



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CUANTIFICACIÓN DE MICRO-CONSTITUYENTES A PARTIR
DEL PROCESAMIENTO NUMÉRICO DE CURVAS
DE ENFRIAMIENTO DE ALEACIONES BASE ALUMINIO
DURANTE SU ENFRIAMIENTO Y SOLIDIFICACIÓN.**

T E S I S

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

P R E S E N T A:

RICARDO SANTIAGO MARTÍNEZ



CIUDAD DE MÉXICO

2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: Carlos González Rivera

Vocal: Arturo Alejandro Sánchez Santiago

Secretario: Agustín Gerardo Ruiz Tamayo

1er Suplente: José Alfredo Delgado Álvarez

2do Suplente: Adrián Manuel Amaro Villeda

Sitio donde se desarrolló el tema: Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, edificio D, UNAM.

Asesor de tesis:

Dr. Carlos González Rivera

Firma

Supervisor técnico:

Dr. Adrián Manuel Villeda Amaro

Firma

Sustentante:

Ricardo Santiago Martínez

Firma

AGRADECIMIENTOS:

Al **Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT)** en el **Proyecto IN116817**, por facilitarme el apoyo económico necesario para desarrollar y concluir satisfactoriamente el presente trabajo.

CONTENIDO GENERAL

ÍNDICE DE TABLAS.....	6
ÍNDICE DE FIGURAS	7
RESUMEN	9
INTRODUCCIÓN	10
HIPÓTESIS	11
OBJETIVOS	11
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	12
1.1 ANÁLISIS TÉRMICO	12
1.1.1 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA)	12
1.1.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	13
1.2 ANÁLISIS DE CURVAS DE ENFRIAMIENTO ASISTIDO POR COMPUTADORA (CA-CCA)	14
CAPÍTULO 2. ANÁLISIS TÉRMICO DE NEWTON (NTA)	17
2.1 GENERALIDADES	17
2.2 CURVA CERO DE NEWTON	18
2.3 CÁLCULO DE LA FRACCIÓN SÓLIDA.....	20
2.4 IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO NTA.....	20
CAPÍTULO 3. MÉTODO DE LAS LÍNEAS BASE (Xu et al.)	24
3.1 FUNCIÓN REPENTINA $\varepsilon\alpha(x)$	25
3.2 OBTENCIÓN DE LAS LÍNEAS BASE.....	26
3.3 CÁLCULO DE LA FRACCIÓN SÓLIDA.....	28
3.4 IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO DE LAS LÍNEAS BASE	29
CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	34
4.1 FUNDICIÓN DE LA ALEACIÓN	34
4.2 PREPARACIÓN DE LOS MOLDES.....	34
4.3 OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS METÁLICAS Y REGISTRO DE LAS CURVAS DE ENFRIAMIENTO	35
4.4 PREPARACIÓN METALOGRAFICA	36

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
5.1 CURVAS DE ENFRIAMIENTO Y DETERMINACIÓN DE LOS PUNTOS CRÍTICOS.....	38
5.2 RESULTADOS DEL MÉTODO NTA.....	42
5.3 RESULTADOS DEL MÉTODO DE LAS LÍNEAS BASE	44
5.4 ANÁLISIS METALOGRAFICO.....	47
5.5 COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS TÉRMICO	50
CONCLUSIONES.....	53
BIBLIOGRAFÍA.....	54

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tiempo en el que suceden los eventos térmicos determinados con la primera derivada de la curva de enfriamiento.	22
Tabla 2. Parámetros necesarios para calcular los enfriamientos del líquido y del sólido, así como T_{base1} y T_{base2}	33
Tabla 3. Composición química promedio del material de estudio.	34
Tabla 4. Cantidades en ml para preparar 100 mL de reactivo de Keller.	36
Tabla 5. Tiempos críticos determinados para las tres muestras estudiadas.	41
Tabla 6. Resultados obtenidos mediante el método NTA para el porcentaje de microconstituyentes.	43
Tabla 7. Parámetros determinados por el método de Xu et al. para las tres muestras estudiadas.	46
Tabla 8. Porcentaje de microconstituyentes obtenidos por el método de las líneas base.	46
Tabla 9. Porcentajes de área determinados por el software ImageJ© para las tres metalografías analizadas.	49
Tabla 10. Porcentaje de microconstituyentes obtenidos por análisis Metalográfico.	50
Tabla 11. Resultados promedio obtenidos por el método NTA, el método de las líneas y mediante el análisis de imagen.	50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema general para el Análisis Térmico Diferencial	13
Figura 2. (a) DSC de Flujo de Calor y (b) DSC de Compensación de Potencia	14
Figura 3. Vista gráfica de la derivada de la curva cero de Newton sobre la primera derivada de la curva de enfriamiento. Se observa el área de la fase primaria alfa y el área del eutéctico, además del tiempo de inicio de la solidificación [t_n] y el tiempo al cual finaliza la solidificación [t_{end}].	18
Figura 4. Identificación de los tiempos críticos de la curva de enfriamiento con la ayuda de la primera derivada de la curva de enfriamiento de una aleación A356.....	21
Figura 5. Primera derivada de la curva de enfriamiento de la aleación A356 ((dT/dt) _{cc}) y curva cero de newton ((dT/dt) _{zc}).....	23
Figura 6. Evolución de la fracción sólida sobre la curva de enfriamiento de la aleación A356.	24
Figura 7. Comportamiento de la función con distintos valores de α , se observa que mientras más pequeño sea el valor de α , la función devuelve 0 para $x < 0$ y 1 para $x > 0$	25
Figura 8. Diagrama esquemático de la curva de enfriamiento y las líneas base [1].	27
Figura 9. Curva de enfriamiento y primera derivada de la curva de enfriamiento de la muestra de Cadmio de pureza comercial. Se indican el tiempo de inicio y fin de solidificación.	30
Figura 10. Puntos críticos de la curva de enfriamiento necesarios para calcular los parámetros.; T_{base1} , T_{base2} , θ_1 y θ_2 . Los valores numéricos se muestran en la Tabla 3.....	31
Figura 11. Muestra las tres líneas base determinadas. Como T_{base1} y T_{base2} no se superponen debido a que las velocidades de enfriamiento del líquido y del sólido son distintos, se debe calcular la T_{base3} o línea base sintética. .	32
Figura 12. Curva de enfriamiento de la muestra de Cd y evolución de la fracción sólida (f_3) respecto al tiempo.	33
Figura 13. Vista ilustrativa del molde empleado para tomar las muestras de la aleación Al-7%Si fundida	35

Figura 14. Esquema General de la experimentación desde la toma de las muestras metálicas hasta la lectura de la historia térmica mediante el software LabView.	36
Figura 15. Curvas de enfriamiento de las muestras M1, M2 y M3 tomadas durante la experimentación.....	39
Figura 16. Primera derivada de la curva de enfriamiento perteneciente a la muestra M2, se observan los puntos críticos indispensables para implementar tanto el método NTA como el método de las líneas base. Los mismos valores para las muestras M1 y M2 se identificaron de manera similar. ...	41
Figura 17. Curva de enfriamiento experimental de la muestra M2, primera derivada $(dT/dt)_{cc}$ y curva cero de Newton $(dT/dt)_{zc}$	42
Figura 18. Evolución de la fracción sólida respecto al tiempo para cada muestra: M1, M2 y M3, sobre su respectiva curva de enfriamiento por el método NTA.	44
Figura 19. Curva de enfriamiento y las líneas base calculadas para determinar la fracción sólida para la muestra M2.	45
Figura 20. Predicciones de la fracción sólida respecto al tiempo sobre las curvas de enfriamiento de las muestras M1, M2 y M3, obtenidas por el método de las líneas base.	47
Figura 21. Metalografías correspondientes a la zona central de la pieza solidificada tomadas a 50 aumentos [Figuras 1, 2 y 3]. Luego del análisis de imagen a las microestructuras se sombrea en rojo el microconstituyente eutéctico para la cuantificación porcentual de área, el resto corresponde a la fase primaria alfa (Figuras 1a, 2a y 3a en 32 bits).	48
Figura 22. Porcentaje de fase alfa obtenido por los métodos NTA y BLM con sus respectivos intervalos de confianza referidos a los resultados obtenidos mediante el análisis de imagen en ImageJ ©	51

RESUMEN

Este trabajo de tesis pretende estudiar la capacidad de dos metodologías de análisis de curvas de enfriamiento asistidas por computadora (CA-CCA), por sus siglas en inglés, para poder determinar el porcentaje de microconstituyente eutéctico y fase primaria de muestras metálicas de aleación Al-7%Si, dichos métodos son el análisis térmico de Newton por sus siglas en inglés NTA y el método desarrollado por Xu et al.^[1] o de las líneas base.

El análisis térmico de Newton es un método de procesamiento numérico de curvas de enfriamiento ampliamente usado para el estudio de aleaciones de interés metalúrgico como aleaciones comerciales y materiales compuestos de matriz metálica. El área entre la primera derivada y la curva cero de Newton contiene la información asociada a calor latente liberado durante la solidificación, así como la relacionada con el porcentaje de microconstituyentes formados.

Recientemente *J.F. Xu, F. Liu, X.L. Xu y Y.Z. Chen (Xu et al.)* plantearon un nuevo método que permite, a partir del análisis numérico de curvas de enfriamiento, predecir la evolución de la fracción sólida respecto al tiempo y la temperatura, así como determinar el porcentaje de microconstituyentes formados directamente de las curvas de enfriamientos en términos de líneas base (curvas de enfriamiento sin transformación o liberación de calor latente).

En análisis térmico se realizará por triplicado y la información será procesada empleando la hoja de cálculo Excel. Los resultados arrojados por ambos métodos serán comparados con las mediciones obtenidas por análisis metalográfico usando un software analizador de imágenes en las muestras experimentales.

INTRODUCCIÓN

Las aplicaciones potenciales de las aleaciones Aluminio-Silicio son muy atractivas debido a la combinación de su bajo costo y las elevadas propiedades mecánicas que presentan. El eutéctico formado por estas aleaciones juega un papel importante en la mejora de la resistencia de tales materiales. Una de las etapas más importantes durante el procesamiento de piezas metálicas la constituye el enfriamiento y solidificación de un metal o aleación, tal aspecto puede ser estudiado desde el vaciado del metal líquido en el molde hasta su posterior maquinado para obtener piezas sanas, con defectos mínimos, que cumplan con las propiedades mecánicas y microestructurales establecidas. Para ello, se debe lograr que varias condiciones afecten adecuadamente en el proceso de fundición y solidificación para obtener productos con buena calidad metalúrgica.

El análisis térmico es una herramienta muy útil en el estudio de los eventos térmicos cuando un material metálico se enfría o se calienta. En el caso de las transformaciones líquido-sólido, todo el proceso de solidificación se puede analizar y registrar mediante curvas de enfriamiento. Tal información generada se puede emplear en un sentido cuantitativo o cualitativo^[2] para discernir los fenómenos de solidificación y determinar, entre otras cosas, parámetros termo-físicos y porcentajes de fases propios de cada material o aleación.

El análisis de la curva de enfriamiento ha jugado un papel importante en el control de la calidad metalúrgica de los productos metálicos obtenidos a través de procesos que en algunas de sus etapas involucran la solidificación del metal líquido y especialmente en la producción de piezas de fundición en hierro gris y nodular, así como en aleaciones de aluminio fundido^[3].

Debido a que las propiedades de los materiales metálicos están estrechamente relacionadas con la microestructura que se forme luego de la solidificación, se ha optado por utilizar una técnica *in situ* no destructiva^[4] que además de proporcionar información sobre la evolución microestructural, provee un registro detallado de la historia térmica del metal desde la temperatura de colada hasta que la muestra sólida se ha enfriado.

HIPÓTESIS

A partir parámetros geométricos característicos de la curva de enfriamiento de una aleación hipoeutéctica que se enfría y solidifica, se puede determinar la evolución de la fracción sólida y también el porcentaje de microconstituyentes, esto último con resultados similares a los que se obtienen mediante el Método de Análisis Térmico de Newton y mediante metalografía óptica cuantitativa.

OBJETIVOS

1. Implementar el método planteado por *Xu et al.* mencionado anteriormente, aplicándolo a curvas de enfriamiento experimentales de una aleación Al- 7%Si, asociadas con el enfriamiento y la solidificación de dicha aleación dentro de un molde metálico con el propósito de generar la curva de referencia.
2. Emplear la curva de referencia para cuantificar mediante el método de Xu et al. porcentualmente los microconstituyentes que se forman durante la solidificación de la aleación Al-7%Si.
3. Validar los resultados predichos por el método de Xu et al. a través de su comparación con las predicciones del Análisis Térmico de Newton (NTA) y con las determinaciones de porcentajes de microconstituyentes obtenidos a partir del análisis de imagen de las metalografías de las muestras utilizadas.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis térmico (AT) es una herramienta muy útil en la investigación de los eventos térmicos que se suceden cuando un metal o aleación se calienta o enfría, para el caso de la solidificación de un metal y sus aleaciones (transición del estado líquido al estado sólido) se puede analizar y registrar esta información en una curva de enfriamiento, la cual se puede usar de manera cualitativa o cuantitativa para la comprensión del fenómeno de solidificación^[2], así como para determinar la influencia de ciertos parámetros que determinan la microestructura final de la aleación metálica, como son; velocidad de enfriamiento, refinación de grano, modificación del eutéctico (en aleaciones Al-Si), composición química y precipitación de intermetálicos.

Una comprensión integral de la calidad del metal líquido es de suma importancia para el control y la predicción de las características reales de colada. Si se es capaz de actuar de manera proactiva en lugar de reactiva con respecto al control de calidad del metal en estado líquido y en el proceso de fundición, se puede reducir el costo de los tiempos de inactividad y los niveles de desechos. El análisis térmico puede proporcionar tales capacidades y, por lo tanto, tiene ventajas importantes sobre sus contrapartes posteriores al proceso, que a menudo son de naturaleza destructiva.

Los métodos de Análisis Térmico usados con frecuencia son: Análisis Térmico Diferencial (DTA, por sus siglas en inglés), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés) y el Análisis de Curvas de Enfriamiento Asistido por computadora (CA-CCA, por sus siglas en inglés)^[5].

1.1.1 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA)

Es una técnica en donde la muestra de interés y una sustancia de referencia son calentadas bajo las mismas condiciones de atmósfera y velocidad. La evolución de la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia es sumamente sensible a los fenómenos físicos (fusión, ebullición, etc.) y químicos (reacciones de deshidratación, calcinación, etc.) que sufre la muestra durante su enfriamiento o calentamiento.

Las temperaturas de la muestra y de referencia son las mismas hasta que ocurre un evento térmico en la muestra, como la fusión, la descomposición o cambio de fase. Si la temperatura de la muestra con respecto a la de referencia sufre una disminución el cambio es endotérmico, o si sufre un aumento, el cambio es exotérmico. Así se obtiene un gráfico de diferencias de temperaturas (muestra-referencia) vs. tiempo o temperatura de referencia, que exhibe las discontinuidades durante los intervalos térmicos de transición relacionadas al cambio de fase de la muestra de interés. El esquema general de DTA se presenta en la **Figura 1**, consiste de un sistema cerrado, con un soporte donde se encuentra un crisol con la muestra (en estudio o de referencia) y un termopar que no hace contacto directo con la muestra. Los crisoles pueden ser hechos de sílice, Pyrex, níquel o platino, dependiendo de la temperatura y naturaleza del ensayo^[6].

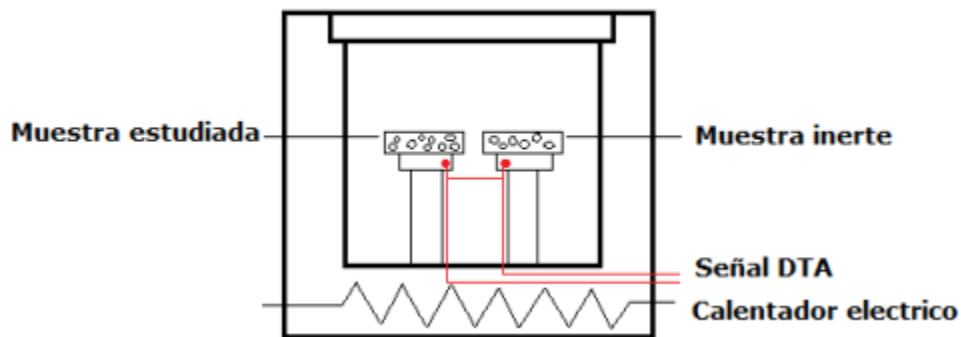


Figura 1. Esquema general para el Análisis Térmico Diferencial

1.1.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Este método funciona con un principio similar al del DTA, incluye una fuente de calor que balancea la temperatura de la muestra y la de referencia. De esta manera, el calor liberado o absorbido por la muestra de interés puede ser determinado. La curva obtenida es un registro de flujo de calor vs. temperatura de referencia, donde se observan manifestaciones que producen cambios endotérmicos o exotérmicos, el DSC es el método de referencia para la medición del calor latente asociado a transformaciones de fase, calor específico, intervalo de fusión y para el estudio cinético de reacciones químicas.

Existen dos tipos de sistema DSC de uso común [Figura 2]. En el DSC de compensación de potencia la temperatura de la muestra y la de referencia son controladas independientemente, usando hornos idénticos y separados. Las temperaturas se equilibran al variar la potencia eléctrica de entrada a los dos hornos; la energía requerida para el balance es una medida de la entalpía o del cambio en el calor específico (C_p) de la muestra con respecto a la referencia. En el DSC de flujo de calor, la muestra y la referencia están conectadas dentro de un horno por un arreglo de baja resistencia que genera un flujo de calor^[7].

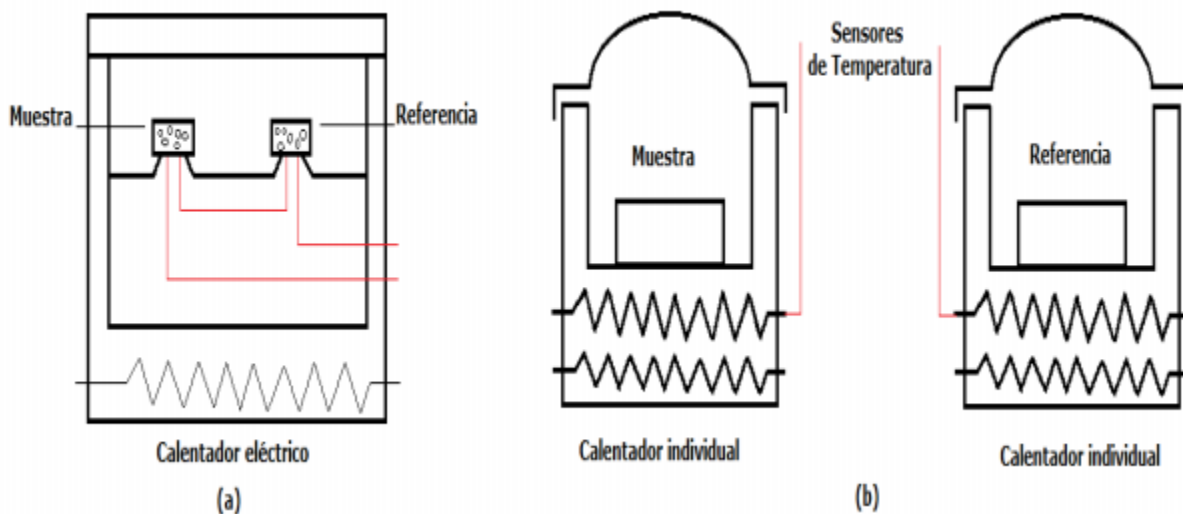


Figura 2. (a) DSC de Flujo de Calor y (b) DSC de Compensación de Potencia

1.2 ANÁLISIS DE CURVAS DE ENFRIAMIENTO ASISTIDO POR COMPUTADORA (CA-CCA)

En condiciones operacionales reales, con el objeto de encontrar una variable de control para agilizar la toma de decisiones de vaciar una carga de metal líquido, se propuso monitorear la temperatura de una muestra mediante el uso de termopares conectados a un graficador con el fin de registrar la evolución de su enfriamiento a partir de una temperatura en la que la aleación o un metal se encontrará completamente líquida hasta alcanzar la temperatura ambiente. Conforme la temperatura descendía en el intervalo mencionado anteriormente, el metal líquido podría experimentar eventualmente cambios en su naturaleza asociados a la formación y crecimiento de una fase o más fases sólidas,

las cuales se manifiestan a través de la liberación de una cantidad específica de calor, propiciando con ello modificaciones en las tendencias térmicas mostradas por el metal líquido antes de que este evento ocurriera.

El análisis de las curvas de enfriamiento ha sido útil para aplicaciones comerciales por varias razones: es simple, económico y proporciona resultados consistentes cuando se relacionan las características de una curva con la composición química de la aleación o el tratamiento en el metal líquido, principalmente la refinación y modificación en aleaciones Al-Si.

La primera aplicación práctica la realizaron Cibula y Crosley^[8], quienes emplearon las curvas de enfriamiento para establecer si una aleación comercial de aluminio contaba con las condiciones que hicieran posible obtener una estructura refinada. Posteriormente, un adecuado nivel de modificación fue determinado por Mondolfo^[9], utilizando el gradiente de temperaturas entre la temperatura máxima de recalcificación y la temperatura de subenfriamiento máximo.

Con el avance de la tecnología y el desarrollo de sistemas capaces de almacenar datos fue posible la aplicación de conceptos matemáticos básicos como la derivada, que permitió establecer con más precisión el efecto que la formación de una fase o microconstituyente tiene sobre la respuesta térmica a través del tiempo^[5]. El empleo de la primera derivada de la curva de enfriamiento fue utilizado por Yen et al.^[10] quienes integraron el pico correspondiente a la nucleación de granos de fase primaria y establecieron que existía una relación directa entre el área del pico y el grado de refinación de grano obtenido en la muestra solidificada.

En la búsqueda de herramientas de control para asegurar productos de calidad se desarrollaron métodos de análisis de curvas de enfriamiento, basados en modelos matemáticos que acoplan la cinética de la solidificación a la transferencia de calor y que se resuelven con facilidad mediante el procesamiento numérico en la computadora, dando lugar a una nueva técnica de Análisis Térmico conocida como Análisis de Curvas de Enfriamiento Asistido por computadora (CA-CCA).

En los últimos años se han generado nuevos métodos de análisis térmico enfocadas al estudio de la solidificación de metales y aleaciones dando lugar al Análisis de Curvas de Enfriamiento Asistido por Computadora (CA-CCA), históricamente representadas por el Análisis Térmico de Newton (NTA)^[11,12] y el análisis térmico de Fourier (FTA)^[13,14]. Tales métodos permiten determinar de manera muy aceptable, parámetros como la entalpía de solidificación, la evolución de la fracción sólida y el porcentaje de microconstituyentes formados, mediante diferentes procesamientos numéricos de la curva de enfriamiento basadas en balances de calor que pueden asumir o ignorar los gradientes térmicos dentro del metal fundido.

Como los métodos basados en NTA analizan las curvas de enfriamiento a partir de una curva cero (primera derivada de la curva de enfriamiento sin transformación) calculada arbitrariamente y el método de Fourier (FTA) requiere de equipos muy precisos para la adquisición de la historia térmica del metal, así como la obtención de algunas propiedades termofísicas para el procesamiento numérico, recientemente Xu et al.^[1] ha propuesto un nuevo método de CA-CCA basado en el cálculo de líneas base (curvas de enfriamiento sin transformación) de los enfriamientos correspondientes a la parte líquida y sólida de la curva de enfriamiento de un metal o aleación, evitando la determinación de parámetros termofísicos, cálculos complicados y con resultados de porcentaje de microconstituyentes muy similares a los que se consiguen mediante análisis metalográfico.

En consecuencia, el CA-CCA es ampliamente considerado como una de las técnicas más efectivas para el monitoreo en tiempo real del curso de enfriamiento y solidificación de muestras o piezas metálicas fundidas^[15], para investigar el efecto de la adición de diferentes elementos de aleación en la forma de las curvas de enfriamiento de aleaciones Al-Si^[16] y en el estudio de la formación y evolución de compuestos intermetálicos en la aleación Al₂₀Si₂₄ empleando curvas de fracción sólida^[17]. Recientemente, aplicando el análisis de los primeros principios de la termodinámica y el flujo de calor, Gibbs et al. desarrollaron un método para estudiar las curvas de enfriamiento de las aleaciones de Al-Si y Al-Ag^[18,19] y Yang et al. presentó un modelo numérico para describir el proceso de enfriamiento de masas fundidas de Cu-Ni subenfriadas^[20,21].

CAPÍTULO 2. ANÁLISIS TÉRMICO DE NEWTON (NTA)

2.1 GENERALIDADES

El análisis térmico de Newton (NTA) es uno de los procedimientos que se utiliza para estudiar la cinética de solidificación de aleaciones de interés metalúrgico a partir del procesamiento numérico de curvas de enfriamiento. La implementación de este método proporciona información acerca del calor latente de solidificación, la evolución de la fracción sólida y el porcentaje de microconstituyentes solidificados. El NTA asume la ausencia de gradientes térmicos en la muestra y se basa en un balance de energía suponiendo que la transferencia de calor entre el metal y el medio circundante se da por convección. Debido a esto es posible establecer un balance de la siguiente forma:

$$\frac{dQ_L}{dt} - V\rho C_p \frac{dT}{dt} = hA(T - T_0) \quad [2.1]$$

Donde V es el Volumen de la muestra [m³], ρ es la Densidad del metal [Kg/m³], t es el tiempo [s], Cp es el calor específico del metal a presión constante [J/Kg°C], h es el Coeficiente de transferencia de calor por convección [W/m²°C], T es la Temperatura en la intercara metal-medio circundante [°C], T₀ es Temperatura del medio de enfriamiento [°C], A es el Área de transferencia de calor [m²], $\frac{dT}{dt}$ es la Primera derivada de la curva de enfriamiento con respecto al tiempo y $\frac{dQ_L}{dt}$ es la razón de cambio del calor latente generado en el metal durante el enfriamiento. Despejando la primera derivada de la ecuación 2.1:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{V\rho C_p} \left[\frac{dQ_L}{dt} - hA(T - T_0) \right] \quad [2.2]$$

Se obtiene la ecuación que describe la curva de enfriamiento. Si no hay transformación de fase durante el enfriamiento. La Ecuación 2.2 se reduce a:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-hA(T - T_0)}{V\rho C_p} \quad [2.3]$$

La Ecuación 2.3 representa la derivada de la curva de enfriamiento sin transformación en el intervalo t_n (tiempo de inicio de la solidificación) y t_{end} (tiempo de fin de la solidificación), necesaria para obtener la curva cero de Newton (ZC).

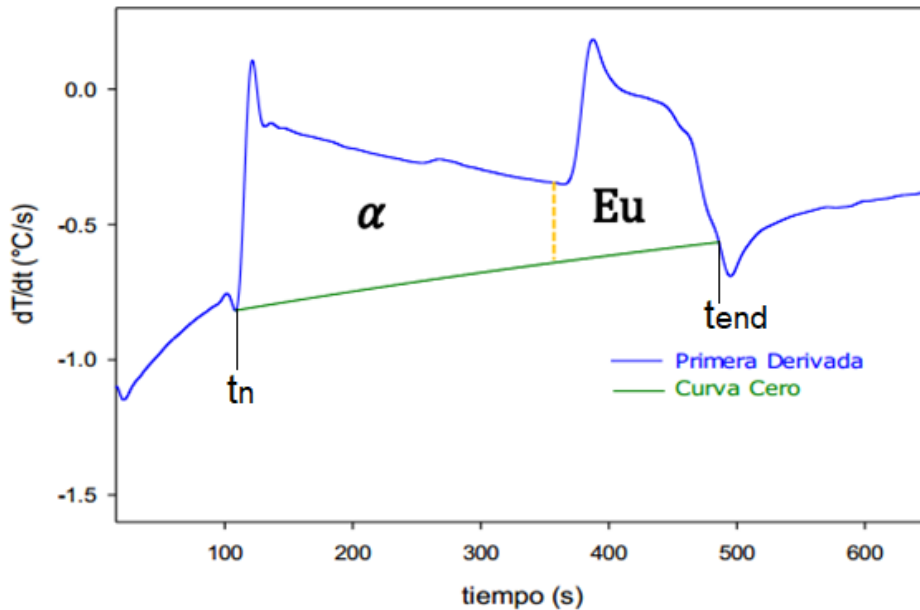


Figura 3. Vista gráfica de la derivada de la curva cero de Newton sobre la primera derivada de la curva de enfriamiento. Se observa el área de la fase primaria alfa y el área del eutéctico, además del tiempo de inicio de la solidificación [t_n] y el tiempo al cual finaliza la solidificación [t_{end}].

2.2 CURVA CERO DE NEWTON

La curva cero se obtiene a partir de una interpolación exponencial entre t_n (tiempo inicial de solidificación) y t_{end} (tiempo final de solidificación) [Figura 3]. Esta simula la derivada como si no hubiera calor latente liberado durante la solidificación, por lo tanto, la primera derivada en el intervalo de tiempo de la solidificación tendría una forma exponencial:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{zc} = -Be^{ct} \quad [2.4]$$

En donde $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{zc}$ es la primera derivada de la curva de enfriamiento en la curva cero de Newton (**zc**). Para calcular los parámetros B y C es necesaria la información de la primera derivada de la curva de enfriamiento experimental (**cc**), los parámetros están relacionados con la interpolación exponencial de la curva cero de Newton y tienen la siguiente forma:

$$C = \frac{\ln\left(\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{cc} | t=t_n}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{cc} | t=t_{end}}\right)}{t_n - t_{end}} \quad [2.5]$$

$$B = -\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{cc} | t=t_{end}}{e^{C \cdot t_{end}}} \quad [2.6]$$

Donde $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{cc} | t = t_n$ es el Valor de la primera derivada de la curva de enfriamiento en donde inicia la solidificación, $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{cc} | t = t_{end}$ es el Valor de la primera derivada de la curva de enfriamiento en donde termina la solidificación, t_n es el tiempo de inicio de la solidificación [s] y t_{end} es el tiempo final de la solidificación [s].

Con las dos curvas, la derivada de la curva de enfriamiento y la curva cero de Newton (**ZC**), es posible obtener el área entre ellas por la regla del rectángulo:

$$A = \sum_{t=t_n}^t \left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_{cc} - ZC \right] \Delta t \quad [2.7]$$

$$A_{tot} = \sum_{t=t_n}^{t=t_{end}} \left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_{cc} - ZC \right] \Delta t \quad [2.8]$$

Donde A es el Área en cualquier punto de la solidificación [m²], con $t_n < t < t_{end}$ (fracción de área), A_{tot} es el Área total [m²], $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{cc}$ es la Primera derivada de la curva de enfriamiento con respecto al tiempo, ZC es el valor de la curva cero en ese punto y Δt es el Intervalo de tiempo. Con los datos obtenidos se puede obtener una relación directa con la entalpía de fusión (L) en [J/Kg]:

$$L = \frac{Q_L}{V \rho} = Cp(\text{área entre la primera derivada y la ZC}) \quad [2.9]$$

2.3 CÁLCULO DE LA FRACCIÓN SÓLIDA

El método de NTA también permite obtener información sobre la evolución de la fracción sólida f_s . En esta aproximación se considera que el área total que existe entre las dos curvas es equivalente a todo el proceso de solidificación, como se observa en la **Figura 3**. Utilizando la ecuación 2.7 y 2.8, se obtiene la evolución de la fracción sólida:

$$f_s = \frac{A}{A_{tot}} \quad [2.10]$$

2.4 IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO NTA

Para extraer la información necesaria para aplicar el método anteriormente descrito, se abre el archivo que contiene la historia térmica de la aleación de estudio en un software donde la curva de enfriamiento es “suavizada” con el filtro de datos Savitzky-Golay al 3%, esto con la finalidad de eliminar lo más posible aquellos datos dispersos o erróneos que se registraron en la experimentación y que se alejan del comportamiento normal de una curva de enfriamiento.

En una hoja Excel se abren los datos tiempo-temperatura suavizados y se obtiene la primera derivada de la curva de enfriamiento para identificar los puntos críticos de la solidificación mediante un proceso numérico de diferencias finitas:

Derivada hacia adelante:
$$\frac{d}{dt} f(t_i) = \frac{f(t_{i+1}) - f(t_i)}{\Delta t}$$

Derivada central:
$$\frac{d}{dt} f(t_i) = \frac{f(t_{i+1}) - f(t_{i-1}))}{2 * \Delta t} \quad [2.11]$$

Derivada hacia atrás:
$$\frac{d}{dt} f(t_i) = \frac{f(t_i) - f(t_{i-1}))}{\Delta t}$$

Gráficamente, la primera derivada representa la velocidad de enfriamiento de la muestra estudiada. Un incremento o descenso en la derivada indica que un suceso se está llevando a cabo. Por ello, es importante visualizar la curva de enfriamiento y su primera

derivada ya que de esta manera se mejora la precisión en la descripción de los eventos térmicos durante la solidificación, tales como: enfriamiento líquido, subenfriamiento y recalcancia, formación de la fase alfa primaria, inicio de la solidificación de la fase eutéctica y enfriamiento sólido.

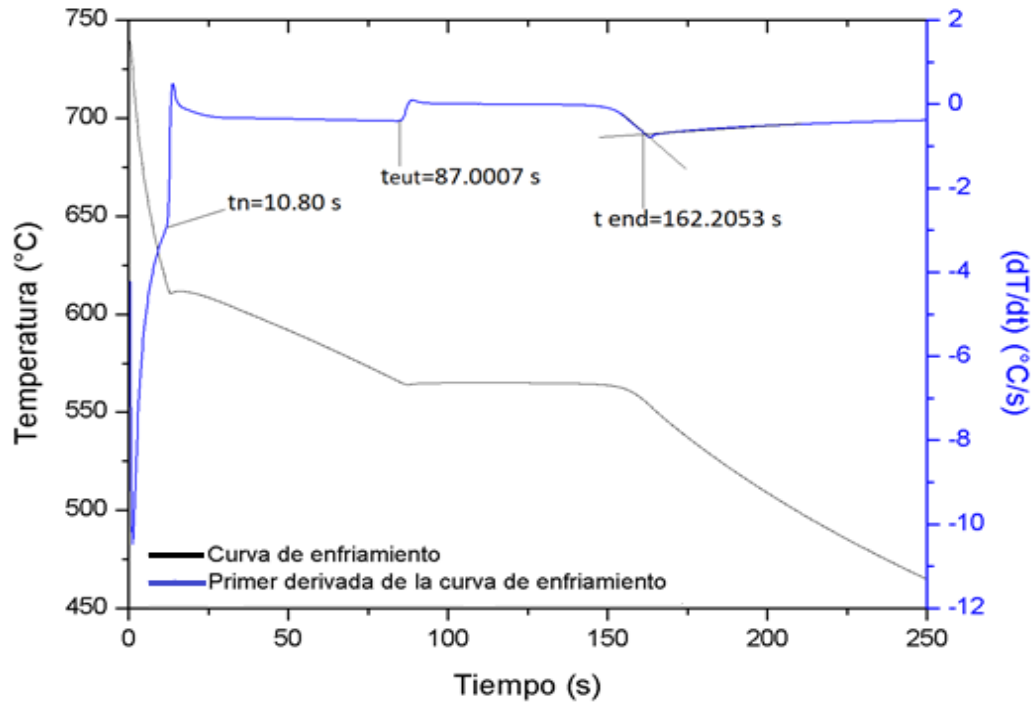


Figura 4. Identificación de los tiempos críticos de la curva de enfriamiento con la ayuda de la primera derivada de la curva de enfriamiento de una aleación A356.

Como se puede observar en la **Figura 4**, el cambio de curvatura en la tendencia de la primera derivada se toma como el tiempo al cual inicia la solidificación (t_n). Mientras que en la sección final se trazan dos líneas rectas (una antes y otra después de la depresión de la curva de la primera derivada), y se establece que el fin de la solidificación es el valor del tiempo en donde ambas rectas se intersecan (t_{end}). El tiempo en el cual solidifica la fase eutéctica es el valor correspondiente al punto donde sucede un cambio drástico de la velocidad de enfriamiento entre t_n y t_{end} .

La **Tabla 1** muestra el tiempo en el que ocurren los eventos térmicos críticos de la aleación A356 para implementar el método NTA. Una vez que se obtienen los parámetros anteriores es posible calcular la curva cero de Newton entre t_n y t_{end} mediante las Ecuaciones 2.4-2.6 La cual resulta como:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{zc} = -1.1841e^{-0.0029t} \quad (2.12)$$

Tabla 1. Tiempo en el que suceden los eventos térmicos determinados con la primera derivada de la curva de enfriamiento.

Evento térmico	tiempo (s)
Tiempo de inicio de la solidificación (t_n)	12.8
Tiempo de inicio de solidificación de la fase eutéctica (t_{eut})	87
Tiempo de término de la solidificación (t_{end})	165

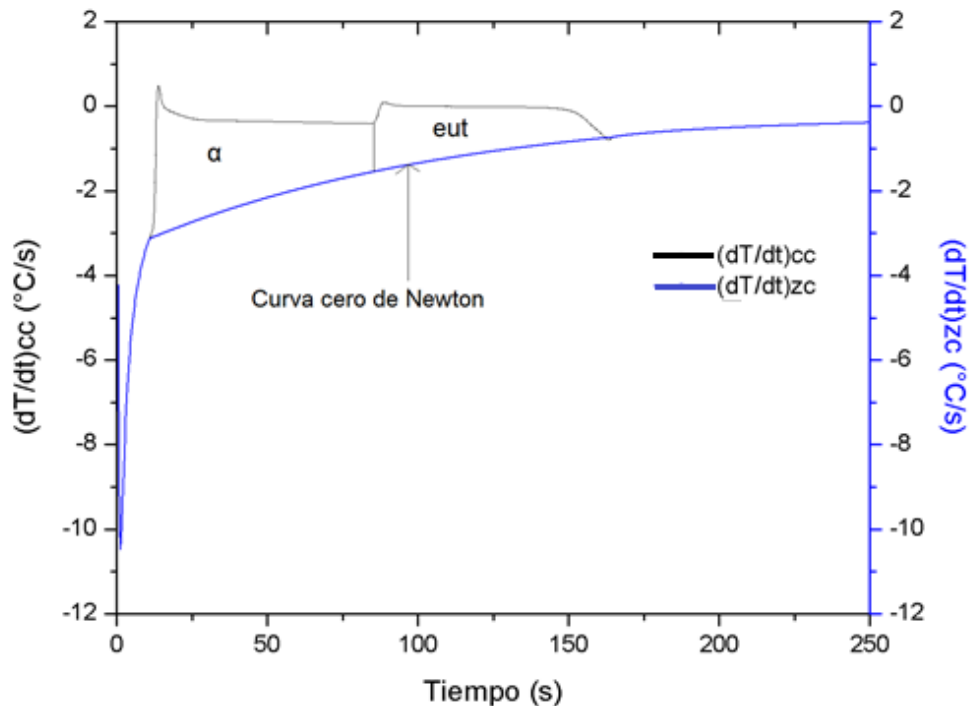


Figura 5. Primera derivada de la curva de enfriamiento de la aleación A356 ((dT/dt)cc) y curva cero de Newton ((dT/dt)zc).

Durante la solidificación de una aleación hipoeutéctica como la A356, se presenta en el material sólido una fase primaria alfa y el microconstituyente eutéctico, en el intervalo comprendido de t_n a t_{eutc} solidifica la fase alfa y en el intervalo de t_{eut} a t_{end} solidifica el eutéctico [Figura 4]. Así, el área que se forma entre la curva cero de Newton y la primera derivada de la curva de enfriamiento puede seccionarse en una fracción de área para la fase primaria alfa y otra para la fase eutéctica [Figura 5], lo cual facilita la manera de calcular el porcentaje de cada fase formada y la evolución de la fracción sólida empleando la Ecuación 2.10, para ello se toman en cuenta las áreas instantáneas entre la curva cero y la derivada, dividiéndolas entre el área total.

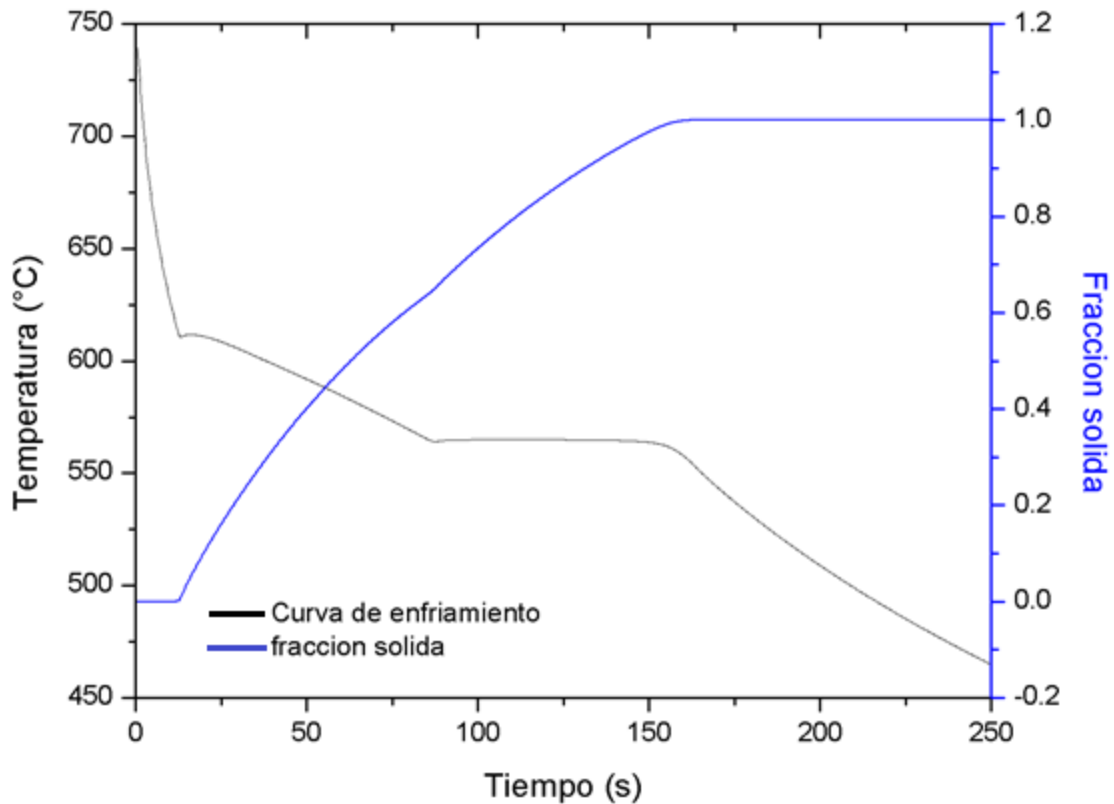


Figura 6. Evolución de la fracción sólida sobre la curva de enfriamiento de la aleación A356.

La **Figura 6** muestra el avance de la fracción sólida respecto al tiempo de enfriamiento, el punto de inflexión que se presenta en la curva de la fracción sólida indica el término de la solidificación del microconstituyente primario e inicio del eutéctico.

CAPÍTULO 3. MÉTODO DE LAS LÍNEAS BASE (Xu et al.)

Es un nuevo método para predecir la fracción transformada directamente de las curvas de enfriamiento en términos de líneas de base (las curvas de enfriamiento sin ninguna transformación o liberación de calor latente). Evitando la determinación explícita de parámetros físico-físicos como el coeficiente de transferencia de calor y el calor específico, así como cálculos complicados.

3.1 FUNCIÓN REPENTINA $\varepsilon_\alpha(x)$

A partir del modelo de la función de Dirac, una nueva ecuación se obtiene como:

$$\varepsilon_\alpha(x) = \exp\left(-\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{x}{\alpha}\right)\right) \begin{cases} = 0, & x < 0 \\ = 1, & x > 0 \end{cases} \quad [3.1]$$

Donde α es una constante y el argumento dentro del exponencial, $-\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{x}{\alpha}\right)$ es similar a la ecuación de Dirac. La **Figura 7** muestra el comportamiento de la función $\varepsilon_\alpha(x)$, para valores lo suficientemente pequeños y cercanos a cero de α , $\varepsilon_\alpha(x)$ cambia su valor repentinamente de cero a 1 en $x=0$. Visto de otra forma, la Ecuación 3.1 se puede reescribir para fines prácticos en este método como:

$$F_1(x) * \varepsilon_\alpha(x_n - x) + F_2(x) * \varepsilon_\alpha(x - x_n) = \begin{cases} = F_1(x), & (x < x_n) \\ = F_2(x), & (x > x_n) \end{cases} \quad [3.2]$$

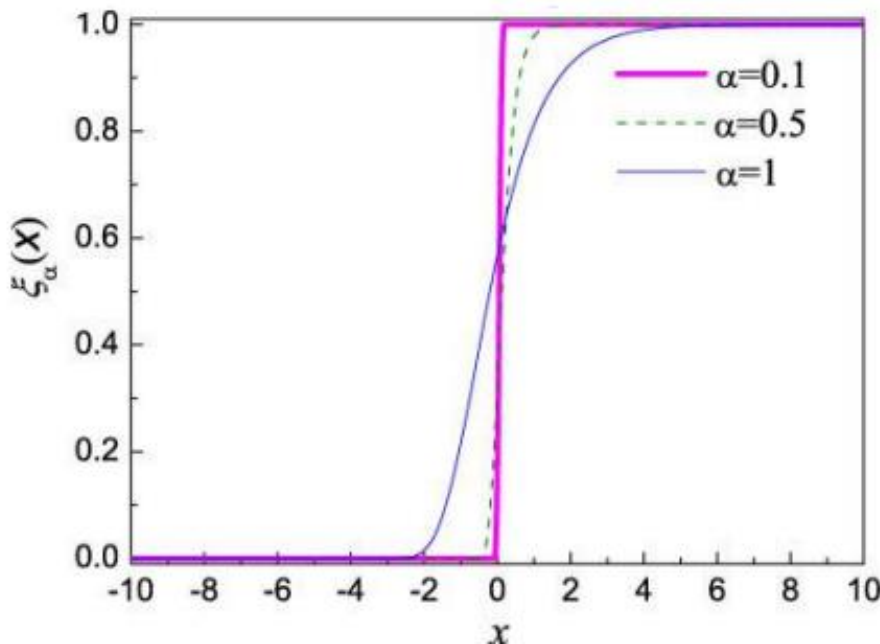


Figura 7. Comportamiento de la función con distintos valores de α , se observa que mientras más pequeño sea el valor de α , la función devuelve 0 para $x < 0$ y 1 para $x > 0$.

La Ecuación 3.2 se usará para determinar las líneas base a partir de la curva de enfriamiento de un metal o aleación específica.

3.2 OBTENCIÓN DE LAS LÍNEAS BASE

Se hacen las siguientes suposiciones para analizar el historial térmico de las aleaciones:

- El espécimen sometido a solidificación es esférico.
- Los valores de calor específico en las fases sólida y líquida se consideran constantes e iguales.
- Se supone que la solidificación en el presente estudio se completa dentro de un rango corto de enfriamiento, donde la velocidad de extracción de calor puede considerarse constante.
- Se descarta la radiación como forma de transferencia de calor.

En consecuencia, la historia térmica de la solidificación se ilustra en la **Figura 8**, donde la solidificación se inicia en el punto A (estado líquido en la etapa OA) y se completa en el punto C (estado sólido en la etapa CD). Y las líneas base se pueden trazar como:

- (a) Se dibuja una tangente de DC y se alarga a H (correspondiente al tiempo de nucleación inicial t_n); luego se mueve DCH hacia abajo Θ_1 a A [**Figura 8**], y se obtiene la OAF de referencia (línea base 1). De la Ecuación 3.2, la OAF de referencia se puede expresar como:

$$T_{base1} = OA(t) * \epsilon_{\alpha}(t_n - t) + (CD(t) - \Theta_1) * \epsilon_{\alpha}(t - t_n) \quad [3.3]$$

- (b) Se dibuja una tangente de OA y se alarga a E (correspondiente al tiempo de finalización de la solidificación, t_{final}); luego se mueve CD hacia abajo Θ_2 a E [**Figura 8**], y se obtiene la línea de base OAEG. De la Ecuación 3.2, la línea de base OAEG se puede expresar como:

$$T_{base2} = OA(t) * \epsilon_{\alpha}(t_{final} - t) + (CD(t) - \Theta_2) * \epsilon_{\alpha}(t - t_{final}) \quad [3.4]$$

- (c) En un caso ideal donde las velocidades de enfriamiento son iguales y constantes, las dos líneas se sobreponen.

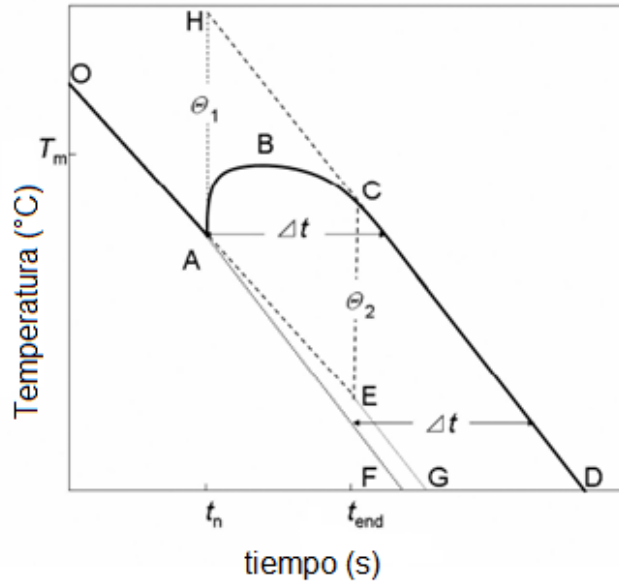


Figura 8. Diagrama esquemático de la curva de enfriamiento y las líneas base [1].

Por lo anterior, las partes líquida y sólida se pueden representar mediante líneas rectas que representan un enfriamiento proporcional con el tiempo antes y después de la solidificación:

$$OA = \varphi_l = R_l t + b_l \quad [3.5]$$

$$CD = \varphi_s = R_s t + b_s \quad [3.6]$$

Donde R_l y R_s son las velocidades de enfriamiento de la parte líquida y sólida; b_l y b_s son las constantes para la parte líquida y sólida respectivamente. θ_1 y θ_2 se pueden obtener directamente de la curva de enfriamiento y los segmentos trazados a partir de las partes sólida y líquida, θ_1 es la distancia entre el segmento DCH evaluado en la temperatura de inicio de la solidificación y el punto de la curva de enfriamiento en el mismo valor de tiempo t_n , de manera análoga, θ_2 es la distancia entre DCH en t_{final} y segmento OAEG evaluado en t_{final} .

3.3 CÁLCULO DE LA FRACCIÓN SÓLIDA

En base a las suposiciones previas, la combinación de la capacidad calorífica, el calor latente liberado y la transferencia de calor al medio conduce a una ecuación de equilibrio térmico:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{Q}{\rho c} + \frac{L}{\rho c} \frac{\delta f}{\delta t} \quad [3.7]$$

Donde T es la temperatura de fusión, L el calor latente de solidificación, Q la velocidad de extracción de calor debido a la radiación y la convección, ρc la capacidad calorífica por volumen y $\frac{\delta f}{\delta t}$ es la evolución de la fracción sólida respecto al tiempo. En consecuencia, una solución analítica de Ecuación 3.7 se puede asumir como:

$$T = T_{base} + \Theta * f(t) \quad [3.8]$$

Con: $\frac{\partial T_{base}}{\partial t} = -\frac{Q}{\rho c}$ y $\Theta = \frac{L}{\rho c}$

En el lado derecho de la Ecuación 3.8, el primer término representa el proceso de enfriamiento líquido/sólido sin liberación de calor latente, y el segundo término representa el proceso de liberación de calor latente sin enfriamiento (análogo a un proceso adiabático). Entonces, la solidificación se puede considerar como una adición de los dos procesos extremos. De la Ecuación 3.8, la fracción sólida puede ser determinada por:

$$f = \frac{T - T_{base}}{\Theta} \quad [3.7]$$

Donde, para la determinación de la fracción transformada en el proceso de solidificación, T es la temperatura obtenida experimentalmente y dado que se han trazado dos líneas base se pueden calcular dos series de datos para f (fracción sólida).

$$f1 = \frac{T - T_{base1}}{\Theta_1} \quad [3.8]$$

$$f2 = \frac{T - T_{base2}}{\Theta_2} \quad [3.9]$$

Cuando la diferencia entre las pendientes Rs y RI difieren y, por lo tanto, las fracciones obtenidas con las Ecuaciones 3.8 y 3.9 no son similares, se debe considerar la influencia de las fracciones sólidas y líquidas en la línea base, para ello una línea base sintética entre OAF y OAEG **[Figura 8]** a partir de las Ecuaciones 3.3 y 3.4 se deduce con:

$$T_{base3} = T_{base1} * f_3 + T_{base2} * (1 - f_3) \quad [3.10]$$

Con su correspondiente Θ_3 a partir de Θ_1 y Θ_2 :

$$\Theta_3 = \Theta_1 * f_3 + \Theta_2 * (1 - f_3) \quad [3.11]$$

Sustituyendo las Ecuaciones 3.10 y 3.11 en la Ecuación 3.7, se obtiene una expresión cuadrática que devuelve la fracción transformada f_3 y se resuelve empleando un método iterativo que ocupa un primer valor positivo para adquirir consistencia en los resultados.

$$f_3 = \frac{T - [T_{base1} * f_3 + T_{base2} * (1 - f_3)]}{\Theta_1 * f_3 + \Theta_2 * (1 - f_3)} \quad [3.12]$$

Además, ya que antes de iniciar el fenómeno de solidificación, así como después de que la misma ha finalizado no hay transformación, sino enfriamiento tanto en la parte sólida OA como en la líquida CD **[Figura 8]**, se considera que:

- (a) Antes del inicio de la solidificación la fracción transformada es 0 ($t < t_n$, $f=0$).
- (b) Después de la solidificación la fracción transformada es 1 ($t > t_{final}$, $f=1$).

3.4 IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO DE LAS LÍNEAS BASE

Para trabajar con el método desarrollado por **xu et al.** se requiere de un archivo de texto generado por el software de adquisición de datos *Lab VIEW* con información del análisis térmico compatible con *Excel*. A continuación, se presenta la aplicación del método de las líneas base a la curva de enfriamiento de una muestra de Cadmio de pureza comercial.

Para conocer el tiempo de inicio (t_n) y fin de la solidificación (t_{end}) los datos fueron previamente “suavizados” con el filtro Savitzky-Golay al 3% para minimizar las lecturas erróneas debidas al ruido experimental, posteriormente se calculó la primera derivada de la curva de enfriamiento mediante un proceso numérico como el que se aplicó a los datos de la curva de enfriamiento en el método NTA [Ecuación 2.11] y se establecieron los valores críticos de la misma manera [Figura 9]. La historia térmica del cadmio se presenta con detalle en la Figura 10 y se indica que la solidificación se inicia en el punto A (estado líquido en la etapa OA) y se completa en el punto C (estado sólido en la etapa CD). Con las Ecuaciones 3.5 y 3.6 se describe el enfriamiento líquido y el enfriamiento sólido necesarios para calcular θ_1 , θ_2 y las líneas base con las Ecuaciones 3.3 y 3.4.

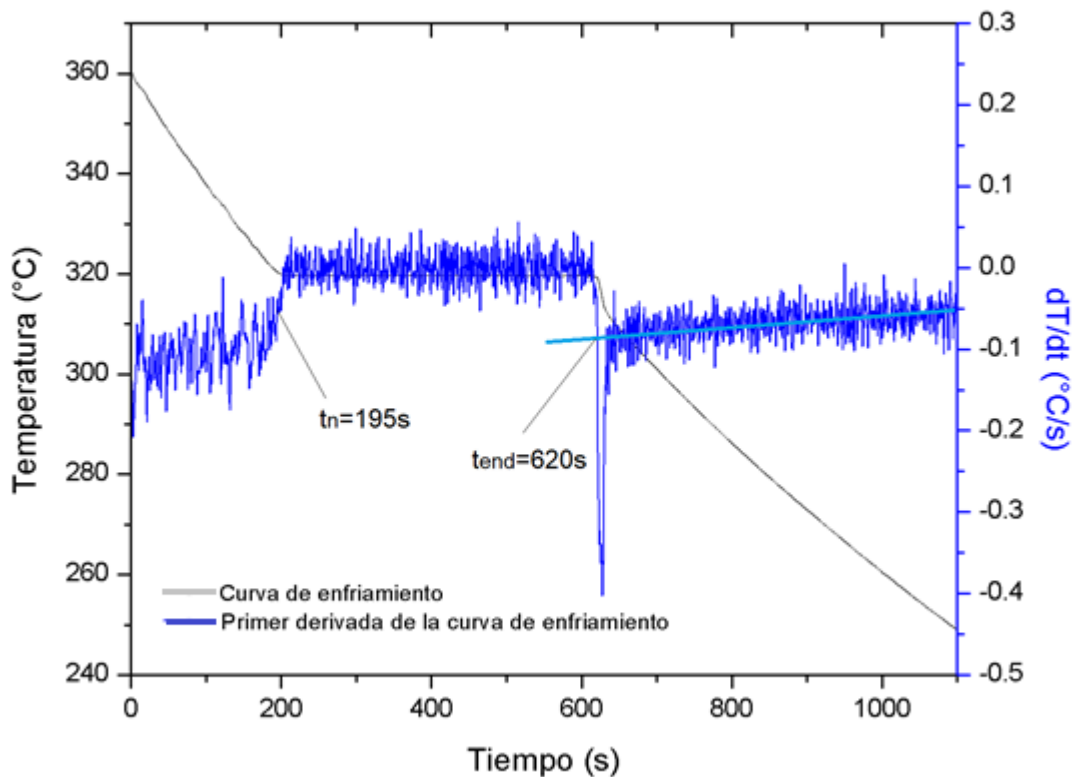


Figura 9. Curva de enfriamiento y primera derivada de la curva de enfriamiento de la muestra de Cadmio de pureza comercial. Se indican el tiempo de inicio y fin de solidificación.

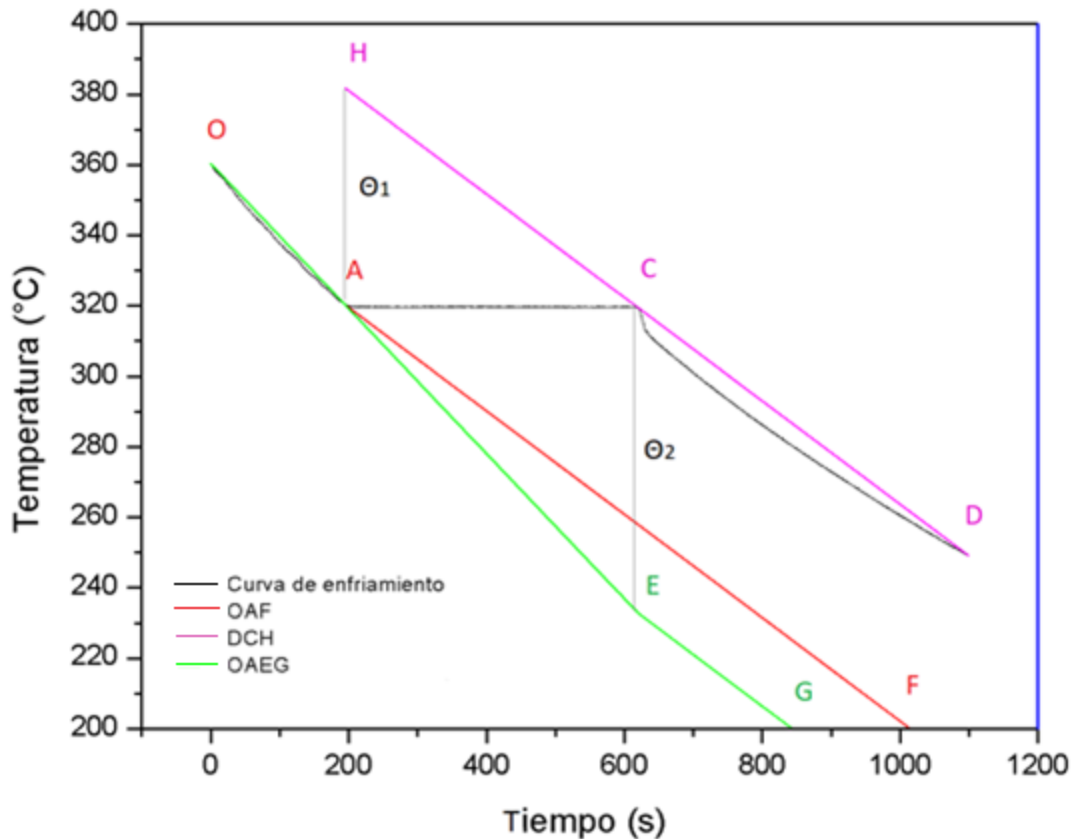


Figura 10. Puntos críticos de la curva de enfriamiento necesarios para calcular los parámetros; T_{base1} , T_{base2} , Θ_1 y Θ_2 . Los valores numéricos se muestran en la Tabla 3.

Con los parámetros obtenidos hasta este punto, T_{base1} , T_{base2} , Θ_1 y Θ_2 se puede calcular la evolución de la fracción sólida para cada línea base determinada empleando las Ecuaciones 3.8 y 3.9. Una tercer línea base se deduce debido a que, en la mayoría de los casos experimentales, la pendiente que describe el enfriamiento líquido y el enfriamiento sólido difieren en su valor numérico y, por lo tanto, la evolución de la fracción sólida para T_{base1} y T_{base2} no es la misma. Esta T_{base3} también llamada línea base sintética tiene la forma de la Ecuación 3.10 y los valores de f_3 que requiere se obtienen mediante la Ecuación 3.12, la cual se resuelve con un proceso iterativo tomando como valores iniciales la fracción sólida f_1 ó f_2 .

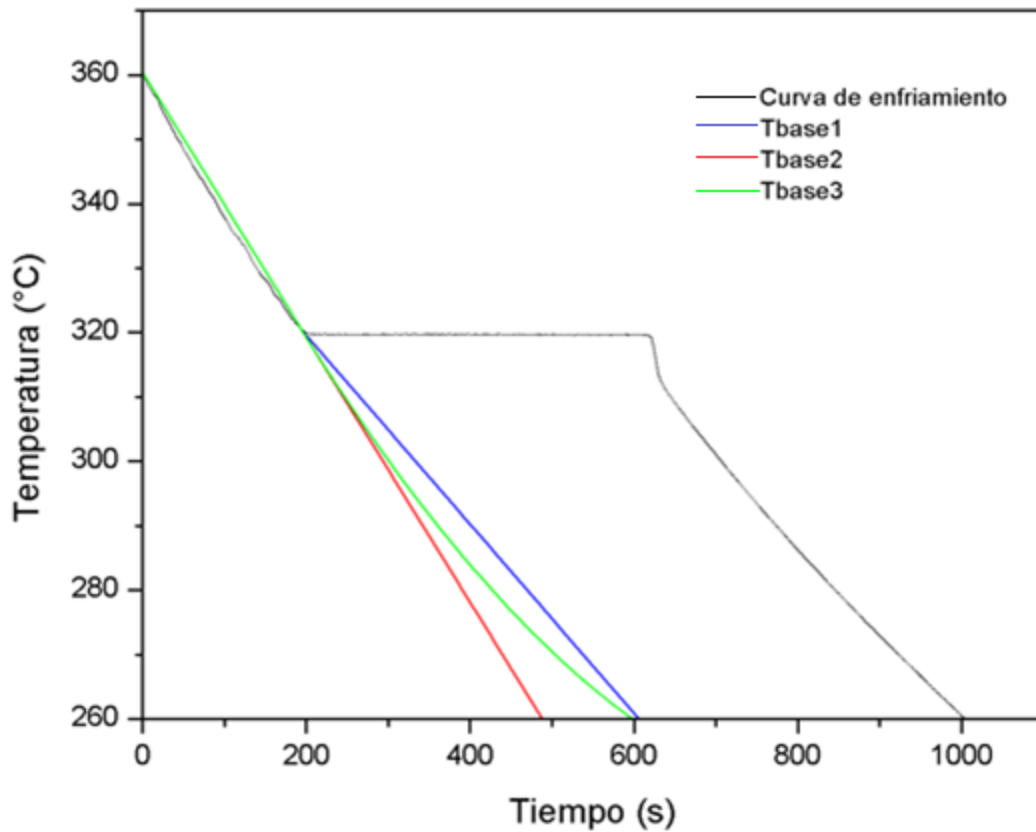


Figura 11. Muestra las tres líneas base determinadas. Como T_{base1} y T_{base2} no se superponen debido a que las velocidades de enfriamiento del líquido y del sólido son distintos, se debe calcular la T_{base3} o línea base sintética.

La **Figura 11** muestra la curva de enfriamiento del cadmio puro comercial y las tres líneas base determinadas mediante el método de Xu et al., nótese que debido a que la línea base sintética considera las contribuciones de las T_{base1} y T_{base2} , gráficamente se encuentra en medio de éstas. Los parámetros indispensables para poder implementar este método a curvas de enfriamiento experimentales se registran en la **Tabla 2**. En un caso ideal en donde las velocidades de enfriamiento del líquido y del sólido son iguales, Θ_1 y Θ_2 son también los mismos numéricamente. En consecuencia, tanto T_{base1} como T_{base2} se traslaparán y no será necesario calcular una tercera línea base.

Tabla 2. Parámetros necesarios para calcular los enfriamientos del líquido y del sólido, así como T_{base1} y T_{base2} .

Parámetro	valor	Unidad
Temperatura de inicio de la solidificación (t_n)	195	S
Temperatura de término de la solidificación (t_{end})	620	S
Θ_1	61.5245	°C
Θ_2	86.642	°C
Rl	-0.205800	°C/S
bl	360.44	°C
Rs	-0.146700	°C/S
bs	410.44	°C

Luego del proceso iterativo para calcular la f_3 se puede obtener una gráfica que describa la evolución de la fracción sólida respecto al tiempo [Figura 12]. Dado que sólo se forma una sola fase durante la solidificación de un metal puro, la curva de la fracción sólida no presenta algún punto de inflexión que indique el inicio de la solidificación de otro microconstituyente.

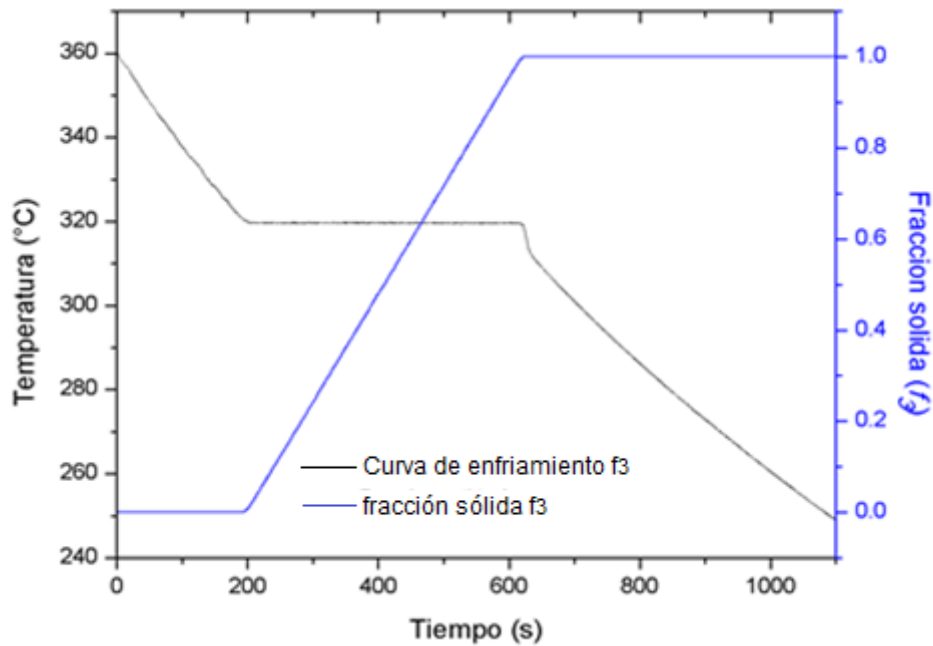


Figura 12. Curva de enfriamiento de la muestra de Cd y evolución de la fracción sólida (f_3) respecto al tiempo.

CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 FUNDICIÓN DE LA ALEACIÓN

Con el fin de probar la capacidad de los métodos para determinar el porcentaje relativo de microconstituyentes formados durante la solidificación, se trabajó con pequeñas muestras comerciales de la aleación Al-7%Si.

Los lingotes comerciales de la aleación se fundieron en un crisol A4 de SiC utilizando un horno eléctrico. La temperatura del baño se controló con la ayuda de un termopar tipo K hasta que se alcanzó la temperatura adecuada para desgasificar la aleación fundida con gas Argón, y posteriormente se utilizó de nuevo el termopar para monitorear el enfriamiento del baño y tomar las muestras a una determinada temperatura.

Luego del desgasificado, del baño metálico se tomó una muestra para elaborar una pequeña moneda y conocer la composición química de la aleación mediante un análisis en el espectrómetro de emisión óptica de chispa. Las cantidades promedio determinadas se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición química promedio del material de estudio

Aleación	Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Zn %	Ti %	%Al
Al-7%Si	7.51	0.31	0.01	0.01	0.01	0.03	Bal.

4.2 PREPARACIÓN DE LOS MOLDES

Los moldes cilíndricos de acero inoxidable 316 (0.03m de diámetro interno, 0.05m de altura y 0.005m de espesor [**Figura 13**]), con los cuales se tomaron las muestras de la aleación Al-7.51%Si, previamente se pintaron con Nitruro de Boro y se calentaron en una mufla de tratamiento térmico a mayor temperatura que la aleación de aluminio fundida para evitar el choque térmico.

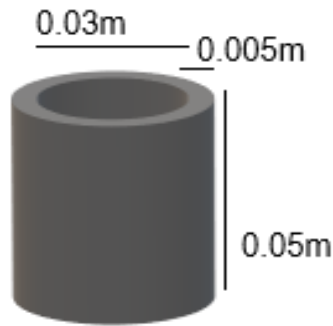


Figura 13. Vista ilustrativa del molde empleado para tomar las muestras de la aleación Al-7%Si fundida

4.3 OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS METÁLICAS Y REGISTRO DE LAS CURVAS DE ENFRIAMIENTO

1. Cada molde metálico se sumergió en el baño de la aleación Al-7.51%Si con una pinza y se mantuvo por un breve tiempo para que el molde de acero y la aleación fundida tuvieran la misma temperatura. A continuación, el molde se colocó en un banco de pruebas de análisis térmico, se aisló térmicamente en su parte superior e inferior con fibra de vidrio.
2. Para registrar la historia térmica del metal, se introdujo un termopar tipo K con bifilar de alúmina de 0.0015m de diámetro exterior en el centro geométrico del molde con la aleación fundida. La salida del termopar se convirtió de analógica a digital por medio de una tarjeta de adquisición de datos (*NI Field Point cFP 1804*) controlada con el software LabView y se registraron los datos temperatura vs tiempo en una unidad de disco duro de PC cada 0.5 segundos. **[Figura 14]**.
3. Las curvas de enfriamiento experimentales se procesaron numéricamente utilizando los métodos propuestos en este trabajo para determinar la evolución de la fracción sólida y el porcentaje de microconstituyentes presentes en las muestras solidificadas.

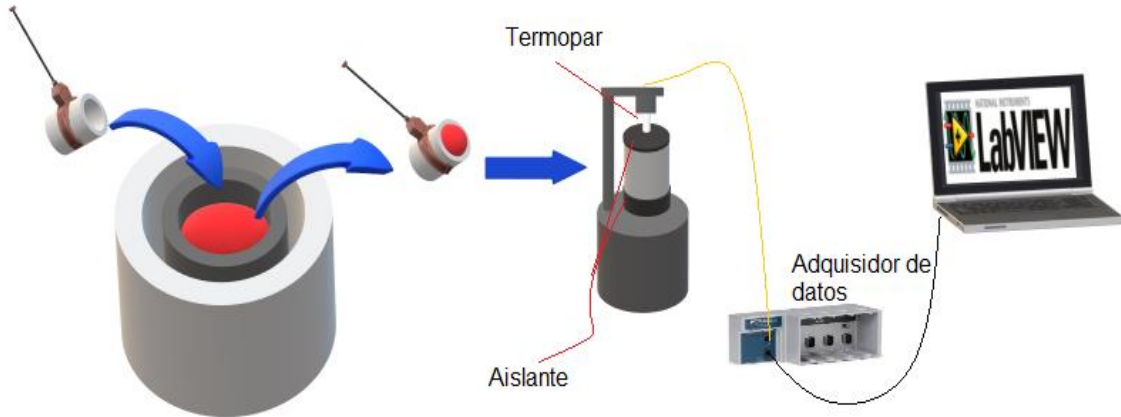


Figura 14. Esquema General de la experimentación desde la toma de las muestras metálicas hasta la lectura de la historia térmica mediante el software LabView.

4.4 PREPARACIÓN METALGRÁFICA

1. Para la validación de los resultados obtenidos por el método NTA y el método de las líneas base, se realizaron cortes transversales a cada muestra solidificada en la zona donde se encontraba la punta de los termopares.
2. Se realizó la preparación metalográfica en el centro de las piezas cortadas empezando con un desbaste grueso (lija No. 60 o 100 de SiC) para eliminar planos y marcas del corte, hasta un desbaste fino (lija No. 1000). El pulido se realizó utilizando pasta de diamante como abrasivo.
3. Para el ataque químico se empleó el reactivo de Keller para revelar la microestructura (Composición en la **Tabla 4**).

Tabla 4. Cantidades en ml para preparar 100 mL de reactivo de Keller.

Reactivo	Volumen (mL)
HNO₃	2.5
HCl	1.5
HF (40% volumen)	0.5
Agua destilada	Aforar hasta 100 mL

4. Enseguida se tomaron fotografías a 100 aumentos a las superficies de las diferentes muestras con una cámara conectada al microscopio óptico.

5. Con las imágenes tomadas se contabilizaron los microconstituyentes presentes con el software ImageJ®.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos mediante la implementación del método NTA y el método de las líneas base (BLM) a las curvas de enfriamiento asociadas al enfriamiento y solidificación de las tres muestras de la aleación **Al-7.51%Si** llamadas M1, M2 y M3 respectivamente.

Los archivos de texto generados por *LabView* son parejas de datos Temperatura([°C)-tiempo [s] los cuales son compatibles con softwares como *OriginPro 8* o *Excel*. Para el presente trabajo, ambos programas fueron utilizados para procesar la información térmica y obtener la información necesaria para determinar la evolución de la fracción sólida respecto al tiempo, además del porcentaje de microconstituyentes solidificados.

5.1 CURVAS DE ENFRIAMIENTO Y DETERMINACIÓN DE LOS PUNTOS CRÍTICOS

Las curvas de enfriamiento relacionadas a las tres muestras experimentales: M1, M2 y M3 se presentan en la **Figura 15** y se aprecia que las tres curvas obtenidas exhiben, desde la temperatura máxima, un proceso de enfriamiento y solidificación que puede dividirse en 4 etapas importantes:

- (1) Enfriamiento del líquido, que corresponde a la parte inicial de la curva donde se observa una disminución constante de la temperatura.
- (2) Inicio de la solidificación: corresponde a la región de la curva en donde la tendencia del enfriamiento líquido cambia repentinamente. En esta etapa comienza la solidificación de la fase primaria alfa.
- (3) Solidificación del eutéctico, que ocurre luego de un subenfriamiento al terminar de solidificar la fase dendrítica primaria.
- (4) Enfriamiento sólido, que inicia cuando el proceso de solidificación del eutéctico concluye y toda la muestra de la aleación se encuentra en estado sólido, pero a una temperatura elevada que disminuye hasta la temperatura ambiente.

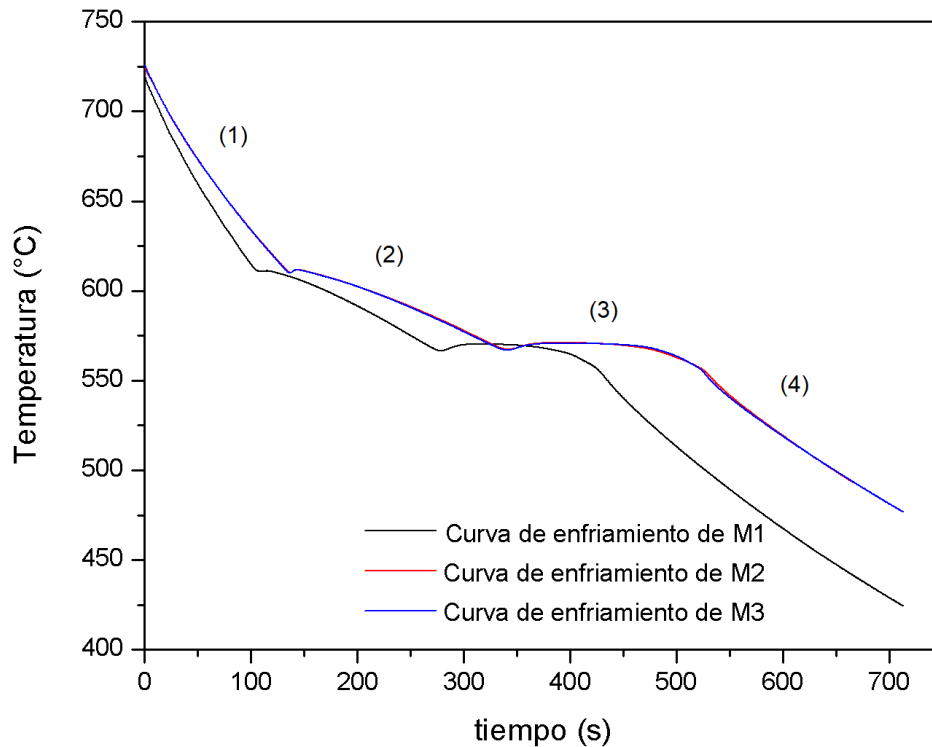


Figura 15. Curvas de enfriamiento de las muestras M1, M2 y M3 tomadas durante la experimentación.

Las curvas pertenecientes a cada porción de aleación fundida presentan el mismo comportamiento desde la temperatura inicial máxima hasta los 450°C aproximadamente después de los cuales no hay efecto que perturbe su enfriamiento sólido. **La Figura 15** también revela que tanto la curva de enfriamiento de la muestra M2 y la muestra M3 se encuentran casi superpuestas debido a que la masa tomada del baño fundido fue similar para ambas muestras, en cambio, la curva asociada a la muestra M1 se encuentra ligeramente desplazada hacia la izquierda por el hecho de que el molde contuvo una menor masa de aleación y por lo tanto el enfriamiento y solidificación se llevaron a cabo con un menor tiempo en comparación con las otras muestras. Lo anterior no implica un inconveniente para la finalidad del presente trabajo ya que los parámetros que se determinarán con los métodos NTA y BLM no requieren los valores de masa de las muestras.

En los capítulos 2 y 3 se mostró que, para analizar las curvas de enfriamiento mediante los dos métodos de interés es necesario establecer ciertos parámetros correspondientes a eventos térmicos importantes para la aleación hipoeutéctica estudiada tales como; tiempo de inicio de la solidificación (t_n), tiempo de inicio de solidificación del eutéctico (t_{eut}) y tiempo de término de la solidificación (t_{end}).

Empleando la primera derivada de la curva de enfriamiento respecto al tiempo de M1, M2 o M3, se pueden identificar los eventos térmicos mencionados analizando el comportamiento de la evolución de la derivada y el punto en el que la curva de enfriamiento cambia de comportamiento [**Figura 16**]. El primer punto de interés es el inicio de la solidificación (t_n), que se identifica en la curva de la primera derivada por ser el valor a partir del cual, el comportamiento cambia repentinamente presentando un “pico” que alcanza el valor más alto y puede relacionarse al pequeño subenfriamiento que presenta la curva de enfriamiento en el mismo punto. El tiempo de inicio de solidificación del eutéctico (t_{eut}) corresponde al punto en donde inicia otro aumento drástico en los valores de la curva de la primera derivada y coincide con el punto que representa la solidificación del microconstituyente eutéctico en la curva de enfriamiento, la región elevada que sigue a este valor se relaciona al subenfriamiento de la curva de enfriamiento que al ser muy pequeño proporciona información cuantitativa sobre el tamaño y cantidad de granos formados por efecto de una aleación refinadora. Finalmente, el término de la solidificación (t_{end}) se indica mediante la intersección de dos líneas rectas en la parte final de la primera derivada que se trazan anterior y posteriormente a la depresión final del comportamiento de la curva.

Los valores numéricos de estos parámetros se registraron en la **Tabla 5** y un ejemplo de cómo se determinaron con la ayuda de la primera derivada numérica de la curva de enfriamiento se muestra en la **Figura 16**.

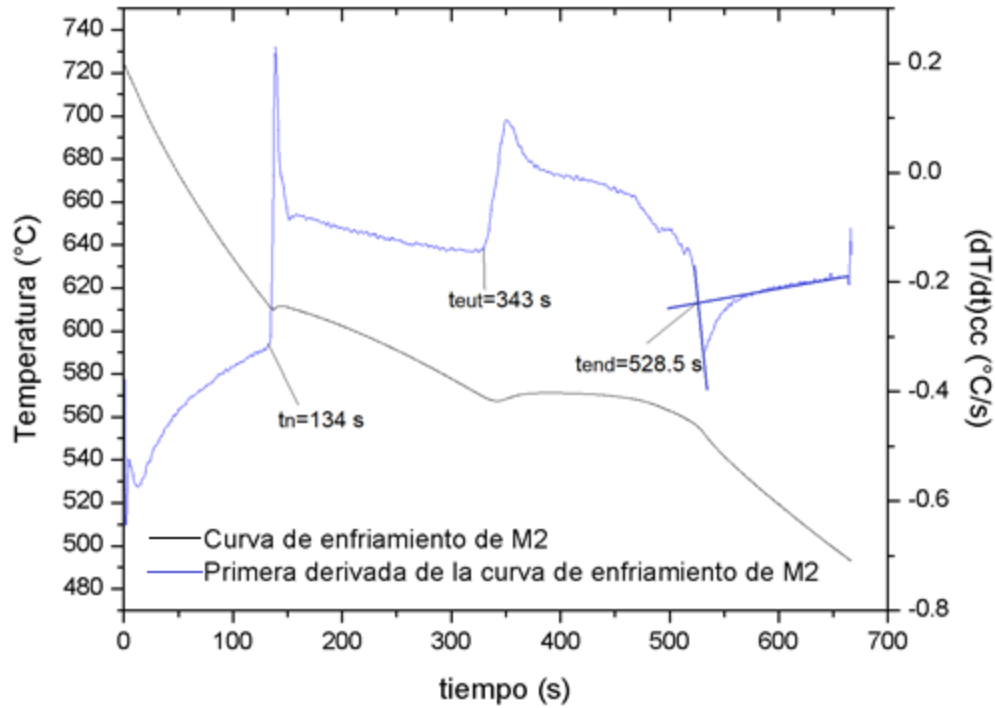


Figura 16. Primera derivada de la curva de enfriamiento perteneciente a la muestra M2, se observan los puntos críticos indispensables para implementar tanto el método NTA como el método de las líneas base. Los mismos valores para las muestras M1 y M2 se identificaron de manera similar.

Tabla 5. Tiempos críticos determinados para las tres muestras estudiadas.

Muestra	tn (s)	teut (s)	tend (s)
M1	102	279	427.5
M2	134	343	528.5
M3	133	343	523

5.2 RESULTADOS DEL MÉTODO NTA

La **Figura 17** muestra la curva de enfriamiento de la muestra M2 (línea negra), la primera derivada de la curva de enfriamiento de M2 (línea azul) y la forma típica de la curva cero de Newton para la misma muestra (con ajuste exponencial entre t_n y t_{end}) El área sombreada entre ambas curvas se puede asociar a la solidificación de la fase primaria alfa (zona 1) y a la solidificación del microconstituyente eutéctico (zona 2) separados por una línea que representa el tiempo de inicio de la solidificación eutéctica t_{eut} .

Las zonas 1 y 2 se cuantifican mediante el cálculo de áreas instantáneas cada cierto tiempo Δt para generar curvas que reflejan la evolución de la fracción sólida entre t_n y t_{end} respecto al tiempo, así como para determinar el porcentaje de microconstituyentes dividiendo el área de la fase primaria o del eutéctico entre toda el área sombreada y multiplicándola por 100.

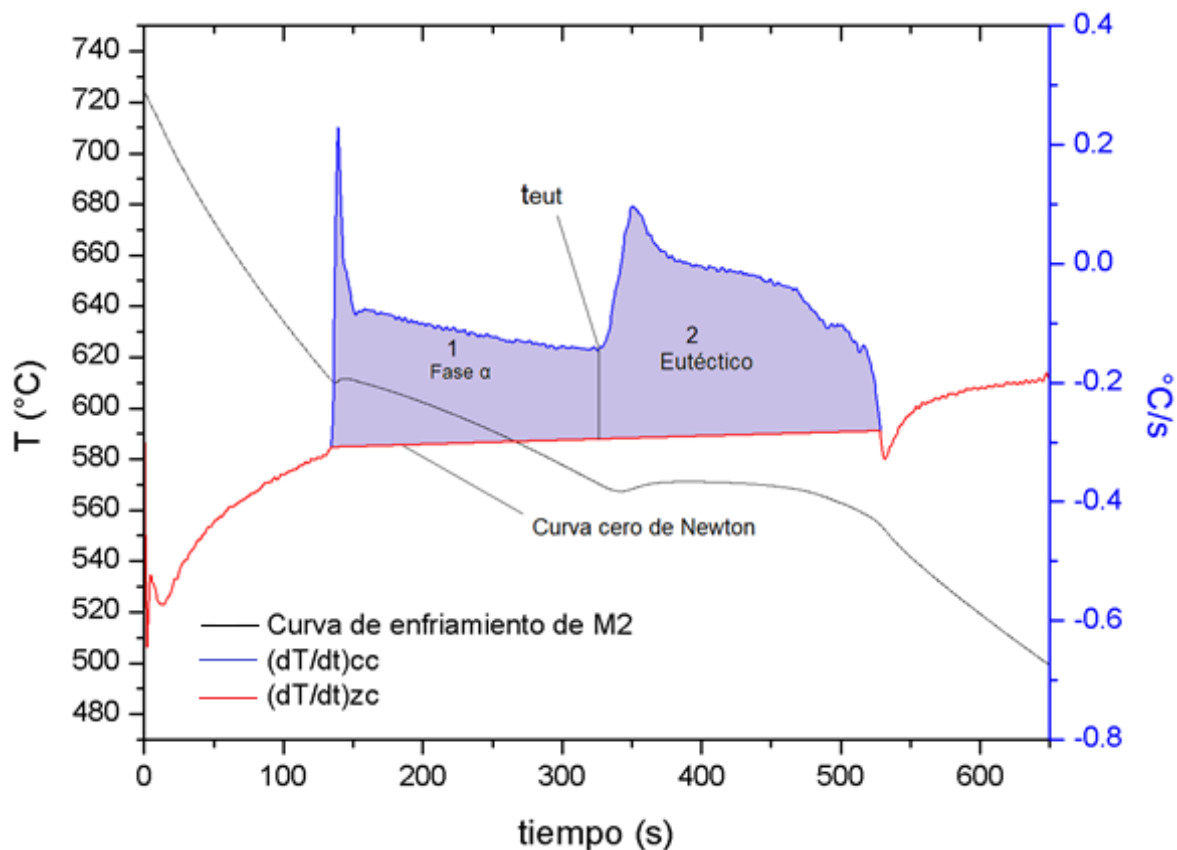


Figura 17. Curva de enfriamiento experimental de la muestra M2, primera derivada $(dT/dt)_{cc}$ y curva cero de Newton $(dT/dt)_{zc}$.

Los porcentajes correspondientes a los microconstituyentes formados durante el proceso de solidificación mediante el Método del Análisis Térmico de Newton se muestran en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Resultados obtenidos mediante el método NTA para el porcentaje de microconstituyentes.

Muestra	% Fase α	% eutéctico
M1	48.0698	51.9302
M2	46.8452	53.1548
M3	49.7691	50.2309
Media (\bar{x})	48.2280	51.7720
Desviación estándar (σ)	1.4683	1.4683
Intervalo de confianza al 95% (i)	± 1.6616	± 1.6616

En la **Figura 18** se grafica la evolución de la fracción sólida respecto al tiempo para las tres muestras estudiadas sobre su respectiva curva de enfriamiento, se puede observar que por la menor masa de la muestra M1 su curva de enfriamiento se encuentra desplazada hacia la izquierda, sin embargo, el comportamiento de su curva de evolución de fracción sólida es similar al de las otras muestras y no afecta las determinaciones de porcentaje de microconstituyentes ya que los valores tanto de alfa como de eutéctico entran en el intervalo de confianza establecido en la **Tabla 6**.

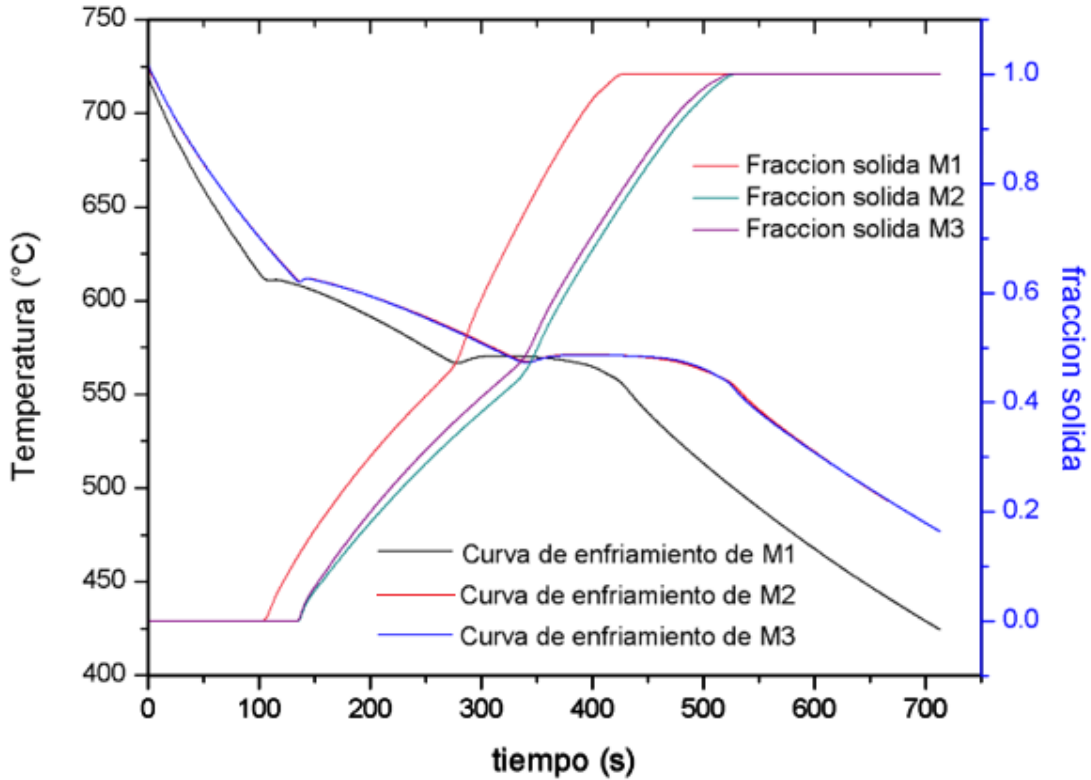


Figura 18. Evolución de la fracción sólida respecto al tiempo para cada muestra: M1, M2 y M3, sobre su respectiva curva de enfriamiento por el método NTA.

5.3 RESULTADOS DEL MÉTODO DE LAS LÍNEAS BASE

A diferencia del método NTA, el método de las líneas base evita el cálculo de una curva cero y por lo tanto la determinación de un área entre dos curvas que se relacione con la fracción sólida o el porcentaje de microconstituyentes formados. Lo fundamental es obtener dos líneas base asociadas al enfriamiento sólido y al enfriamiento líquido, ignorando la transformación de fase y por lo tanto la liberación de calor latente. Por ejemplo, para la muestra M2 la parte líquida resulta como $\varphi_l = -0.8419t + 724.1079$ y la parte sólida como $\varphi_s = -0.4426t + 788.1681$. Con los tiempos críticos de la misma muestra [Tabla 5], Θ_1 y Θ_2 son sencillamente identificados como 117.568 °C y 275.096°C respectivamente. Finalmente, las dos líneas base principales se obtienen con las Ecuaciones 3.3 y 3.4 como:

$$T_{base1} = (-0.8419t + 724.1079) * \varepsilon_{\alpha}(134 - t) + (-0.4426t + 788.1681 - 117.568) * \varepsilon_{\alpha}(t - 134)$$

$$T_{base2} = (-0.8419t + 724.1079) * \varepsilon_{\alpha}(528.5 - t) + (-0.4426t + 788.1681 - 275.096) * \varepsilon_{\alpha}(t - 528.5)$$

Empleando la Ecuación 3.10, una línea base sintética es obtenida para calcular la evolución de la fracción sólida a partir de T_{base1} , T_{base2} y un nuevo valor de θ . Las tres líneas base de M2 se muestran en la **Figura 19** sobre la curva de enfriamiento de la misma muestra. El porcentaje de microconstituyentes resulta de cuantificar la fracción sólida de la fase alfa desde t_n hasta t_{eut} y del eutéctico desde t_{eut} hasta t_{end} , multiplicados por 100. Los parámetros requeridos por este método para las tres muestras se muestran en la **Tabla 7**.

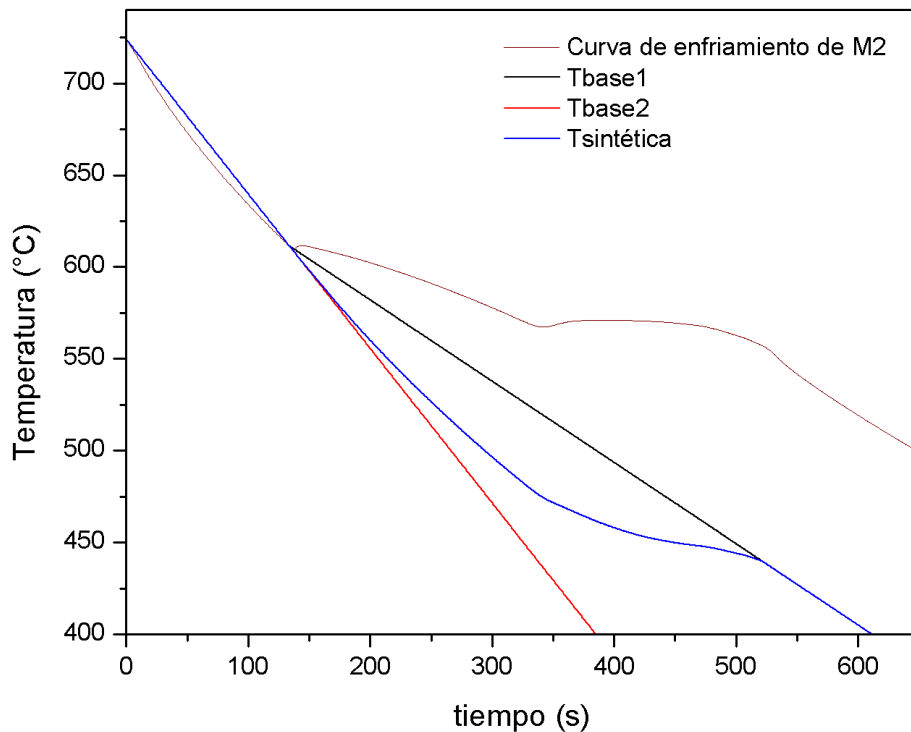


Figura 19. Curva de enfriamiento y las líneas base calculadas para determinar la fracción sólida para la muestra M2.

Tabla 7. Parámetros determinados por el método de Xu et al. para las tres muestras estudiadas.

Parámetro	Unidad	M1	M2	M3
Temperatura de inicio de la solidificación (t_n)	s	102	134	133
Temperatura de término de la solidificación (t_{end})	s	427.5	528.5	523
Θ_1	°C	91.0604	117.568	96.5013
Θ_2	°C	279.5228	275.0964	279.5714
R_l	°C/S	-1.0369	-0.8419	-0.8585
b_l	°C	719.1345	724.1079	725.6078
R_s	°C/S	-0.4579	-0.4426	-0.3890
b_s	°C	751.1376	788.1681	759.6776

Los parámetros calculados y determinados para el BLM (*Baseline method*) revelan que en ningún caso las velocidades de enfriamiento sólido y líquido son iguales para las tres muestras, por lo tanto, la fracción sólida f_3 se calcula en los tres casos empleando la respectiva línea base sintética y Θ_3 . La evolución de la fracción sólida se grafica respecto al tiempo sobre la curva de enfriamiento de las muestras M1, M2 y M3 [Figura 20]. Se aprecia que la forma de las curvas de fracción sólida para el BLM es muy similar a las que se obtuvieron por el método NTA.

En la **Tabla 8** se presentan los porcentajes de microconstituyentes calculados por el BLM con su respectivo intervalo de confianza al 95%, se observa que los valores numéricos muestran menor dispersión que en el método NTA (desviación estándar pequeña) por lo que se puede inferir que el método de las líneas base es mejor en cuanto a la precisión de los resultados obtenidos.

Tabla 8. Porcentaje de microconstituyentes obtenidos por el método de las líneas base.

Muestra	% fase α	% eutéctico
M1	46.4654	53.5346
M2	46.2453	53.7547
M3	46.3668	53.6332
Promedio (p)	46.3592	53.6408
Desviación estándar (σ)	0.1102	0.1102
Intervalo de confianza al 95% (i)	± 0.1248	± 0.1248

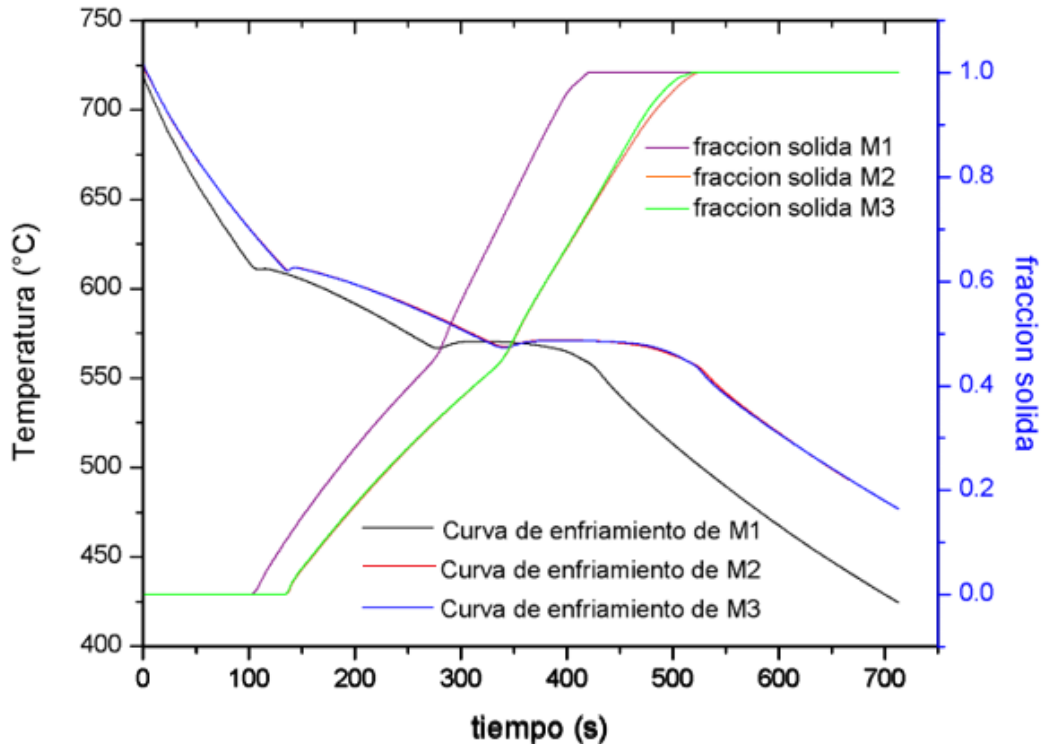


Figura 20. Predicciones de la fracción sólida respecto al tiempo sobre las curvas de enfriamiento de las muestras M1, M2 y M3, obtenidas por el método de las líneas base.

5.4 ANÁLISIS METALOGRAFICO

De las metalografías obtenidas se capturaron varias imágenes en distintas zonas de la pieza para analizarlas mediante el software ImageJ®. La determinación del porcentaje de microconstituyentes se realizó sobre la zona central en donde se insertó el termopar, calculando el porcentaje del área total que abarca cada microconstituyente en la imagen.

Para comparar los resultados de porcentaje de área calculados por el software de análisis de imagen con los resultados del método de las líneas base y del NTA, es necesario convertir el porcentaje de área a porcentaje en masa.

De acuerdo a la **Figura 21**, las cuantificaciones se realizaron por triplicado empleando tres metalografías sobre la parte central de la pieza cilíndrica. La imagen **1** es la metalografía antes de cargarla al software de imágenes y la imagen **1a** es el resultado de sombrear el eutéctico de la metalografía original (en color rojo) para cuantificar el

porcentaje de área que abarca en la metalografía. Con las imágenes **2** y **3** de la **Figura 21** se siguió el mismo procedimiento.

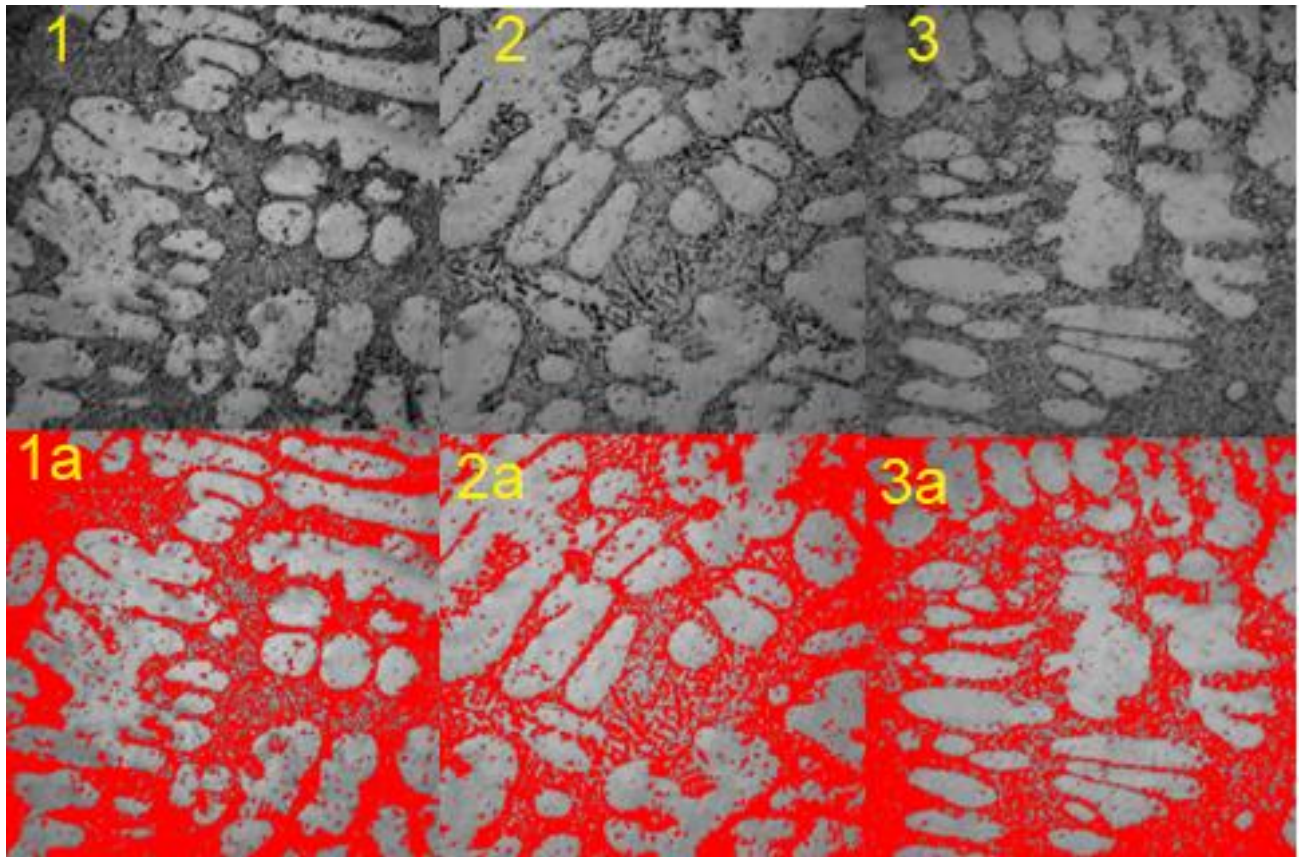


Figura 21. Metalografías correspondientes a la zona central de la pieza solidificada tomadas a 50 aumentos [Figuras 1, 2 y 3]. Luego del análisis de imagen a las microestructuras se sombrea en rojo el microconstituyente eutéctico para la cuantificación porcentual de área, el resto corresponde a la fase primaria alfa (Figuras 1a, 2a y 3a en 32 bits).

Posteriormente, empleando las densidades de la fase alfa y del eutéctico, los porcentajes de área obtenidos por ImageJ© se convierten en porcentajes de volumen para que sean valores comparables con los métodos NTA y BLM. En la **Tabla 9** se muestran los porcentajes de área obtenidos para cada una de las tres metalografías analizadas mismos que se convertirán a porcentaje en volumen o de microconstituyente asumiendo volúmenes unitarios.

Tabla 9. Porcentajes de área determinados por el software ImageJ© para las tres metalografías analizadas.

Metalografía	% área de fase alfa	% área de eutéctico
1	46.048	53.952
2	46.338	53.662
3	46.048	53.952
Promedio	46.1447	53.8553

Un ejemplo de cómo convertir los resultados anteriores a porcentajes de fase se presenta a continuación tomando como referencia el valor promedio de las tres metalografías;

Se calcula la masa de cada fase en la pieza analizada empleando la densidad de los microconstituyentes:

$$g \text{ de fase } \alpha = 2.69 \frac{g}{cm^3} * 46.1447 \text{ cm}^3 = 124.129 \text{ g fase } \alpha$$

$$g \text{ de eutéctico} = 2.65 \frac{g}{cm^3} * 53.8553 \text{ cm}^3 = 142,716 \text{ g eutéctico}$$

Con lo anterior se puede conocer entonces el porcentaje de cada fase solidificada dividiendo la masa de la fase alfa o del eutéctico entre la masa total:

$$\% \text{ fase } \alpha = \frac{124.129 \text{ g fase } \alpha}{266.845 \text{ g totales}} * 100 = 46.517 \% \text{ fase } \alpha$$

$$\% \text{ eutéctico} = \frac{142,716 \text{ g eutéctico}}{266.845 \text{ g totales}} * 100 = 53.483 \% \text{ eutéctica}$$

La importancia de haber realizado un análisis metalográfico a las muestras M1, M2 y M3 solidificadas reside en que se tomarán como referencia para establecer la validez tanto del método NTA como el método de las líneas base para calcular el porcentaje de

microconstituyentes en la aleación Al-7.51%Si, a partir de sus respectivas curvas de enfriamiento. Las determinaciones por análisis de imagen se presentan en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Porcentaje de microconstituyentes obtenidos por análisis Metalográfico.

Metalografía	% fase alfa	% eutéctico
1	46.4204	53.5796
1	46.7107	53.2893
2	46.4204	53.5796
Promedio (p)	46.5172	53.4828
Desviación estándar (σ)	0.1676	0.1676
Intervalo de confianza al 95% (i)	± 0.1897	± 0.1897

5.5 COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS TÉRMICO

Tabla 11. Resultados promedio obtenidos por el método NTA, el método de las líneas y mediante el análisis de imagen.

Método	% fase α	% error	% eutéctico	%error
NTA	48.2280	3.678	51.7720	3.199
xu et al.	46.3592	0.339	53.6408	0.295
ImageJ®	46.517	---	53.483	---

Como los porcentajes de microconstituyentes determinados por el análisis de imagen son la referencia para comparar la precisión de los métodos de análisis térmico empleados, se puede calcular un porcentaje de error de los resultados obtenidos por cada método y conocer las diferencias entre el valor estimado y el de referencia que este caso se tomará como un valor teórico. Tal porcentaje de error se calcula con la Ecuación 5.1 y los valores numéricos se observan en la **Tabla 11**.

$$\%error = \left| \frac{\%teórico - \%fase\ experimental}{\%fase\ teórico} \right| * 100 \quad [5.1]$$

Un estimado puntual, por ser un número no proporciona por sí mismo información alguna sobre la precisión y confiabilidad de la estimación determinada por alguno de los métodos implementados. Debido a la variabilidad que se presenta en las muestras, casi nunca se tendrá el caso en que los porcentajes de la fase alfa o de eutéctico sean los mismos para el análisis térmico realizado.

Por ello, para las determinaciones de ambos métodos se calcula un *intervalo de confianza* dentro del cual se estima que estarán ciertos valores con una determinada probabilidad de acierto (del 95% para el presente trabajo). Este intervalo se puede graficar para evidenciar el alcance que tiene, tanto el método NTA como el BLM, para aproximarse a los resultados *reales* arrojados por el análisis de imagen metalográfica. La **Figura 22** muestra el resultado promedio de los porcentajes de alfa y del eutéctico con su respectivo intervalo de confianza para cada muestra tomados de la **Tabla 6** (NTA) y de la **Tabla 8** (BLM).

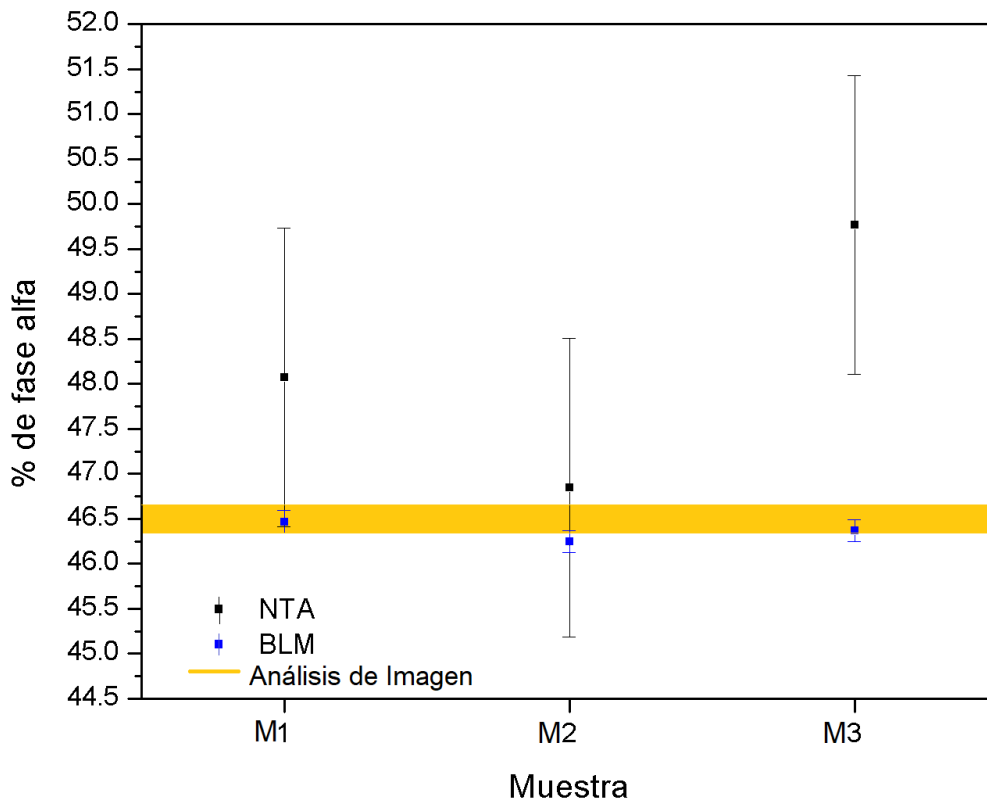


Figura 22. Porcentaje de fase alfa obtenido por los métodos NTA y BLM con sus respectivos intervalos de confianza referidos a los resultados obtenidos mediante el análisis de imagen en ImageJ ©

De la **Figura 22** anterior es evidente que ambos métodos de análisis térmico están muy cerca de las determinaciones reales que se obtienen con el análisis metalográfico, el

método de las líneas base presentó porcentajes de fase alfa y un intervalo de confianza que están dentro de los valores aceptables establecidos por el análisis de imagen. En contraste, el método NTA muestra mayor dispersión de los resultados y por lo tanto mayor porcentaje de error al aproximarse al intervalo real, sin embargo, cuenta con un intervalo de confianza más amplio que el BLM que cae dentro de los valores de porcentaje aceptable para la fase alfa: $46.5172\% \pm 0.1897\%$.

De la **Tabla 10**, que son los valores establecidos como reales para comparar los resultados obtenidos por el NTA y BLM, el intervalo de confianza significa que se admite un error máximo de ± 0.1897 en las mediciones de la fase alfa y cualquier valor que se encuentre entre 46.3275% y 46.7069% , es totalmente válido y ocurrirá un 95% de las veces que el método se repita con otras curvas de enfriamiento de la misma aleación.

El mismo análisis se adapta a las determinaciones del eutéctico y como se establece en la **Tabla 8** (en donde se muestran los porcentajes de microconstituyentes) y la **Tabla 11** (donde se calcula el error respecto a las mediciones reales), el método de las líneas base resulta ser mejor predictor de microconstituyentes ya que se logra el menor error experimental y la menor dispersión de resultados.

CONCLUSIONES

El método de las líneas base resulta ser mejor predictor para las determinaciones de microconstituyentes mostrando menor dispersión de valores a diferencia del NTA, aunque ambos métodos logran abarcar porcentajes de referencia con un intervalo de confianza del 95%.

Se encontró buena concordancia en los resultados experimentales para el método de las líneas base (BLM) con un restringido intervalo de confianza debido a la mínima dispersión de los valores respecto a los de referencia.

Dada la naturaleza arbitraria de la curva cero de Newton que influye directamente en el porcentaje de alfa y de eutéctico, podría ser necesario mejorar el tipo de ajuste entre t_n y t_{end} para abarcar más área total y mejorar las predicciones de microconstituyentes.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. Xu, F. Liu, X. Xu, and Y. Chen. Determination of Solid Fraction from Cooling Curve, *Metall. Mater. Trans. A*, 2012, vol. 43, pp. 1268–76.
2. Cortes C. C. (2005). Implementación del método de Newton y su aplicación al estudio de la solidificación de metales y aleaciones. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM.
3. Stefanescu, D. M. Thermal analysis theory and applications in metalcasting, *International Journal of Metalcasting*, 2015, Vol. 9, pp 7-22
4. García T. F. (2017). Determinación del porcentaje de microconstituyentes presentes en aleaciones hipoeutécticas Al-Si mediante los métodos de NTA y EBN. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM.
5. Cruz M. H. (1997). Análisis de la cinética de solidificación equiaxial a partir de los métodos de Newton y Fourier. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM.
6. Bhadeshia, H. K. D. H. *Thermal Analysis Techniques-Differential Thermal Analysis*. Inglaterra. University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy, 2002.
7. Solórzano, J. (2006). Estudio comparativo de las diferentes metodologías de obtención de la curva cero de Newton durante el análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora, Tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM.
8. Cibula, A. The mechanism of grain refinement of sand castings in aluminum alloys. *J. Inst. Metals*, 1950
9. P.B. Crosley and L.F. Mondolfo. The Modification of Aluminum-Silicon Alloys, *Modern Castings*, 1996, pp. 89–100.
10. C.M. Yen, W.J. Evans and C.J. Cole. Measuring the quality of Aluminium casting alloys with Microprocessor aided thermal análisis, *AFS Transactions* 93, 1985.
11. Barlow, J. O., and D. M. Stefanescu. Computer-aided cooling curve analysis revisited.” *Transactions of the American Foundrymen’s Society*, 1998, Vol. 106, pp 349-354.
12. Cruz, H., et al. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method, *Journal of materials processing technology*, 2006, Vol. 178 pp. 128-134.
13. Fras, E., et al. A new concept in thermal analysis of castings, *Transactions of the American Foundrymen’s Society*, 1993, Vol. 101, pp. 505-511.
14. Baez J, Gonzalez C., Chavez M.R., Castro M., Juarez J. Fourier thermal analysis of the solidification kinetics in A356/SiCp cast composites, *Journal of materials processing technology*, 2004, Vol. 153–154, pp 531–536.
15. Farahany S, Ourdjini A, Idris MH, Shabestari SG. Computer-aided cooling curve thermal analysis of near eutectic Al–Si–Cu–Fe alloy, *J Therm Anal Calorim*. 2013, Vol 114, pp. 705-17.
16. Farahany S, Ourdjini A, Abu Bakar TA, Idris MH. A new approach to assess the effects of Sr and Bi interaction in ADC12 Al-Si die casting alloy, *Thermochim Acta*, 2014, Vol 575, pp. 179-87.

17. Shabestari SG, Ghoncheh MH, Momeni H. Evaluation of formation of intermetallic compounds in Al₂₀Zn₄ alloy using thermal analysis technique. *Thermochim Acta*, 2014, Vol 589:174-82.
18. J.W. Gibbs, M.J. Kaufman, R.E. Hackenberg, and P.F. Mendez. Cooling Curve Analysis to Determine Phase Fractions in Solid-State Precipitation Reactions, *Metall. Mater. Trans. A*, 2010, vol. 41A, pp. 2216–23.
19. J.W. Gibbs and P.F. Mendez. Solid fraction measurement using equation-based cooling curve analysis, *Scripta Mater.*, 2008, vol. 58, pp. 699–702.
20. W. Yang, F. Liu, and G.C. Yang. Description of Recalescence in Bulk Undercooled Alloys, *Adv. Mater. Res.*, 2010, vols. 97–101, pp. 995–98.
21. W. Yang, F. Liu, H.F. Wang, Z. Chen, G.C. Yang, and Y.H. Zhou. Non-equilibrium transformation path for bulk undercooled hypereutectic Fe–B alloy, *J. Alloy. Compd.*, 2010, vol. 491, pp. 118–22.