



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA**  
**MAESTRÍA EN METALURGIA**

**“Simulación del enfriamiento asociado con la solidificación de una  
aleación eutéctica a partir de modelado mecanístico e información  
experimental”**

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

**PRESENTA:**  
**IQM EUSEBIO CÁNDIDO ATLATENCO TLAPANCO**

**TUTOR**  
**Dr. CARLOS GONZÁLEZ RIVERA**  
**FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**

**MÉXICO, D. F. SEPTIEMBRE DE 2013**



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. Marco Aurelio Ramírez Argáez, (FQ, UNAM)**

Secretario: **Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes, (ICF, UNAM)**

Vocal: **Dr. Carlos González Rivera, (FQ, UNAM)**

1er. Suplente: **Dr. Osvaldo Cedillo Flores, (ICF, UNAM)**

2do. Suplente: **Dr. Arturo Juárez Hernández, (FIME, UANL)**

Lugar donde se realizó la tesis: Laboratorio de Fundición, Edificio D.

**Facultad de Química, UNAM**

**TUTOR DE TESIS:**

**Dr. Carlos González Rivera**

---

## **Agradecimientos:**

**A la DGAPA, Proyecto PAPIIT IN113912 por financiar parte de la infraestructura, así como los materiales y herramientas usados que hicieron posible la experimentación en este trabajo de tesis.**

## ÍNDICE

---

<b>Resumen .....</b>	<b>2</b>
<b>1. Planteamiento del problema .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1 Objetivos .....</b>	<b>4</b>
<b>1.2 Metas .....</b>	<b>5</b>
<b>2. Justificación y alcances .....</b>	<b>6</b>
<b>3. Estado del arte .....</b>	<b>8</b>
<b>3.1 Fundamentación del Método de Newton .....</b>	<b>14</b>
<b>4. Metodología y desarrollo experimental .....</b>	<b>25</b>
<b>4.1 Metodología .....</b>	<b>25</b>
<b>4.2 Desarrollo .....</b>	<b>26</b>
<b>4.3 Arreglo experimental .....</b>	<b>27</b>
<b>4.4 Experimentación .....</b>	<b>27</b>
<b>4.5 Micro-macro modelo de solidificación .....</b>	<b>30</b>
<b>5. Resultados y análisis .....</b>	<b>37</b>
<b>6. Conclusiones .....</b>	<b>47</b>
<b>7. Bibliografía .....</b>	<b>48</b>
<b>Anexo 1 .....</b>	<b>51</b>

## **“Simulación del enfriamiento asociado con la solidificación de una aleación eutéctica a partir de modelado mecanístico e información experimental”**

### **RESUMEN**

Con el propósito de tener un mejor conocimiento de los fenómenos térmicos y cinéticos de la formación de la microestructura que suceden durante el enfriamiento y la solidificación de una aleación eutéctica se implementó, en este trabajo, un arreglo experimental para obtener curvas de enfriamiento y solidificación de la aleación líquida eutéctica Al-Cu enfriada en molde metálico cilíndrico aislado térmicamente en la base y la tapa para que la transferencia de calor se efectuara únicamente en la dirección radial. El propósito de este trabajo fue el desarrollo y validación de una metodología para la determinación, a partir del tratamiento de datos experimentales, del coeficiente global de transferencia de calor, calor latente, densidad de la nucleación y cinética del coeficiente de crecimiento de grano eutéctico. Se describen los métodos utilizados para obtener los parámetros mencionados.

Se implementó en un programa de cómputo, un modelo mecanístico que acopla la transferencia de calor y la cinética de solidificación de una aleación eutéctica Al-Cu, con el fin de simular el enfriamiento y la solidificación eutéctica de Al-Cu dentro de un molde metálico. Los parámetros térmicos y cinéticos obtenidos a partir de la información experimental utilizando la metodología desarrollada en este trabajo fueron utilizados en el modelo para simular las curvas de enfriamiento experimentales y validar este trabajo.

Se encontró una buena concordancia entre las curvas de enfriamiento experimentales y las simuladas lo que sugiere que la metodología desarrollada en este trabajo podría ser útil para generar información térmica y cinética de solidificación necesarios para simular el enfriamiento y la solidificación de aleaciones similares.

## **“Simulation of the cooling and solidification of eutectic Al-Cu alloy using mechanistic modeling and experimental data”**

### **ABSTRACT**

In order to have a better understanding of the thermal and kinetic phenomena of the formation of the microstructure occurring during cooling and solidification of an eutectic alloy, an experimental setup was implemented in this work to obtain cooling and solidification curves of the eutectic liquid Al-Cu alloy, which was cooled in a cylindrical metal mold insulated at the top and bottom so the heat flows only in the radial direction. The purpose of this work was the development and validation of a methodology for determining, from the treatment of experimental data, the overall heat transfer coefficient, the latent heat, the nucleation density and the growth rate kinetics of eutectic grains. The methods used to obtain the mentioned parameters are described.

.A mechanistic model coupling the heat transfer and the solidification kinetics of eutectic Al-Cu was implemented in a computer program in order to simulate the cooling and solidification of eutectic Al-Cu into a metallic mould. The thermal and kinetic parameters obtained from the experimental information using the methodology developed in this work were feed into the model to simulate the experimental cooling curves and validate this work.

It was found a good concordance between the experimental and the simulated cooling curves which suggest that the methodology developed in this work could be useful to obtain thermal and solidification kinetics data needed to simulate the cooling and solidification of similar alloys.

## 1. Planteamiento del problema

Los fenómenos que suceden durante el enfriamiento y la solidificación de una aleación eutéctica están controlados por fenómenos térmicos y cinéticos de formación de microestructura que dependen de la naturaleza de las dos fases solidas que crecen simultáneamente formando los granos de microconstituyente eutéctico. El proceso de formación de sólido tiene manifestaciones térmicas tales que cuando la solidificación se realiza en condiciones controladas y reproducibles la curva de enfriamiento experimental puede ser procesada para extraer información relativa a la cinética de solidificación así como el calor latente y los valores del coeficiente de transferencia de calor actuante durante el enfriamiento y la solidificación.

### 1.1 Objetivos

- Diseñar un arreglo experimental que permita la obtención de la evolución de la fracción sólida y el calor latente de solidificación empleando el método de Análisis Térmico de Newton así como los coeficientes de transferencia de calor asociados con el enfriamiento y solidificación de una aleación eutéctica Al-Cu que solidifica en un molde metálico.
- Implementar un método mejorado para medir el calor latente.
- Establecer el valor del coeficiente de crecimiento de grano eutéctico a partir de la información generada.
- Implementar la metodología requerida para el empleo de dicha información en un macro micro modelo de solidificación destinado a simular los resultados experimentales para finalmente comparar la predicción con la realidad experimental y validar este trabajo.



## 1.2 Metas

- Implementar el arreglo experimental para obtener los coeficientes de transferencia de calor del enfriamiento y solidificación, en molde metálico, de una aleación eutéctica Al-Cu, y realizar la experimentación programada.
- Calcular el coeficiente de transferencia de calor actuante durante el enfriamiento de las probetas experimentales a partir de curvas de enfriamiento experimentales.
- Calcular el calor latente por el método de Newton con datos experimentales
- Calcular el coeficiente de crecimiento de grano a partir de parámetros experimentales.
- Desarrollo del algoritmo para predecir el enfriamiento y solidificación del eutéctico Al-Cu para efectuar la validación y su implementación en un programa de cómputo.
- Emplear la información generada de los datos experimentales en el modelo mecanístico desarrollado para simular las curvas de enfriamiento experimental y validar el método.
- Proponer un método mejorado para obtener el calor latente de solidificación.

## 2. Justificación y alcances

El control de las microestructuras debidas a la solidificación es vital para el desarrollo y mejoramiento de la calidad y propiedades de las piezas de fundición. La predicción de la formación y evolución de la microestructura de colada está íntimamente ligada a la comprensión de la cinética de la solidificación. Para tal propósito se han desarrollado varios tipos de modelos en el último par de décadas. En los trabajos de Liu et al [1] and Nakajima et al [2] se discuten los progresos metodológicos recientes en la modelación de solidificación en piezas.

Los modelos usados en la simulación de la solidificación involucran cálculos de la evolución del calor latente y de la cinética de nucleación y crecimiento los cuales dependen de la accesibilidad de datos de calor latente y de la disponibilidad de leyes de nucleación y crecimiento capaces de reproducir el comportamiento experimental. Por lo tanto, hay necesidad de desarrollar nuevos métodos experimentales para obtener datos que permitan la simulación de la cinética de la solidificación para aleaciones específicas.

El método Newton de análisis térmico (NTA) se ha usado para obtener el calor latente y para estudiar la cinética de solidificación de diferentes sistemas de aleaciones comerciales de interés metalúrgico [3] y de composites con matriz metálica [4]. Este método ha sido descrito con detalle por Stefanescu et al [5]. El NTA da solamente información de la cinética de solidificación en la evolución de la fracción de sólido,  $f_s$ , y la rapidez de solidificación  $df_s/dt$ . Con la idea de obtener información más detallada de la cinética de crecimiento eutéctico equiaxiado se han reportado algunos esfuerzos sobre el desarrollo y validación de metodologías que permitan la caracterización del crecimiento del grano durante la solidificación de aleaciones líquidas subenfriadas.

La ecuación exponencial  $\left(\frac{dR}{dt}\right) = \mu\Delta T^n$  se ha utilizado para describir el crecimiento de grano equiaxiado en función de el subenfriamiento ( $\Delta T$ ). En ésta ecuación R es el radio del grano, t es el tiempo,  $\mu$  y n son los parámetros de

crecimiento y  $\Delta T = T_E - T$ , define al subenfriamiento, donde  $T_E$  es la temperatura eutéctica y  $T$  es la temperatura instantánea durante la solidificación. Degand et al. [6] efectuaron experimentos con el eutéctico Al-Si. Encontraron que si el valor del coeficiente exponencial  $n$  se mantiene con un valor constante de 2, de acuerdo a la teoría clásica de crecimiento eutéctico, la presencia de Sr decrece el valor del coeficiente de crecimiento pre exponencial del eutéctico modificado

Uno de los problemas principales de las metodologías experimentales actuales para generar datos sobre los aspectos planteados es la falta de validación que contraste con las curvas de enfriamiento experimentales. Para hacer lo anterior, es necesario simular el enfriamiento de una probeta bajo las mismas condiciones, lo cual solamente es posible si hay datos del coeficiente global actuante de transferencia de calor

Durante el enfriamiento de aleaciones líquidas en moldes metálicos, dicho enfriamiento se puede representar usando un coeficiente global de transferencia de calor, el cual se puede obtener por el modelado inverso de la transferencia de calor.

De acuerdo con lo anterior, el propósito de este trabajo fue el desarrollo y validación de una metodología para la determinación del coeficiente global de transferencia de calor, calor latente, densidad de la nucleación y cinética del coeficiente de crecimiento de grano eutéctico.

El método se aplicó a la aleación eutéctica Al-Cu y la validación se hizo usando un modelo de transferencia de calor-cinética de solidificación desarrollado para simular el enfriamiento de las probetas experimentales usando los datos generados por esta metodología.

### 3. Estado del arte

La solidificación es una transformación de fase presente en los procesos de obtención de productos metálicos, ya sea en su etapa final de elaboración, como en los productos obtenidos mediante el proceso de fundición en sus diferentes variantes, como lo son: la fundición en moldes de arena, la fundición en moldes metálicos o en una etapa intermedia de su procesamiento, como la obtención de lingotes que serán procesados termomecánicamente para obtener productos planos y no planos. La microestructura formada durante la solidificación afecta directamente las propiedades del producto solidificado y cuando la solidificación se realiza en una etapa intermedia del procesamiento, puede persistir a través de pasos subsecuentes de elaboración y puede afectar la calidad y las propiedades de los productos metálicos finales [1, 7].

El control de la microestructura de solidificación es esencial para modificar y mejorar la calidad y las propiedades de los productos solidificados. La predicción de la formación y evolución de la microestructura durante la solidificación es un elemento indispensable en el control de la microestructura de solidificación y por lo tanto el modelado y la simulación de la formación de esas microestructuras son de interés considerable [8].

En las últimas dos décadas se han desarrollado varias aproximaciones para simular la formación de microestructura durante la solidificación. Se han desarrollado modelos determinísticos y modelos combinados que incluyen tanto aspectos determinísticos como probabilísticos [2, 9, 10, 11, 12].

El propósito de estos modelos es el de generar una descripción temporal y espacial del movimiento de la interfase solido-liquido y en consecuencia predecir la microestructura de solidificación. Cuando se simula la solidificación con ese propósito, se pueden considerar cuatro escalas de longitud o tamaño de los aspectos considerados, mostrados en la figura 1, [2].

Modelos utilizados para la simulación.	Transporte estándar o macroscópico.	Microescala (CA) Frente de avance	Modelos de perfil de fase (PFM)	Dinámica molecular, primeros principios
Escala	Escala macroscópica (mm a m)	Escala mesoscópica ( $\mu\text{m}$ a cm)	Escala microscópica (nm a $\mu\text{m}$ )	Escala atómica (~nm)
Fenómenos	Macrosegregación, rechupes, fisuras.	Estructura de colada, morfología dendrítica, microsegregación, transformación (Eutéctica, peritética)...	Morfología de grano (tipo de dendrita, tipo de fase), microsegregación (precipitación), transformación (eutéctica, peritética)...	Nucleación, energías interfaciales.

**Figura 1. Escalas de longitud para la simulación de la solidificación [2]**

- La escala macroscópica (macroestructura). Es del orden de mm a m y los aspectos considerados a este nivel incluyen la macrosegregación, la presencia de macrorrechupes por contracción, fracturas, etc.
- Las escalas mesoscópica y microscópica (microestructura) que son del orden de micras a cm y de nm a micras respectivamente. La simulación a esta escala incluyen el tamaño y forma de grano (columnar o equiaxiado), la morfología de la dendrita (el espaciamiento dendrítico), la microsegregación y la consecuente precipitación de microconstituyentes, etc. En la mayoría de los casos las propiedades de un material dependen de la estructura de solidificación a estos niveles.
- La escala atómica es del orden de nanómetros

Para simular la formación del sólido a los diferentes niveles se tiene como principales aproximaciones en orden cronológico de su aparición en la literatura especializada al modelado macroscópico, el micro macro modelado determinístico, el modelado probabilístico-determinístico celular automático (CA), el phase field modeling (PFM), acoplamiento CA-PFM para analizar aspectos de interés en la formación de microestructuras durante la solidificación y paralelamente el desarrollo de cálculos atomísticos.

Cada tipo de modelado presenta ventajas y desventajas. Por ejemplo los modelos determinísticos en su versión más general se basan en simular la difusión de soluto y acoplar lo con las ecuaciones asociadas a la conservación de la materia, la energía y la cantidad de movimiento para simular la formación de sólido. Sin embargo la aplicabilidad de los modelos determinísticos es limitada ya que desprecian cualquier aspecto relacionado con efectos cristalográficos, no pueden capturar la selección de granos que ocurre cerca de la superficie del molde que da lugar a la región columnar y por lo tanto estos modelos no pueden predecir la transición columnar-equiaxial presente en diferentes sistemas de aleaciones binarias y multicomponentes. Estos aspectos son particularmente importantes en la solidificación direccional o en la producción de aleaciones dendríticas monocristalinas usadas en aplicaciones aeroespaciales.

Los métodos PFM pueden predecir con precisión el crecimiento dendrítico con una descripción detallada de la microestructuras solidificadas y son en consecuencia una herramienta poderosa para desarrollar conocimiento fundamental de la dinámica de selección del patrón geométrico que adoptan las dendritas y otros componentes estructurales, sin embargo su aplicabilidad se ha visto limitada por la gran capacidad de cómputo requerida.

Un punto relevante para este trabajo es que para su planteamiento y validación, tanto de los modelos determinísticos como de los determinísticos probabilísticos (CA), (CA-PFM) es que se requiere de la disponibilidad de datos adecuados de calor latente así como de micro modelos de nucleación y de crecimiento debidamente validados experimentalmente.

Para describir el proceso de formación de las fases y microconstituyentes sólidos, se utilizan modelos cinéticos que involucran la disponibilidad de información experimental de la evolución térmica y de la evolución microestructural del sistema bajo estudio.

Durante la solidificación y en función de consideraciones cinéticas y termodinámicas en donde los principales factores a considerar involucran a la

composición química y a las condiciones de enfriamiento. La solidificación equiaxial eutéctica y la solidificación dendrítica representan los casos más relevantes de solidificación de aleaciones metálicas.

Es necesario desarrollar metodologías experimentales que permitan elaborar modelos cinéticos de nucleación y crecimiento que, una vez incorporados como algoritmos en software CFD (Computational Fluid Dynamics), describan realísticamente la formación de la microestructura durante la solidificación. La disponibilidad de estos modelos facilitaría la validación de cálculos realizados mediante aproximaciones alternativas como CA y PFM y otros planteamientos basados en aproximaciones aun en desarrollo. Un primer paso, en este sentido, es el desarrollo de metodologías que describan de manera apegada a la realidad experimental el crecimiento de granos equiaxiales eutécticos, que presentan la particularidad de involucrar granos en crecimiento que son totalmente sólidos, con un microconstituyente formado por dos fases que crecen de modo cooperativo, lo cual simplifica en gran medida la implementación de metodologías para tal fin. En vista de extender posteriormente dichas metodologías al caso más complejo del análisis del crecimiento equiaxial dendrítico, en donde se requiere adicionalmente, involucrar la distribución de soluto.

En este segundo caso, durante la solidificación equiaxial dendrítica, esta se realiza en varias etapas, comenzando con la nucleación heterogénea en substratos preexistentes seguida del crecimiento equiaxial de los granos semisólidos, que continua hasta que se alcanza la coherencia dendrítica a una fracción sólida que depende del intervalo de solidificación de la aleación (composición química) y de las condiciones de enfriamiento (velocidad de enfriamiento). En donde los granos adyacentes en crecimiento se alcanzan unos a otros con sus campos térmicos y solutales cesando el crecimiento radial e iniciando la siguiente etapa de engrosamiento dendrítico la cual continua hasta que se presenta la solidificación del microconstituyente eutéctico hasta agotar todo el líquido remanente. En este caso el modelo de crecimiento equiaxial dendrítico describe el crecimiento de grano desde la nucleación hasta que el sistema alcanza el punto de coherencia

dendrítica, luego de lo cual la evolución de la fracción sólida puede ser descrita adecuadamente mediante la aproximación de Scheil.

Se han planteado diferentes modelos de crecimiento de grano en función del subenfriamiento presente y la determinación experimental de los coeficientes cinéticos asociados involucra la necesidad de generar experimentalmente la información relativa a la evolución de la fracción sólida y la densidad de granos presentes en diferentes etapas durante la solidificación. Por lo que es de importancia fundamental desarrollar dispositivos y metodologías experimentales confiables y reproducibles para éste fin, lo cual constituye el objetivo de este trabajo.

En cuanto a la cuantificación de la evolución de la fracción sólida, los métodos de análisis térmico asistido por computadora (computer aided-cooling curve analysis (CA-CCA)) han sido empleados para estudiar la cinética de solidificación de diferentes sistemas de aleación de interés metalúrgico [3, 13, 14, 15, 16]. Los dos métodos más representativos son el método de Newton (NTA) y el método de Fourier (FTA). Como no existe una velocidad de enfriamiento impuesta, como en el caso del análisis térmico convencional realizado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, differential scanning calorimetry) y análisis térmico diferencial (DTA, differential thermal analysis), la determinación es más sensible sobre todo en los momentos iniciales de la solidificación, es decir durante la nucleación y el inicio del crecimiento ya que el sistema evoluciona térmicamente de forma libre en función del calor transferido a los alrededores y del calor latente liberado por la solidificación que se realiza dentro de la muestra.

En este trabajo se emplea el método de Newton que básicamente consiste en procesar numéricamente la curva de enfriamiento obtenida de un termopar ubicado en el centro térmico de una probeta inicialmente líquida a la que seguirá el proceso de enfriamiento y solidificación dentro de un molde metálico que solidifica unidireccionalmente en la dirección radial.



El procesamiento numérico consiste en obtener la primera derivada y graficarla en función del tiempo, identificar los puntos de inicio y fin de solidificación, calcular la curva zero de Newton mediante interpolación exponencial entre los puntos anteriormente señalados, integrar numéricamente el área entre la primera derivada y la curva cero de Newton para obtener el calor latente y la evolución de la fracción sólida en función del tiempo.

Lo anterior se muestra en la figura 2 donde en la parte superior se presenta a la curva de enfriamiento, mientras que en la parte inferior se muestra a su primera

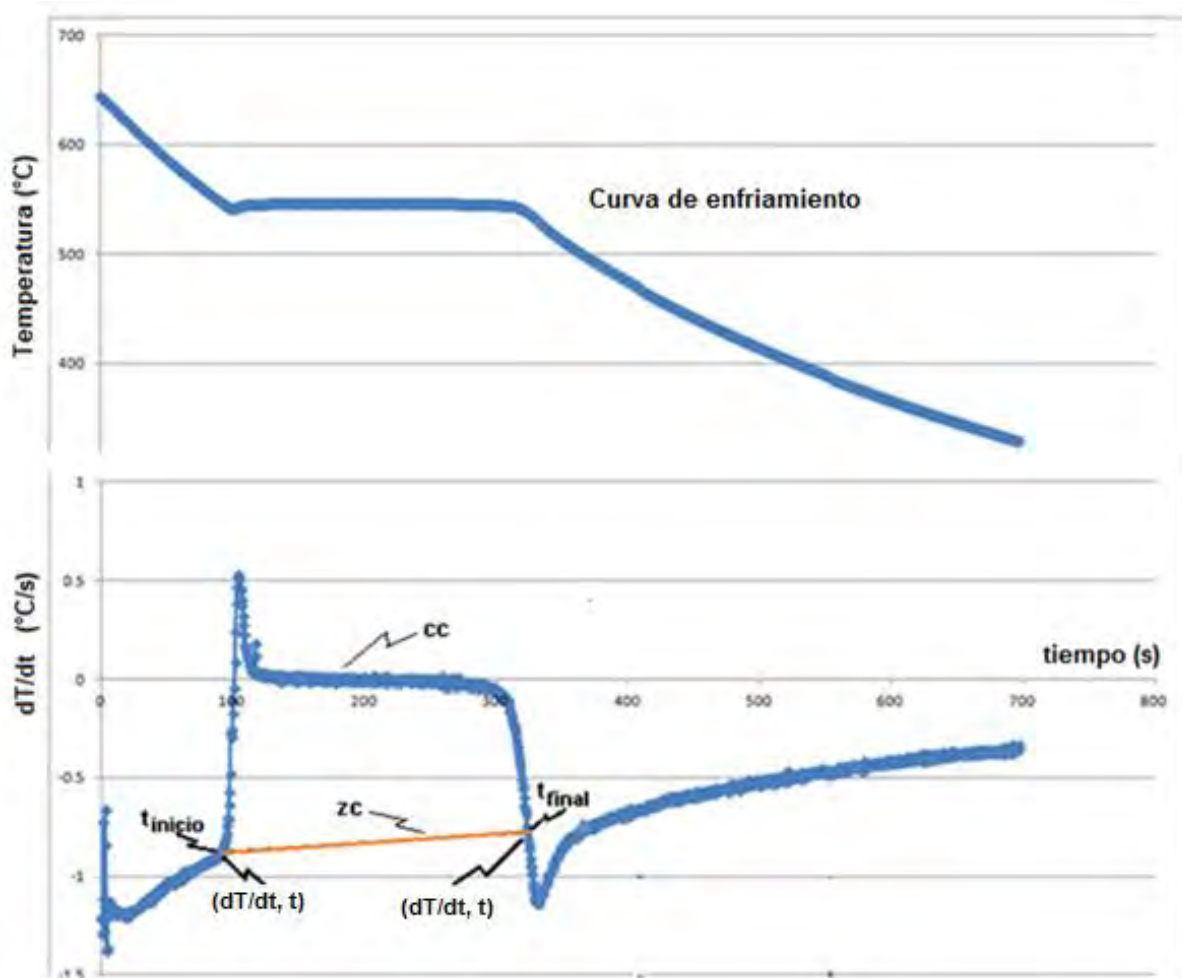


Figura 2. Curva de enfriamiento, primera derivada de la curva de enfriamiento y la curva zero para una aleación eutéctica Al-Cu vaciada en molde metálico cilíndrico con diámetro de 3 cm.

derivada, con respecto al tiempo, obtenida empleando diferencias finitas divididas. En la grafica de la primera derivada también se presentan los tiempos de inicio y fin de solidificación,  $t_{\text{inicio}}$  y  $t_{\text{final}}$  respectivamente y entre los puntos definidos por estos tiempos se muestra la curva cero de Newton, obtenida mediante interpolación exponencial entre estos puntos.

### 3.1 Fundamentación del Método de Newton

El método de Newton hace la suposición de que el metal no presenta gradientes térmicos en su interior, es decir todo el metal se encuentra a la misma temperatura a un tiempo dado durante el enfriamiento. Con dicha suposición, se puede conocer la evolución térmica del metal mediante un balance global de energía, el cual se expresa en la siguiente ecuación:

$$Q_{SU} + Q_{TR} = Q_{AC} \quad (1)$$

donde:  $Q_{SU}$  = Flujo de calor que abandona el metal hacia los alrededores

$Q_{TR}$  = Flujo de calor que se genera en el metal debido a la solidificación

$Q_{AC}$  = Flujo de calor que se acumula en el metal.

Si se asume que la convección es el mecanismo controlante de transferencia de calor, la ecuación (1) adopta la siguiente forma:

$$-h_o A (T - T_{\infty}) + \frac{dQ_{TR}}{dt} = V \cdot \rho \cdot C_p \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

donde:  $V$  es el volumen del metal ( $m^3$ ),  $\rho$  es la densidad del metal ( $Kg/m^3$ ),  $C_p$  es el calor específico del metal ( $J/Kg^{\circ}C$ ),  $T$  es la temperatura ( $^{\circ}C$ ),  $t$  es el tiempo (s),  $h_o$  es el coeficiente de transferencia de calor por convección ( $W/m^2^{\circ}C$ ),  $A$  es el área de transferencia de calor ( $m^2$ ) y  $T_{\infty}$  es la temperatura ambiente ( $^{\circ}C$ ).

Re-arreglando la ecuación (2) para determinar la expresión que describe a la primera derivada con respecto al tiempo de la curva de enfriamiento, conocida también como velocidad de enfriamiento, (cooling rate  $dT/dt$ ), se tiene:

$$\frac{dT}{dt}_{cc} = \frac{1}{V \cdot \rho \cdot Cp} \left[ \frac{dQ_{TR}}{dt} - h_0 A (T - T_\infty) \right] \quad (3)$$

El subíndice cc representa la curva de enfriamiento

La ecuación (3) es válida cuando el metal sufre transformación de fase, en caso de que no existiera ésta, dicha ecuación se reduce a:

$$\frac{dT}{dt}_{zc} = - \frac{h_0 A (T - T_\infty)}{V \cdot \rho \cdot Cp} \quad (4)$$

El subíndice zc representa la curva zero

La ecuación (4) representa la velocidad de enfriamiento que presentaría el sistema si no hubiera la liberación de calor latente asociada al cambio de fase, también llamada curva cero (zero curve). Despejando de la ecuación (3) el término de generación de calor latente permite obtener la expresión para calcular el flujo de calor liberado durante la solidificación como:

$$\frac{dQ_{TR}}{dt} = V \cdot \rho \cdot Cp \left[ \left( \frac{dT}{dt} \right)_{cc} - \left( \frac{dT}{dt} \right)_{zc} \right] \quad (5)$$

Integrando la ecuación (5) con respecto al tiempo, desde el tiempo de inicio de solidificación,  $t_{inicio}$ , hasta el tiempo de fin de solidificación,  $t_{final}$ :

$$Q_{TR} = V \cdot \rho \cdot Cp \int_{t_{inicio}}^{t_{final}} \left[ \left( \frac{dT}{dt} \right)_{cc} - \left( \frac{dT}{dt} \right)_{zc} \right] dt \quad (6)$$

se obtiene  $Q_{TR}$ , que es la energía liberada, (J) durante la solidificación. La entalpía de solidificación, (J/Kg), se obtiene de la siguiente manera:

$$\Delta H_s = \frac{Q_{TR}}{V \cdot \rho} \quad (7)$$

donde:  $\Delta H_s$  es la entalpía de solidificación por unidad de masa.

La fracción sólida ( $f_s$ ) a un tiempo  $t$  durante la solidificación, se calcula dividiendo el área instantánea ubicada entre la velocidad de enfriamiento ( $dT/dt$ ) y la curva cero por el área total calculada anteriormente para determinar la entalpía de solidificación.

$$f_s = \frac{\int_{t_{inicio}}^t \left[ \left( \frac{dT}{dt} \right)_{cc} - \left( \frac{dT}{dt} \right)_{zc} \right]}{\int_{t_{inicio}}^{t_{final}} \left[ \left( \frac{dT}{dt} \right)_{cc} - \left( \frac{dT}{dt} \right)_{zc} \right]} \quad (8)$$

Con base en la información obtenida del procesamiento de la curva de enfriamiento es posible obtener la información sobre la fracción sólida en función del tiempo y temperatura,  $f_s(t, T)$ . Esta información puede ser usada en la simulación de la cinética de la solidificación en lugar de leyes semiempíricas de nucleación y crecimiento. Otra aplicación es la estimación de la cantidad de fases de un producto de fundición, cuya evaluación se torna difícil por técnicas metalográficas.

Se ha encontrado que la velocidad de crecimiento de granos equiaxiales depende del subenfriamiento presente en el líquido remanente. Para describir el crecimiento de granos equiaxiales tanto eutécticos como dendríticos se han empleado

expresiones de tipo exponencial, entre otras, como la expresada en la ecuación (9):

$$\frac{dR}{dt} = \mu \Delta T^2 \quad (9)$$

Con el fin de establecer métodos experimentales para evaluar los parámetros de crecimiento ( $\mu$  y  $n$ ) es necesario postular un modelo que conecte el número y las dimensiones de los granos presentes con una función dependiente del tiempo y la fracción sólida.

A este respecto, se ha encontrado que los modelos que describen la evolución de la microestructura durante una transformación, que no es isotérmica, sino que se realiza durante un proceso continuo de cambio de temperatura, pueden ser obtenidos de manera adecuada a partir de la aproximación denominada de variables de estado interno (internal variable state) [17]. En este caso se parte de suponer una transformación isocinética. Una transformación es considerada isocinética si los incrementos de transformación observados en etapas isotérmicas infinitesimales de tiempo son aditivos. Esta suposición se utiliza, entre otras aproximaciones, para estudios de cinética de transformaciones de fase empleando análisis térmico mediante DSC y DTA, [18]. La evolución de la microestructura es capturada en términos de variaciones diferenciales de las variables de estado con respecto al tiempo. La solución de las ecuaciones diferenciales acopladas, proporciona la evolución de las variables de estado en función del tiempo usando un método de integración. En el nivel más simple, suponiendo la solidificación equiaxial eutéctica de granos esféricos presentes en el número establecido por un modelo de nucleación; la microestructura puede ser descrita por dos variables de estado, la fracción sólida y el tamaño promedio del grano. Alternativamente y en base a las suposiciones del modelo, el número de granos por unidad de volumen puede utilizarse en lugar de alguna de esas dos variables, ya que solo dos de estas tres variables son independientes. Durante la transformación de fase, la microestructura evolucionará conforme transcurra el

tiempo, lo que a su vez, resultara en la liberación de calor latente y en cambios en la temperatura, la fracción sólida y el radio promedio de grano.

Con lo anterior en mente, se han planteado dos metodologías para evaluar las constantes cinéticas de crecimiento de grano. En la primera de ellas, aplicable al crecimiento equiaxial eutéctico, en 1995 Degand [6] asume un valor del exponente  $n$  igual a 2, de acuerdo con la teoría clásica de crecimiento eutéctico y desarrolla un procedimiento experimental para evaluar el coeficiente pre exponencial  $\mu$  a partir del análisis térmico y la determinación de la densidad de granos por unidad de volumen para la aleación eutéctica Al-Si sin modificar y modificada con Sr y solidificadas de manera continua. A partir de las mediciones de radio promedio de grano, de la obtención de la evolución de la fracción sólida empleando el método de Newton y de los datos de la evolución del subenfriamiento durante la solidificación obtenidos de la curva de enfriamiento experimental, se obtienen valores promedio del coeficiente aplicando la siguiente integración:

$$\mu = \frac{R}{\int_{t_{\text{inicio}}}^{t_{\text{empalme}}} \Delta T^2 dt} \quad (10)$$

Donde  $R$  es el radio promedio de grano en la muestra sólida,  $\Delta T$  es el subenfriamiento instantáneo,  $t$  es el tiempo,  $t_{\text{inicio}}$  es el tiempo inicial asumido para el crecimiento, que corresponde al punto de subenfriamiento máximo de la curva de enfriamiento y  $t_{\text{empalme}}$  es el tiempo de empalme o interbloqueo entre granos en crecimiento que se asume igual al tiempo en que se alcanza una fracción sólida de 0.74, correspondiente al empaquetamiento más denso de un conjunto de esferas sólidas del mismo radio. Degand encontró que el coeficiente de crecimiento se abatía conforme se incrementaba el grado de modificación por la presencia de mayores cantidades de Sr, como resultado del efecto de la presencia de este sobre los hábitos de crecimiento del silicio del eutéctico Al-Si.

La aplicación de este método requiere de la curva de enfriamiento, del macroataque, de la determinación del radio promedio de grano y de la evolución de  $f_s$  en función del tiempo, esta última obtenible del método de Newton.

Casi diez años después Dioszegi [19] fue más allá al plantear un método para determinar tanto a  $\mu$  como a  $n$  a partir de los mismos elementos experimentales es decir obtención de curvas de enfriamiento, obtención de la densidad de granos eutécticos en el producto solidificado, procesamiento numérico de las curvas mediante el método de Fourier [2, 7, 8, 9, 10] para obtener la evolución de la fracción sólida. En este caso se parte de suponer que la fracción sólida del sistema está constituida por un conjunto de  $N$  esferas sólidas con el mismo radio promedio considerando el interbloqueo entre granos de acuerdo con el modelo de Johnson Mehl –Avrami:

$$f_s = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi NR^3\right) \quad (11)$$

Como la fracción sólida es conocida en todo tiempo durante la solidificación y el número de núcleos por unidad de volumen es estimado a partir de determinaciones metalográficas de conteo de granos, es posible calcular el radio promedio instantáneo de grano de acuerdo con la ecuación. (12)

$$R^t = \left[ -\frac{3 \ln(1 - f_s^t)}{4\pi N} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (12)$$

De tal modo que la velocidad de crecimiento de grano puede ser obtenida por diferencias divididas, ecuación (13).

$$\frac{dR^{t+\Delta t}}{dT} = \frac{R^{t+\Delta t} - R^t}{\Delta t} \quad (13)$$

Los coeficientes cinéticos son obtenidos al graficar  $\ln(dR/dt)$  vs  $\ln(\Delta T)$  efectuando una regresión lineal.

Se menciona en la justificación de este trabajo que se requiere simular el enfriamiento del eutéctico Al-Cu bajo condiciones representativas de las condiciones de enfriamiento experimental de la aleación, que es enfriada desde su estado líquido dentro de un molde metálico cilíndrico, aislado térmicamente en su tapa y en su base y que se enfría unidireccionalmente en la dirección radial.

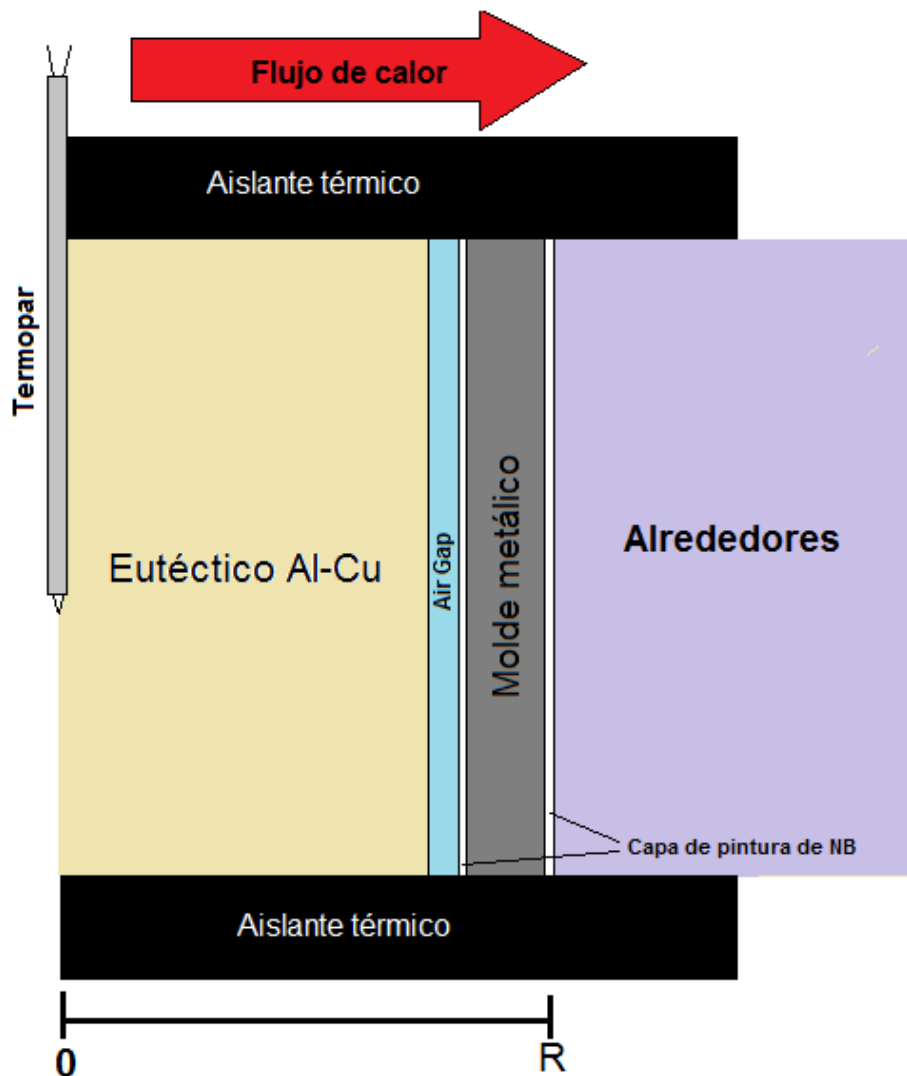
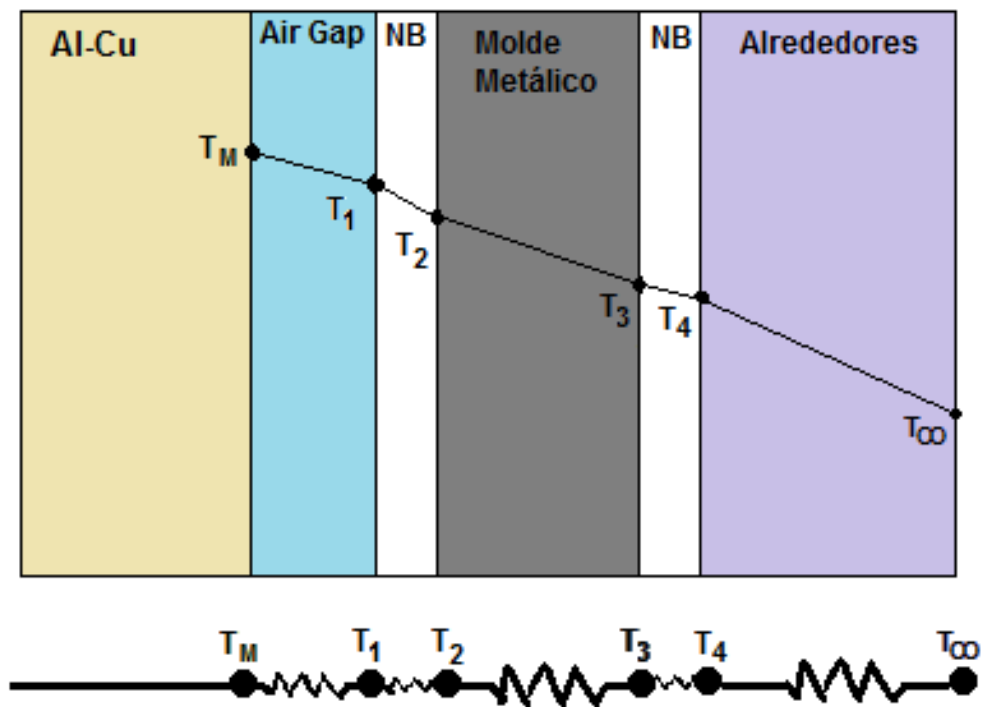


Figura 3. Sistema bajo estudio para el cálculo del coeficiente global de transferencia de calor.



En la figura 3 se muestra un esquema del sistema bajo estudio. En esta figura se resalta que el flujo de calor que abandona al metal hacia el molde y de ahí a los alrededores pasa a través de diferentes zonas que a su vez constituyen resistencias térmicas que gobernarán la facilidad con que la muestra se enfría. Estas zonas incluyen la presencia de un resquicio o “air gap” generado por la contracción de la muestra y en donde la transferencia de calor se realizara principalmente por radiación y convección, seguido de otra zona constituida por la pared del molde metálico, donde la transferencia será conductiva, y una última zona de transferencia a los alrededores cuya transferencia de calor será una combinación de convección y radiación.



**Figura 4. Representación de las resistencias al flujo de calor en el sistema bajo estudio.**

Se puede observar en la Figura 4 que puede asumirse que existe la presencia de cuatro resistencias térmicas: la asociada al air gap  $\left(\frac{1}{h_{Air\ Gap}}\right)$ , donde  $h_{Air\ Gap}$  es el coeficiente de transferencia que se da en el air gap. La resistencia de la pared del

molde de acero  $\left(\frac{E}{k_{\text{acero}}}\right)$ , donde  $k_{\text{acero}}$  es el coeficiente de conducción térmica del acero empleado como molde,  $E$  es el espesor del molde. Las asociadas con la capa de pintura de nitruro de boro  $\left(\frac{L}{k_{\text{NB}}}\right)$  donde  $L$  es el espesor de cada capa de pintura,  $Y$  por último la asociada con la transferencia de calor por convección y radiación de la pared externa del molde hacia los alrededores  $\left(\frac{1}{h_{\infty}}\right)$ , donde  $h_{\infty}$  es el coeficiente de transferencia de calor hacia los alrededores en forma de convección y radiación, estas son capturadas a partir de mediciones experimentales de temperatura y con la aplicación del modelado inverso, el cual parte de la versión explícita del modelo aplicando las ideas básicas descritas por A. García [20], se parte de la determinación del flujo de calor que abandona al sistema y de ésta la Resistencia Global, posteriormente se determina el  $h_{\text{global}}$  (coeficiente global de transferencia de calor) a partir del inverso de la resistencia global.

$$q = -A \left( \frac{(T_M - T_{\infty})}{\frac{1}{h_{\text{Air GAP}}} + \frac{L}{k_{\text{NB}}} + \frac{E}{k_{\text{Acero}}} + \frac{L}{k_{\text{NB}}} + \frac{1}{h_{\infty}}} \right) \quad (14)$$

donde  $q$  es el flujo de calor que abandona al metal líquido y de aquí se determina la Resistencia global de la siguiente forma:

$$R_{\text{global}} = \frac{1}{h_{\text{Air GAP}}} + \frac{2L}{k_{\text{NB}}} + \frac{E}{k_{\text{Acero}}} + \frac{1}{h_{\infty}} \quad (15)$$

Ahora se aplica  $1/R_{\text{global}} = h_{\text{global}}$  y por tanto la ecuación (14) se transforma en:

$$q = -A \frac{(T_M - T_{\infty})}{R_{\text{global}}} = -h_{\text{global}} A (T_M - T_{\infty}) \quad (16)$$

donde  $h_{\text{global}}$  es un coeficiente global combinado de transferencia de calor que describe el transporte de energía por radiación y convección de la muestra hacia sus alrededores

Para la determinación de esta resistencia, ecuación (15), se ha empleado en la literatura al modelado inverso de la transferencia de calor [21, 22, 23].

En este trabajo se empleara otra aproximación, original, para obtener el coeficiente global de transferencia de calor que consiste en lo siguiente:

Se asume que no existen gradientes térmicos al interior de la probeta que solidifica y que el enfriamiento puede ser representado mediante un coeficiente global de transferencia de calor. En consecuencia se aplica el siguiente balance global de energía:

$$-hA(T - T_{\infty}) = \rho C_p V \frac{dT}{dt} \quad (17)$$

Despejando al coeficiente global de transferencia de calor ( $h$ ) y calculando el cociente  $V/A$  tomando en cuenta que el calor solo se transfiere en la dirección radial se tiene la siguiente expresión que permite calcular, a partir de datos experimentales instantáneos de temperatura del metal y temperatura ambiente,, primera derivada de la temperatura así como del radio de la probeta y datos de la densidad y la capacidad calorífica del metal bajo estudio, valores instantáneos del coeficiente de transferencia de calor que actúa en el arreglo experimental.

$$h = - \frac{\rho C_p V \frac{dT}{dt}}{A(T - T_{\infty})} \quad (18)$$

Y para el sistema en estudio  $V = (\pi R^2) h$  y  $A = (2\pi R) h$ , sólo se toma en cuenta al área lateral, por tanto  $\frac{V}{A} = \frac{R}{2}$

$$h = -\frac{\rho C_p R \frac{dT}{dt}}{2(T - T_\infty)} \quad (19)$$

De los datos experimentales se determina a  $\frac{dT}{dt}$  de la siguiente forma:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T^{t+\Delta t} - T^{t-\Delta t}}{2\Delta t} \quad (20)$$

Introduciendo los valores obtenidos ( $dT/dt$ ) de la ecuación (20) en la ecuación (19) se puede obtener la  $h$  instantánea a una temperatura instantánea. Con estos datos se realiza la gráfica  $h$  vs.  $T$ , se elimina la parte de la solidificación del eutéctico y se determina mediante ajuste numérico de la curva que mejor describe a los datos (curve fitting) qué ecuación ajustada da el mayor coeficiente de correlación y con esa ecuación se calcula el coeficiente global de transferencia de calor.

En este trabajo se pretende desarrollar de una manera integral, una metodología teórico-experimental que involucre la propuesta de un arreglo experimental cuyas condiciones de enfriamiento sean controladas y validadas a partir de simulación y retroalimentación experimental así como la propuesta de métodos para simular el enfriamiento de probetas experimentales así como la formación de granos equiaxiales eutécticos durante su solidificación a partir de información experimental de curvas de enfriamiento, densidad de granos en muestras macroatacadas, calor latente y evolución de fracción sólida obtenidas mediante el método de Newton, y de la obtención del coeficiente de transferencia de calor que reproduzca el enfriamiento presente durante la experimentación.

## **4. Metodología y desarrollo experimental**

Se estudiara experimentalmente el enfriamiento y la solidificación de la aleación eutéctica Al-Cu. De manera general se realizara la preparación de la aleación bajo estudio mediante cargas de metales y aleantes de pureza comercial que serán introducidos a la unidad de fusión en cantidades preestablecidas por un balance de masa para obtener la composición requerida, será fundida empleando las técnicas de fusión y tratamiento del metal líquido comúnmente asociadas con la fusión de esta aleación y se realizaran los ajustes de composición requeridos hasta que se alcancen las composiciones deseadas. Las muestras líquidas serán introducidas en el dispositivo elaborado y sometidas a diferentes velocidades de enfriamiento, generándose las muestras solidas y las curvas de enfriamiento asociadas a condiciones preestablecidas de solidificación continua.

Las curvas de enfriamiento y el conteo de granos obtenidos de las probetas experimentales serán procesados mediante la metodología propuesta para generar ecuaciones que describan la evolución del coeficiente de transferencia de calor durante el enfriamiento y la solidificación de la muestra así como el calor latente asociado según el método de Newton y el coeficiente cinético de crecimiento de grano de acuerdo con el método de Degand.

La información obtenida será introducida en un micro macro modelo determinístico de solidificación para su validación, comparando curvas de enfriamiento experimentales y simuladas.

### **4.1 Metodología**

La metodología utilizada fue la siguiente:

1. Diseño e Implementación de un arreglo experimental que permita obtener de manera reproducible curvas de enfriamiento y probetas metalográficas

de una aleación eutéctica Al-Cu, inicialmente líquida y enfriada dentro de un molde metálico.

2. Desarrollo e implementación en un programa de cómputo de un micro-macro modelo de solidificación para simular el enfriamiento del eutéctico Al-Cu en un molde metálico suponiendo un coeficiente global de transferencia de calor.
3. Desarrollo e implementación de un procedimiento que permita obtener el coeficiente global de transferencia de calor de una muestra metálica inicialmente líquida, que se enfría y solidifica dentro de un molde metálico cilíndrico aislado térmicamente en su tapa y en su base.
4. Desarrollo e implementación del método de Newton para obtener el calor latente y la evolución de la fracción sólida en función del tiempo a partir de curvas experimentales de enfriamiento
5. Desarrollo e implementación de un procedimiento que permita obtener el coeficiente cinético de crecimiento de grano equiaxial eutéctico aplicando el método de Degand
6. Experimentación
7. Obtención de resultados y validación de la metodología propuesta.

## 4.2 Desarrollo

El sistema empleado fue el eutéctico Al-Cu (33% en peso Cu)

En la figura 5 se puede apreciar el diagrama de fases Al-Cu que muestra un eutéctico a 33% en peso de Cu. Se seleccionó este sistema por su importancia industrial y porque de este eutéctico casi no hay trabajos, como el presente, reportados actualmente en la literatura especializada

## Al-Cu

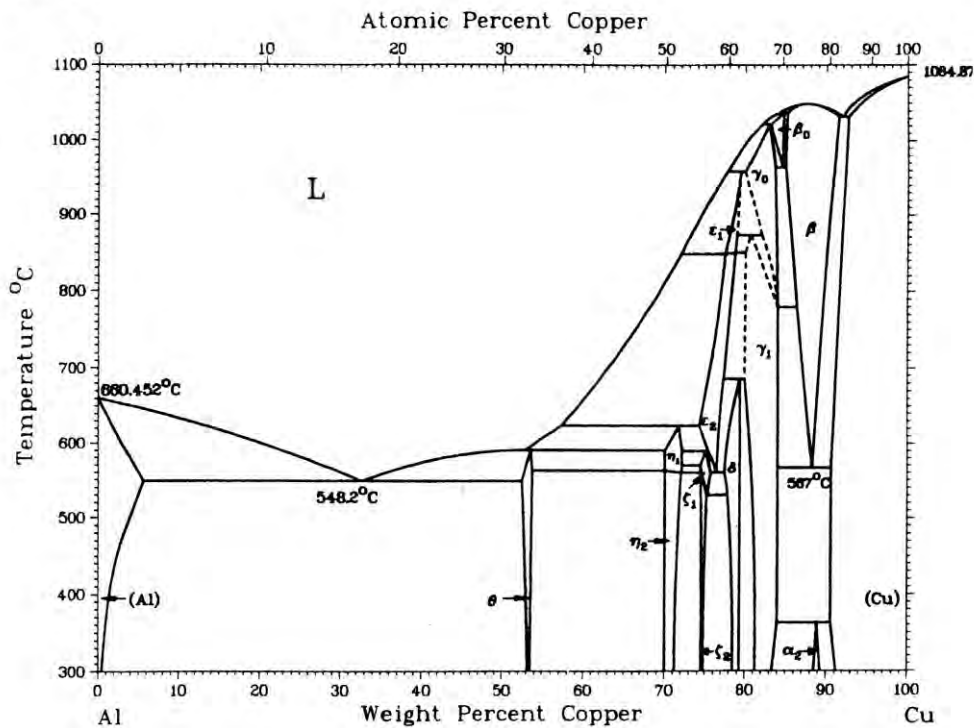


Figura 5. Diagrama de fases Al-Cu, donde el eutéctico se presenta al 33%wt de cobre.

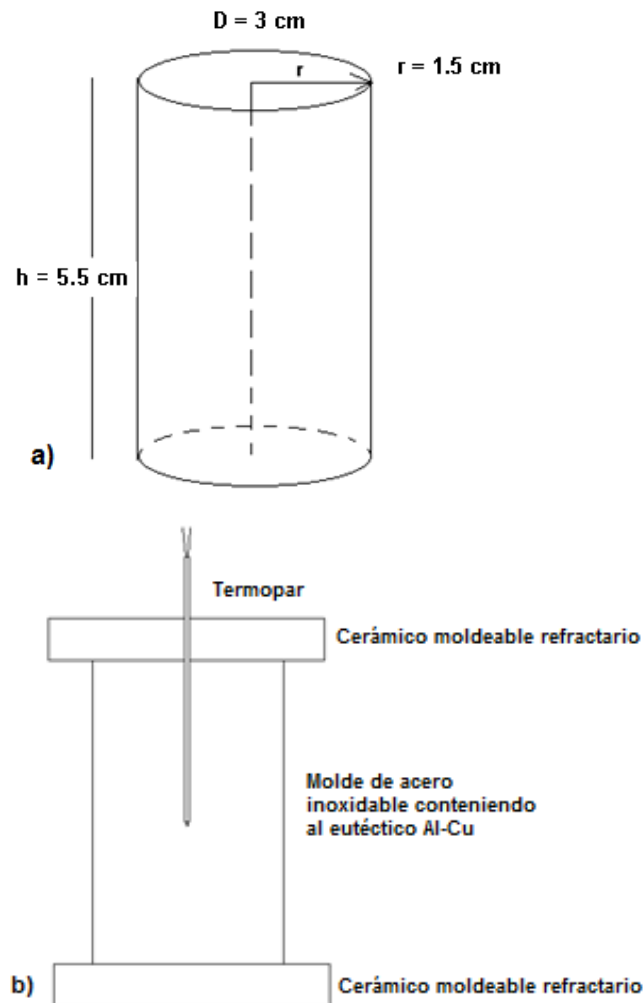
### 4.3 Arreglo experimental

En la figura 6, se muestra la representación esquemática de la probeta experimental donde se observa que la punta del termopar está situada en el centro geométrico de la probeta, así como las dimensiones de ésta. También se presentan los aislantes cerámicos en las tapas superior e inferior.

### 4.4 Experimentación

La aleación líquida se produjo en un horno de resistencias eléctricas partiendo de Aluminio de pureza comercial y de cobre electrolítico, se efectuó el balance de

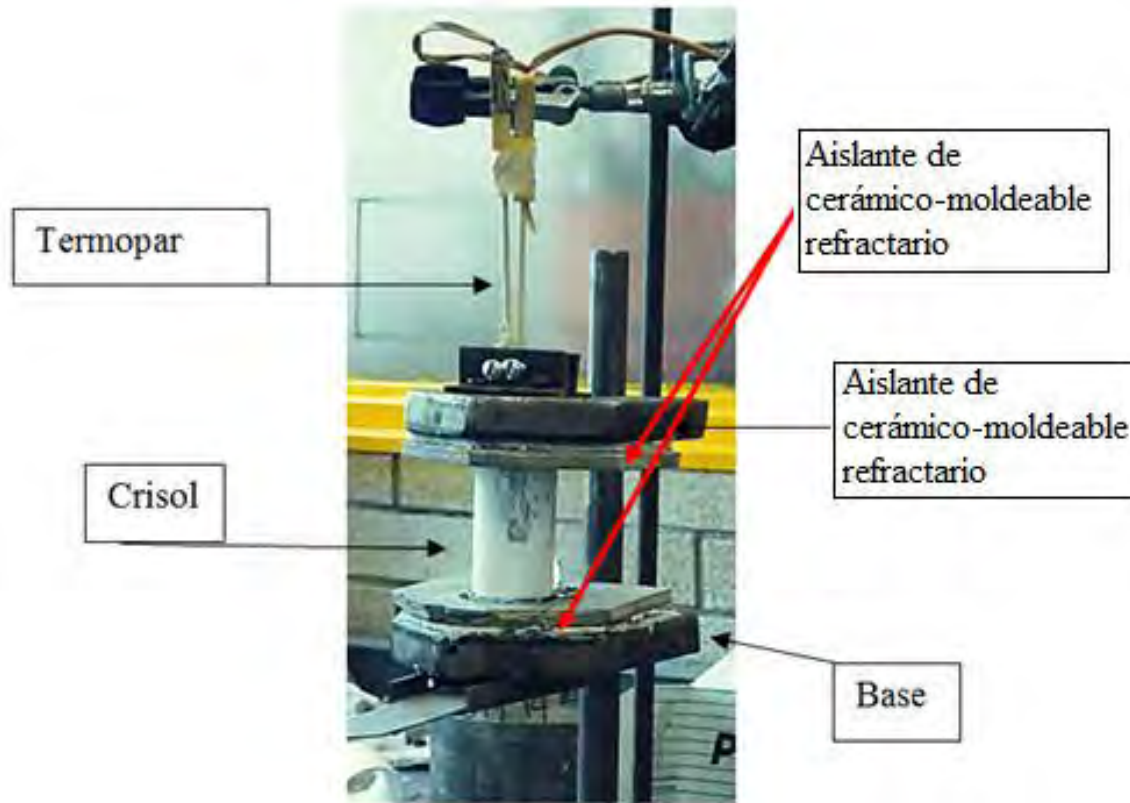
carga para obtener la aleación eutéctica Al-Cu. El control de la composición química se realizó con espectrometría de emisión atómica.



**Figura 6. a) Dimensiones del crisol de acero inoxidable que contendrá al eutéctico líquido Al-Cu, b) Esquema del sistema mostrando la posición del termopar.**

Para la experimentación se desarrolló un arreglo que buscó un enfriamiento unidireccional en la dirección radial de un molde metálico que contenía a la muestra inicialmente líquida de eutéctico Al-Cu, y para tal efecto el molde estaba aislado térmicamente en la tapa y en la base mediante el uso de placas de cerámico moldeable refractario.





**Figura 7. Imagen del arreglo experimental**

El termopar tipo K de calibre 30 se insertó desde la parte superior y a través de un orificio traspasó la tapa superior para poder ser ubicado en la muestra. El crisol es de acero inoxidable 304 de 3 mm de espesor con 5.5 cm de altura y 3.0 cm de diámetro interno, contuvo a la muestra líquida separándose de ella mediante una capa de nitruro de boro.

El termopar, con su punta desnuda ubicada en el centro térmico de la muestra, está conectado a un sistema de adquisición de datos para permitir la adquisición asistida por computadora de las curvas de enfriamiento. El arreglo se muestra en la Figura 7, donde se observan la base de fijación de la muestra y el termopar.

La aleación líquida se produjo en un horno de resistencias eléctricas partiendo de Aluminio de pureza comercial y de cobre electrolítico, se efectuó el balance de carga para obtener la aleación eutéctica Al-Cu. El control de la composición química se realizó con espectrometría de emisión atómica.

Una vez que se tuvo el metal líquido a la temperatura y composición química requeridos se tomaron las muestras, para el análisis térmico, sumergiendo el crisol de acero inoxidable y manteniéndolo por 30 segundos para permitirle alcanzar la temperatura del baño líquido. Después de lo anterior se colocó al crisol en la posición para realizar el análisis térmico, (figura 7), para lo anterior se introdujo un termopar hasta el centro térmico, la señal del termopar se registró en un sistema de adquisición de datos Data Translation modelo TempScan 1100. Se hizo una calibración del sistema con aluminio 99.9% de pureza.

Las curvas de enfriamiento experimentales se procesaron numéricamente usando el método Newton de análisis térmico (NTA) para obtener información requerida.

Las muestras se seccionaron transversalmente y se prepararon metalográficamente con procedimientos normales. Se usó microscopía óptica para observar la microestructura y para revelar los límites de grano con el objeto de determinar la densidad de granos se reveló la macroestructura con el siguiente reactivo: 75 mL HCl, (38%); 25 mL HNO<sub>3</sub>, (70%); 5 mL HF, (40%); (+25 mL H<sub>2</sub>O destilada). Éste reactivo de revelado se utiliza tanto para macroataque como para microataque.

#### **4.5 Micro-macro modelo de solidificación**

Se utilizó el siguiente micro-macro modelo para simular el enfriamiento del eutéctico Al-Cu en un molde metálico suponiendo un coeficiente global de transferencia de calor.

Para el desarrollo del algoritmo se asume que no existen gradientes de temperatura al interior de la muestra lo cual permite obtener la curva de enfriamiento a partir de asumir que el proceso de enfriamiento y solidificación de la muestra consiste de tres etapas y de aplicar un balance global de energía al sistema para cada etapa. La solución, mediante métodos numéricos de las ecuaciones resultantes permite simular la curva de enfriamiento.

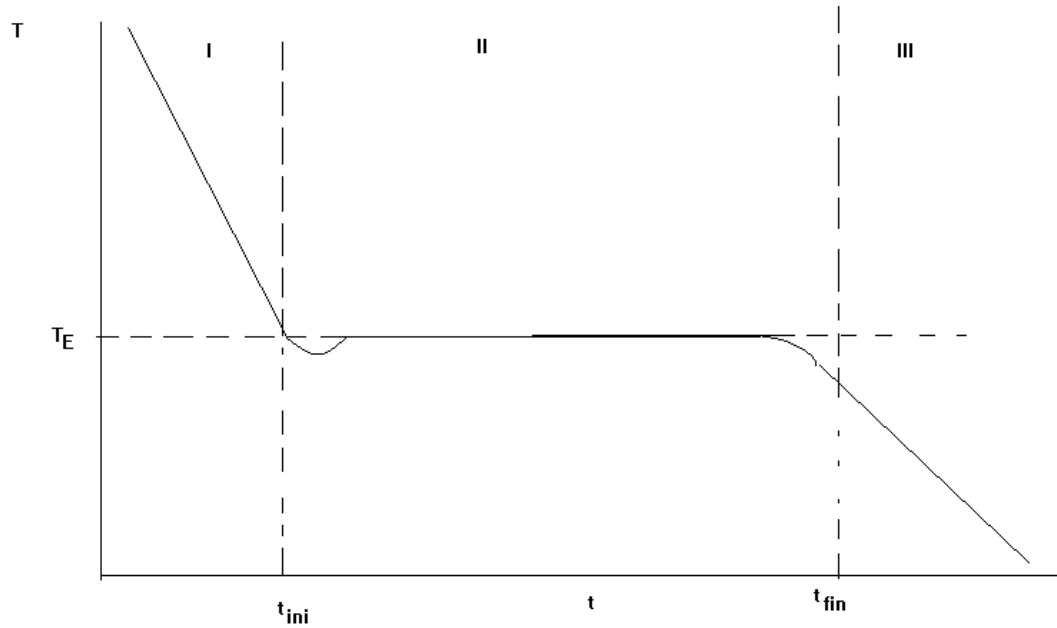


Figura 8. Curva de solidificación típica y las etapas de enfriamiento

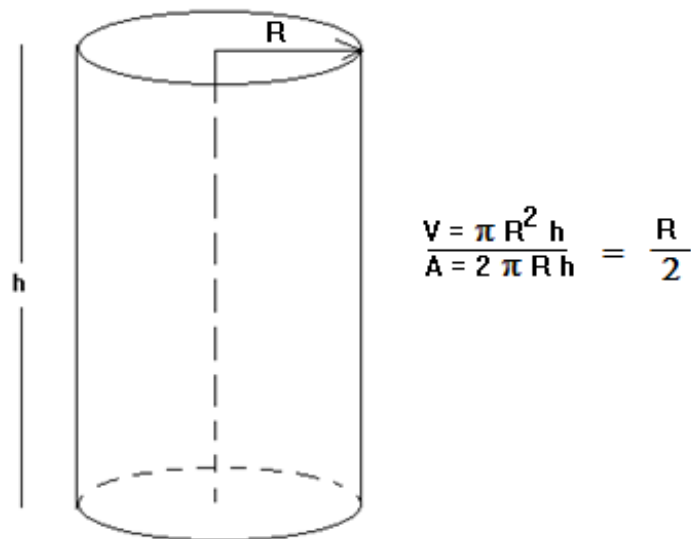


Figura 9. Esquema del sistema (cilindro) que contendrá al eutéctico líquido Al-Cu, mostrando la relación volumen/área de transferencia de calor.

Las etapas, figura 8, de las que consiste el enfriamiento de la muestra son:

- I. Enfriamiento del líquido
- II. Solidificación
- III. Enfriamiento del sólido

A continuación se aplica un balance de energía en cada etapa y se obtienen las ecuaciones que permiten simular la curva de enfriamiento en esa etapa. Se resuelven las ecuaciones en la secuencia natural que sigue el proceso de enfriamiento y solidificación y se obtiene la curva de enfriamiento simulada.

#### ETAPA I. Enfriamiento del Líquido

El balance global de energía asociado con la muestra experimental de volumen  $V$  que se enfría a través del área  $A$  y cuyo proceso de transferencia de energía puede ser descrito por el coeficiente de transferencia de calor  $h$  es:

$$-hA(T - T_o) = \rho V \frac{dH}{dt} = \rho V C_p \frac{dT}{dt} \quad (21)$$

Flujo de calor que abandona al metal líquido      rapidez de cambio de la entalpia del sistema

Despejando a la velocidad de enfriamiento  $dT/dt$ , se obtiene:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-hA(T - T_o)}{\rho V C_p} = \frac{-2h(T - T_o)}{\rho C_p R} \quad (22)$$

Para predecir la evolución de la temperatura en esta etapa se aplica el método de Euler, que permite calcular la nueva temperatura a partir del conocimiento de la

temperatura anterior y de la derivada de la temperatura en el tiempo anterior de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$T^{t+\Delta t} = T + \frac{dT}{dt} \Delta t \quad (23)$$

$\Delta t$  debe ser pequeño para minimizar el error

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \Delta T = T^t + \frac{dT}{dt} \Big|_t \Delta t + \text{error} \quad (24)$$

## ETAPA II Solidificación.

Durante esta etapa se da la liberación del calor latente de solidificación por lo que el balance global esta dado por:

$$L_f = \rho V H_f \quad (25)$$

$$-hA(T - T_0) + L_f \frac{dF_s}{dt} = \rho C_p V \frac{dT}{dt} \quad (26)$$

$$-hA(T - T_0) + \rho V H_f \frac{dF_s}{dt} = \rho C_p V \frac{dT}{dt} \quad (27)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{hA(T - T_0)}{\rho C_p V} + \frac{H_f}{C_p} \frac{\partial F_s}{\partial t} \quad (28)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{2h(T - T_0)}{R \rho C_p} + \frac{H_f}{C_p} \frac{\partial F_s}{\partial t} \quad (29)$$

Para calcular a  $dT/dt$  se debe primero calcular a  $dfs/dt$  mediante un micromodelo de nucleación y crecimiento.

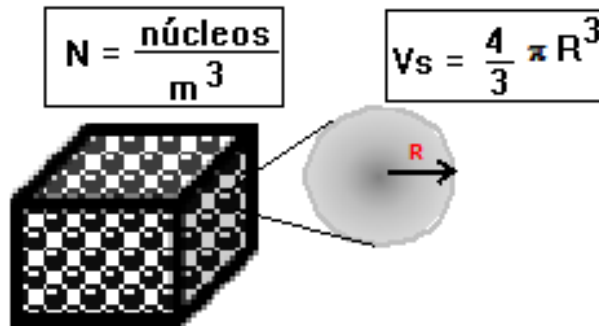
A partir de conocer el número de núcleos por unidad de área del análisis metalográfico de la muestra macroatacada, se calculará el número de núcleos por unidad de volumen:

No de núcleos/área ( $N_A$ ) se transforma a No de núcleos/volumen ( $N$ )

A través de la siguiente expresión estereográfica:

$$N_V = 0.87 N_A^{3/2} \quad (30)$$

Por tanto se conocerá el No. de núcleos  $N_V$  [núcleos/m<sup>3</sup>] de la información experimental



**Figura 10. Representación de la densidad de núcleos en un espacio cubico y el volumen del grano equiaxial (esférico).**

Sin tomar en cuenta el empalmamiento se obtiene la definición de fracción solida extendida  $X_S$

$$V_S = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (31)$$

$$f_s = \frac{V_S}{V_{tot}} = \frac{4}{3} \pi N R^3 = X_S \quad (32)$$

Para estimar la fracción solida se emplea la ecuación de Jhonson-Mehl-Avrami-Kolmogorov cuando la fracción solida extendida sea mayor a  $1 \times 10^{-6}$  y directamente la fracción solida extendida a valores menores a este número.

Se puede tener entonces dos condiciones para el cálculo de  $f_s$  :

Si  $X_S < 1 \times 10^{-6}$  entonces:

$$f_s = X_S = \frac{4}{3} \pi N R^3 \quad (33)$$

Si  $X_S > 1 \times 10^{-6}$  entonces:

$$f_s = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi NR^3\right) = 1 - \exp(-X_s) \quad (34)$$

La velocidad de crecimiento de grano está dada por:

$$\frac{dR}{dt} = \mu\Delta T^2 \quad (35)$$

donde  $\Delta T = T_E - T$  es el subenfriamiento y el nuevo radio de grano se calcula empleando el método de Euler nuevamente:

$$R^{t+\Delta t} = R^t + \frac{dR}{dt} \Delta t \quad (36)$$

Se calcula  $X_s$  con el nuevo radio de grano:

$$X_s = \frac{4}{3}\pi N(R^{t+\Delta t})^3 \quad (37)$$

y se calcula la fracción sólida de acuerdo con lo señalado anteriormente, de donde se puede calcular la velocidad de solidificación  $df_s/dt$  requerida:

$$\frac{df_s}{dt} = \frac{f_s^{t+\Delta t} - f_s^t}{\Delta t} \quad (38)$$

Una vez conocido  $\frac{df_s}{dt}$  se puede calcular a  $\frac{dT}{dt}$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-2h(T - T_o)}{\rho C_p} + \frac{H_F}{c_p} \frac{\partial f_s}{\partial t} \quad (39)$$

Se calcula la nueva temperatura

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \frac{dT}{dt} \Delta t \quad (40)$$

ETAPA III Enfriamiento del sólido. La curva de enfriamiento durante esta etapa se calcula de manera similar al enfriamiento del líquido.

$$-hA(T - T_o) = \rho C_p V \frac{dT}{dt} \quad (41)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-2h(T - T_0)}{R\rho C_p} \quad (42)$$

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \frac{dT}{dt} \Delta t \quad (43)$$

Con relación al procedimiento para obtener el coeficiente global de transferencia de calor, la aplicación del método de Newton para obtener el calor latente y la evolución de la fracción sólida en función del tiempo a partir de curvas experimentales de enfriamiento y la aplicación del método de Degand para obtener el coeficiente cinético de crecimiento de grano equiaxial eutéctico, la fundamentación y ecuaciones básicas se muestran en la sección del estado del arte de este documento.



## 5. Resultados y análisis

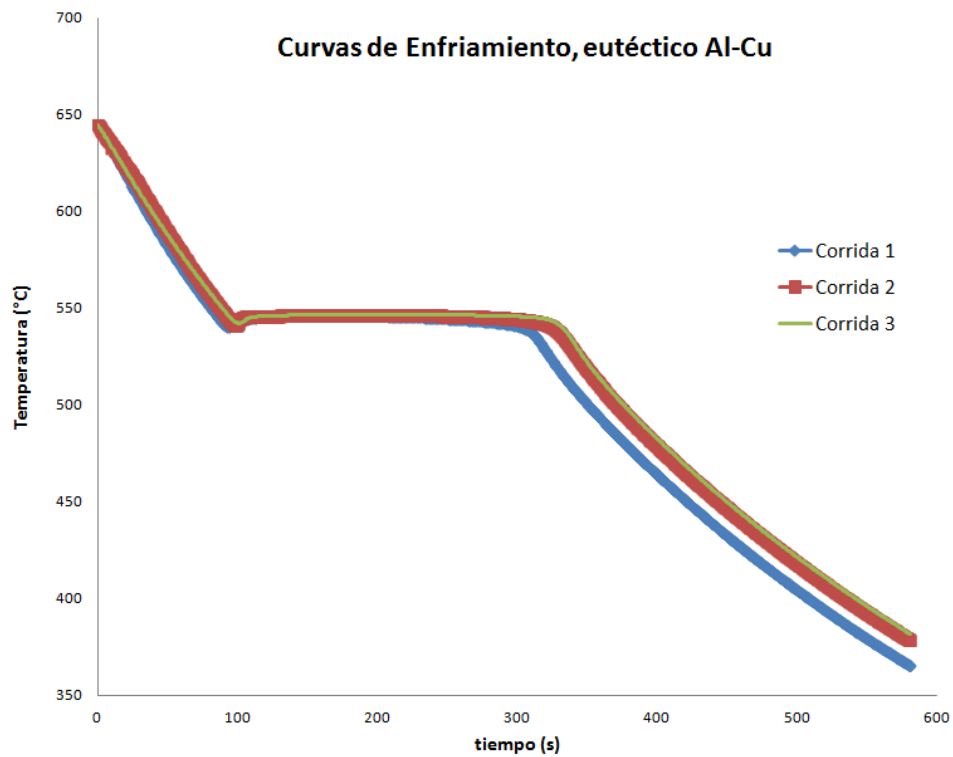


Figura 11. Se muestran las tres curvas de enfriamiento correspondientes a tres corridas.

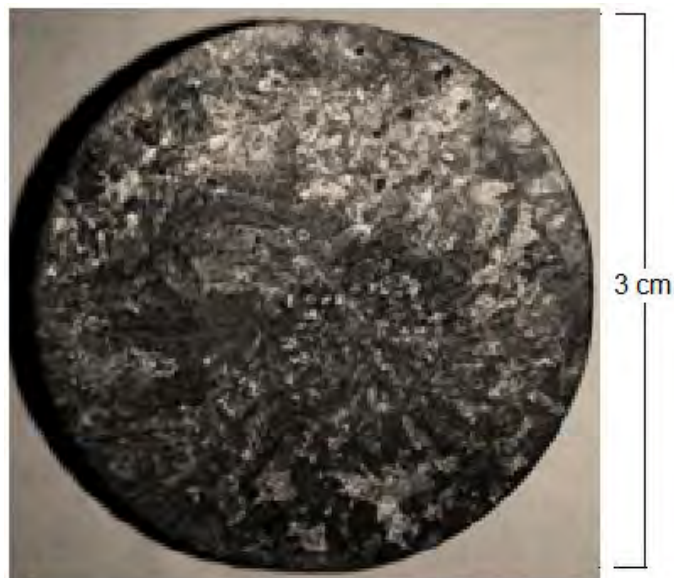
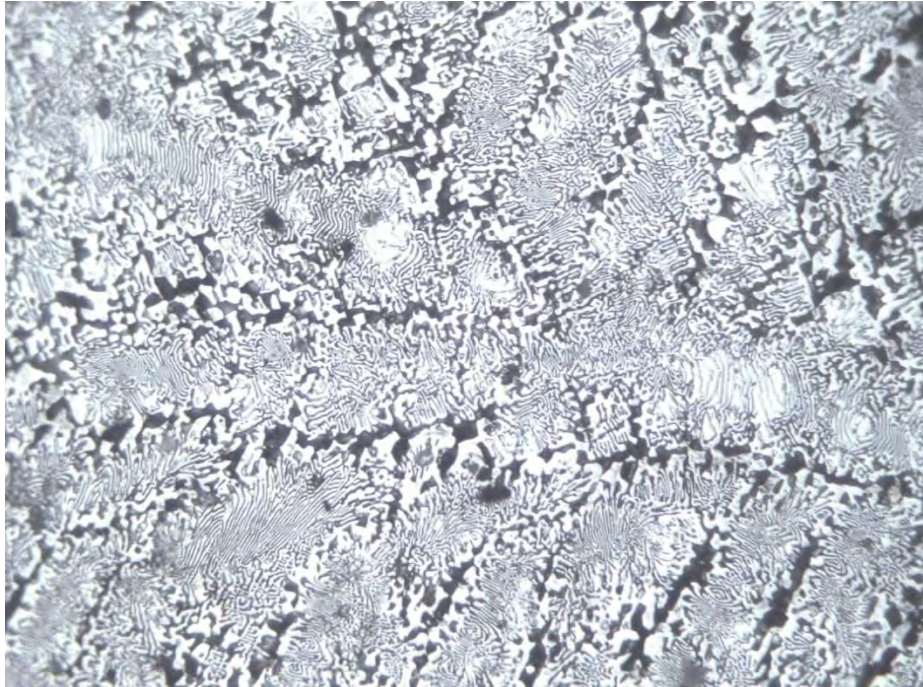


Figura 12. Macroestructura de una de las muestras del eutéctico Al-Cu.



**Figura 13. Microestructura de naturaleza laminar del eutéctico Al-Cu, la fase  $\theta$  aparece en color negro mientras que la fase  $\alpha$  aparece en color blanco. Reactivo de ataque: 75 mL HCl, (38%); 25 mL HNO<sub>3</sub>, (70%); 5 mL HF, (40%), 400X**

Se realizó la experimentación obteniendo una muestra con 3 repeticiones es decir, tres curvas de enfriamiento, figura 11. Se procedió a realizar el procedimiento para obtener el coeficiente de transferencia de calor. Para tal efecto, las curvas de enfriamiento fueron procesadas en Excel para obtener mediante diferencias divididas la primera derivada, figura 14a.

Una vez disponibles, para cada tiempo, la temperatura de la muestra y la velocidad de enfriamiento instantáneas se obtuvo, también en Excel, la evolución del coeficiente de transferencia de calor aplicando la ecuación (19), figura 14 b. Con la información generada se elaboró, también en Excel un nuevo archivo de  $h$  en función de la temperatura, el cuál fue graficado y procesado mediante curve fitting para obtener la ecuación que mejor describa la evolución de  $h$  en función de la temperatura.

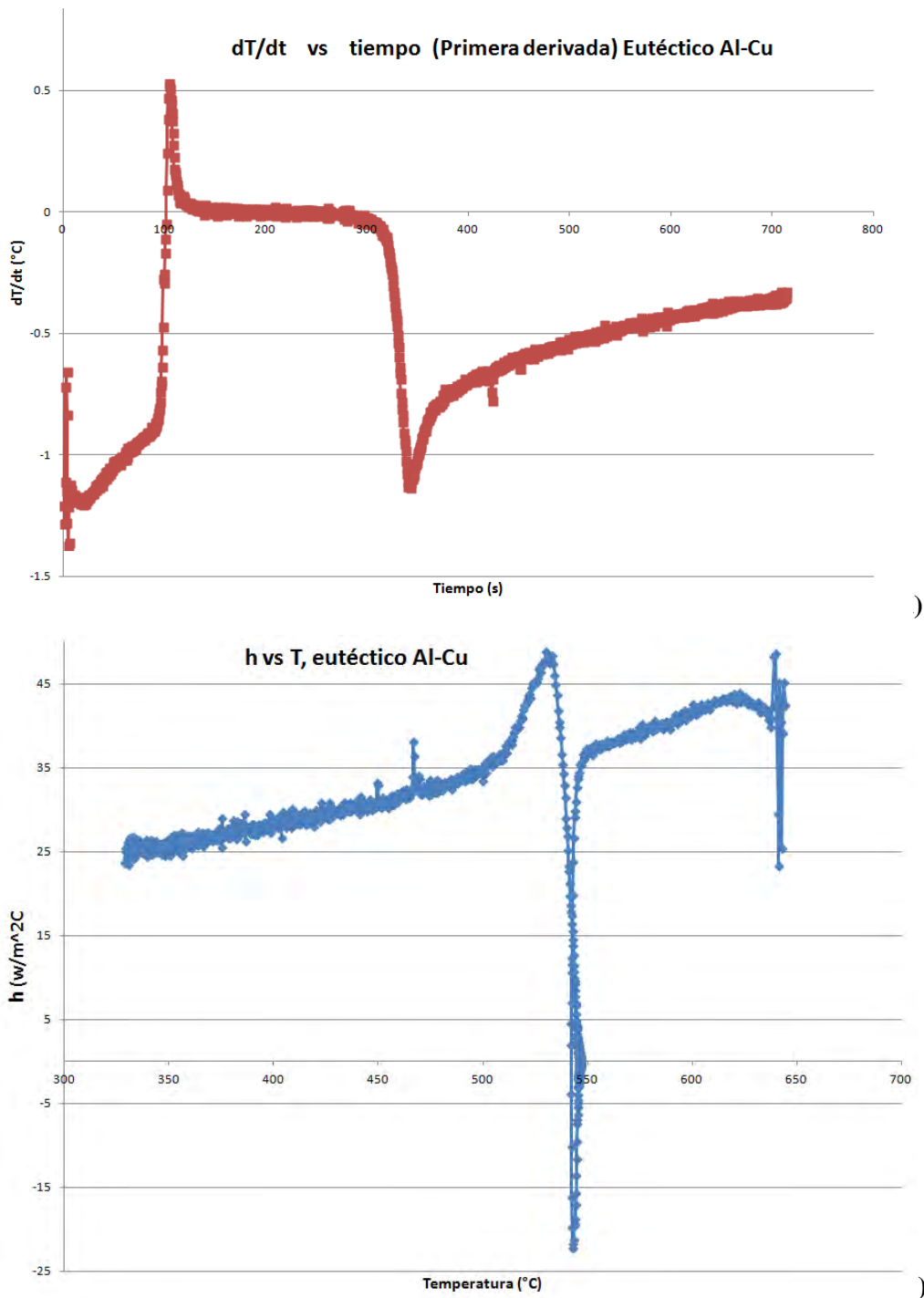
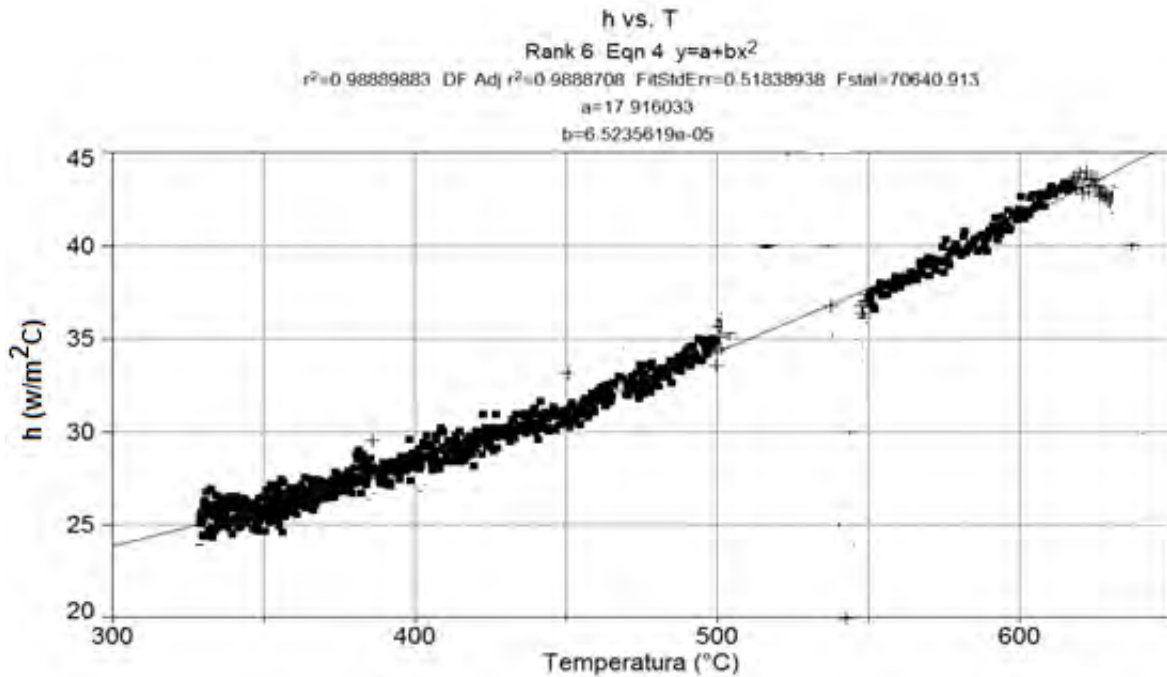


Figura 14. a) gráfica  $dT/dt$  vs. T para el análisis de la primera derivada, b) gráfica h vs temperatura.

La figura 15 muestra una curva típica obtenida mediante este procedimiento. Se agruparon todos los valores asociados con las 3 curvas de enfriamiento disponibles y se realizó el procesamiento para obtener la siguiente ecuación:  $h = 17.916033 + 6.5235618 \times 10^{-5} T^2$ .

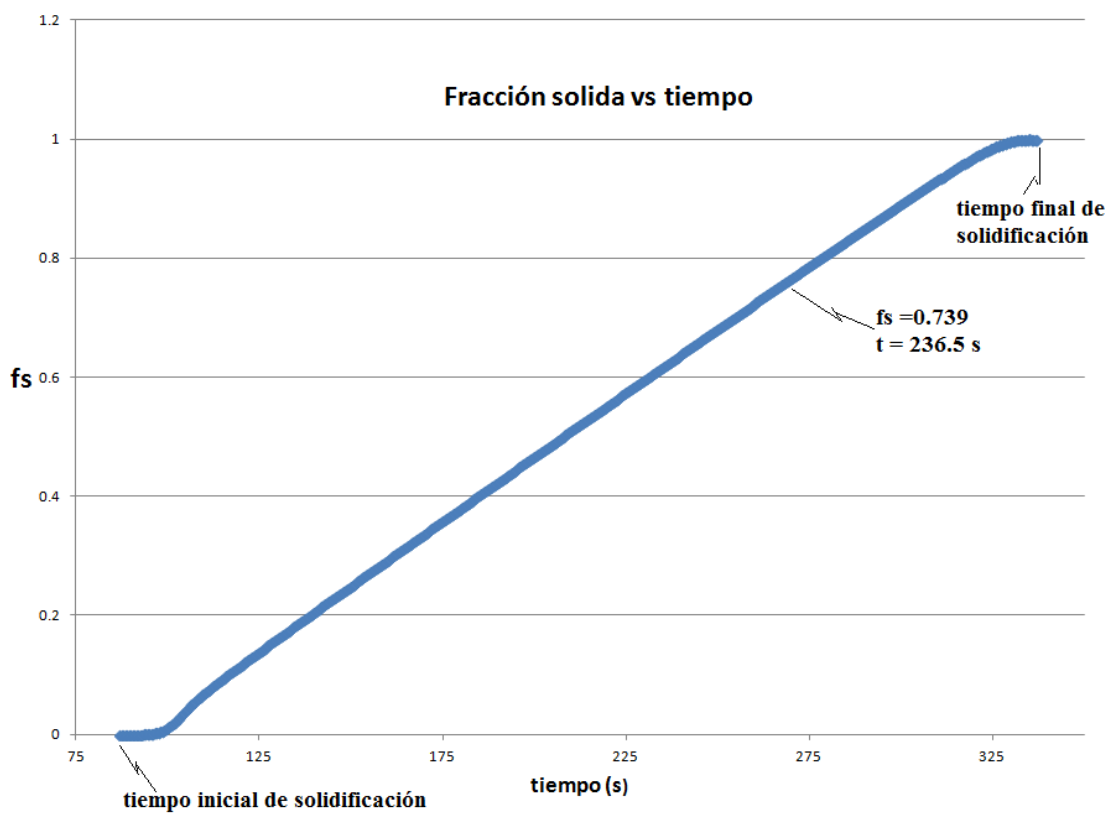


**Figura 15. Gráfica del Coeficiente de transferencia de calor vs temperatura,  $h = 17.916033 + 6.5235619 \times 10^{-5} T^2$ , con un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0.98889883$ .**

Las mismas curvas de enfriamiento y sus derivadas fueron empleadas para obtener el calor latente de fusión empleando el método de Newton. Para esto se localizaron, en la primera derivada, los puntos de inicio y de fin de solidificación y se efectuó la interpolación exponencial con el fin de obtener la ecuación que describe numéricamente a la curva cero de Newton, figura 2. Dicha ecuación fue empleada para generar un nuevo archivo en Excel en donde se incluye también a la primera derivada de la curva de enfriamiento, desde el tiempo de inicio de solidificación hasta el tiempo final de solidificación. En este archivo se efectúa la integración numérica del área entre estas dos curvas por integración gráfica, para obtener el calor latente de solidificación de acuerdo con la siguiente sumatoria:

$$H_F = Cp \sum_{t_{inicial}}^{t_{final}} \left( \frac{dT}{dt} - ZN \right) \Delta t \quad (44)$$

En la ecuación (44) Cp es la capacidad calorífica del eutéctico Al-Cu,  $\Delta t$  es el paso de tiempo fijado por la frecuencia de adquisición de datos ( $\Delta t = 0.5$  s),  $dT/dt$  y ZN son la primera derivada y la curva cero de Newton respectivamente.



**Figura 16. Evolución de la fracción del sólido en función del tiempo. Eutéctico Al-Cu. Tiempo inicial de solidificación = 87 s, tiempo final de solidificación = 337 s. Se indica el punto donde fs = 0.74 con un tiempo de 236.5 s.**

También se determinó la evolución de la fracción sólida aplicando lo descrito en la sección del estado del arte. En la figura 16 se observa una curva típica de la evolución de fs en función del tiempo.

Para la obtención del coeficiente cinético de crecimiento de grano se macro ataco a las muestras experimentales y se determino la densidad de granos por unidad de volumen. El valor promedio de esta densidad fue de  $5.18 \times 10^7$  granos/m<sup>3</sup> lo cual corresponde a un radio promedio de grano  $R = 0.0013$  m.

Con la información de la evolución del sólido,  $f_s$ , en función del tiempo se establece el tiempo de empalme, esto es cuando  $f_s = 0.74$ , como se muestra en la figura 16. A continuación se procede a elaborar en Excel un nuevo archivo de  $\Delta T^2$  vs  $t$ , desde el tiempo inicial de solidificación hasta el tiempo de empalme que incluye la curva de enfriamiento, una columna de subenfriamiento al cuadrado ( $\Delta T = T_E - T$ ) y la integración numérica de la integral descrita por la ecuación (10) obtenida por la siguiente sumatoria:

$$\int_{t_{inicial}}^{t_{empalme}} \Delta T^2 = \sum_{t_{inicial}}^{t_{empalme}} (\Delta T^2) \Delta t \quad (45)$$

En la figura 17 se muestra la gráfica  $\Delta T^2$  vs  $t$  empleada para realizar la integración. El valor del coeficiente cinético de crecimiento de grano se obtiene empleando ésta área (ecuación (10)) y el valor del radio promedio de grano establecido metalográficamente ( $R = 0.013$  m).

El valor de  $\mu$  fue de  $1.85005 \times 10^{-6}$ . En la tabla 1 se muestra la información generada en la aplicación de la metodología desarrollada en este trabajo para obtener  $h$ ,  $\Delta H_f$ ,  $N_V$  y  $\mu$ .

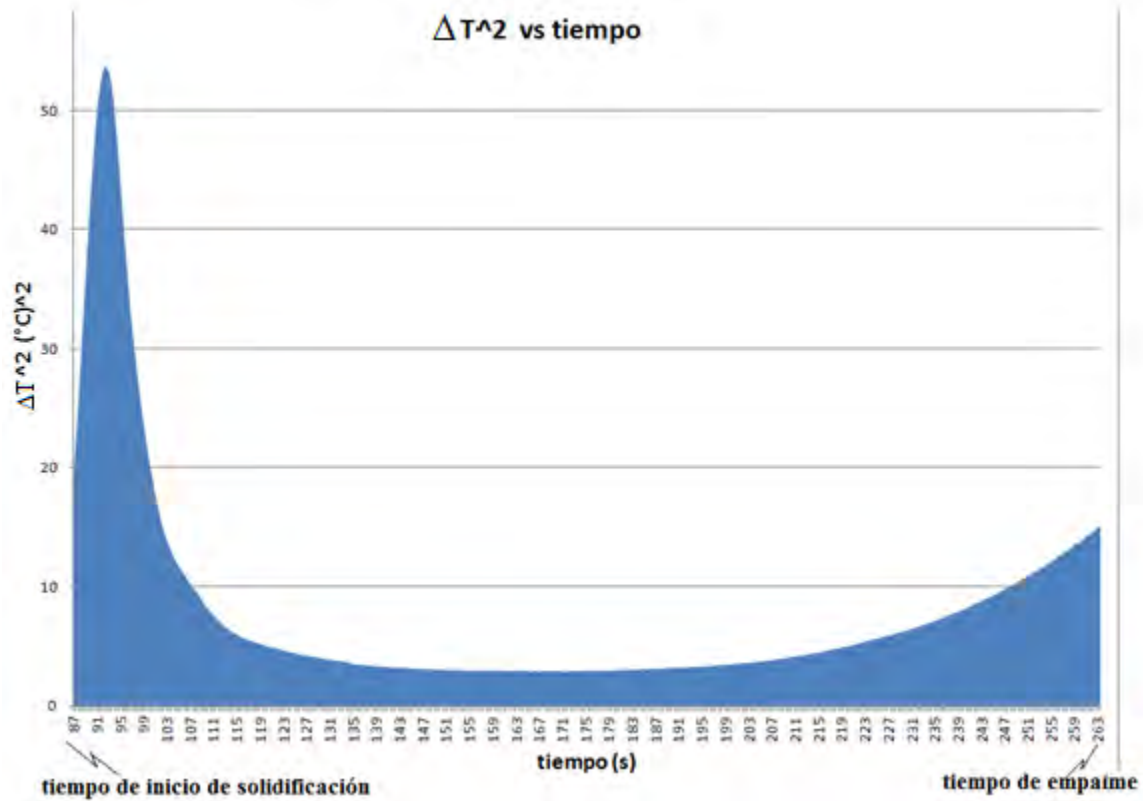


Figura 17. Grafica de subenfriamiento al cuadrado en función del tiempo. Se observan el tiempo de inicio de solidificación y el tiempo de empalme ( $f_s = 0.74$ ).

$h$	$h = 17.916033 + 6.5235619 \times 10^{-5} T^2$ W/m <sup>2</sup> C
$\Delta H_F$	184 413 J/Kg
$N_v$	$5.18 \times 10^7$ granos/m <sup>3</sup>
$\mu$	$1.85005 \times 10^{-6}$ m/(°C) <sup>2</sup> s

Tabla 1. Información térmica, microestructural y cinética generada a partir de resultados experimentales

Se procedió a emplear la información contenida en la tabla 1 para simular la curva de enfriamiento de la aleación eutéctica Al-Cu con el fin de ajustar el calor latente y validar la propuesta de este trabajo.

La simulación se hizo a través del programa eualcuc.bas en basic (Anexo I) y para lo cual se utilizaron los siguientes datos [24]:

Densidad ( $\text{kg m}^{-3}$ )	$\rho_l = 3240$
Calor específico ( $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	$C_l = 895$
Temperatura eutéctica ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_E = 548.2$

En la figura 18 se muestra la curva simulada y una curva experimental típica. Se puede observar que la curva simulada presenta una meseta eutéctica que termina antes de la meseta experimental. Esto se debe a que el método de Newton predice solo valores aproximados de  $\Delta H_F$  por lo cual es necesario ajustar el valor de  $\Delta H_F$  usado para el micro-macromodelo empleando un factor de corrección tal que se obtenga un valor mejorado de  $\Delta H_F$ .

$$\Delta H_F = (f_{\text{corr}}) \Delta H_F (\text{Newton}) \quad (46)$$

Aplicando el micro-macromodelo con diferentes valores de  $f_{\text{corr}}$  se encontró que los mejores resultados se obtienen para un  $f_{\text{corr}} = 1.05$  con lo cual el valor corregido de por el método propuesto es

$$\Delta H_F = 193633.65 \text{ J/Kg} \quad (47)$$

En la figura 19 se muestran las curvas de enfriamiento experimental típica y simulada por el modelo mecanístico empleando la información técnica, microestructural y cinética generada por los procedimientos propuestos en este trabajo.



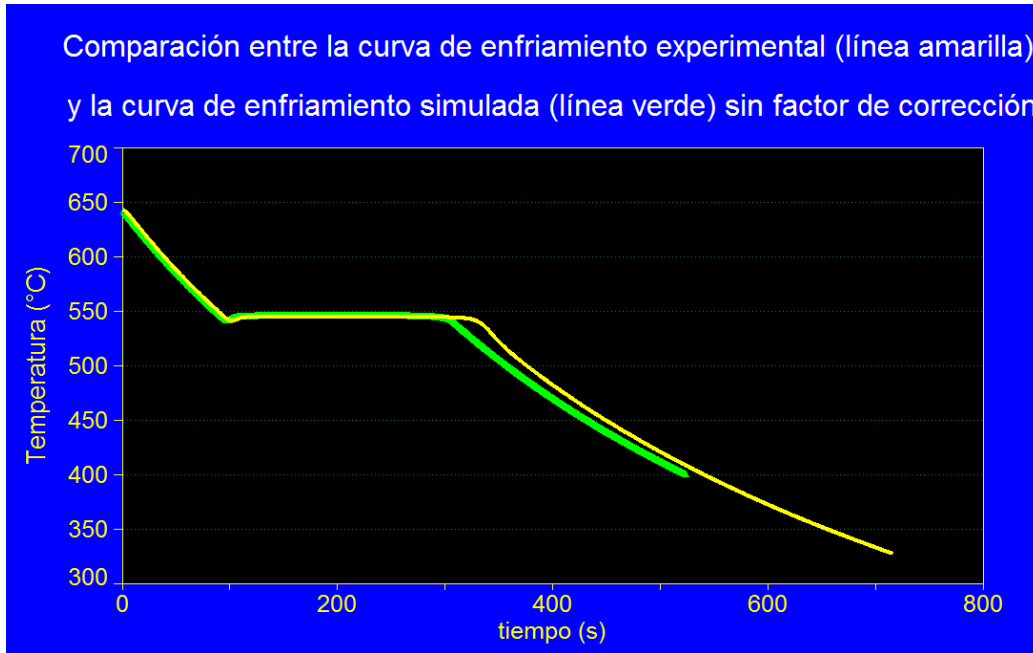


Figura 18. Comparación entre la curva de enfriamiento experimental (línea amarilla) y la curva de enfriamiento simulada (línea verde) sin factor de corrección.

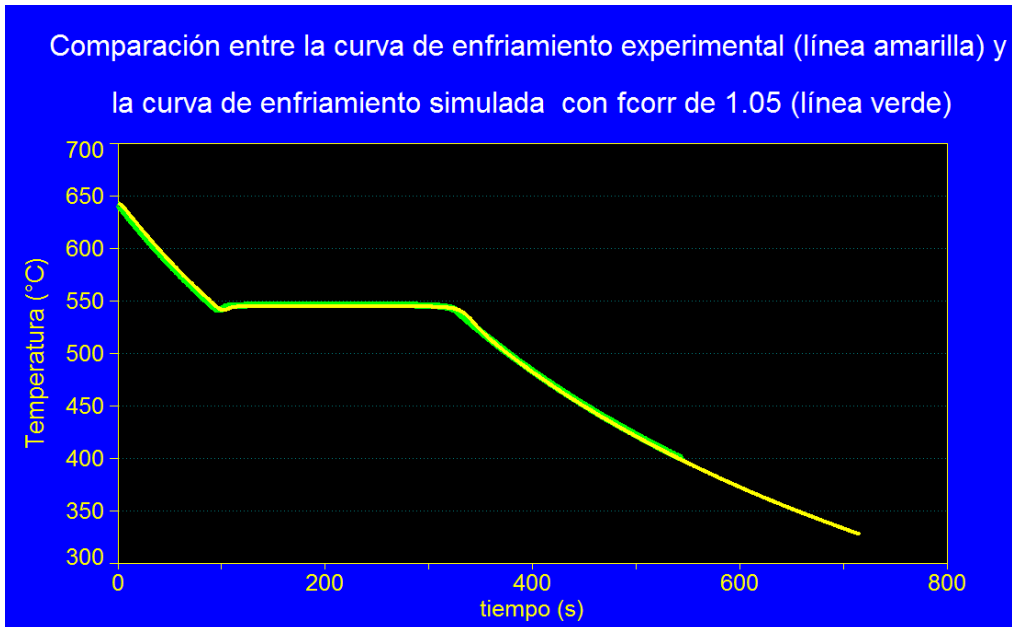


Figura 19. Comparación entre la curva de enfriamiento experimental (línea amarilla) y la curva de enfriamiento simulada (línea verde) con factor de corrección ( $f_{corr}$ ) de 1.05.

Se puede constatar que existe una muy buena concordancia entre la curva simulada y la experimental, lo cual por una parte valida los procedimientos propuestos en este trabajo y por otra parte sugiere que la metodología propuesta puede ser utilizada para genera información requerida para la simulación de la solidificación de aleaciones eutécticas.

## 6. Conclusiones

- Se diseñó e implementó un arreglo experimental que permite la obtención de la evolución de la fracción sólida y el calor latente de solidificación empleando el método de Análisis Térmico de Newton así como los coeficientes de transferencia de calor asociados con el enfriamiento y solidificación de una aleación eutéctica Al-Cu que solidifica en un molde metálico
- Se implementó un método mejorado para la determinación de  $\Delta H_F$
- Se determinó el coeficiente de crecimiento de grano para el eutéctico Al-Cu
- Se obtuvieron coeficientes de transferencia de calor por medio del diseño e implementación de un arreglo y un procedimiento experimentales.
- La metodología propuesta fue validada, empleando la información generada, con un micro-macromodelo de solidificación con el cual se simuló las curvas de enfriamiento.
- Se encontraron buenas concordancias cualitativa y cuantitativa entre las curvas de enfriamiento experimental y simulada lo que sugiere que la metodología propuesta puede ser útil para generar información requerida para el modelado de la solidificación.

## 7. Bibliografía

1. B. Liu et al., "Advances in multiscale modeling of solidification and casting processes", *Journal of Metals*, 63, 4, (2011), 19-25.
2. Nakajima, K., Zhang, H., Oikawa K., Ohno, M., Jonsson, P. G., "Methodological Progress for Computer Simulation of Solidification and Casting" *ISIJ International* 50(12), (2010), 1724-1734.
3. Cruz Mejia H., M. A. Ramírez Argaez, A. Juarez, A. Garcia, C. González-Rivera, "Fourier thermal analysis of the eutectic formed in Pb-Sn alloys", *Journal of Materials Engineering and Performance* 18, 4, (2009), 441.
4. Çetin, A. , Kalkanli, A., "Numerical simulation of solidification kinetics in A356/SiCp composites for assessment of as-cast particle distribution", *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 10, (2009), 4795-4801.
5. Stefanescu D.M., Upadhya G., Bandyopadhyay D., "Heat Transfer Solidification Kinetics Modeling of Solidification of Castings", *Metallurgical Transactions A*, Volume 21A, April, (1990).
6. Degand, C., et al, "An experimental and analytical study of equiaxed eutectic grain growth in Al-Si alloys", *Proc. Int. Symp. On Advanced Materials and Technology for the 21st Century*, (eds. I. Ohnaka and D.M. Stefanescu), Honolulu, HI, pp 55-63, TMS, Warrendale, PA, USA (1995).
7. M.F. Zhu et al., "Computational Modeling of Microstructure Evolution in Solidification of Aluminum Alloys", *Met. Mater. Trans*, 38B, (2007), 517.
8. X. Yao et al, "Investigation into the effect of nucleation parameters on grain formation during solidification using a cellular automaton-finite control volume method", *J. Mater. Res.*, 23, 9, (2008), 2312.
9. Stefanescu D. M., "Methodologies for modeling of solidification microstructure and their capabilities", *ISIJ Int.*, 35, (1995), 637.
10. Nastac, L., "Modeling and Simulation of Microstructure Evolution in Solidification Alloys", Springer Verlag, New York, (2004).
11. Stefanescu, D. M.: *Science and Engineering of Casting Solidification*, Plenum Pub., New York, (2002).
12. Rappaz M., "Modelling of microstructure formation in solidification processes" *International Materials Reviews*, 34, 3, (1989), 93.

13. Kapturkiewicz, W., Burbielko, A., Lopez, H.F., "A New Concept in Thermal Analysis of Castings", AFS Trans., 101, (1993), 505.
14. Barlow, J.O., Stefanescu, D.M., "Computer Aided Cooling Curve Analysis Revisited", AFS Trans., 105, (1997), 339.
15. Baéz, J. C., et al, "Fourier thermal analysis of the solidification kinetics in A356/SiCp cast composites", Journal of Materials Processing Technology ,153-154, , 1-3, (2004).
16. Gonzalez-Rivera, C., Campillo, B., Castro, M., Herrera, M., J. Juárez Islas, "On the local microstructural characteristics observed in sand cast Al-Si alloys", Materials Science and Engineering A, 276 ,1-2, (2000), 203.
17. Starink M. J., "Analysis of aluminium based alloys by calorimetry: quantitative analysis of reactions and reaction kinetics", International Materials Review, 49, 3–4, (2004).
18. Gong O, Shercliff H. R., "Microstructural modeling in metals processing", Progress in Materials Science 47 (2002) 163-282.
19. Dioszegi A. and Svensson I. L., "Inverse kinetic analysis method to study eutectic growth", International Journal of Cast Metals Research, 18 , 1, 2005, 41.
20. Garcia A. et al. "Determination of transient interfacial heat transfer coefficients in chill mold castings". Journal of Alloys and Compounds, 319, (2001), pp. 174-186
21. Silva, J. N., Moutinho, D. J., Moreira, A. L., Ferreira, I. L., Rocha, O. L., "Determination of heat transfer coefficients at metal-mold interface during horizontal unsteady-state directional solidification of Sn-Pb alloys", Materials Chemistry and Physics, 130 (2011).
22. Bertelli, F., Brito, C., Meza, E.S., Cheung, N., Garcia, A., "Inward and outward solidification of cylindrical castings: The role of the metal/mold heat transfer coefficient, Materials Chemistry and Physics, 136, (2012).
23. Netto de Souza, E., Cheung, N., Santos, C. A., Garcia, A., "Factors affecting solidification thermal variables along the cross-section of horizontal cylindrical ingots", Materials Science and Engineering A, 397, 2005.
24. Seshadev Sahoo, Amitesh Kumar, B.K. Dhindaw, Sudipto Ghosh,"Modeling and Experimental Validation of Rapid Cooling and Solidification during High-Speed Twin-Roll Strip Casting of Al-33 wt pct Cu", Metallurgical And Materials Transactions B Volume 43b, (August 2011).

25. C. Degand: Report "Influence of the Eutectic Grain Size on Shrinkage in Al-Si Castings", Solidification Laboratory, The University of Alabama, Tuscaloosa, (1994).

26. Stefanescu D. M., Upadhya G., Bandyopadhyay, D., "Heat Transfer Solidification Kinetics Modeling of Solidification of Castings", Metallurgical Transactions A, Volume 21A, April, (1990).

# ANEXO I

## CODIGO DEL PROGRAMA PARA LA VALIDACION DEL MÉTODO PROPUESTO ARCHIVO EUALCUC.BAS

```
DECLARE SUB datos (h1, Tc, T0, Rom, Cpm, rp, dt1)
DECLARE SUB enfliq (h1, Tm, T0, Rom, Cpm, rp, dt1)
DECLARE SUB solidif (Tm, rg, dt1, fs1, h1, T0, Rom, Cpm, rp, fcorr)
DECLARE SUB enfsolid (h1, Tm, T0, Rom, Cpm, rp, dt1)
INPUT "factor de correccion de hf"; fcorr
datos h1, Tc, T0, Rom, Cpm, rp, dt1
Tm = Tc
archo$ = "eutalcu6.txt"
OPEN archo$ FOR OUTPUT AS #1
teut = 548
DO
h1 = 17.916033 + .000065235619 * Tm ^ 2
enfliq h1, Tm, T0, Rom, Cpm, rp, dt1
tt1 = tt1 + dt1
WRITE #1, tt1, Tm
LOOP UNTIL Tm < teut
CLOSE #1
OPEN archo$ FOR APPEND AS #1
DO
h1 = 17.916033 + .000065235619 * Tm ^ 2
solidif Tm, rg, dt1, fs1, h1, T0, Rom, Cpm, rp, fcorr
tt1 = tt1 + dt1
WRITE #1, tt1, Tm
LOOP UNTIL fs1 > .997
CLOSE #1
OPEN archo$ FOR APPEND AS #1
DO
h1 = 17.916033 + .000065235619 * Tm ^ 2
enfsolid h1, Tm, T0, Rom, Cpm, rp, dt1
tt1 = tt1 + dt1
WRITE #1, tt1, Tm
LOOP UNTIL Tm < 400
CLOSE #1
END
SUB datos (h1, Tc, T0, Rom, Cpm, rp, dt1)
h1 = 200'coeficiente global de transferencia de calor
Tc = 645' temperatura de colada
T0 = 25' temperatura ambiente
Rom = 3300'densidad del metal
Cpm = 980'capacidad calorifica del metal
rp = .015' radio de la pieza en (m)
dt1 = .1'paso de tiempo para el calculo
END SUB
SUB enfliq (h1, Tm, T0, Rom, Cpm, rp, dt1)
dTdt = -2 * h1 * (Tm - T0) / (Rom * Cpm * rp)
Tm = Tm + dTdt * dt1
END SUB
SUB enfsolid (h1, Tm, T0, Rom, Cpm, rp, dt1)
dTdt = -2 * h1 * (Tm - T0) / (Rom * Cpm * rp)
Tm = Tm + dTdt * dt1
END SUB
SUB solidif (Tm, rg, dt1, fs1, h1, T0, Rom, Cpm, rp, fcorr)
Hf = fcorr * 195309'320000
drgdt = .0000035 * (dteut ^ 2)
```

```
rg = rg + drgdt * dt1
Xeut = (4 / 3) * 3.1416 * Ngv * (rg ^ 3)
SELECT CASE Xeut
CASE IS < .000001
fs2 = Xeut
CASE ELSE
fs2 = 1 - EXP(-Xeut)
END SELECT
dfsdt = (fs2 - fs1) / dt1
fs1 = fs2
dTdt = -2 * h1 * (Tm - T0) / (Rom * Cpm * rp) + (Hf / Cpm) * dfsdt
Tm = Tm + dTdt * dt1
END SUB
```