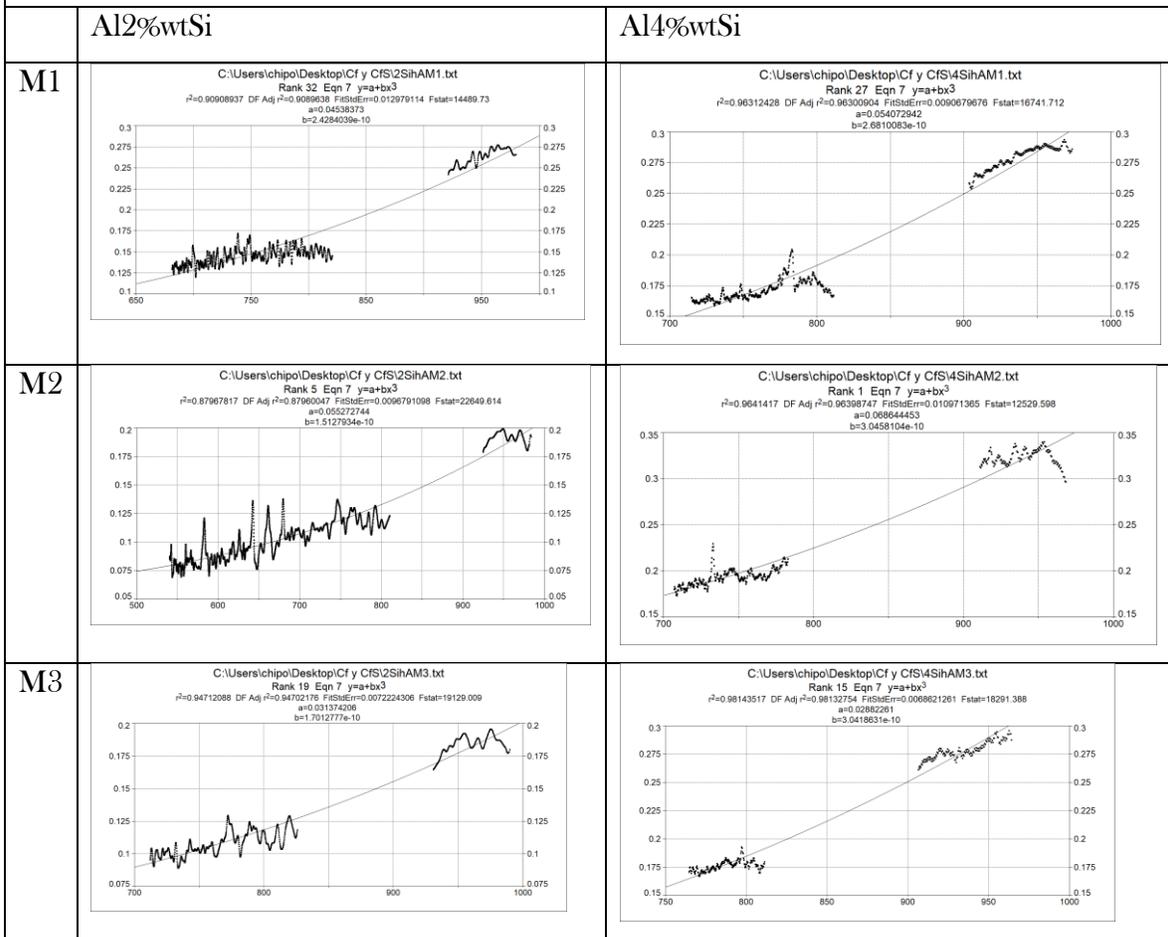
	Cd	Al
M 1	<p>C:\Users\chipo\Downloads\CdM1hA.txt Rank 1 Eqn 7 <math>y=a+bx^3</math> <math>r^2=0.88078454</math> DF Adj <math>r^2=0.88060199</math> F1StDErr=0.0064446151 Fstat=10843.774 a=0.049480951 b=4.1535291e-10</p>	<p>C:\Users\chipo\Desktop\Metales Puros Super\Metales Puros Super\AlM1\AlM1hA.txt Rank 1 Eqn 7 <math>y=a+bx^3</math> <math>r^2=0.88331435</math> DF Adj <math>r^2=0.88316001</math> F1StDErr=0.0062499188 Fstat=11453.462 a=0.078541984 b=1.2819745e-10</p>
M 2	<p>C:\Users\chipo\Desktop\Metales Puros Super\Metales Puros Super\Cd\M2\CdM2hA.txt Rank 45 Eqn 7 <math>y=a+bx^3</math> <math>r^2=0.84758009</math> DF Adj <math>r^2=0.84740327</math> F1StDErr=0.013064369 Fstat=9592.4194 a=0.054861545 b=8.8635319e-10</p>	<p>C:\Users\chipo\Desktop\Metales Puros Super\Metales Puros Super\Al\M2\AlM2hA.txt Rank 29 Eqn 7 <math>y=a+bx^3</math> <math>r^2=0.94919968</math> DF Adj <math>r^2=0.94912254</math> F1StDErr=0.005020931 Fstat=24626.719 a=0.048002978 b=1.5958263e-10</p>
M 3	<p>C:\Users\chipo\Desktop\Metales Puros Super\Metales Puros Super\Cd\M3\CdM3hA.txt Rank 15 Eqn 7 <math>y=a+bx^3</math> <math>r^2=0.76996438</math> DF Adj <math>r^2=0.76970039</math> F1StDErr=0.0057740233 Fstat=5840.7819 a=0.042506719 b=6.723226e-10</p>	<p>C:\Users\chipo\Desktop\Metales Puros Super\Metales Puros Super\Al\M3\AlM3hA.txt Rank 25 Eqn 7 <math>y=a+bx^3</math> <math>r^2=0.85710862</math> DF Adj <math>r^2=0.85681753</math> F1StDErr=0.0078556192 Fstat=7353.944 a=0.052024386 b=1.4307619e-10</p>

### Cf(T) En función de la Temperatura para SCEN en Metales Puros

	Cd	Al
M 1	<p>C:\Users\chipo\Desktop\Metales Puros Super\Metales Puros Super\Cd\M1\CdM1hAS.txt Rank 9 Eqn 7 <math>y=a+bx^3</math> <math>r^2=0.75197185</math> DF Adj <math>r^2=0.75165649</math> F1StDErr=0.011717445 Fstat=4772.0538 a=0.030605647 b=4.9470642e-10</p>	<p>C:\Users\chipo\Desktop\Metales Puros Super\Metales Puros Super\Al\M1\AlM1hAS.txt Rank 27 Eqn 7 <math>y=a+bx^3</math> <math>r^2=0.94352263</math> DF Adj <math>r^2=0.94344542</math> F1StDErr=0.0058235102 Fstat=24457.888 a=0.058317208 b=2.0192148e-10</p>

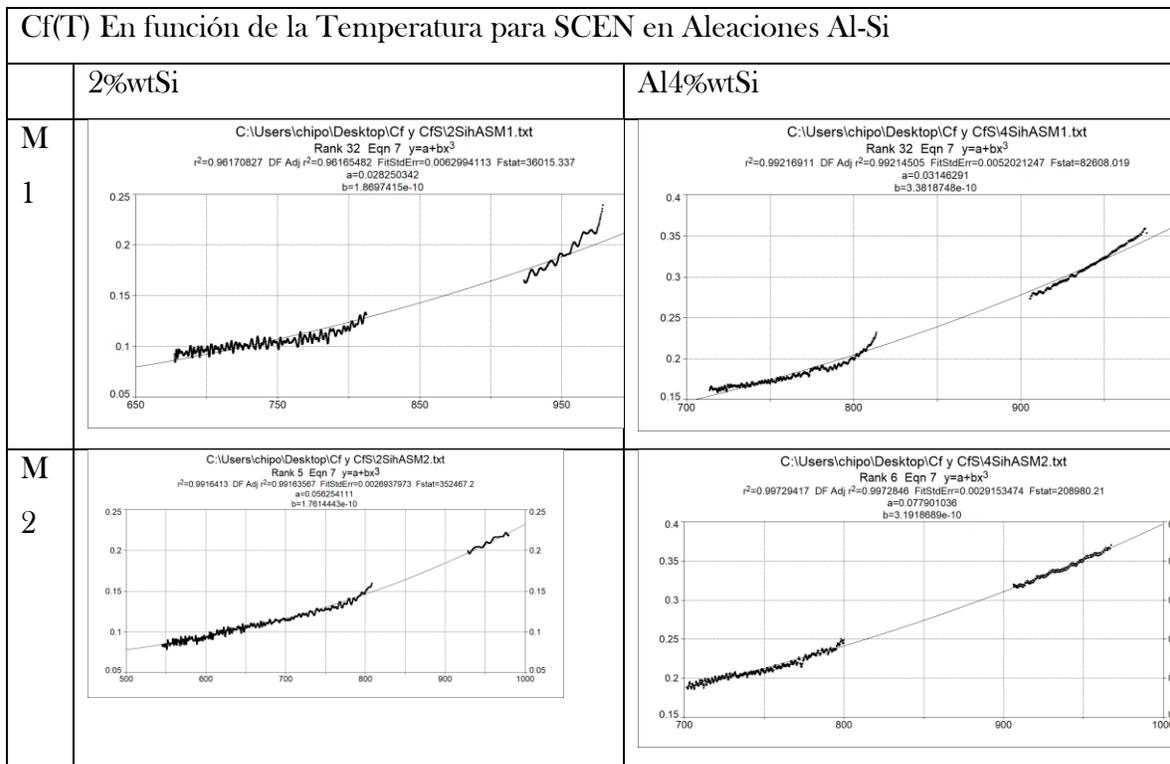
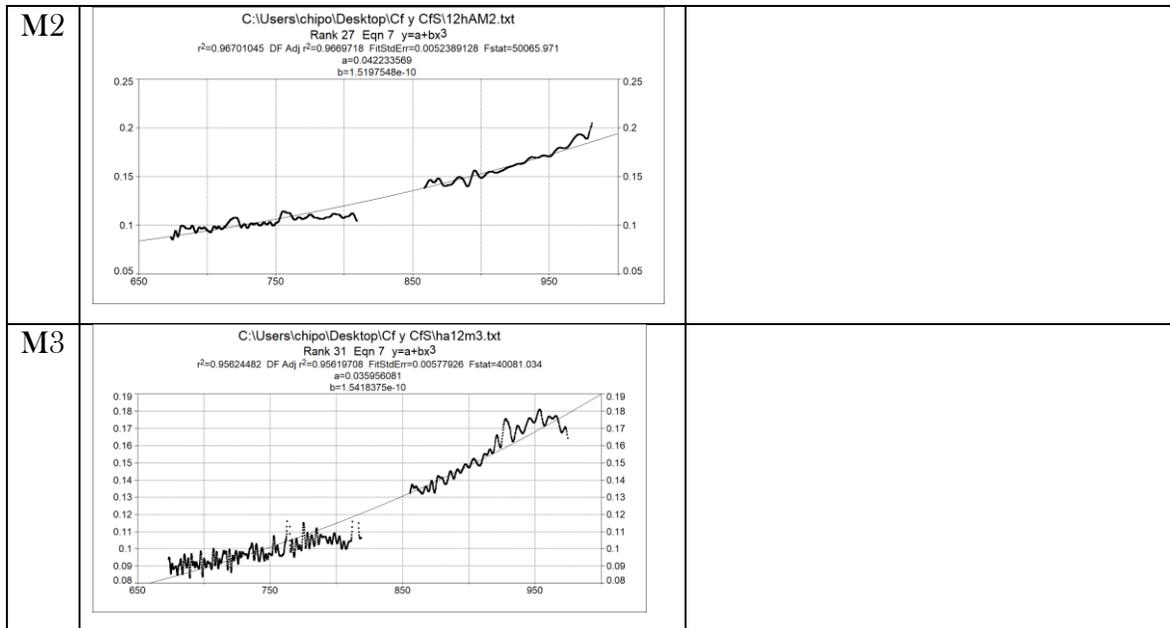


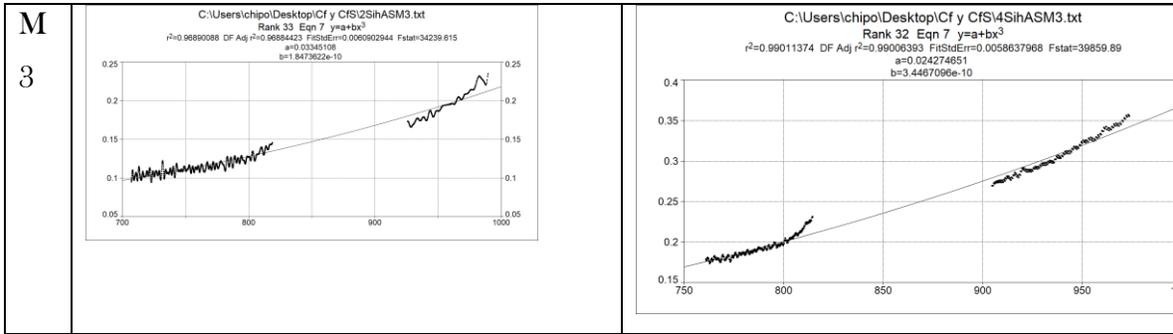
Cf(T) En función de la Temperatura para CEN en Aleaciones



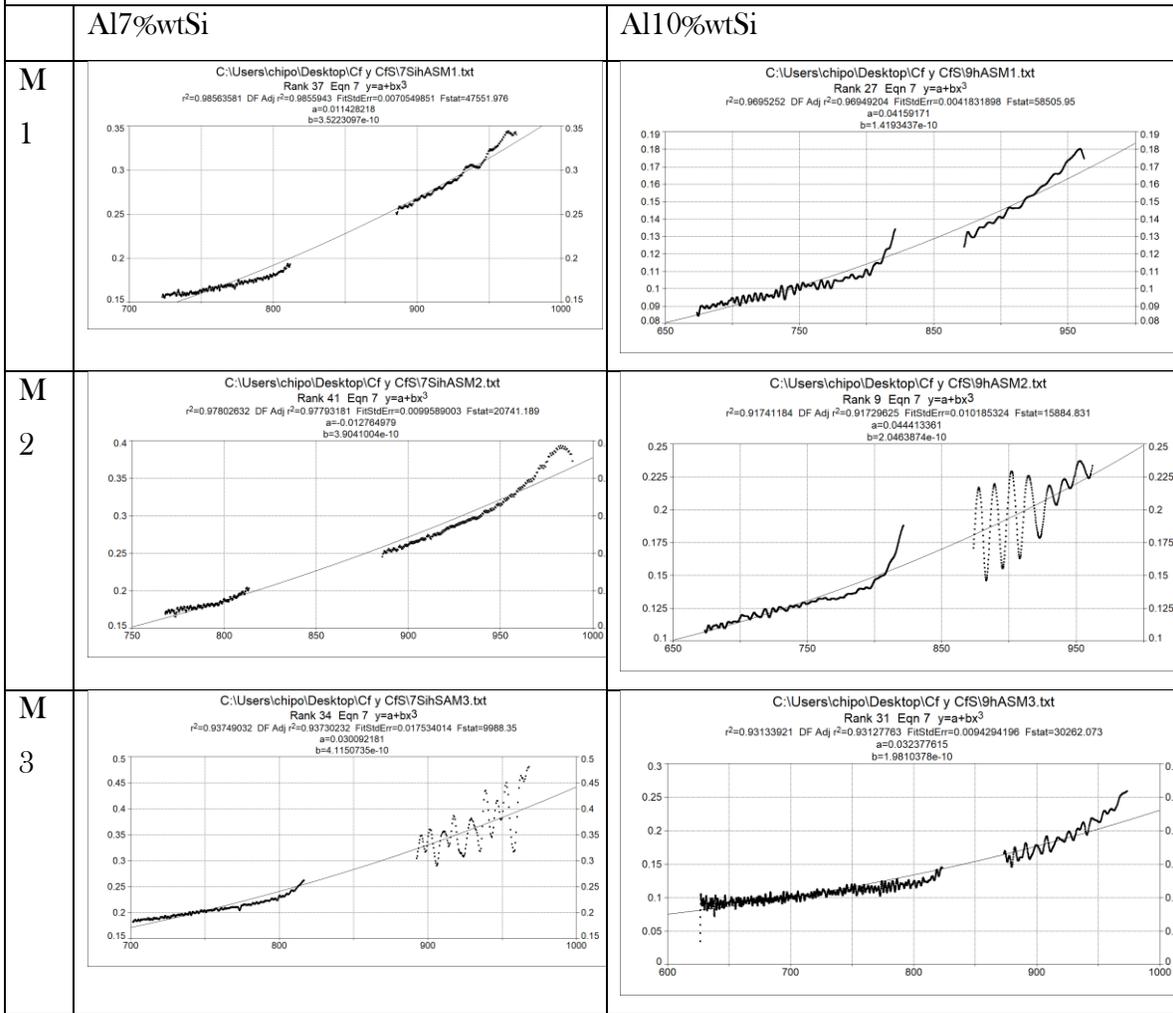
Cf(T) En función de la Temperatura para CEN en Aleaciones		
	Al7%wtSi	Al10%wtSi
M 1	<p>C:\Users\chipo\Desktop\Cf y Cfs\7SihAM1.txt Rank 25 Eqn 7 <math>y=a+bx^3</math> <math>r^2=0.89953941</math> DF Adj <math>r^2=0.8992359</math> FstDevErr=0.009444933 Fstat=5936.6027 <math>a=0.062181465</math> <math>b=2.0919029e-10</math></p>	<p>C:\Users\chipo\Desktop\Cf y Cfs\9hAM1.txt Rank 24 Eqn 7 <math>y=a+bx^3</math> <math>r^2=0.9395852</math> DF Adj <math>r^2=0.93951891</math> FstDevErr=0.0056815627 Fstat=28367.275 <math>a=0.043366585</math> <math>b=1.3100716e-10</math></p>
M 2	<p>C:\Users\chipo\Desktop\Cf y Cfs\7SihAM2.txt Rank 35 Eqn 7 <math>y=a+bx^3</math> <math>r^2=0.89894382</math> DF Adj <math>r^2=0.8984601</math> FstDevErr=0.011552854 Fstat=3620.4629 <math>a=0.01385694</math> <math>b=2.4667628e-10</math></p>	<p>C:\Users\chipo\Desktop\Cf y Cfs\9hAM2.txt Rank 11 Eqn 7 <math>y=a+bx^3</math> <math>r^2=0.91785742</math> DF Adj <math>r^2=0.91774107</math> FstDevErr=0.0084917741 Fstat=15788.797 <math>a=0.046336017</math> <math>b=1.7021553e-10</math></p>
M 3	<p>C:\Users\chipo\Desktop\Cf y Cfs\7SihAM3.txt Rank 30 Eqn 7 <math>y=a+bx^3</math> <math>r^2=0.93549863</math> DF Adj <math>r^2=0.93530638</math> FstDevErr=0.011555521 Fstat=9746.384 <math>a=0.038621704</math> <math>b=3.602366e-10</math></p>	<p>C:\Users\chipo\Desktop\Cf y Cfs\9hAM3.txt Rank 19 Eqn 7 <math>y=a+bx^3</math> <math>r^2=0.87176411</math> DF Adj <math>r^2=0.87167447</math> FstDevErr=0.014838118 Fstat=19456.248 <math>a=0.033036078</math> <math>b=1.8501996e-10</math></p>

Cf(T) En función de la Temperatura para CEN en Aleaciones Al-Si	
	12%wtSi
M1	<p>C:\Users\chipo\Desktop\Cf y Cfs\12hAM1.txt Rank 25 Eqn 7 <math>y=a+bx^3</math> <math>r^2=0.93479018</math> DF Adj <math>r^2=0.93471509</math> FstDevErr=0.0063007537 Fstat=24914.428 <math>a=0.043539589</math> <math>b=1.4621262e-10</math></p>





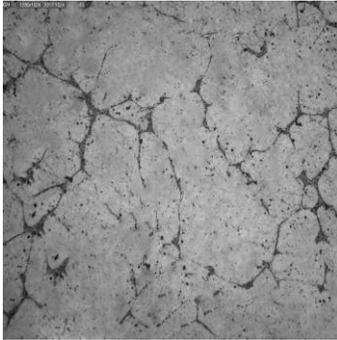
Cf(T) En función de la Temperatura para SCEN en Aleaciones Al-Si



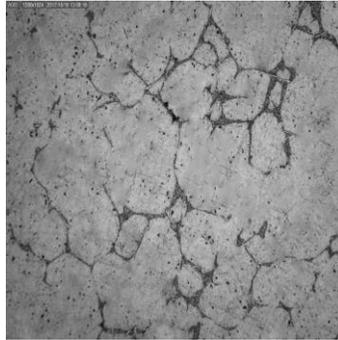
# Cf(T) En función de la Temperatura para SCEN en Aleaciones Al-Si

Al12%wtSi	
M1	<p>C:\Users\chipo\Desktop\Cf y Cfs\12hASM1.txt                      Rank 30 Eqn 7 <math>y=a+bx^3</math>  <math>r^2=0.97784511</math> DF Adj <math>r^2=0.97791914</math> F1StkEr=0.0038541965 Fstat=75380.396  <math>a=0.04263065</math>  <math>b=1.5956507e-10</math></p>
M2	<p>C:\Users\chipo\Desktop\Cf y Cfs\12hASM2.txt                      Rank 16 Eqn 7 <math>y=a+bx^3</math>  <math>r^2=0.98435791</math> DF Adj <math>r^2=0.98433913</math> F1StkEr=0.0032868381 Fstat=104904.43  <math>a=0.054783088</math>  <math>b=1.4041774e-10</math></p>
M3	<p>C:\Users\chipo\Desktop\Cf y Cfs\has12m3.txt                      Rank 32 Eqn 7 <math>y=a+bx^3</math>  <math>r^2=0.96114016</math> DF Adj <math>r^2=0.96109769</math> F1StkEr=0.0063520186 Fstat=45287.05  <math>a=0.03026038</math>  <math>b=1.7741765e-10</math></p>

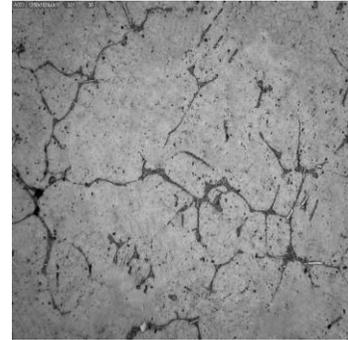
## ANEXO 6 METALOGRAFÍAS Al-Si



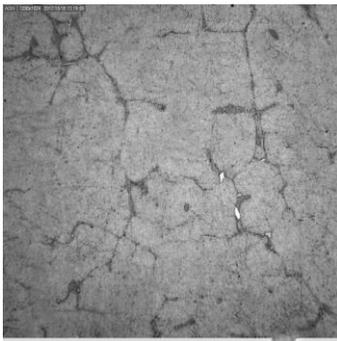
Al 2%wtSi M1-1 50X



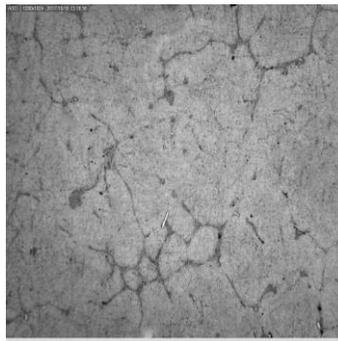
Al 2%wtSi M1-2 50X



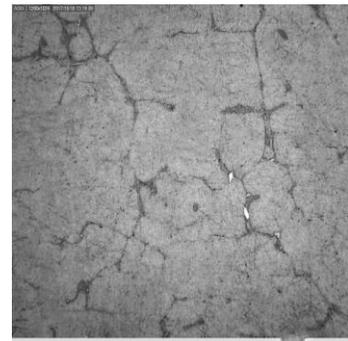
Al 2%wtSi M1-3 50X



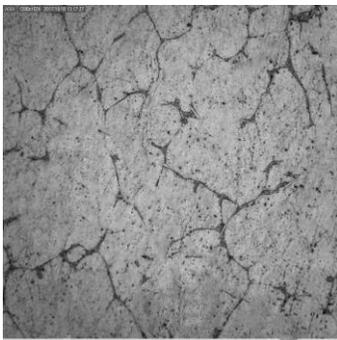
Al 2%wtSi M2-1 50X



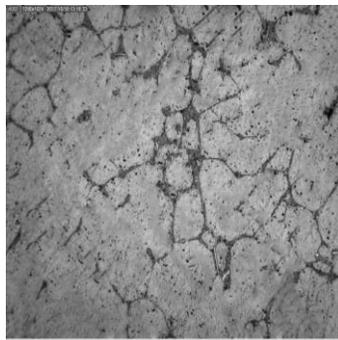
Al 2%wtSi M2-2 50X



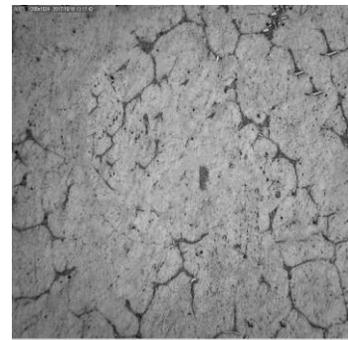
Al 2%wtSi M2-3 50X



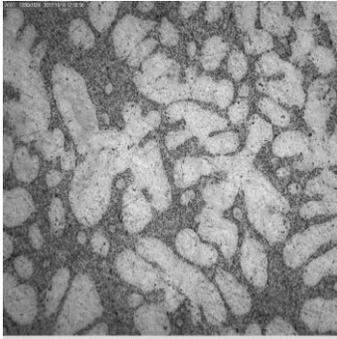
Al 2%wtSi M3-1 50X



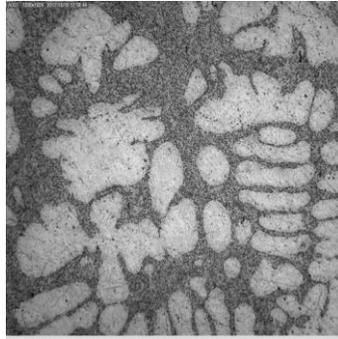
Al 2%wtSi M3-2 50X



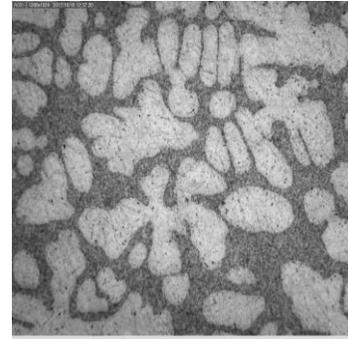
Al 2%wtSi M3-3 50X



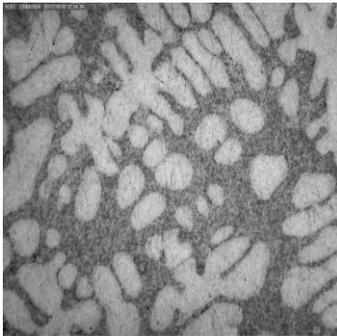
Al 4%wtSiM1-1 50X



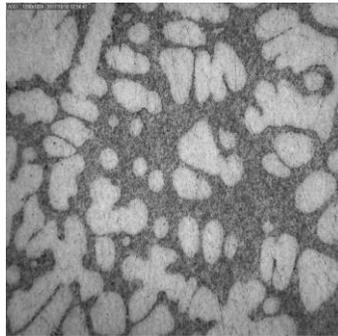
Al 4%wtSiM1-2 50X



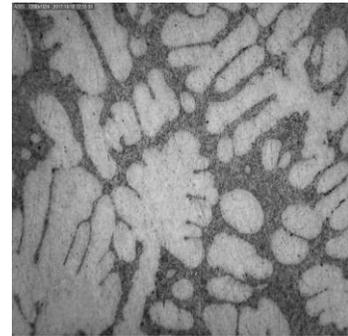
Al 4%wtSi M1-3 50X



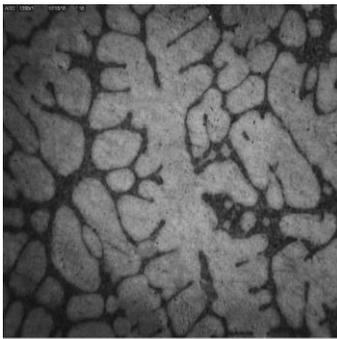
Al 4%wtSiM2-1 50X



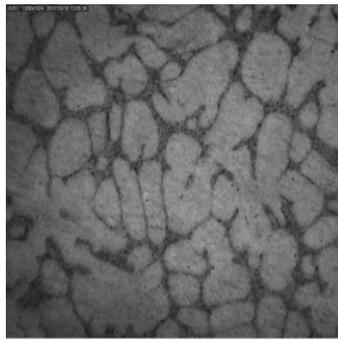
Al 4%wtSiM2-2 50X



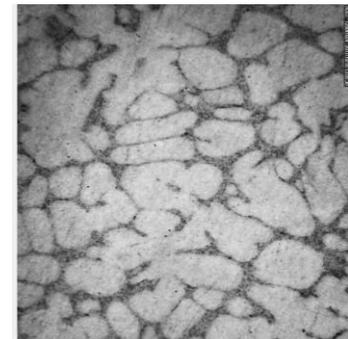
Al 4%wtSi M2-3 50X



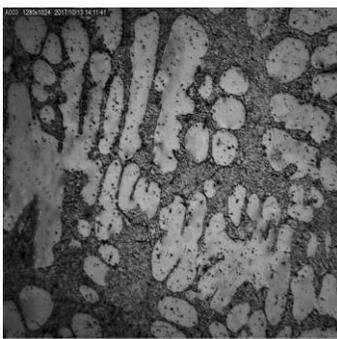
Al 4%wtSiM3-1 50X



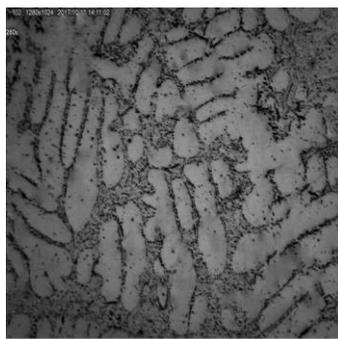
Al 4%wtSiM3-2 50X



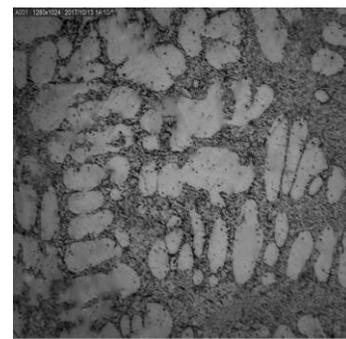
Al 4%wtSi M3-3 50X



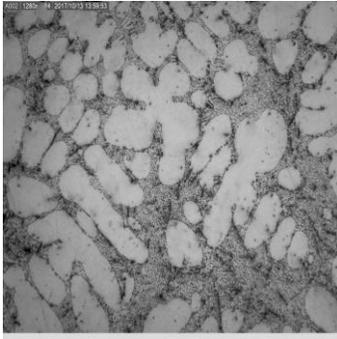
Al 7%wtSiM1-1 50X



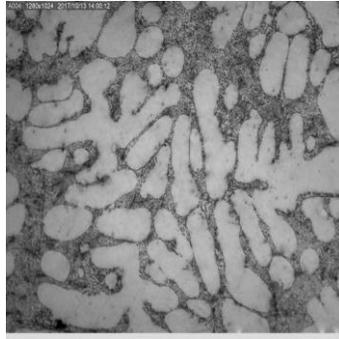
Al 7%wtSiM1-2 50X



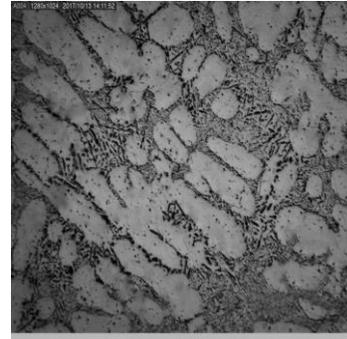
Al 7%wtSi M1-3 50X



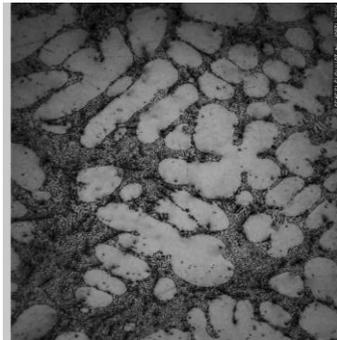
Al 7%wtSiM2-1 50X



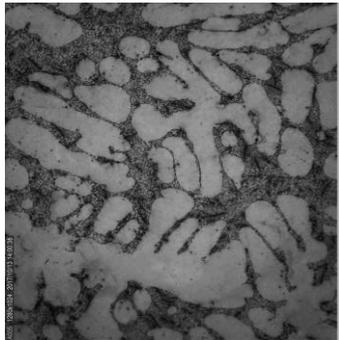
Al 7%wtSiM2-2 50X



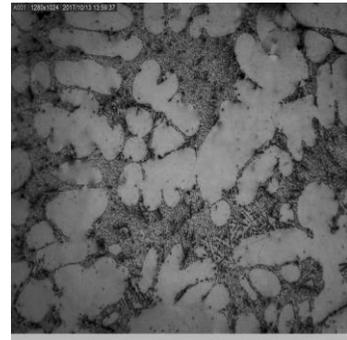
Al7%wtSi M2-3 50X



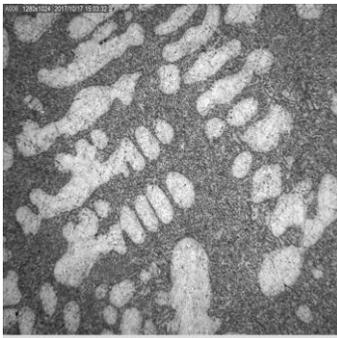
Al 7%wtSiM3-1 50X



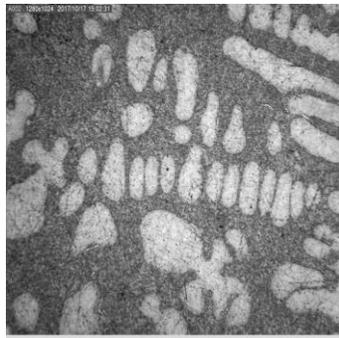
Al 7%wtSiM3-2 50X



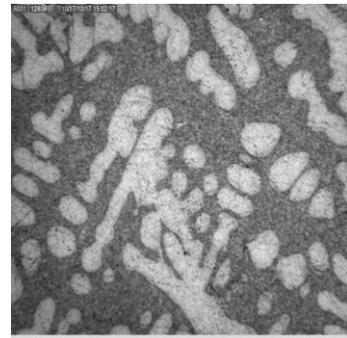
Al7%wtSi M3-3 50X



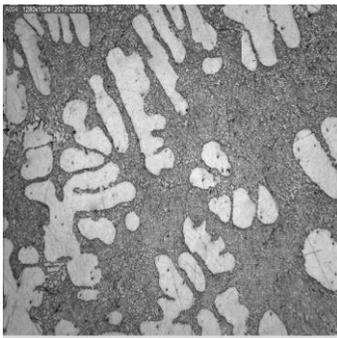
Al 10%wtSiM1-1 50X



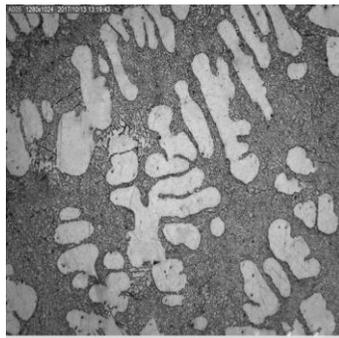
Al 10%wtSiM1-2 50X



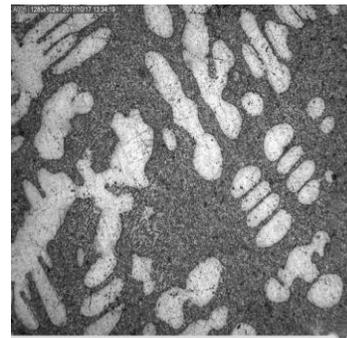
Al10%wtSi M1-3 50X



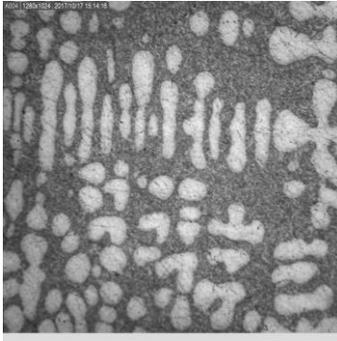
Al 10%wtSiM2-1 50X



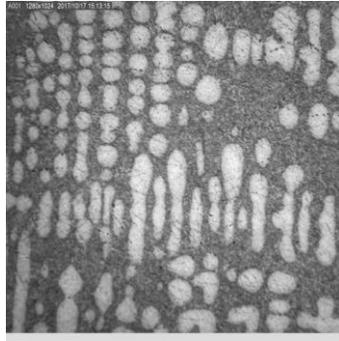
Al 10%wtSiM3-2 50X



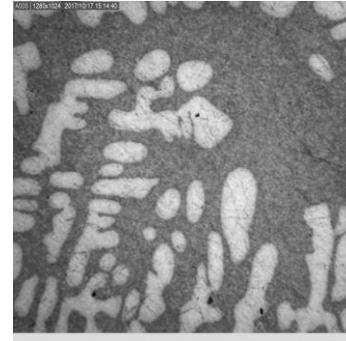
Al10%wtSi M2-3 50X



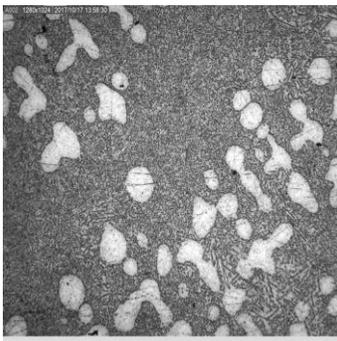
Al 10%wtSiM3-1 50X



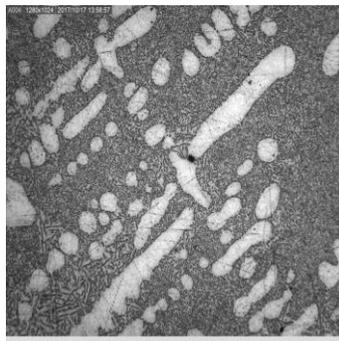
Al 10%wtSiM3-2 50X



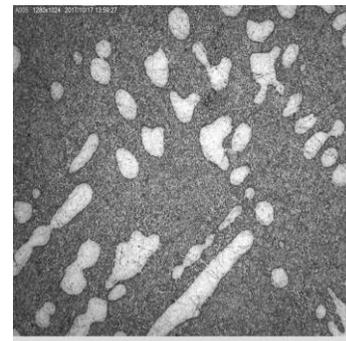
Al 10%wtSi M3-3 50X



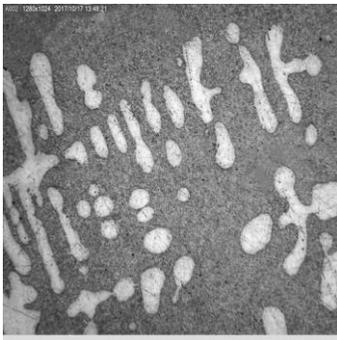
Al 12%wtSiM1-1 50X



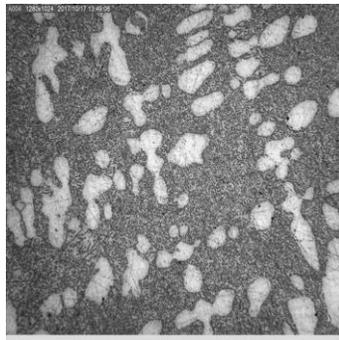
Al 12%wtSiM1-2 50X



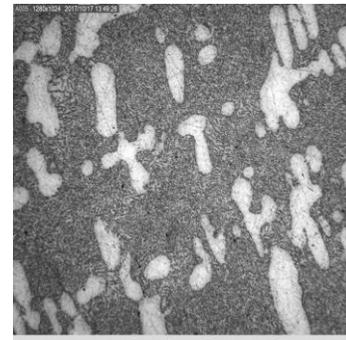
Al 12%wtSi M1-3 50X



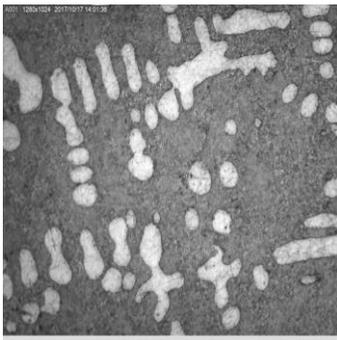
Al 12%wtSiM2-1 50X



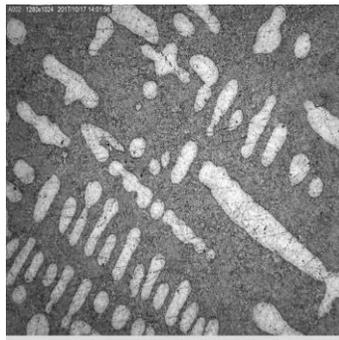
Al 12%wtSiM2-2 50X



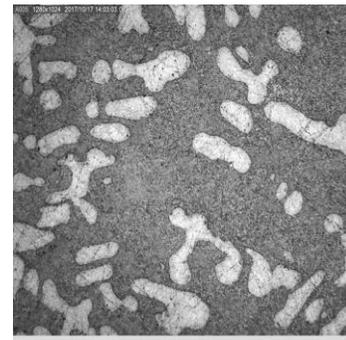
Al 12%wtSi M2-3 50X



Al 12%wtSiM3-1 50X



Al 12%wtSiM3-2 50X



Al 12%wtSi M3-3 50X

## ANEXO 7 COMPOSICIÓN DE LAS ALEACIONES

Tabla 23 Composición química del aluminio pureza comercial utilizado para la fabricación de aleaciones.

	Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Ni %	Zn %	Ti %	Pb %
1	0.082	0.280	<0.0010	0.0049	<0.0010	0.0011	0.0048	0.013	0.034	0.0011
2	0.082	0.282	0.0011	0.0051	<0.0010	0.0011	0.0046	0.013	0.034	0.0011
3	0.083	0.278	<0.0010	0.0049	<0.0010	0.0012	0.0052	0.015	0.034	0.0011
<b>Promedio</b>	<b>0.082</b>	<b>0.280</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>0.0049</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>0.0011</b>	<b>0.0049</b>	<b>0.014</b>	<b>0.035</b>	<b>0.0014</b>

Tabla 24 Composición química de la aleación llamada Al2%wtSi.

	Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Ni %	Zn %	Ti %	Pb %
1	1.784	0.285	0.0082	0.0051	<0.0010	0.0011	0.0048	0.015	0.034	0.00100
2	1.804	0.292	0.0078	0.0051	<0.0010	0.0012	0.0085	0.015	0.034	0.00100
3	1.798	0.292	0.0011	0.0053	<0.0010	0.0012	0.0056	0.014	0.033	0.00094
<b>Promedio</b>	<b>1.795</b>	<b>0.290</b>	<b>0.0090</b>	<b>0.0052</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>0.0012</b>	<b>0.0063</b>	<b>0.015</b>	<b>0.034</b>	<b>0.00098</b>

Tabla 25 Composición química de la aleación llamada Al4%wtSi

	Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Ni %	Zn %	Ti %	Pb %
1	4.736	0.327	0.0087	0.0060	<0.0010	0.0013	0.0060	0.014	0.036	0.00089
2	4.658	0.324	0.0071	0.0061	<0.0010	0.0014	0.0059	0.014	0.033	0.00095
3	4.838	0.312	0.0063	0.0059	<0.0010	0.0013	0.0054	0.014	0.032	0.00097
<b>Promedio</b>	<b>4.744</b>	<b>0.321</b>	<b>0.0074</b>	<b>0.0060</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>0.0013</b>	<b>0.0058</b>	<b>0.014</b>	<b>0.034</b>	<b>0.00094</b>

Tabla 26 Composición química de la aleación llamada Al7%wtSi

	Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Ni %	Zn %	Ti %	Pb %
1	7.526	0.314	0.0081	0.0065	<0.0010	0.0016	0.0064	0.012	0.035	0.000184
2	7.415	0.294	0.0061	0.0060	<0.0010	0.0015	0.0063	0.011	0.034	0.00073
3	7.594	0.312	0.012	0.0065	<0.0010	0.0016	0.0064	0.012	0.034	0.00076
<b>Promedio</b>	<b>7.512</b>	<b>0.307</b>	<b>0.0087</b>	<b>0.0063</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>0.0016</b>	<b>0.0064</b>	<b>0.012</b>	<b>0.034</b>	<b>0.00078</b>

Tabla 27 Composición química de la aleación llamada Al10%wtSi

	Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Ni %	Zn %	Ti %	Pb %
1	9.964	0.291	0.0097	0.0075	0.00038	0.00076	0.00063	0.013	0.037	<0.0010
2	9.965	0.296	0.0015	0.0076	0.00039	0.00089	0.00064	0.013	0.038	<0.0010
3	9.884	0.287	0.0076	0.0075	0.00054	0.00094	0.00067	0.013	0.037	<0.0010
<b>Promedio</b>	<b>9.938</b>	<b>0.291</b>	<b>0.011</b>	<b>0.0075</b>	<b>0.00044</b>	<b>0.00086</b>	<b>0.00065</b>	<b>0.013</b>	<b>0.037</b>	<b>&lt;0.0010</b>

Tabla 28 Composición química de la aleación llamada Al12%wtSi

	Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Ni %	Zn %	Ti %	Pb %
1	12.10	0.311	0.018	0.0075	0.00055	0.00096	0.0068	0.012	0.042	<0.0010
2	12.08	0.309	0.012	0.0074	0.00075	0.0010	0.0067	0.012	0.039	<0.0010
3	12.13	0.323	0.013	0.0077	0.00046	0.0012	0.0074	0.013	0.038	<0.0010
<b>Promedio</b>	<b>12.10</b>	<b>0.314</b>	<b>0.014</b>	<b>0.0075</b>	<b>0.00059</b>	<b>0.0011</b>	<b>0.0070</b>	<b>0.012</b>	<b>0.040</b>	<b>&lt;0.0010</b>

## ANEXO 8 CALOR LIBERADO POR PASO DE TIEMPO

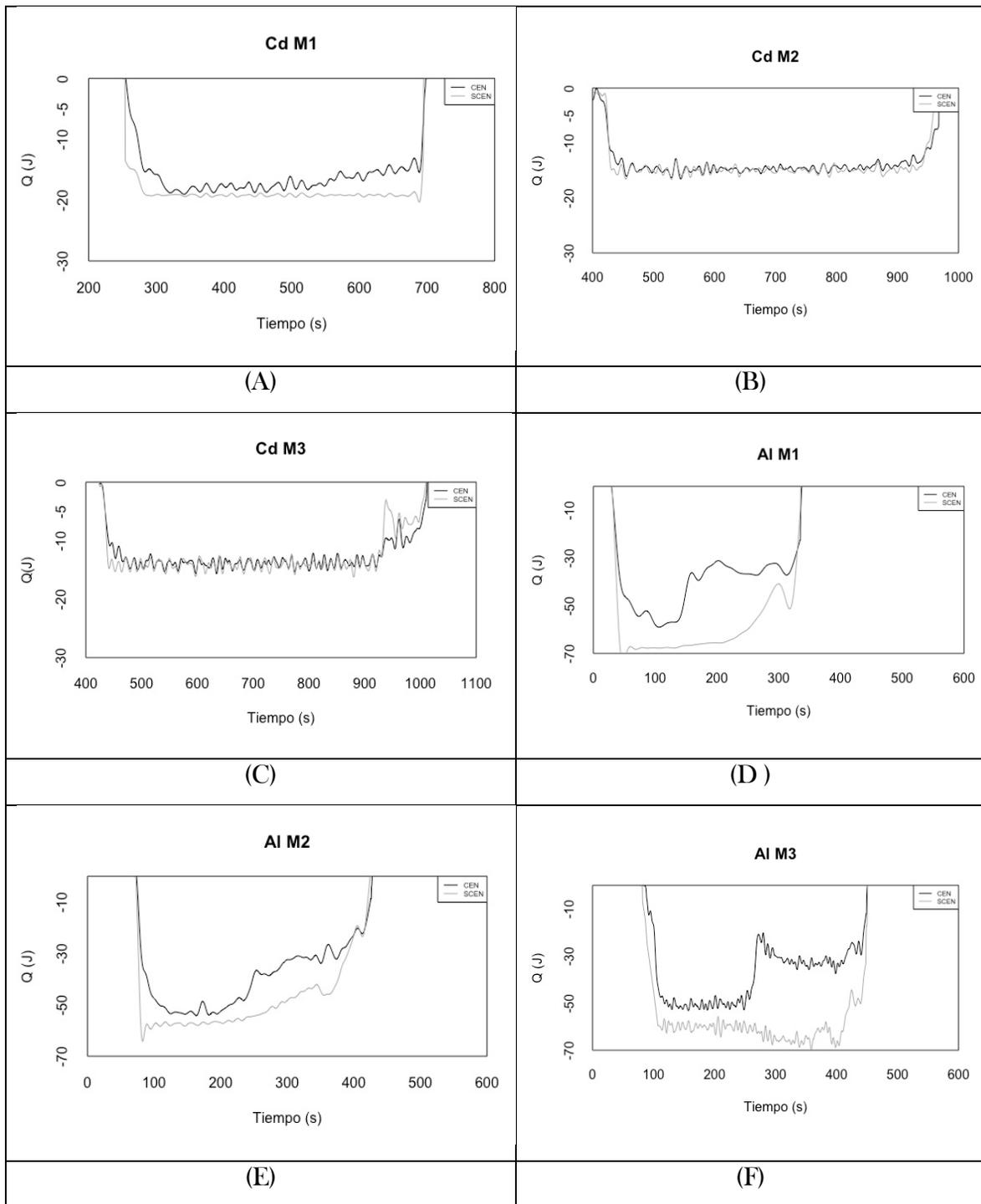


Figura 51 Calor liberado durante la solidificación para CEN y SCEN Cadmio (A, B y C) y Aluminio (A, B y C)

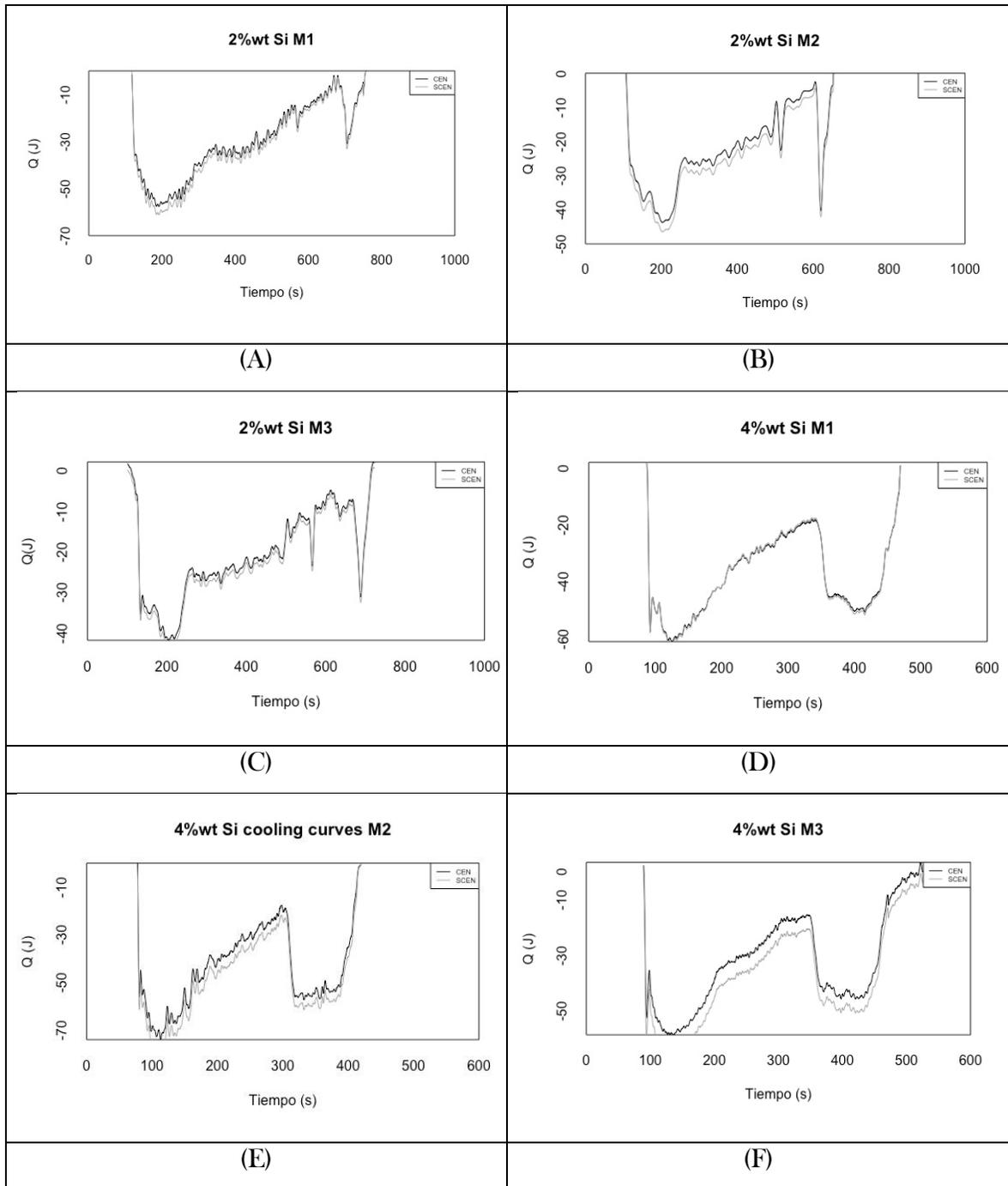
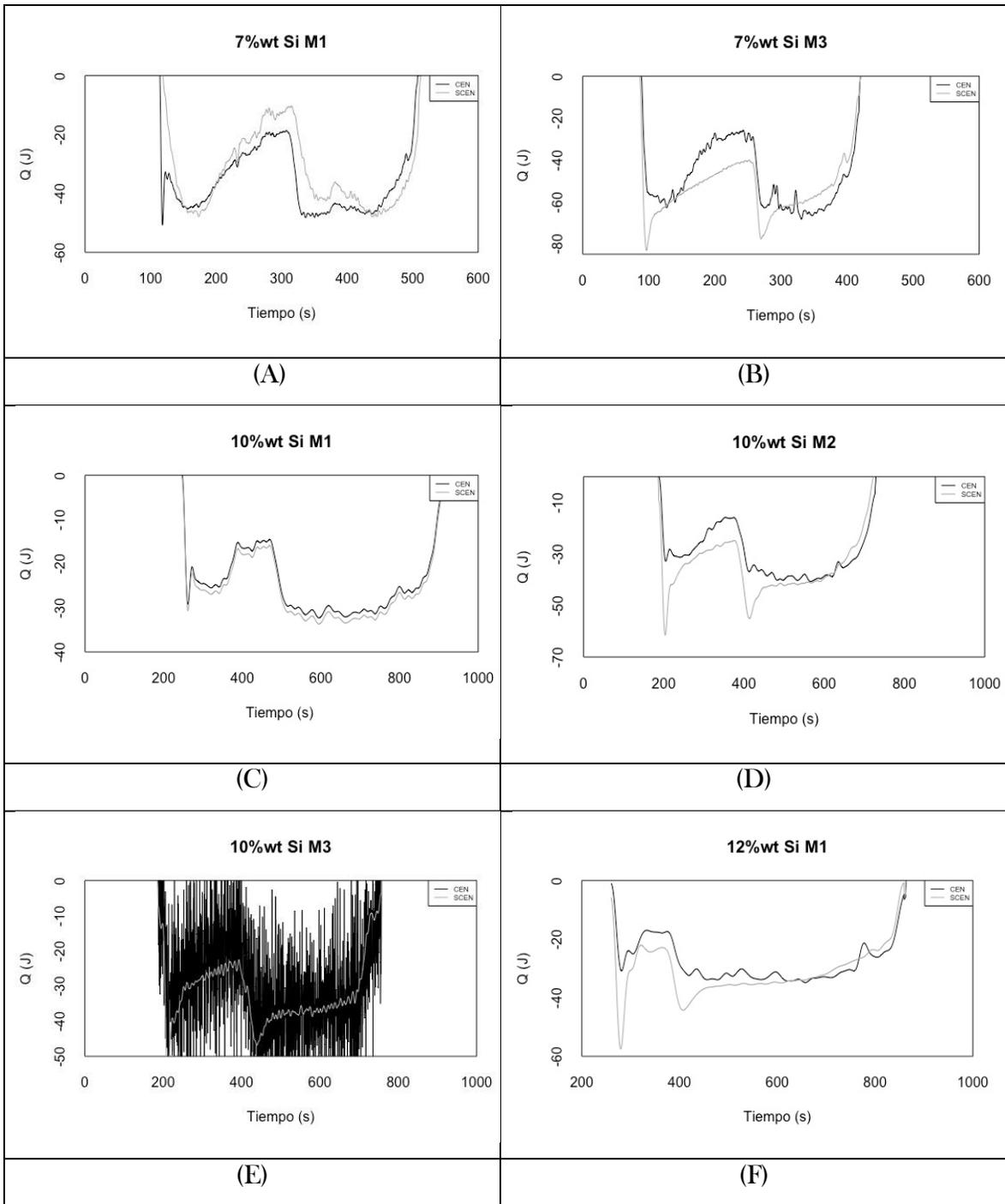


Figura 52 Calor liberado durante la solidificación para CEN y SCEN. Al2%wtSi (A, B y C) y Al4%wtSi (D, E y F)



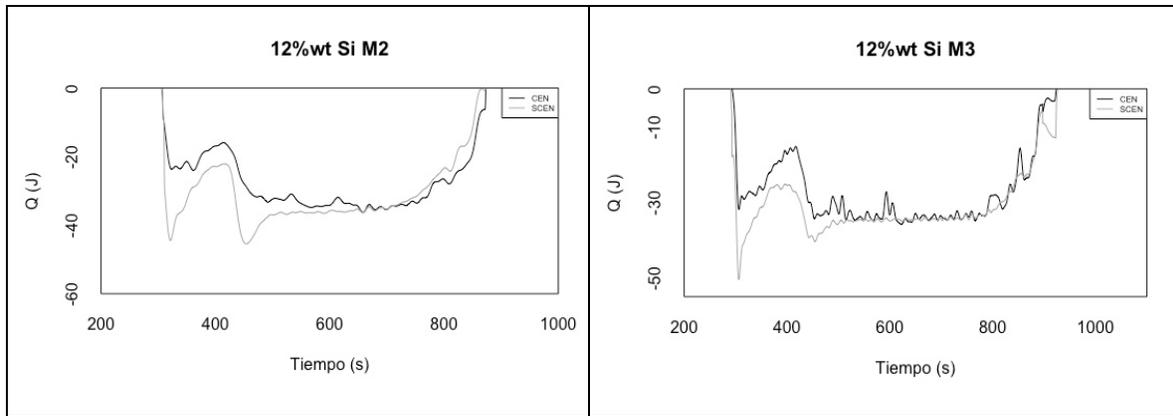
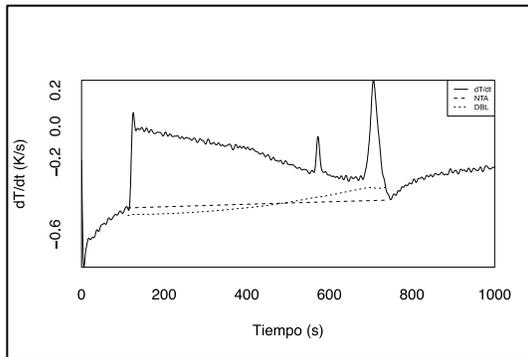
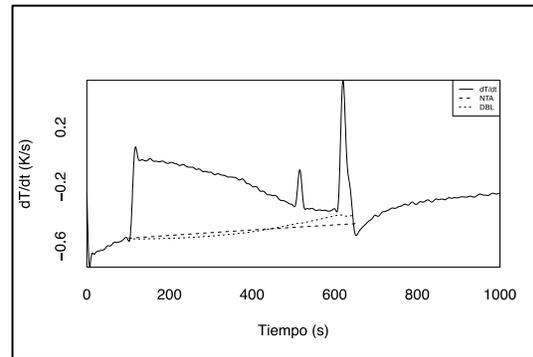


Figura 53 Calor liberado durante la solidificación para CEN y SCEN Al7%wtSi (A y B), Al10%wtSi (D, E y F) y Al 12%wtSi (G) y (H)

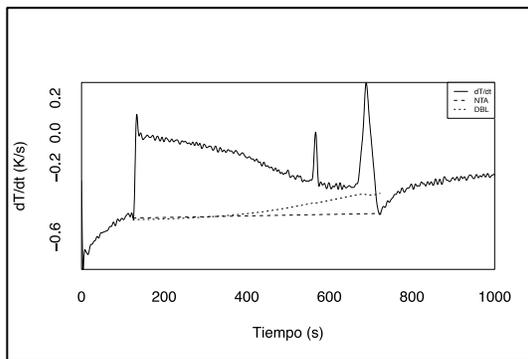
## ANEXO 9 LÍNEAS BASE PARA NBL Y DBL



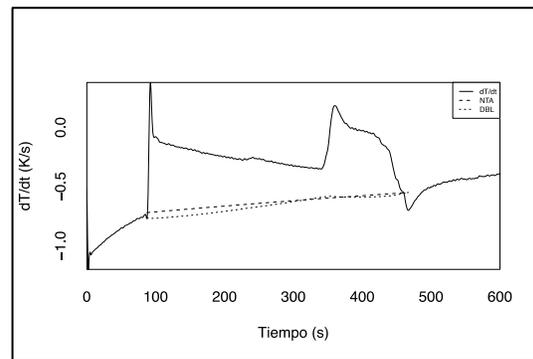
Al2%wtSi M1 (A)



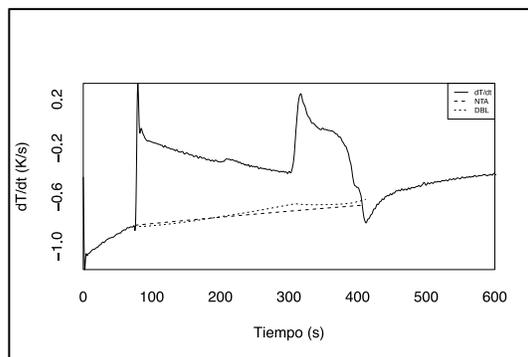
Al2%wtSi M2 (B)



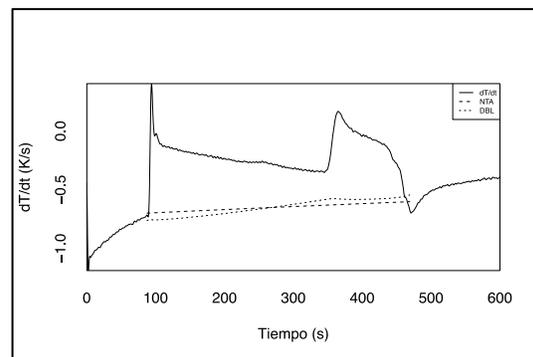
Al2%wtSi M3 (C)



Al4%wtSi M1 (D)

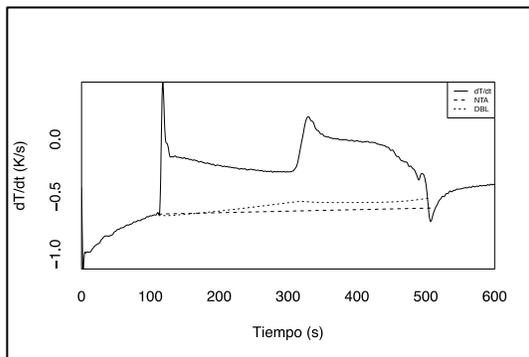


Al4%wtSi M2 (E)

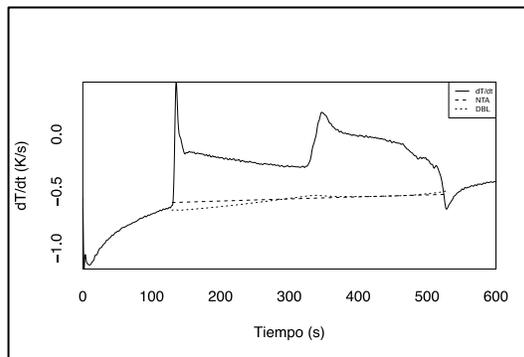


Al4%wtSi M3 (F)

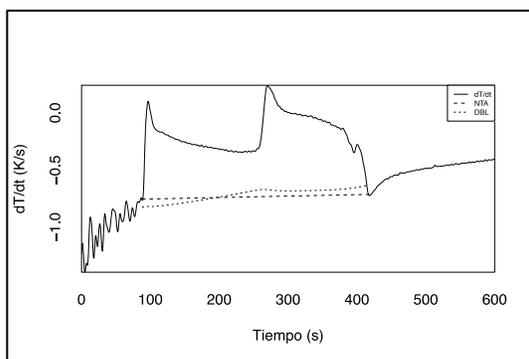
Figura 54 Líneas base para NTA y DBL junto con la primera derivada. Al2%wtSi (A, B y C) y Al4%wtSi (A, B y C)



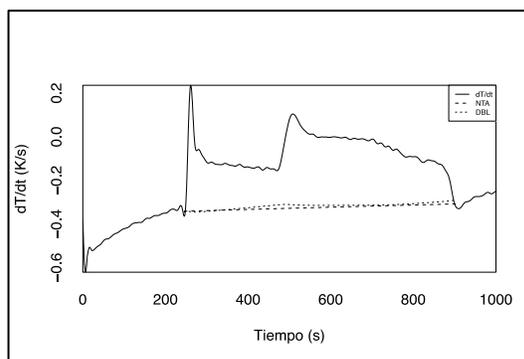
Al7%wtSi M1 (A)



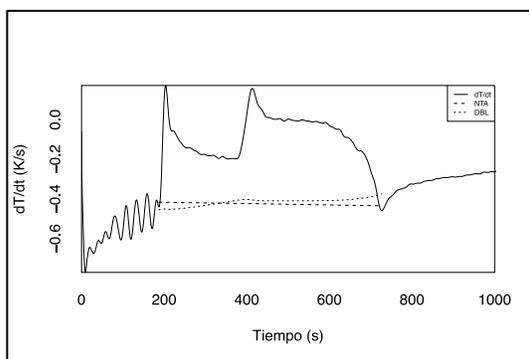
Al7%wtSi M2 (B)



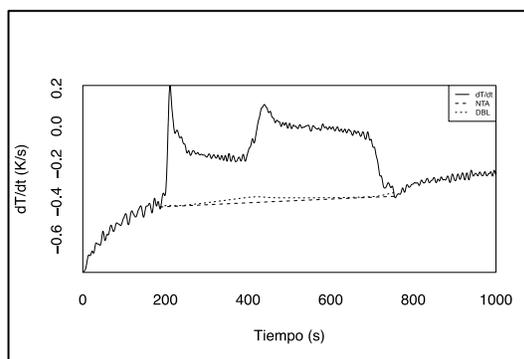
Al7%wtSi M3 (C)



Al10%wtSi M1 (D)

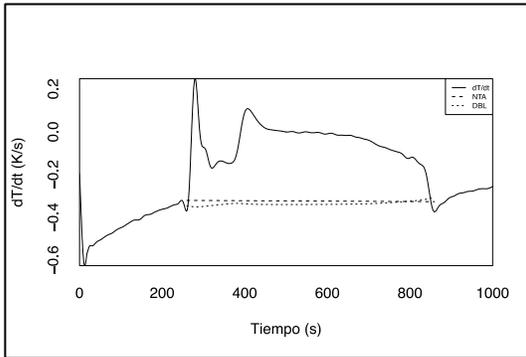


Al10%wtSi M2 (E)

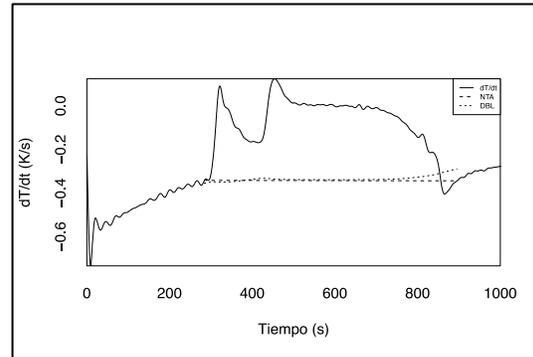


Al10%wtSi M3 (F)

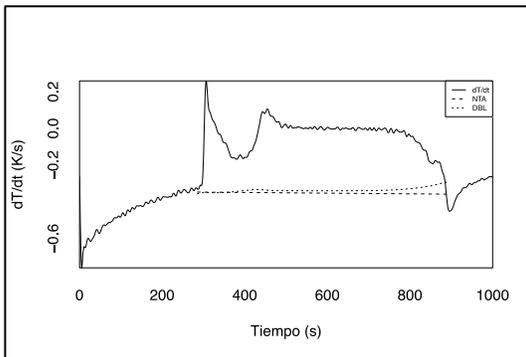
Figura 55 Líneas base para NTA y DBL junto con la primera derivada. Al2%wtSi (A, B y C) y Al4%wtSi (D, E y F)



Al12%wtSi M1 (A)



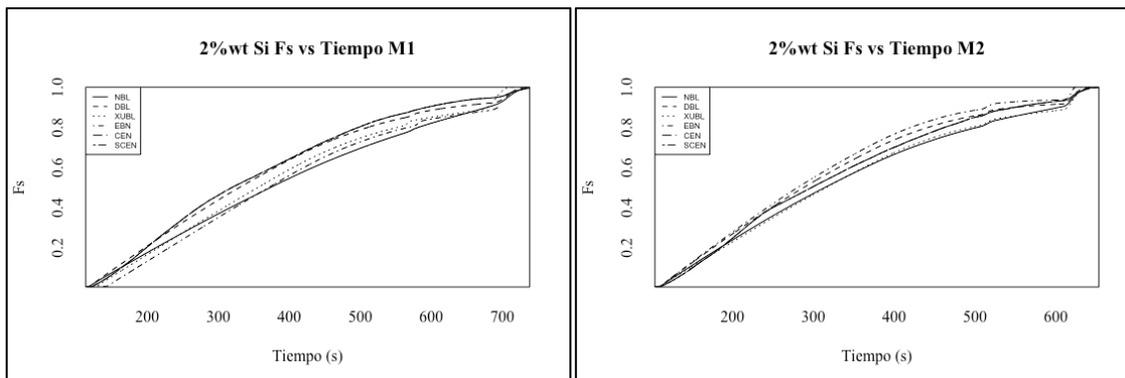
Al12%wtSi M2 (B)



Al12%wtSi M3 (C)

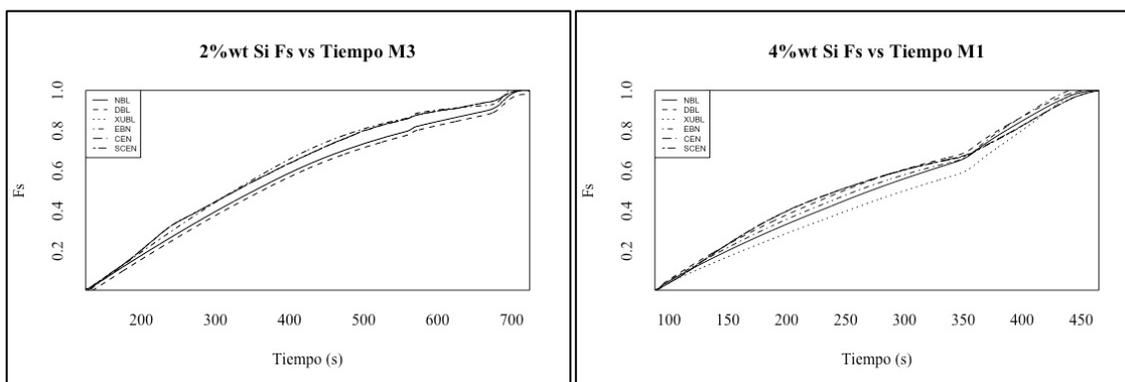
Figura 56 Líneas base para NTA y DBL junto con la primera derivada. Al12%wtSi (A, B y C)

## ANEXO 10 EVOLUCIÓN DE LA FRACCIÓN SÓLIDA VS TIEMPO PARA AL-SI



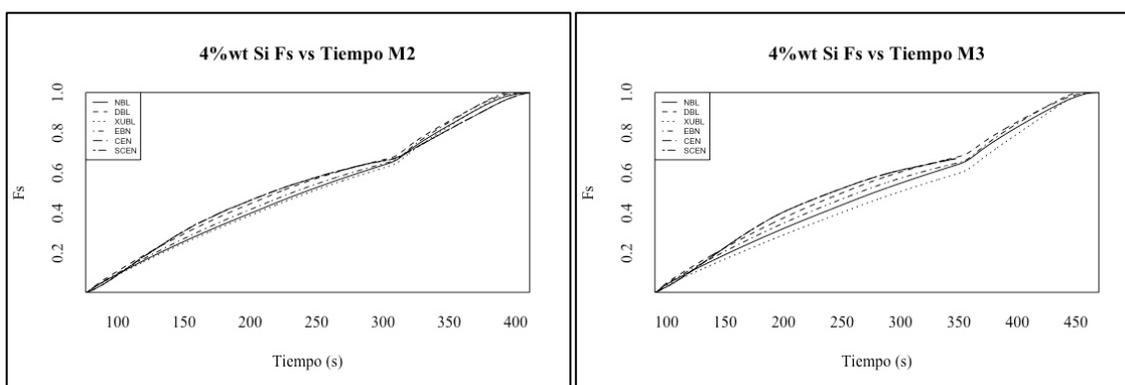
(A)

(B)



(C)

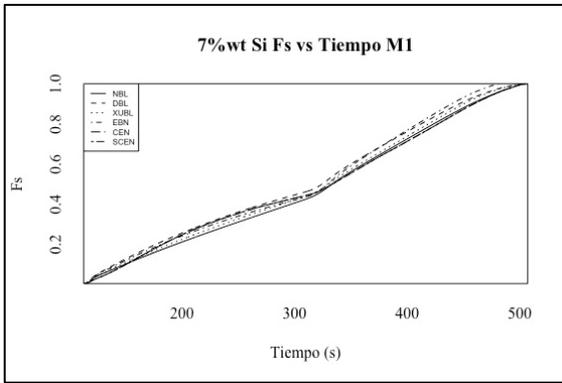
(D)



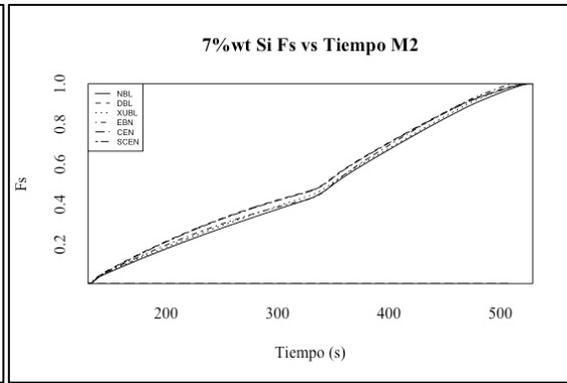
(E)

(F)

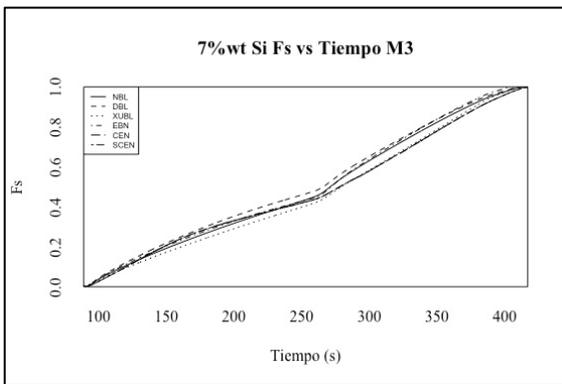
Figura 57 Evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo para las aleaciones Al2wtSi (A, B y C) y Al4wtSi (D,E y F).



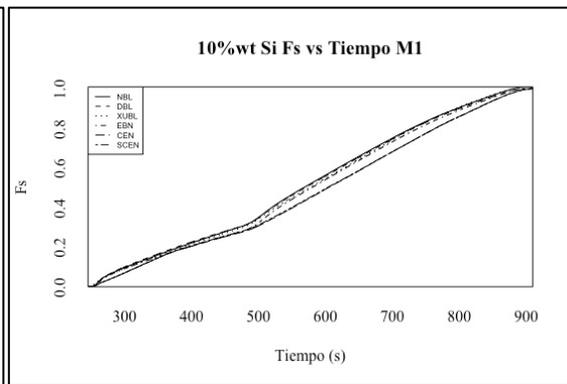
(A)



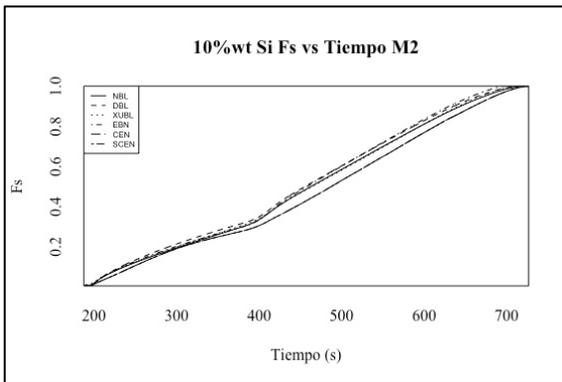
(B)



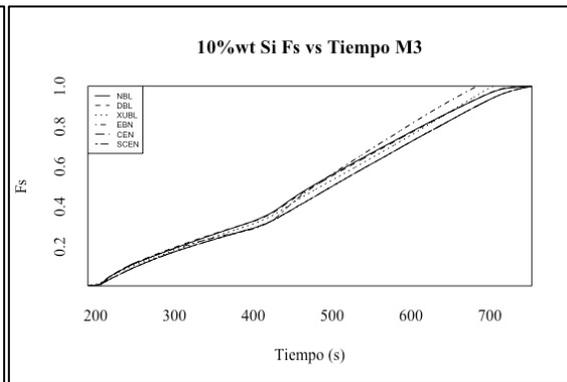
(C)



(D)

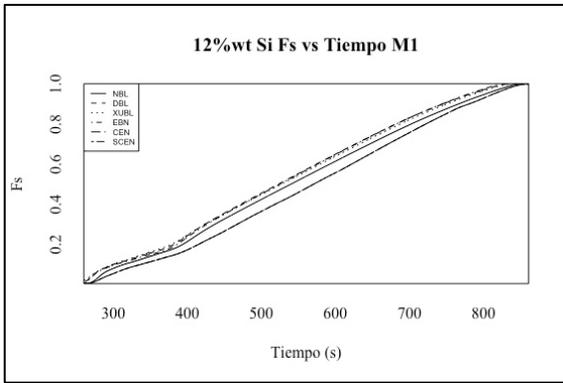


(E)

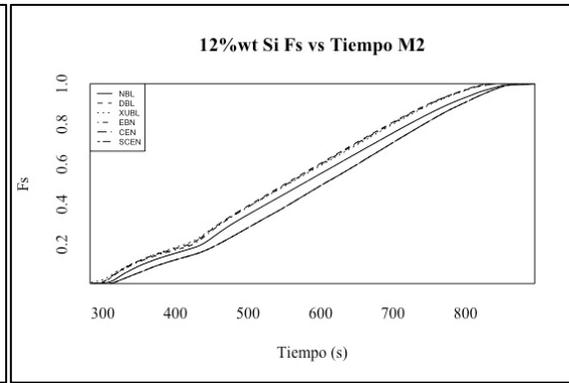


(F)

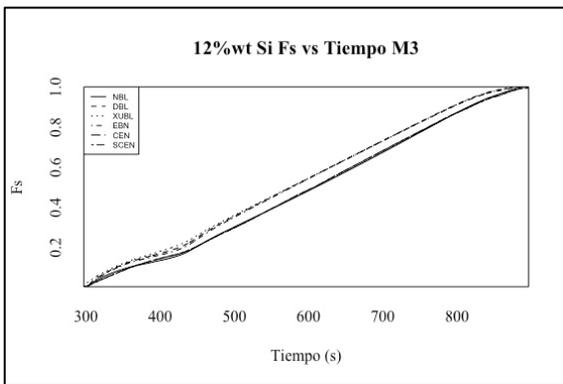
Figura 58 Evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo para las aleaciones Al7%wtSi (A, B y C) y Al10%wtSi (D, E y F).



(A)



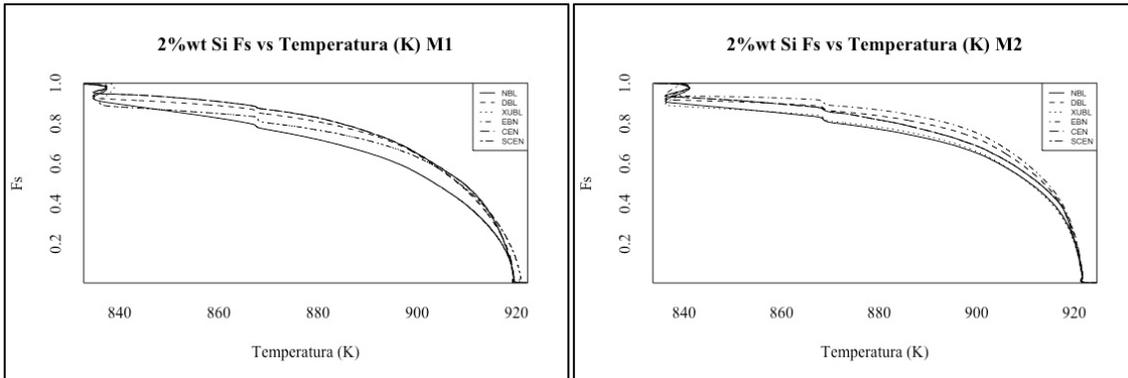
(B)



(C)

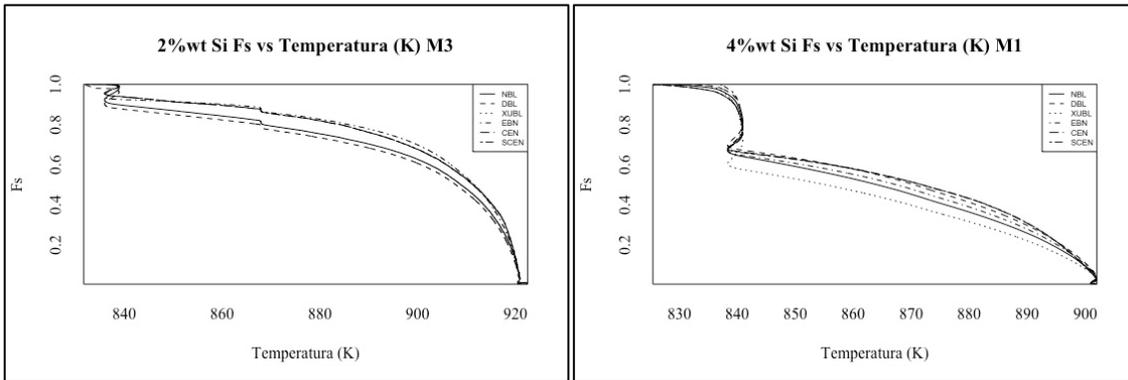
Figura 59 Evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo para las aleaciones Al12%wtSi (A, B y C).

# ANEXO 11 FRACCIÓN SÓLIDA VS TEMPERATURA PARA Al-Si



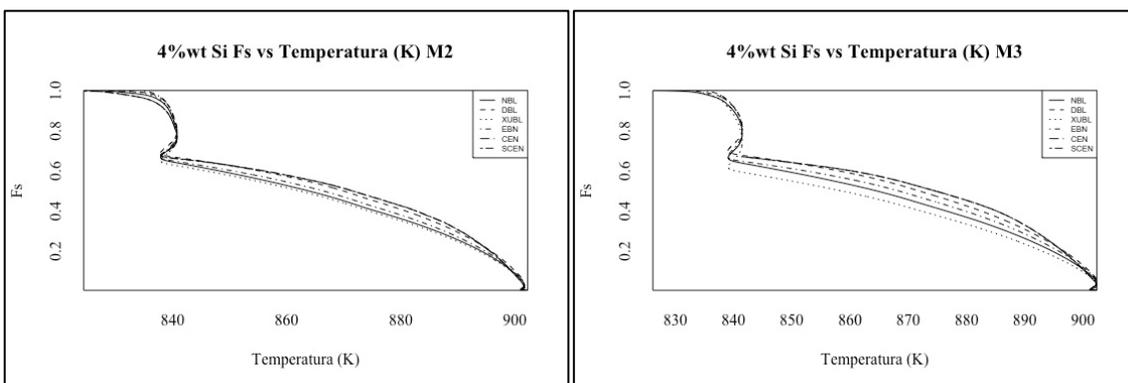
(A)

(B)



(C)

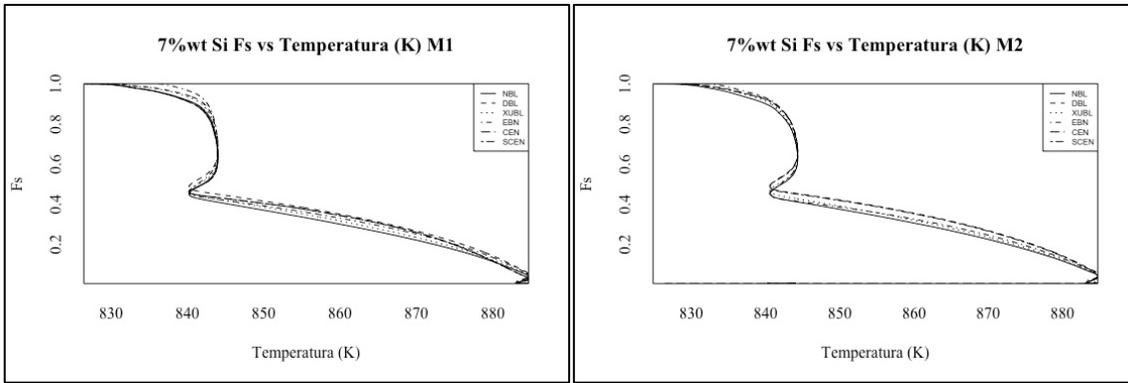
(D)



(E)

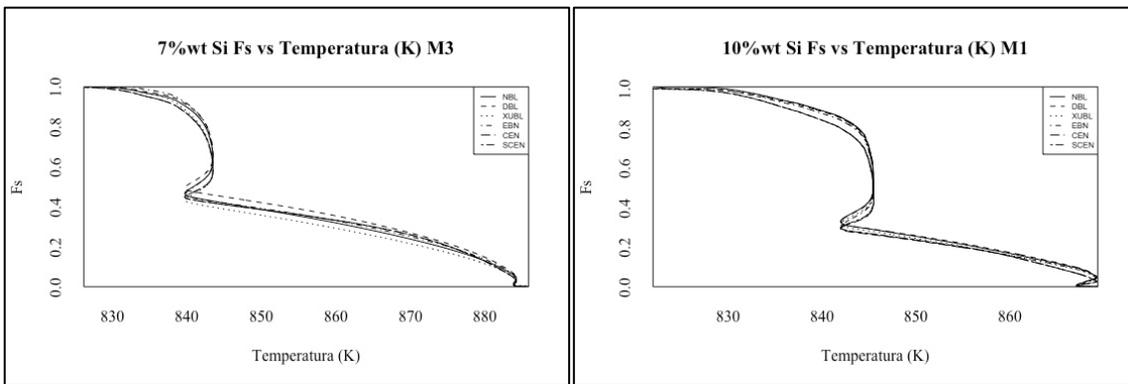
(F)

Figura 60 Evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo para las aleaciones Al2wtSi (A, B y C) y Al4wtSi (D, E y F).



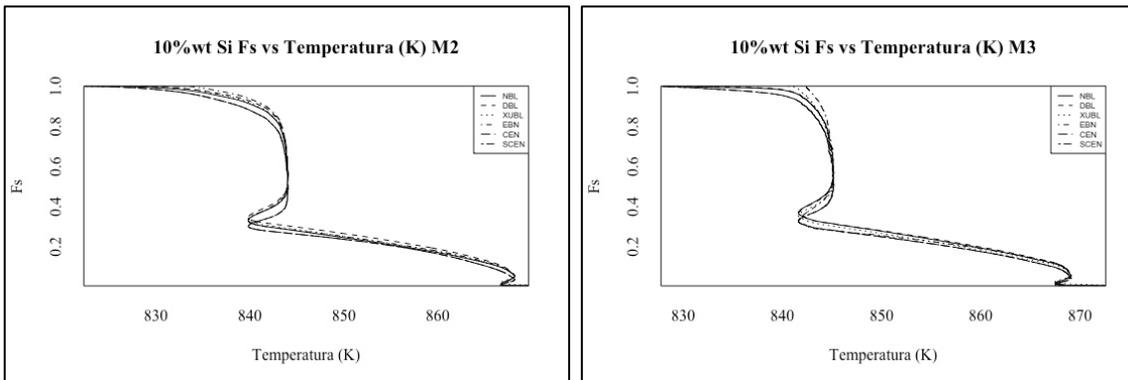
(A)

(B)



(C)

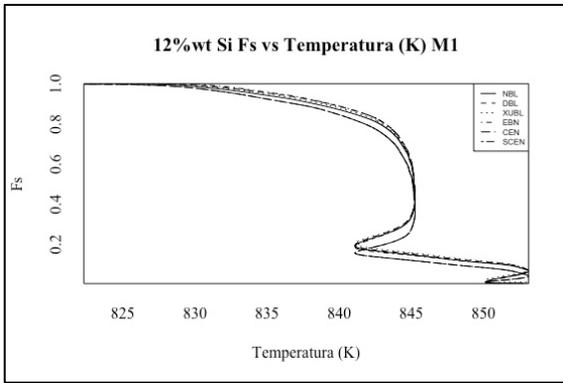
(D)



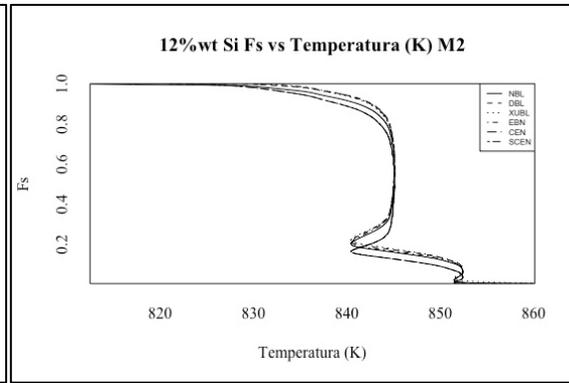
(E)

(F)

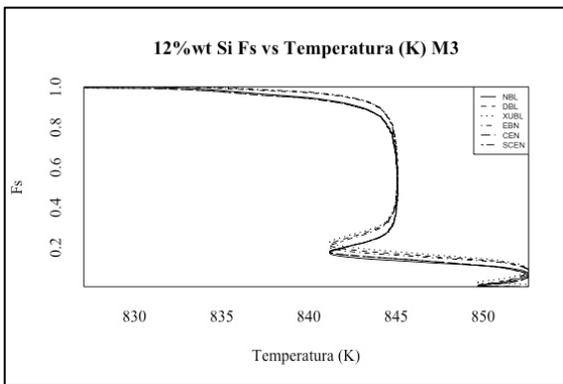
Figura 61 Evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo para las aleaciones Al7wtSi (A, B y C) y Al10wtSi (D, E y F).



(A)



(B)



(C)

Figura 62 Evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo para las aleaciones Al12%wtSi (A, B y C).

**ANEXO 12 CALOR LATENTE METALES PUROS Y ALEACIONES Al-Si (NBL, EBN, DBL, CEN, SCEN)**

*Tabla 29 Determinaciones de Hf para todas las muestras Al-Si*

Muestra	NBL <i>Jkg<sup>g</sup></i>	EBN <i>Jkg<sup>g</sup></i>	DBL <i>Jkg<sup>g</sup></i>	CEN <i>Jkg<sup>g</sup></i>	SCEN <i>Jkg<sup>g</sup></i>	DSC <i>Jkg<sup>g</sup></i>	
Al2Si M1	310561	240650	209931	525891	419282		
Al2Si M2	237747	210012	208350	376484	440931	346781	374450
Al2Si M3	224633	268513	201996	363406	396176		
Al2Si Promedio	257647±42000	239725±27035	206760±3880	421927±73707	418797±20274		374450
Al4Si M1	222419	197925	196099	389876	378576		
Al4Si M2	227384	208834	190369	401670	373518	367125	380000
Al4Si M3	219771	188067	196783	366841	372231		
Al4Si Promedio	223192±3571	198275±9597	194417±3254	386129±16367	374775±4000		
Al7Si M1	245254	218967	194512	366507	376561		
Al7Si M2	227888	200707	193224	---	394666	424.150	389000
Al7Si M3	206341	191372	199948	413750	390617		
Al7Si Promedio	226494±18011	203682±12968	195895±3254	390128±26444	387282±8779		
Al9Si M1	197929	187259	185255	436265	471064		
Al9Si M2	223934	129207	200334	431199	406857	469318	435080
Al9Si M3	203609	171766	195959	459077	412537		
Al9Si Promedio	208491±12632	162744±27772	193849±7168	442180±12253	430153±32840		
Al12Si M1	218683.4	213867	193996	474775	507555		
Al12Si M2	212708	185001	181673	468964	482245	510722	453890
Al12Si M3	224334	192149	203735	477831	435933		
Al12Si Promedio	218575±5372	197006±13890	193134±10215	473857±4483	475245±33557		

*Tabla 30 Determinaciones de Hf para todas las muestras Metales Puros.*

Muestra	NBL <i>Jkg-1</i>	EBN <i>Jkg-1</i>	DBL <i>Jkg-1</i>	CEN <i>Jkg-1</i>	SCEN <i>Jkg-1</i>	DSC <i>Jkg-1</i>	
CdM1	28115	23393	20225	53668.8	53872.5		
CdM2	21515	28738	19100	55068.8	54941.1	56973	
CdM3	21030	27157	18868	54095.4	53956.1		
Cd Promedio	23553±3656	26429±2537	19398±670	54277±549	54256±663	56973±1489	
AlM1	192923	192923	192923	372435.8	360488.0		
AlM2	177162	177162	177162	401528.8	386350.5	387449	
AlM3	169552	169552	169552	387920.5	373668.2		
Al Promedio	179879±	179879±	179879±	387295±	373502±	387449±4649	
Promedio	11013	11537	8077	13449	11948		