



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

“Determinación del coeficiente global de transferencia de calor durante el enfriamiento y solidificación de una aleación eutéctica y su validación mediante modelado mecanístico.”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Ingeniero Químico Metalúrgico

PRESENTA

ANTHONY ALBERT HARRUP GUTIÉRREZ



Ciudad Universitaria, Cd. Mx.

2016



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: M. en M. Eusebio Cándido Atlatenco Tlapanco

Vocal: Dr. Carlos González Rivera.

Secretario: Dr. Marco Aurelio Ramírez Argaez

1^{ER} Suplente: Dr. Adrián Manuel Amaro Villeda

2^{DO} Suplente: M. en I. Agustín Gerardo Ruiz Tamayo

Lugar dónde se realizó la Tesis:

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química UNAM.

TUTOR DE TESIS

Dr. Carlos González Rivera

FIRMA

SUPERVISOR TÉCNICO

M. en I. Agustín Gerardo Ruiz Tamayo

FIRMA

SUSTENTANTE

Anthony Albert Harrup Gutiérrez

FIRMA

Agradecimientos:

A la Universidad Nacional Autónoma de México por esta gran oportunidad.

Al Dr. Carlos González Rivera por el apoyo y confianza durante todo este tiempo.

Al Subprograma 127 Formación Básica en Investigación.

A todos los que me apoyaron durante la realización de este trabajo.

A todo el grupo de trabajo del laboratorio 203.

Dedicatorias:


A toda mi familia: Gracias por el apoyo durante toda la vida.

A todo el equipo de trabajo del laboratorio 203.

A todos mis amigos y compañeros.

A todos los sinodales y tutores que participaron en la realización del trabajo.

ÍNDICE

Resumen	6
Introducción	7
Hipótesis	8
Objetivos	8
Capítulo I	9
Importancia Del Modelado	9
Método de Análisis Térmico de Newton	10
Obtención de Parámetros de Crecimiento De Grano	16
El Sistema Al-Cu	20
Capítulo II	22
Modelo Mecanístico Elaborado Para La Validación	22
Capítulo III	31
Desarrollo Experimental	31
Capítulo IV Resultados y Discusión	35
Resultados Experimentales	35
Determinación del Coeficiente Global de Transferencia de Calor	38
Macroataque y Determinación de Densidad de Núcleos	39
Implementación del Método de Newton	42
Determinación de Parametros de Crecimiento de Grano	47
Validación de la Metodología Propuesta con los datos experimentales.....	50
Conclusiones	62
Referencias	64
Lista de símbolos	65
A} ^ϕ[• 	66

RESUMEN

En este trabajo se propone una metodología para la obtención del coeficiente global de transferencia de calor y de los parámetros de crecimiento de grano presentes durante el enfriamiento y la solidificación de una aleación Al-Cu eutéctica enfriada en un molde de acero en dos condiciones diferentes de enfriamiento.

El tratamiento de los datos incluye el procesamiento numérico de las curvas de enfriamiento experimentales mediante la aplicación del Análisis Térmico de Newton (NTA), para calcular la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo y el calor latente de solidificación. Se emplean los conceptos básicos del modelado inverso de la transferencia de calor para obtener una correlación del coeficiente global de transferencia con respecto a la temperatura.

Se realizó un análisis metalográfico para revelar la macroestructura y poder determinar la densidad de granos por unidad de volumen.

La información recopilada es procesada numéricamente con los datos iniciales experimentales de la curva de enfriamiento durante la solidificación, con el fin de obtener los valores numéricos de los parámetros pre-exponencial y exponencial que caracterizan la cinética de crecimiento de grano. El método de determinación de los coeficientes cinéticos pre-exponencial y exponencial que caracterizan el crecimiento de grano supone un Crecimiento Libre antes del empalmamiento.

Para la validación de la metodología se utilizó un modelo mecanístico que simula el enfriamiento y la solidificación de la aleación eutéctica Al-Cu en un molde de acero cilíndrico aislado térmicamente en su tapa y su base, suponiendo un enfriamiento newtoniano en todo el sistema.

La validación se realizó comparando las curvas de enfriamiento experimentales con las curvas obtenidas de la simulación matemática empleando los valores de calor latente de solidificación, densidad de granos, coeficientes pre-exponencial y exponencial de crecimiento de grano y el coeficiente global de transferencia de calor. El modelo se implementó en un programa de cómputo para realizar la simulación.

Introducción

Uno de los aspectos más importantes en la fabricación de las aleaciones metálicas es la solidificación, ya que en muchos casos el desempeño del material dependerá de la microestructura formada durante este cambio de fase.

Una primera variable de proceso que afecta las características micro estructurales que presenta una aleación durante su enfriamiento y solidificación es la velocidad de enfriamiento. Cuando se requiere validar las predicciones de un modelo mecanístico respecto de las características micro estructurales observadas en una aleación solidificada experimentalmente, es necesario que el enfriamiento simulado corresponda con las condiciones de enfriamiento operantes durante la experimentación, por lo cual se requiere conocer cuantitativamente el flujo de calor que abandona a la aleación durante el proceso de enfriamiento y solidificación.

Si la transferencia de calor se representa mediante el empleo de un coeficiente global de transferencia de calor, es necesario desarrollar métodos que permitan extraer información cuantitativa de este coeficiente a partir de curvas de enfriamiento experimentales. En este trabajo se pretende proponer una metodología y elaborar un programa de cómputo que sea capaz de procesar curvas de enfriamiento experimentales con el propósito de obtener los valores del coeficiente global de transferencia de calor que opera durante el enfriamiento y la solidificación de una aleación eutéctica base aluminio, dentro de un molde metálico bajo diferentes condiciones de enfriamiento.

Con el propósito de validar los valores obtenidos del coeficiente de transferencia de calor en función de la temperatura, se elaborará e implementará también en otro programa de cómputo un modelo mecanístico de transferencia de calor y cinética de solidificación, el cual será alimentado con los valores del coeficiente de transferencia de calor, de la entalpía de fusión y de los coeficientes de crecimiento de grano obtenidos mediante la aplicación del Análisis Térmico de Newton y del método de Crecimiento Libre. Las curvas experimentales y simuladas serán comparadas a fin de validar el método de obtención del coeficiente de transferencia de calor.

Hipótesis

A partir del procesamiento numérico de curvas de enfriamiento de una aleación inicialmente líquida, que se enfría y solidifica dentro de un molde metálico, es posible extraer información cuantitativa sobre la transferencia de calor de la muestra hacia sus alrededores bajo la forma de coeficientes de transferencia de calor que puedan ser empleados exitosamente para simular las curvas de enfriamiento de una aleación eutéctica Al-Cu obtenidos experimentalmente.

El Método propuesto nos permitirá obtener los parámetros de crecimiento de grano de la aleación eutéctica con una alta concordancia.

Con el balance global propuesto y los datos obtenidos del Método de Análisis Térmico de Newton será posible reproducir curvas de enfriamiento de la aleación eutéctica Al-Cu.

Objetivos

- a) Obtener el coeficiente de transferencia de calor operante a partir del procesamiento numérico de una curva de enfriamiento de la masa conocida de una aleación eutéctica Al-Cu inicialmente líquida, que es colada en un molde metálico, donde se enfría y solidifica.
- b) Obtener el calor latente de fusión y la evolución de la fracción sólida de una aleación eutéctica Al-Cu procesando numéricamente la curva de enfriamiento de una muestra inicialmente líquida, enfriada en un molde metálico aplicando el Método de Newton.
- c) Obtener los coeficientes de crecimiento de grano eutéctico a partir de la curva de enfriamiento, la evolución de la fracción sólida y la densidad de granos empleando el método de Crecimiento Libre y el método de Degand.
- d) Elaborar un macro-micro modelo global que prediga la curva de enfriamiento de la aleación bajo estudio y emplear este modelo junto con la información generada del procesamiento de curvas experimentales para validar la metodología desarrollada en este trabajo.
- e) Establecer con base en los resultados experimentales y simulados cuál de los dos métodos Degand o Crecimiento Libre es el más adecuado para simular la realidad experimental.

Capítulo I

ANTECEDENTES

En este capítulo se muestran los aspectos más relevantes asociados con los métodos y herramientas empleadas en este trabajo iniciando con los métodos empleados para obtener los parámetros de crecimiento de grano. Se plantean las bases teóricas que se emplearon en la presente investigación incluyendo generalidades sobre el modelado de la solidificación y los aspectos básicos asociados al método de Newton. El capítulo también contiene las bases para la determinación de los parámetros cinéticos del crecimiento de grano por dos métodos: El método de Degand y el de Crecimiento Libre. Finalmente se presenta una descripción detallada del procesamiento numérico asociado con el modelado inverso de la transferencia de calor, con el cual podemos obtener una función $h(T)$ la cual representa el coeficiente global de transferencia de calor en función de la temperatura.

Importancia del Modelado

Mientras la ciencia e ingeniería de materiales crece los métodos de fabricación de aleaciones requieren un control más preciso y son cada vez más demandados. En la mayoría de estos procesos el desempeño de los productos finales dependerá de la estructura formada durante la solidificación.

La calidad y desempeño de los productos finales van a depender en las microestructuras formadas durante la solidificación y con ello es importante llevar un control del proceso para obtener las propiedades y estructuras esperadas. Para lograr un buen control en estos procesos se debe conocer y estudiar el efecto de los parámetros que influyen en la formación de la microestructura.

Tener una buena predicción de la evolución térmica y microestructural durante todo el proceso, especialmente durante la solidificación, es esencial para el control y optimización de las propiedades mecánicas de los productos finales. Varios tipos de modelos se han desarrollado en las últimas décadas para mejorar los procesos de fabricación.

Los modelos que se han generado incluyen cálculos sobre la nucleación y la cinética de crecimiento de granos. Estos modelos dependen de micro modelos de nucleación y de crecimiento capaces de reproducir el comportamiento experimental del material que se está estudiando. Aunque esta información puede estar presente en bases de datos para algunas aleaciones convencionales existen varias aleaciones que cuentan con información muy escasa.

Los avances de las últimas dos décadas han abierto las puertas a nuevas técnicas que permiten caracterizar la evolución de la fracción sólida. Estas técnicas tienen origen en el análisis térmico, el cual consiste en la medición de la temperatura del metal, vaciado en un molde y utilizando un termopar ubicado en el centro del molde. Las curvas de enfriamiento, es decir, estas mediciones se pueden relacionar con la microestructura final.

Durante la solidificación ocurren dos procesos de nucleación, el primero de ellos corresponde a la nucleación de la fase primaria. La fase primaria es la fase que funciona como sustrato de la segunda fase: la nucleación del componente eutéctico.

Es importante contar con métodos experimentales fiables, para obtener información térmica y cinética necesaria para el modelado de la solidificación.

En este trabajo se propone una metodología encaminada a generar información cuantitativa asociada a la cinética de crecimiento de grano eutéctico, la cual es validada empleando un micro macro modelo de solidificación. Esta metodología incluye el empleo del método de Newton, la determinación por técnicas metalográficas de la densidad de granos por unidad de volumen, la adquisición y procesamiento numérico de curvas de enfriamiento experimentales, así como la aplicación de los métodos de Degand y de Crecimiento Libre para obtener los parámetros de crecimiento de grano.

Método de Análisis Térmico de Newton:

Las curvas de enfriamiento contienen mucha información de un sistema y es muy importante poder obtener la información de una manera eficiente y clara. El método de Análisis Térmico de Newton es un método muy utilizado e importante para la

determinación de valores aproximados de algunas propiedades termofísicas de los materiales tales como: el calor latente de fusión y también permite generar información cuantitativa sobre la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo.

El método de Newton (NTA) es uno de los métodos más importantes y simples que existen para el procesamiento de curvas de enfriamiento. El primer paso para utilizar el método de Análisis Térmico de Newton es obtener la primera derivada de la curva de enfriamiento. La primera derivada nos puede proporcionar información del calor latente de solidificación, parámetros cinéticos de solidificación y estimaciones de los microconstituyentes que encontramos en la solidificación. La primera derivada está relacionada al cambio que hay de la temperatura con respecto al tiempo, es decir es la pendiente de la curva de solidificación en cualquier punto. Por este motivo la pendiente va a cambiar drásticamente al inicio de la solidificación y al término de la solidificación.

Los pasos a seguir de este método son:

-Obtener la Primera Derivada de la curva de enfriamiento.

-Conociendo la Primera Derivada, se pueden determinar los tiempos de inicio de solidificación y de finales de solidificación.

-Conociendo la primera derivada en los diferentes puntos y los tiempos de inicio y fin de la solidificación, calcular la Curva Cero de Newton mediante interpolación exponencial.

-Calcular el calor latente de fusión conociendo el área entre la Curva Cero de Newton y la primera derivada.

Primera Derivada y Curva Cero de Newton

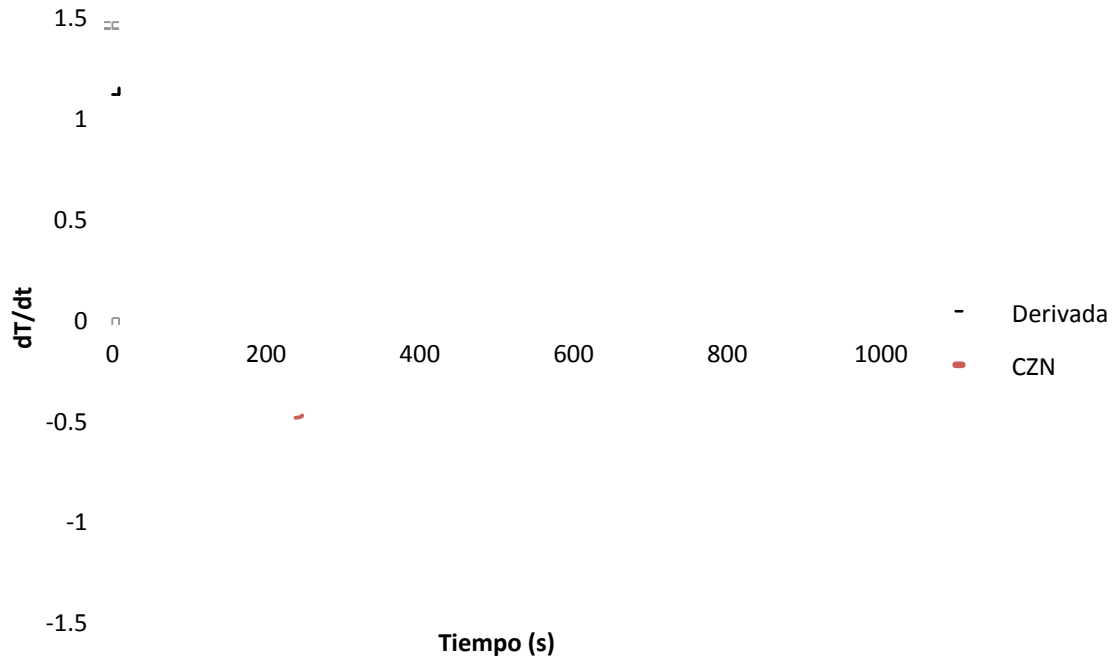


Figura 1 Primera derivada dT/dt de la aleación en estudio y Curva Cero de Newton

De un balance global de energía se obtiene la siguiente ecuación de conservación, que contempla un coeficiente global de transferencia de calor que engloba todas las posibles resistencias térmicas asociadas con la transferencia de calor de la muestra hacia sus alrededores.

$$mC_p \frac{dT}{dt} = -h_g A (T - T_\infty) \quad (1.1)$$

Donde

m = masa del metal

C_p = Capacidad calorífica del metal a presión constante.

h_g = Coeficiente global de transferencia de calor.

T = Temperatura en cada instante.

T_∞ = Temperatura del medio.

A = Área de Transferencia de Calor.

$\frac{dT}{dt}$ = Cambio de la temperatura con respecto al tiempo.

En este caso la primera derivada de la temperatura con respecto al tiempo es igual a:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-h_g A (T - T_\infty)}{m C_p} \quad (1.2)$$

Uno puede obtener la derivada de la temperatura con respecto al tiempo de diferentes maneras. Puede ser con un programa especializado en el manejo de resultados experimentales como lo son: Origin[®], MagicPlot Pro[®] o Table Curve[®] o también utilizando el método de diferencias divididas.

Para el primer resultado experimental la pendiente se puede tomar como una derivada con puntos hacia adelante:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(T^t - T^{t+\Delta t})}{\Delta t} \quad (1.3)$$

Mientras que en los puntos centrales se puede tomar como una derivada central, escogiendo el punto pasado y el punto futuro:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(T^{t+\Delta t} - T^{t-\Delta t})}{2 \Delta t} \quad (1.4)$$

En el último punto de la tabla se utiliza la derivada tomando solo un punto pasado :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(T^t - T^{t-\Delta t})}{\Delta t} \quad (1.5)$$

El comportamiento de la Curva Cero de Newton simula la derivada si no existiera un calor latente liberado durante la solidificación. Para este modelo la primera derivada tendría un comportamiento de esta manera.

$$\frac{dT}{dt} = ABe^{Bt} \quad (1.6)$$

Una vez que se obtiene la curva de la primera derivada podemos calcular los parámetros A y B que están relacionados con la interpolación exponencial de la Curva Cero de Newton. Los parámetros están expresados de la siguiente manera:

$$B = \frac{\ln\left(\frac{\dot{T}_{ini}}{\dot{T}_{fin}}\right)}{t_{ss} - t_{fs}} \quad (1.7)$$

$$A = \frac{\dot{T}_{ini}}{Be^{B\dot{T}_{ini}}} \quad (1.8)$$

Donde

T_{ini} = El primero punto de la curva dT/dt .

T_{fin} = El último punto de la curva dT/dt .

t_{ss} = tiempo de inicio de la solidificación

t_{fs} = tiempo final de la solidificación.

Graficando las dos curvas, la primera derivada con respecto al tiempo y la Curva Cero de Newton encontramos un área entre las curvas. La entalpía de solidificación está

directamente relacionada con el área que existe entre estas dos curvas. Siendo el área entre las dos curvas calculada por la regla del rectángulo.

$$A_t = \sum_{t=tini}^t \left[\frac{dT}{dt} - ZN \right] \Delta t \quad (1.9)$$

$$A_{Total} = \sum_{t=tini}^{tfin} \left[\frac{dT}{dt} - ZN \right] \Delta t \quad (1.10)$$

Es decir el área en cualquier punto de la solidificación está representado la ecuación 1.9 mientras que el área total está representada por la ecuación 1.10.

Donde:

dT/dt = Es la Primera derivada de la curva de enfriamiento.

ZN : El valor de la Curva Cero en ese punto

Δt : Es el intervalo de tiempo.

Con las pasadas relaciones podemos obtener una relación directa con la entalpía de fusión/solidificación. Esta relación se obtiene de multiplicar el área por la capacidad calorífica.

$$H_f = Cp A_{Total} \quad (1.11)$$

$$H_f = Cp \sum_{t=tini}^{tfin} \left[\frac{dT}{dt} - ZN \right] \Delta t \quad (1.12)$$

Donde

Hf= la entalpía de fusión (J/m³)
Cp= Capacidad calorífica (J/m³°C)
dT/dt= Derivada en °C/s
CZN= Curva cero de Newton en °C/s
Δt= intervalo de tiempo en segundos.

Así es como, cuando tenemos la curva de enfriamiento de un material podemos conocer algunas de sus propiedades como la entalpía de fusión. También es importante buscar más información que también está relacionada el análisis de las curvas de enfriamiento con el Análisis Térmico de Newton.

Otra información muy útil que se puede obtener con el Análisis Térmico de Newton es la evolución de la fracción sólida en función del tiempo. Esta aproximación es factible tomando en cuenta que el área total que existe entre las dos curvas es equivalente a una totalidad en solidificación, con esto se puede calcular la evolución de la fracción sólida como:

$$f_s^t = \frac{A_t}{A_{Total}} \quad (1.13)$$

Utilizando las ecuaciones (1.9) y (1.10) se puede obtener una evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo utilizando el área que se encuentra entre la primera derivada y la Curva Cero de Newton. Si dividimos el área instantánea en un tiempo específico entre el área total podemos calcular la fracción sólida en ese punto. Es importante mencionar que este modelo supone un crecimiento de granos equiaxial, sin movimiento de los granos al momento de la transformación.

Conociendo la fracción sólida podemos obtener otros dos parámetros importante: Los parámetros cinéticos de crecimiento de grano.

Obtención de Parámetros Cinéticos de Crecimiento de Grano.

Utilizando un modelo sobre la cinética de crecimiento de grano durante la solidificación dónde la velocidad de crecimiento de grano tiene una dependencia con el sub-

enfriamiento (ΔT) podemos calcular dos coeficientes cinéticos, uno pre-exponencial (μ) y otro exponencial (n), que nos ayudarán a modelar la cinética de crecimiento de grano.

La ecuación con la que se modela la rapidez de crecimiento de grano es la siguiente:

$$\frac{dR}{dt} = \mu \Delta T^n \quad (1.14)$$

Donde:

$\frac{dR}{dt}$ es la razón de crecimiento de los granos con respecto al tiempo.

μ es el parámetro pre-exponencial.

n es el parámetro exponencial

ΔT es el sub-enfriamiento.

Para poder calcular estos parámetros se emplearon dos modelos. El método de Degand y el método de Crecimiento Libre. Estos modelos conectan el número y dimensiones de los granos en función del tiempo y fracción sólida.

Método de Degand

El método de Degand consiste en utilizar el modelo de crecimiento de grano de la ecuación (1.14) suponiendo que el coeficiente exponencial (n) tiene un valor numérico de 2. Ya que se supone constante el valor exponencial solo se busca calcular el valor del coeficiente pre-exponencial.

Al concluir la solidificación se debe de determinar el tamaño de grano promedio aplicando un criterio que define el fin del crecimiento de grano cuando la fracción sólida alcanza 0.74, ya que según Degand este es el valor de la fracción sólida en la cual empieza el empalmamiento.

Una vez que se cuenta con la fracción sólida en función del tiempo, se determina un intervalo del sub-enfriamiento en el cual la ecuación se puede integrar para obtener el parámetro μ .

$$dR = \mu(\Delta T_E)^2 dt \quad (1.15)$$

Al resolver la ecuación por el método de separación de variables podemos conocer μ .

$$\mu = \frac{R}{\int_{t_{ss}}^{t_{fs=0.74}} (\Delta T)^2 dt} \quad (1.16)$$

Donde:

R = El radio promedio.

t_{fs} = El tiempo al que la fracción sólida llega a 0.74

t_{ss} = El tiempo de inicio de la solidificación

Método de Crecimiento Libre

El método de Crecimiento Libre supone que un número "N" de granos equiaxiales crecen libremente al inicio de la solidificación. Para su tratamiento numérico se utilizan los puntos de la curva de enfriamiento que van del punto de mayor sub-enfriamiento al punto de máxima recalcencia, este último es donde inicia el empalmamiento de los granos por lo que a partir de este punto ya no se puede suponer un crecimiento libre de los mismos. En este método se asume que todos los núcleos son esféricos.

$$f_s = \frac{V_{sólido}}{V_{Total}} = \frac{4}{3} \pi N R^3 \quad (1.17)$$

Con la ecuación 1.17 se puede obtener el radio promedio instantáneo despejando el radio de la expresión y utilizando la fracción sólida calculada por el método de Análisis Térmico de Newton.

$$R = \sqrt[3]{\frac{3fs}{4\pi N}} \quad (1.18)$$

De esta manera, si se conoce la fracción sólida en un tiempo dado $t + \Delta t$, a partir de la aplicación del método de Newton, es posible obtener para ese tiempo dado durante la solidificación, la velocidad de crecimiento de grano dR/dt :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{(R^{t+\Delta t} - R^t)}{\Delta t} \quad (1.19)$$

Adicionalmente y tomando en cuenta que se ha encontrado que la velocidad de crecimiento depende del sub-enfriamiento mediante una relación del tipo:

$$\frac{dR}{dt} = \mu \Delta T^n \quad (1.20)$$

Donde el sub-enfriamiento $\Delta T = T_{Eu} - T$, donde T_{Eu} es la temperatura eutéctica y T es la temperatura experimental instantánea, obtenida de la curva de enfriamiento experimental. Los coeficientes de crecimiento de grano μ y n se pueden obtener de una regresión lineal de la gráfica $\log(dR/dt)$ vs. $\log(\Delta T)$ de acuerdo con:

$$\log\left(\frac{dR}{dt}\right) = \log(\mu) + n \log(\Delta T) \quad (1.21)$$

El Sistema Al-Cu

En esta sección se presenta un pequeño resumen de las aleaciones Al-Cu así como los usos de la aleación en estudio. Lo primero que se observa es el diagrama de fase Al-Cu. En este diagrama encontramos el eutéctico a 548°C y con una composición de 33%Cu.

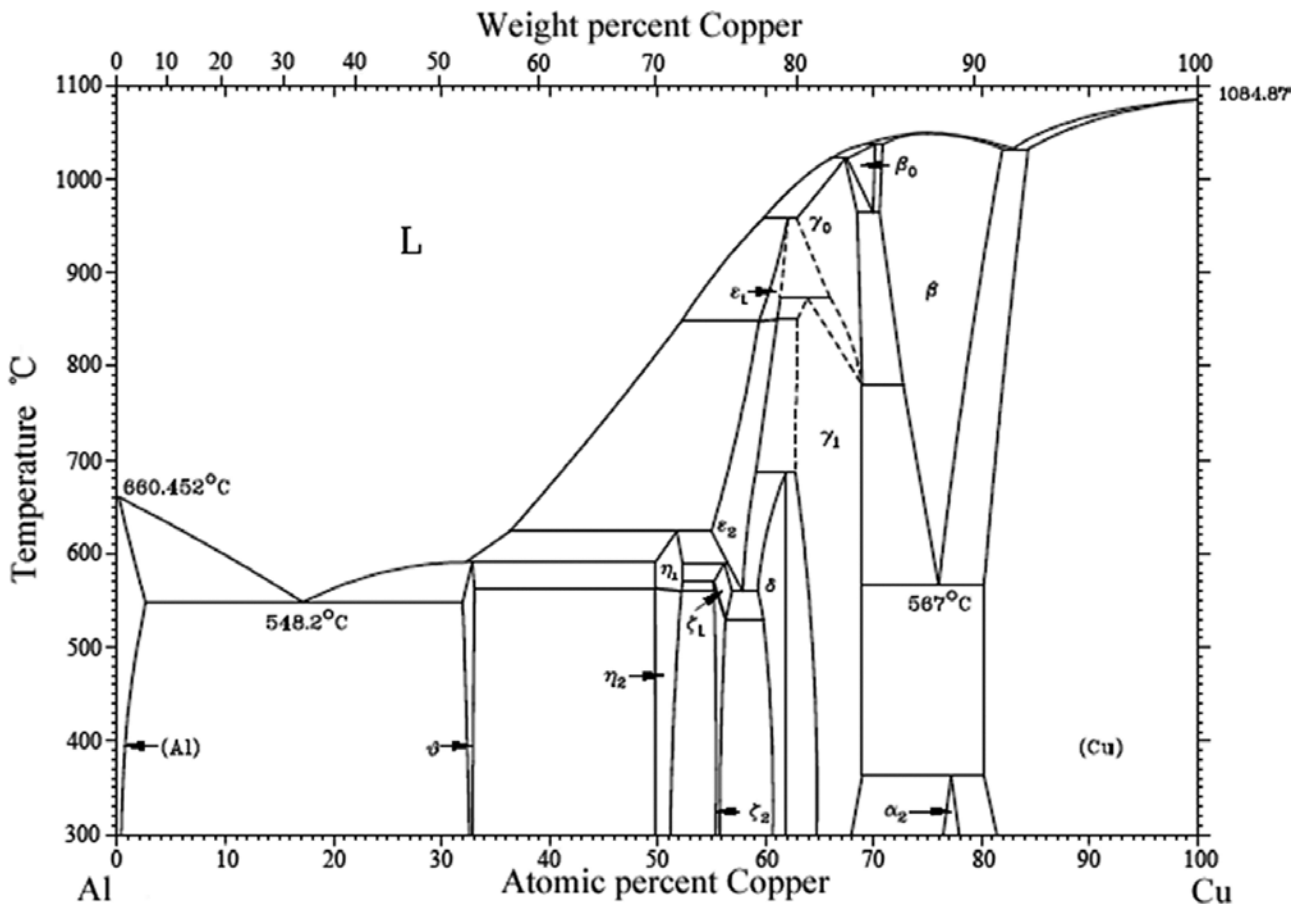


Figura 2 Diagrama de fases del sistema binario Al-Cu.

La solubilidad del cobre en el aluminio varía del 0.45% a 300°C, hasta 5.7% a 547°C, lo que se utiliza para el temple de precipitación. El cobre endurece mucho el aluminio por lo que estas aleaciones poseen propiedades mecánicas excepcionales, pero mantienen la buena maquinabilidad y ligereza que posee el aluminio. En general, estas aleaciones, se caracterizan por una buena resistencia al calor y una menor resistencia a los agentes atmosféricos que las aleaciones sin cobre. Estas aleaciones no pueden ser soldadas más que por técnicas particulares como por ejemplo la soldadura por haz de electrones.

También es común agregar cobre al aluminio en pequeñas cantidades para aumentar su brillo.

Aunque normalmente las aleaciones de Al-Cu no contienen mas de 15% de cobre, ya que los intermetálicos que se forman a altas concentraciones pueden fragilizar la aleación, encontramos el Al-Cu eutéctico muy útil para los ámbitos científicos e ingenieriles. Por ejemplo el estudio de la deformación superplástica llevada a cabo por varios investigadores como B.M. Watts o la solidificación en presencia de campos electromagnéticos.

Ya que el eutéctico tiene propiedades muy especiales es importante aprender a modelar el enfriamiento así como tratar de predecir la estructura y el tamaño de grano obtenido en diferentes condiciones.

El eutéctico Al-Cu tiene una solidificación equiaxial ya que las dos fases, el Al y el intermetálico Al_2Cu empiezan a solidificar al mismo tiempo por lo que ha sido utilizado para varios estudios en los que se requiere una solidificación equiaxial.

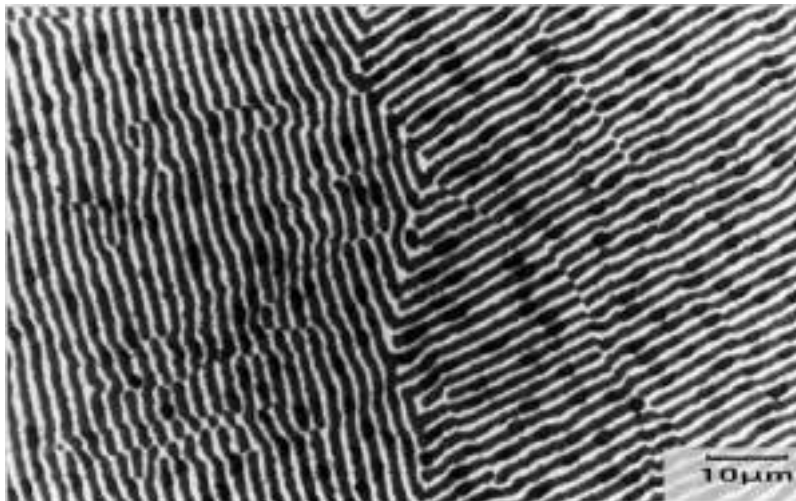


Figura 3 Microestructura del eutéctico Al-Cu.

En la Figura 3 se presenta la microestructura obtenida en el Aluminio-Cobre eutéctico. Como se puede observar el intermetálico precipita junto con el Al, este tipo de solidificación forma granos equiaxiales.

Capítulo II

Modelo Mecánico elaborado para la validación.

En este capítulo se muestran los aspectos más relevantes asociados con el modelo de transferencia de calor y el modelo que representa la cinética de solidificación elaborado para validar los parámetros de crecimiento de grano. Este modelo es importante ya que con él se validaron los resultados obtenidos mediante la simulación de curvas de enfriamiento.

PLANTEAMIENTO DEL MODELO

Para elaborar el modelo al sistema como una masa de metal, inicialmente líquida, que transfiere calor hacia sus alrededores durante su enfriamiento y solidificación.

Por consideraciones de similitud con las mediciones experimentales de las curvas de enfriamiento obtenidas esta masa cilíndrica de metal transfiere calor a sus alrededores solamente a través de su área lateral.

En la Figura 4 se muestra un esquema del sistema bajo estudio. En esta figura se resalta que el flujo del calor presente atraviesa una zona conocida como “air gap” (también conocida como resquicio) generada por la contracción de la muestra, en la cual el sistema de transferencia de calor es por radiación y convección. Muestra otra zona dada por el molde metálico, donde la transferencia será conductiva, y una última zona de transferencia a los alrededores, cuya transferencia de calor será una combinación de convección y radiación.

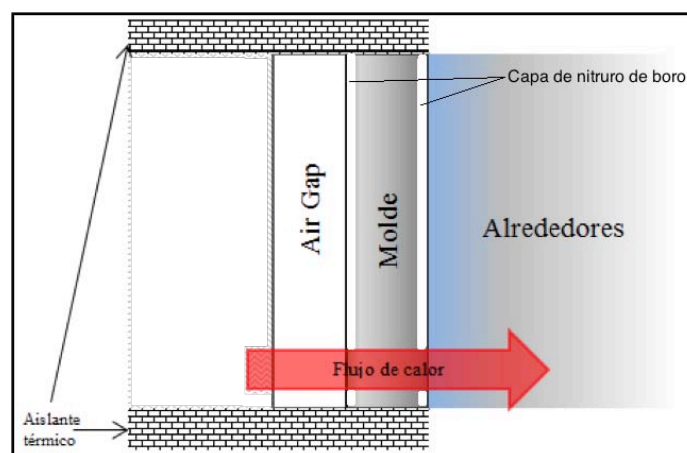


Figura 4 Sistema bajo estudio y la dirección del calor.

Se asume que el sistema bajo estudio involucra la presencia de tres resistencias térmicas: la asociada al air gap (a), la asociada al molde de acero (b) y la asociada con la transferencia de calor por convección y radiación de la pared externa del molde hacia los alrededores (d), éstas 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. Para la simplificación del sistema se usó una resistencia global que es expresada con la siguiente ecuación.

$$R_{global} = \left(\frac{1}{h_{\infty}}\right) + \left(\frac{1}{h_a}\right) + \left(\frac{K_{acero}}{E}\right) + \left(\frac{1}{h_{conv-rad}}\right) \quad (2.0)$$

Donde h_{∞} 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, h_a es el coeficiente de transferencia que se da en el air gap, K_{acero} el coeficiente de

conducción térmica del acero empleado como molde, E es el espesor del molde, y $\frac{1}{h_{conv-rad}}$ es el coeficiente de transferencia de calor hacia los alrededores en forma de convección y radiación.

Para realizar el micro-macro modelo se asumió que el proceso de enfriamiento y solidificación se realiza en tres etapas como se muestra en la figura 5, en donde se observa que la curva de enfriamiento consta de tres partes, una asociada con cada etapa.

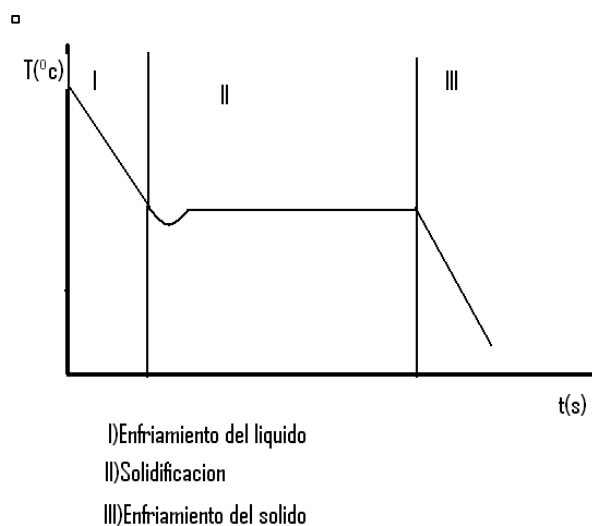


Figura 5 Etapas del enfriamiento y solidificación de un eutéctico.

La estrategia seguida para generar el modelo consistió en: aplicar un balance global de energía para el sistema en cada etapa, resolver siguiendo el orden cronológico natural del proceso la ecuación diferencial resultante, conocer la evolución de la temperatura en función del tiempo con base en dicha resolución, y simular con esto la curva de enfriamiento asociada al proceso bajo estudio.

En el caso de la etapa de solidificación de la aleación, se empleó un micro-macro modelo de solidificación. A continuación se muestran los detalles más importantes involucrados en el desarrollo del modelo.

Enfriamiento del líquido.

En esta región de la curva de enfriamiento no existe solidificación, solo se produce el enfriamiento de la aleación desde la temperatura de liquidus hasta la temperatura eutéctica, donde comienzan a formarse las primeras partículas de sólido, por medio de nucleación.

Para esta parte de la curva se realizó un balance macroscópico de energía térmica; de la siguiente manera:

$$\textit{Entrada} + \textit{Generación} = \textit{Acumulación} + \textit{Salida}$$

En el sistema no existen entradas, solamente el sistema transfiere energía térmica con sus alrededores por lo tanto:

$$-\textit{Acumulación} = \textit{Salida}$$

En términos del sistema de estudio:

$$mCp_t \frac{dT}{dt} = -hA(T - T_\infty) \quad (2.1)$$

Donde

A= Área de transferencia

T = Temperatura del sistema

T_∞ =Temperatura del Medio

dT/dt = El cambio de la Temperatura con respecto al tiempo.

m = La masa de la aleación

h = Coeficiente global de transferencia de calor.

Del balance obtenemos una ecuación diferencial ordinaria, ya que la temperatura sólo es función del tiempo, esta ecuación se puede resolver fácilmente por el método de variables separables. Como es una ecuación diferencial de orden uno se requiere de una condición inicial, se empleó la siguiente condición inicial, donde T_{mo} es la temperatura inicial del metal y t es el tiempo.

$$t=0, T=T_{mo}$$

Con lo que la Solución analítica queda de la siguiente manera:

$$T = T_\infty + (T_{mo} - T_{inf}) \exp\left(\frac{-hAt}{mCp}\right) \quad (2.2)$$

Sin embargo, esta ecuación no es suficiente para modelar la curva completa, pues, es una solución analítica, y no considera la etapa de solidificación en la que se presenta la nucleación del sólido, por lo cual es necesario emplear métodos numéricos, en este caso se empleará el método de Euler.

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \frac{dT}{dt} * \Delta t \quad (2.3)$$

Donde:

$T^{t+\Delta t}$ = La temperatura en un tiempo futuro

T^t = La temperatura en un tiempo presente

Δt = El cambio de tiempo

dT/dt = La velocidad de enfriamiento

De la ecuación 2.1 obtenemos que:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-hA(T - T_{\infty})}{mCp} \quad (2.4)$$

Sustituyendo en 2.3 obtenemos que:

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left[\frac{-hA(T - T_{\infty})}{mCp} \right] * \Delta t \quad (2.5)$$

La ecuación 2.5 es la que se introducirá al programa de cómputo para obtener la curva de enfriamiento, en la región correspondiente al enfriamiento del líquido.

Podemos observar que tal como el gráfico nos muestra tiene la forma de la ecuación de una línea recta $y = mx + b$, con pendiente negativa.

Solidificación de la aleación.

De igual forma que en la fase anterior se realiza el balance global:

$$\textit{Entrada} + \textit{Generación} = \textit{Acumulación} + \textit{Salida}$$

No hay entradas de calor al sistema, sin embargo, en este caso existe generación debido al calor latente que se genera durante la solidificación:

Acumulación = Generación – Salida

$$-hA(T - T_{\infty}) + Lf \frac{dfs}{dt} = mCp \frac{dT}{dt} \quad (2.6)$$

Donde:

$Lf = \rho \Delta H_f$ = calor latente

dfs/dt es la rapidez de solidificación

De igual forma se emplea el método de Euler para resolver la ecuación 2.6

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-hA(T - T_{\infty})}{mCp} - \frac{Lf}{Cp} \frac{dfs}{dt} \quad (2.7)$$

Donde aplicando el método de diferencias finitas para la derivada de la evolución de la fracción sólida con respecto del tiempo obtenemos:

$$\frac{dfs}{dt} = \frac{fs^{t+\Delta t} - fs^t}{\Delta t} \quad (2.8)$$

Introduciendo la expresión 2.8 en la ecuación 2.7, se obtiene una expresión que nos permitirá modelar la evolución térmica del sistema con respecto tiempo, y la evolución de la fracción sólida en el sistema:

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left[\frac{-hA(T - T_\infty)}{mCp} + \frac{Hf}{Cp} \frac{fs^{t+\Delta t} - fs^t}{\Delta t} \right] * \Delta t \quad (2.9)$$

Para poder resolver la ecuación anterior en el programa de cómputo requerimos información adicional relacionada con la evolución de la fracción sólida en función del tiempo para lo cual se emplea un micro modelo de solidificación que asume la solidificación simultánea de N granos esféricos del mismo radio r_g creciendo a la velocidad de crecimiento dR/dt que depende del sub-enfriamiento de acuerdo con:

$$\frac{drg}{dt} = \mu \Delta T^n \quad (2.10)$$

Donde μ y n son los coeficientes de crecimiento de grano pre exponencial y exponencial, respectivamente y que serán determinados a partir de la información experimental y donde el sub-enfriamiento está definido por:

$$\Delta T = T_{eut} - T^t \quad (2.11)$$

Donde

T_{eut} es la temperatura eutéctica

T^t es la temperatura en cualquier instante de tiempo

μ Es un parámetro pre exponencial a determinar.

Ahora empleamos una vez más el método de Euler para calcular el radio de nucleación en cada uno de los pasos de tiempo:

$$rg^{t+\Delta t} = rg^t + \frac{drg}{dt} \Delta t \quad (2.12)$$

Ahora se procede a calcular la fracción sólida extendida eutéctica en el tiempo futuro usando la ecuación:

$$Xe = \frac{4}{3} \pi N (rg^{t+\Delta t})^3 \quad (2.13)$$

Donde N es la densidad de granos por unidad de volumen, el cual se determinará posteriormente al realizar el análisis metalográfico de la probeta macro atacada. Y finalmente se aplica la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami para determinar la nueva fracción sólida en el tiempo t+Δt:

$$fs = 1 - \exp(-Xe) \quad (2.14)$$

Empleando este resultado y la ecuación 2.8 es posible evaluar la velocidad de solidificación y aplicar el método de Euler para obtener la nueva temperatura, de acuerdo con la ecuación 2.9.

Enfriamiento del sólido

Esta etapa inicia cuando la aleación está completamente solidificada, es decir, cuando la fracción sólida tiene un valor de uno y ha terminado la meseta eutéctica. Una vez que se pasa la meseta la pieza comienza a enfriarse, desde de la temperatura de fin de solidificación hasta alcanzar equilibrio con sus alrededores.

Al igual que en las dos etapas anteriores se aplica el balance global de energía:

$$\textit{Entrada} + \textit{Generación} = \textit{Acumulación} + \textit{Salida}$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-hA(T - T_{\infty})}{mCps} \quad (2.15)$$

Se resuelve empleando el método de Euler y se obtiene una ecuación igual a la 2.5 con la única diferencia del calor específico ya que en este caso es el calor específico del sólido.

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left[\frac{-hA(T - T_{\infty})}{mCps} \right] * \Delta t \quad (2.16)$$

Con estas tres etapas mencionadas anteriormente es posible modelar la curva de enfriamiento junto con su solidificación.

Capítulo III

Desarrollo Experimental

En este capítulo se abordan los detalles del arreglo experimental diseñado para la medición de la temperatura en una muestra cilíndrica aislada térmicamente en la parte superior e inferior, cubriendo las necesidades para la aplicación del Análisis Térmico de Newton. Además se describe el procedimiento experimental que se llevó a cabo, desde la medición de la temperatura en las piezas hasta la preparación metalográfica.

DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL ARREGLO EXPERIMENTAL

El diseño experimental que se llevo a cabo fue basado en la adquisición de temperatura asistida por computadora, es decir CA-CCA (Computer Aided Cooling Curve Analysis). En un panorama general sobre la experimentación se presenta en la imagen a continuación.

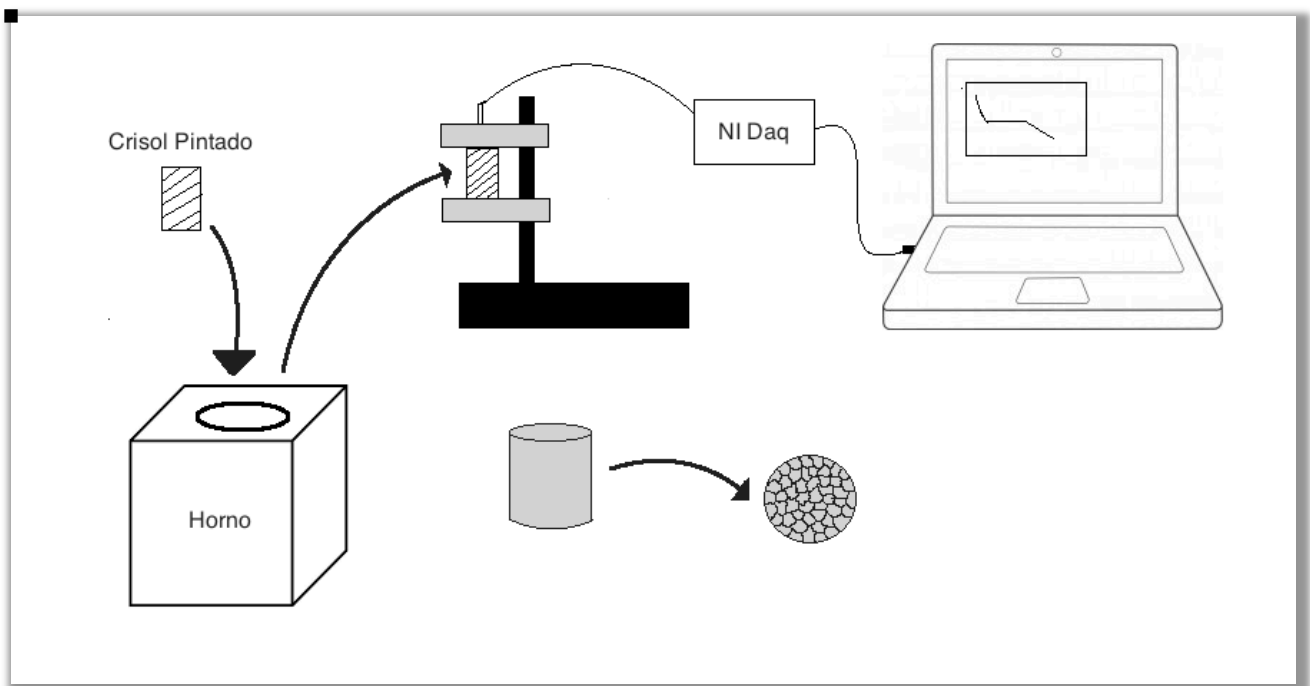


Figura 6 Diagrama Del Diseño Experimental.

La Figura 6 muestra un panorama general de la experimentación. Comenzando con el llenado del crisol previamente preparado. Seguido de la adquisición de temperaturas en el dispositivo diseñado para aislar las tapas.

Se preparó previamente una aleación eutéctica Al-33%Cu en cantidad suficiente para realizar la experimentación, la cual fue colada en lingotes una vez que se comprobó mediante análisis de espectrometría y verificando también con el comportamiento de la curva de enfriamiento que se trataba del eutéctico Al-Cu.

Se fundió una cantidad suficiente de Al-Cu33% y se llevó a una temperatura mayor a 700°C. De ahí se procedió a poner el metal líquido en los crisoles de acero previamente pintados con nitruro de boro y se colocaron en el dispositivo diseñado para fijar los termopares a una posición central y al mismo tiempo aislar los extremos del crisol. Para el enfriamiento forzado se colocó una bomba de aire regulada conectada a un dispositivo diseñado para enfriar con aire a diferentes flujos por toda la superficie libre del crisol.

Los termopares fueron del tipo K con un calibre 30 y fueron fijados desde la parte superior para ser insertados en la muestra. El crisol es de acero inoxidable 304 de 3mm de espesor con 5.5 cm de altura y 3 cm de diámetro pintado externamente e internamente de una capa de nitruro de boro para que no se adhiera el metal al molde.

Las curvas de enfriamiento se obtuvieron con el dispositivo NI 913 con interfaz NI DAQ 9114, junto con el software LabView ®.

Ya que se contaba con las curvas de enfriamiento y las piezas solidas enfriadas a temperatura ambiente, se pesaron las muestras, midieron los radios y las alturas de las muestras. Después se cortaron a la altura en la cual se encontraban los termopares para poder hacer la preparación metalográfica.

Preparación Metalográfica:

Cuando se contó con las piezas cortadas para la preparación metalográfica se empezó lijando las piezas hasta que quedaran lisas. Se siguió este procedimiento hasta llegar a

lija de carburo de silicio grano 1500-2000, dependiendo de la muestra. El siguiente paso fue pulir las piezas para que se tuviera una superficie lisa y sin rayas.

Las muestras se metieron a una mufla a 545 °C aproximadamente 25 minutos para que el intermetálico tuviera energía y tiempo necesario para difundir a las fronteras de grano y justo después, con mucho cuidado y utilizando todo el equipo de seguridad pertinente, se atacaron con reactivo Poulton modificado.

Al final las piezas atacadas con Poulton se enjuagan con HNO₃ concentrado para limpiar la superficie y con ello el ataque revele correctamente los granos. Se presenta en la figura 7 una diagrama de flujo de el camino que se siguió para el macro ataque.

Este procedimiento se repitió varias veces ya que es posible que los granos no se revelen totalmente desde el inicio.

Para determinar la densidad de núcleos se utilizó el método de las intercepciones para obtener el número de granos por unidad de volumen. Se tomó fotografía de las piezas macro-atacadas y se realizó un conteo de intercepciones de grano en 5mm. Eso se hizo repetidas veces hasta obtener un promedio.

El reactivo de Poulton se prepara de la siguiente manera.

Tabla 1 Reactivo de Poulton.

Reactivo	Cantidad (ml)
HNO ₃ Concentrado	25
HF Concentrado	2.5
HCl Concentrado	30
H ₂ CrO ₄	12 (gramos)
H ₂ O	40

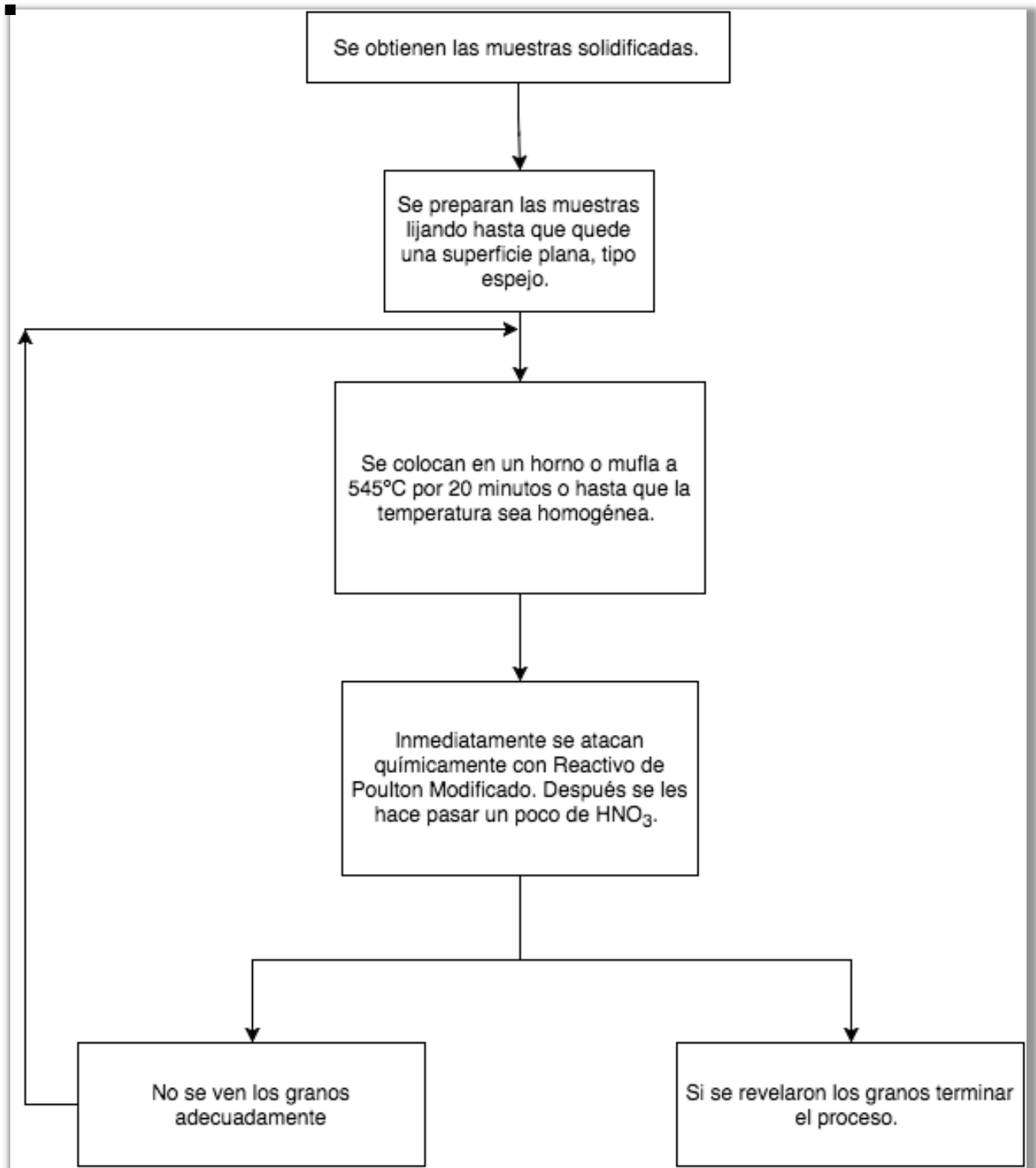


Figura 7 Diagrama de Flujo para el macroataque.

Capítulo IV

Resultados y Discusión:

En este capítulo se mostrarán con detalle los resultados obtenidos experimentalmente junto con el procesamiento matemático que se les dio, usando el método de Newton para la obtención de la entalpía de solidificación y la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo. También se presentan las funciones que se obtuvieron para modelar el comportamiento del coeficiente global de transferencia de calor con respecto a la temperatura así como los resultados de las determinaciones de densidad de núcleos por unidad de volumen.

Se muestran los valores obtenidos para los coeficientes pre-exponencial y exponencial de la cinética de crecimiento de grano mediante el método de Crecimiento Libre y el método de Degand.

Por último los valores obtenidos de parámetros cinéticos de crecimiento de grano, coeficiente de transferencia de calor, entalpía de fusión y densidad de núcleos por unidad de volumen fueron alimentados a un programa de cómputo que simula mediante modelado mecanístico curvas de enfriamiento con el propósito de validar los resultados obtenidos.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En las figuras 8 y 9 se muestra el comportamiento típico de las curvas de enfriamiento de una aleación eutéctica, la figura 8 muestra el comportamiento con un enfriamiento lento, por ello la curva muestra un tiempo mayor de solidificación. Las curvas enfriadas con aire forzado que se muestran en la figura 9 tienen una meseta de solidificación más corta debido al tipo de enfriamiento que tuvieron. De las 6 curvas que se midieron y registraron, las primeras tres que fueron enfriadas normalmente al medio ambiente se denominaron AN, BN y CN mientras que las curvas que se enfriaron con un flujo de aire forzado se llamaron AF, BF y CF.

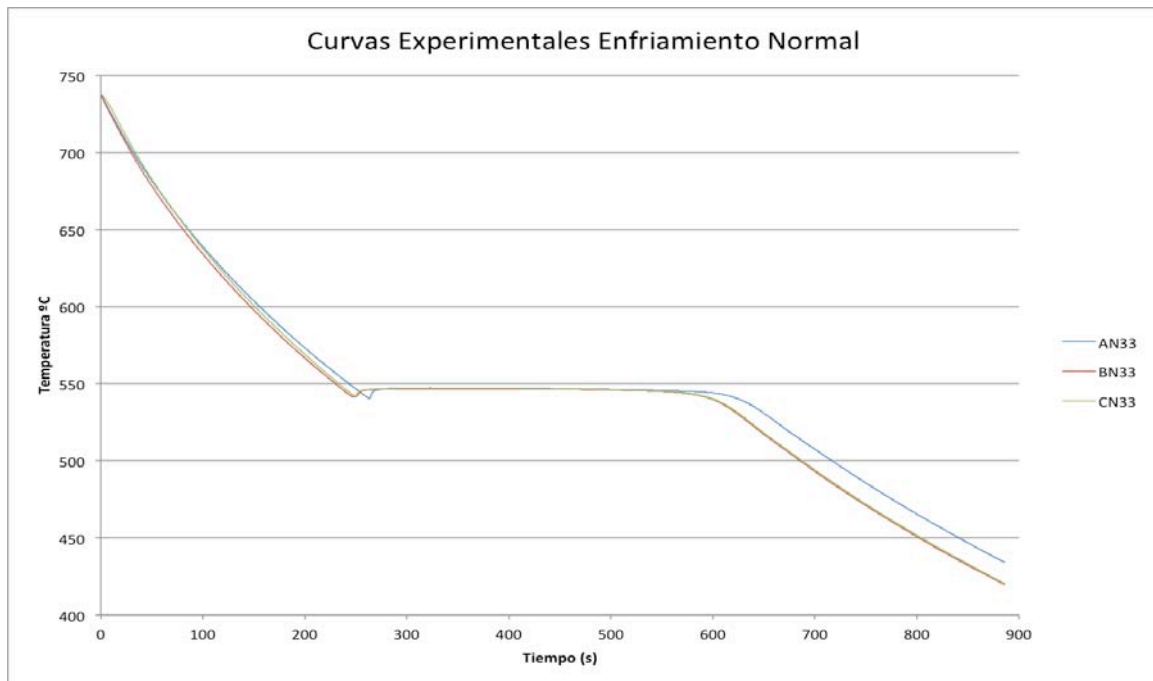


Figura 8 Resultados experimentales con enfriamiento Normal.

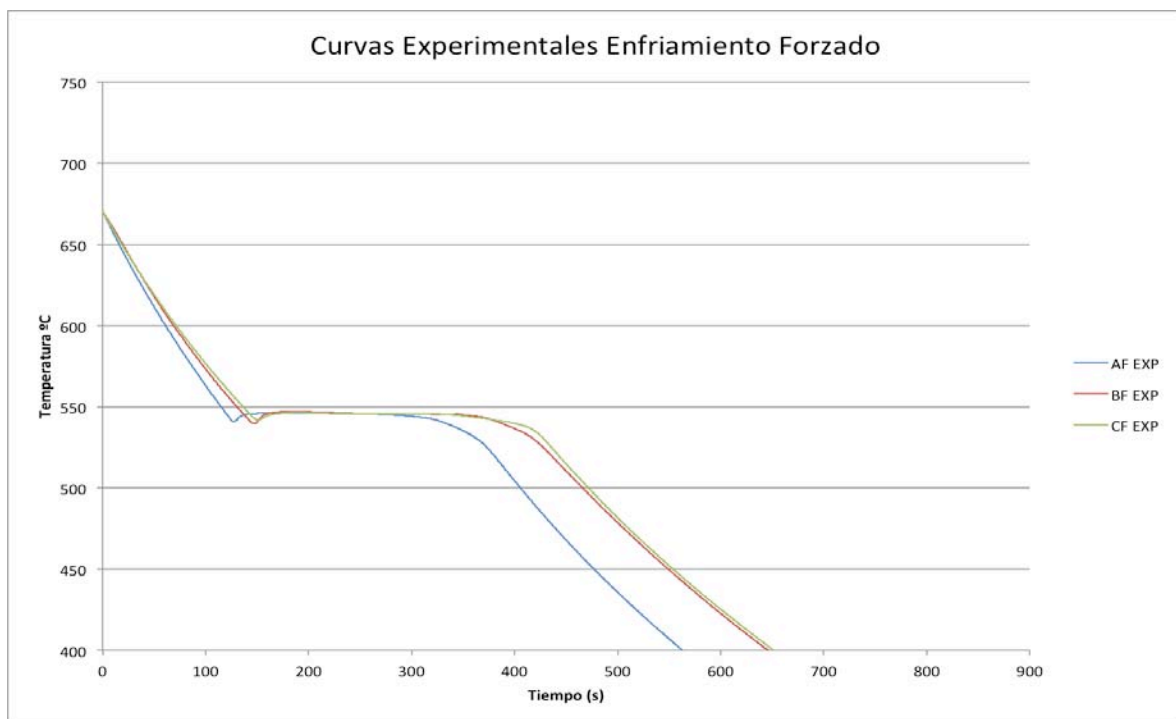


Figura 9 Resultados Experimentales con Enfriamiento Forzado.

Como podemos observar en las figuras 8 y 9 cada curva de enfriamiento es única. Aunque se intenta reproducir los experimentos lo más exacto y preciso posible siempre habrán pequeños cambios en la masa de colada, en las condiciones de enfriamiento, en

la posición del termopar y otros detalles. Sin importar esto, las cualidades generales, es decir, las 3 etapas mencionadas en la descripción de la figura 5 se pueden observar. Todas tienen un enfriamiento del metal en estado líquido, un sub enfriamiento, recalcancia y meseta de solidificación en la segunda etapa y al final una tercera etapa con el enfriamiento del sólido.

No se cuantificó el flujo de aire que generaba el enfriamiento forzado de las curvas de enfriamiento AF, BF y CF ya que no se contaba con el equipo necesario para garantizar que el flujo sea reportado con exactitud. Aun así el flujómetro siempre se colocó al mismo flujo para buscar mayor reproducibilidad.

Las propiedades termofísicas de la aleación eutéctica Al-Cu que fueron utilizadas en el procesamiento de las curvas de enfriamiento se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2 Propiedades Termofísicas de la Aleación Al-Cu33%.

Al-Cu Eutéctico	
Cp del líquido (JKg⁻¹°C⁻¹)	893.4
Cp del Sólido JKg⁻¹°C⁻¹)	872.1
Densidad del líquido (Kg m⁻³)	4394.2
Densidad del Sólido (Kg m⁻³)	4507.8
Hf (Calor latente de fusión) (J Kg⁻¹)	306000
Conductividad del líquido (W m⁻¹ °C⁻¹)	280.7
Conductividad del sólido (W m⁻¹ °C⁻¹)	172.4

Los pesos medidos de las 6 muestras utilizadas fueron los siguientes:

Tabla 3 Pesos de las muestras.

Muestra	Peso (g)
AN	108.3
BN	102.7
CN	103.884
AF	106.5
BF	107.19
CF	98.674

Aunque se intentaron llenar los crisoles de la manera mas homogénea posible, siempre existe el error humano en la experimentación y los crisoles no contaban siempre con la misma cantidad de masa. Por ello para realizar los cálculos pertinentes se utilizó la masa experimental de cada pieza.

DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR

El objetivo de esta sección es mostrar como se obtuvo una función que describa el comportamiento del coeficiente global de transferencia de calor en función de la temperatura. A partir del balance global de transferencia de calor que podemos encontrar en el capítulo 2 se pudo llegar a una expresión del coeficiente global de transferencia de calor (h_g) la cual nos permite encontrar los valores del coeficiente global de transferencia de calor a diferentes temperaturas utilizando los valores experimentales de las curvas de enfriamiento.

$$h = \frac{-mCp \frac{dT}{dt}}{A(T-T_{\infty})} \quad 4.0$$

A partir de los resultados obtenidos y de la expresión anterior se realizó el procesamiento numérico de las curvas de enfriamiento para obtener el coeficiente global de transferencia de calor. Conociendo las propiedades termofísicas del sistema Al-Cu eutéctico junto con los pesos de las muestras se aplicó la ecuación 4.0 y se pudo conocer h_g a diferentes temperaturas.

Primero se utilizó el software TCWIN® para obtener la primera derivada. Siguiendo con el modelado inverso se obtuvo el coeficiente global de transferencia de calor para diferentes puntos de las curvas de enfriamiento. Utilizando de nuevo TCWIN® se obtuvieron correlaciones del tipo $y = a + bx^3$ para expresar el coeficiente global de transferencia de calor como función de la temperatura.

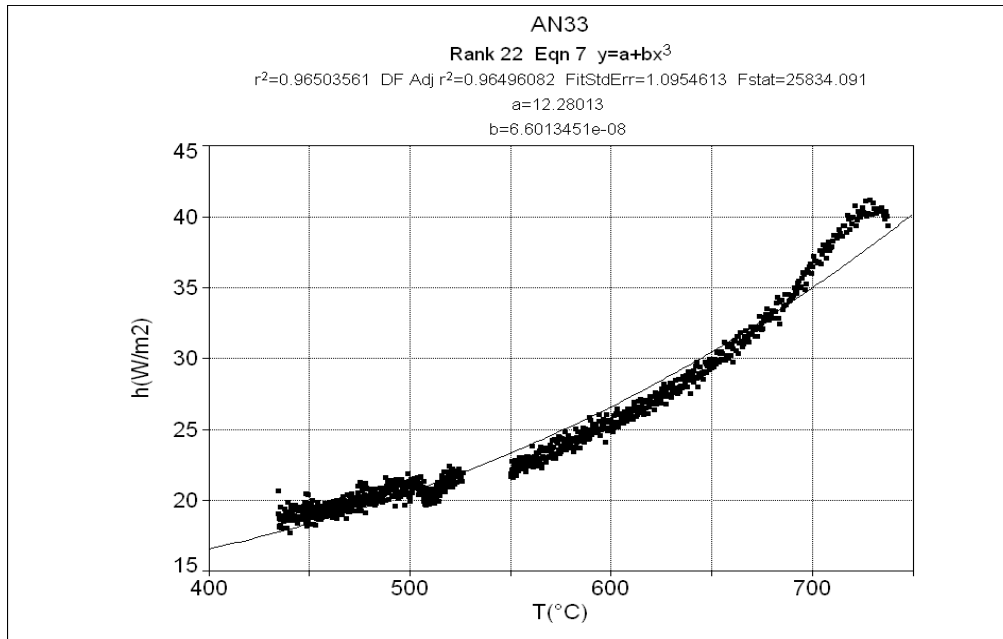


Figura 10 Coeficiente global de transferencia de calor en función de la temperatura.

En la figura 10 se muestra el comportamiento del coeficiente h_g en función de la temperatura. En este caso los puntos representan los valores obtenidos de h_g gracias al modelado inverso. Existe una discontinuidad entre 525°C y 550°C. Esto se debe a que durante la solidificación el modelo empleado no es totalmente aplicable por efectos de la liberación del calor latente y otros fenómenos que ocurren durante la solidificación. Aún así se puede observar una clara tendencia del h_g a incrementar con la temperatura.

Tabla 4 Correlaciones para expresar el coeficiente global de transferencia de calor en función de la Temperatura.

	a	b	R ²	h
AN	12.28013	6.601345×10^{-8}	0.9650	$h_g = 12.28013 + 6.601345 \times 10^{-8} T^3$
BN	12.827582	6.3951486×10^{-8}	0.9609	$h_g = 12.827582 + 6.3951486 \times 10^{-8} T^3$
CN	13.40792	6.181608×10^{-8}	0.9709	$h_g = 13.40792 + 6.181608 \times 10^{-8} T^3$
AF	27.625124	5.7187464×10^{-8}	0.9717	$h_g = 27.625124 + 5.7187464 \times 10^{-8} T^3$
BF	22.386519	6.2185608×10^{-8}	0.9120	$h_g = 22.386519 + 6.2185608 \times 10^{-8} T^3$
CF	22.608759	4.235329×10^{-8}	0.8606	$h_g = 22.608759 + 4.235329 \times 10^{-8} T^3$

MACROATAQUE Y DETERMINACIÓN DE NÚCLEOS

Después de medir las curvas de enfriamiento se prepararon las muestras para el macroataque y con ello poder cuantificar el número de granos que existen en un metro

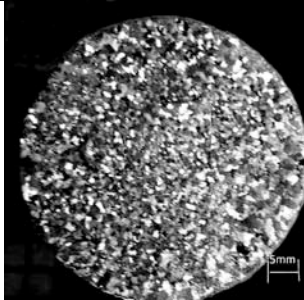
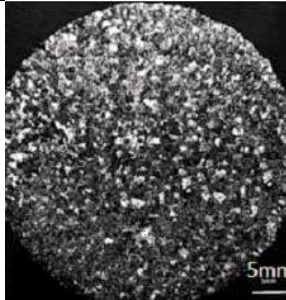
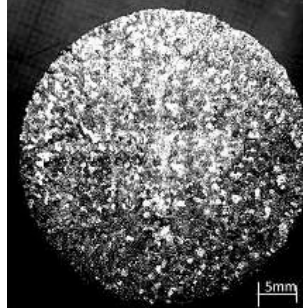
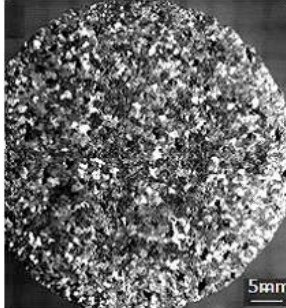
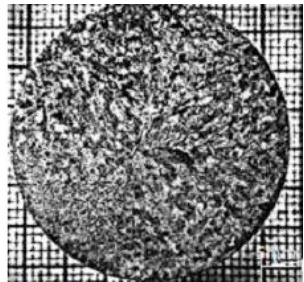
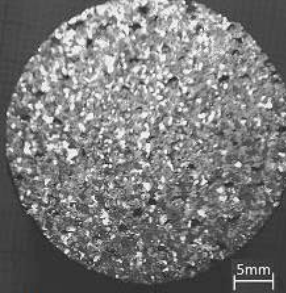
cúbico. Se cortaron las piezas procurando estar cerca de donde los termopares midieron la temperatura. Se atacaron con un reactivo de Poulton modificado.

Los pasos que se siguieron fueron:

- 1) Se cortaron las piezas transversalmente.
- 2) Se prepararon metalográficamente hasta llegar a lija de 1500-2000.
- 3) Se pulieron las piezas para que la superficie quede lisa.
- 4) Se calentaron las muflas a 545° aproximadamente para lograr una difusión del intermetálico a las fronteras de grano para que se distingan mejor los granos después del ataque.
- 5) Se atacaron las piezas con reactivo de Poulton para poder revelar los granos. Finalmente se les da un último ataque con HNO_3 para limpiar las superficies y que los granos queden revelados.

Es importante mencionar que este procedimiento normalmente requiere de repetirse varias veces para que los granos sean distinguibles. Esto se debe a la naturaleza de la aleación.

Tabla 5 Macroataque de las muestras en estudio. Se pueden observar los granos revelados con el macro-ataque en las muestras de la aleación en estudio.

Muestra		Muestra	
AN		AF	
BN		BF	
CN		CF	

Se determinó la densidad de granos por unidad de volumen de los granos en cada uno de los experimentos empleando el siguiente desarrollo:

- 1) Medir el diámetro de la muestra
- 2) Trazar una línea del centro a la orilla de la muestra
- 3) Contar el número de granos que interceptan la línea NL [núcleos/m]
- 4) Obtener $NA \text{ [núcleos/m}^2\text{]} = (NL)^2$

Se calculó la densidad volumétrica de núcleos mediante la siguiente ecuación estereográfica.

$$N_{gv} = 0.87 * N_a^{3/2} \quad (3.2)$$

Donde: N_{gv} es la densidad de núcleos por unidad de volumen N_a es la densidad de núcleos por unidad de área. Los granos se consideran de morfología esférica y se empleó una base de cálculo de 1 metro cuadrado circular se determina la densidad de núcleos por unidad de área lo cual se puede relacionar con la densidad de granos por unidad de volumen.

Se determinó la densidad de núcleos por unidad de volumen en todas las muestras por medio del conteo y se llegaron a los siguientes resultados.

Tabla 6 Núcleos por unidad de volumen para todas las muestras.

Muestra	Núcleos /m³
AN	2.11E+10
BN	2.30E+10
CN	1.96E+10
AF	2.85E+10
BF	2.90E+10
CF	2.84E+10

La tabla número 5 contiene el valor utilizado de los núcleos por unidad de volumen que tienen las muestras. La velocidad de enfriamiento influye directamente en la cantidad de núcleos que se formarán. En este caso se puede ver como las muestras que fueron enfriadas más rápidamente muestran mayor número de núcleos.

IMPLEMENTACIÓN DE MÉTODO DE NEWTON

Las curvas de enfriamiento describen la evolución de la temperatura del metal mostrando la evolución térmica en los diferentes cambios de fase. Muestran como cambia la temperatura desde que el metal se encuentra en estado líquido, su evolución térmica durante la solidificación y el enfriamiento del sólido.

Se implementó el método de Newton, una herramienta muy importante para modelar matemáticamente el desarrollo de la solidificación, para poder conocer la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo y un estimado de la entalpía de fusión. Este método supone propiedades termofísicas constantes así como enfriamiento de tipo newtoniano, lo cual excluye la presencia de gradientes térmicos.

Para poder corroborar esta suposición es pertinente calcular el número adimensional de Biot para nuestro sistema. Este número nos permite identificar si un sistema presenta o no gradientes térmicos. Si el número de Biot es menor que 0.1 para placas y 0.05 para cilindros se puede decir que no habrá gradientes térmicos dentro de la pieza y nuestra suposición no es correcta.

$$B = \frac{h_g r}{k} \quad (4.0)$$

Dónde h es el coeficiente global de transferencia de calor

r es el radio de la pieza en metros

k es la conductividad térmica del material

Se calculó el Biot de nuestro sistema para el líquido y el sólido ya que tiene diferentes conductividades térmicas además de que se utilizó un promedio del coeficiente global de transferencia de calor.

El Biot para el sólido:

$$B = \frac{30 \frac{W}{^{\circ}Cm^2} (0.015m)}{280.7 \frac{W}{m^{\circ}C}} = 0.0016$$

El Biot para el líquido:

$$B = \frac{20 \frac{W}{^{\circ}Cm^2} (0.015m)}{172.4 \frac{W}{m^{\circ}C}} = 0.001740$$

Como se puede observar el Biot es menor que 0.05 para los dos casos por lo que es pertinente modelar el enfriamiento de las piezas siguiendo la ley de Newton.

Se realizó el procesamiento de estas curvas mediante el método de Newton para cada conjunto de curvas experimentales y siguiendo el procedimiento señalado en el capítulo 1 se obtuvo la entalpía de solidificación y la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo para cada una de las seis curvas de enfriamiento experimentales.

Para el aplicar el método de Newton se aplicó el método de diferencias divididas, o también comúnmente conocida como “derivada numérica” de la siguiente manera.

Para el primer punto:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T^{t+\Delta t} - T^t}{\Delta t} \quad (4.1)$$

Para los puntos centrales, es decir todos los puntos diferentes al último y el primero:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T^{t+\Delta t} - T^{t-\Delta t}}{2\Delta t} \quad (4.2)$$

Por último la derivada hacia atrás para el último dato de temperatura:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T^t - T^{t-\Delta t}}{2\Delta t} \quad (4.3)$$

Utilizando este procesamiento para conocer la primera derivada de la curva de enfriamiento, se obtuvieron curvas como la mostrada en la figura 1.



Figura 11 Primera Derivada dT/dt de la aleación en estudio.

La primera derivada de la temperatura con respecto al tiempo nos da información muy importante en estos sistemas. Como se puede observar la derivada asciende a valores positivos en un intervalo hasta llegar a un punto máximo, esto está directamente relacionado con el inicio de la solidificación. Después desciende de nuevo hasta llegar a estabilizarse. Con ella podemos encontrar el tiempo de inicio y el tiempo final de la solidificación. Los valores del tiempo inicial y el tiempo final de la solidificación, fueron utilizados para obtener la Curva Cero de Newton Usando las ecuaciones 1.6 y 1.7.

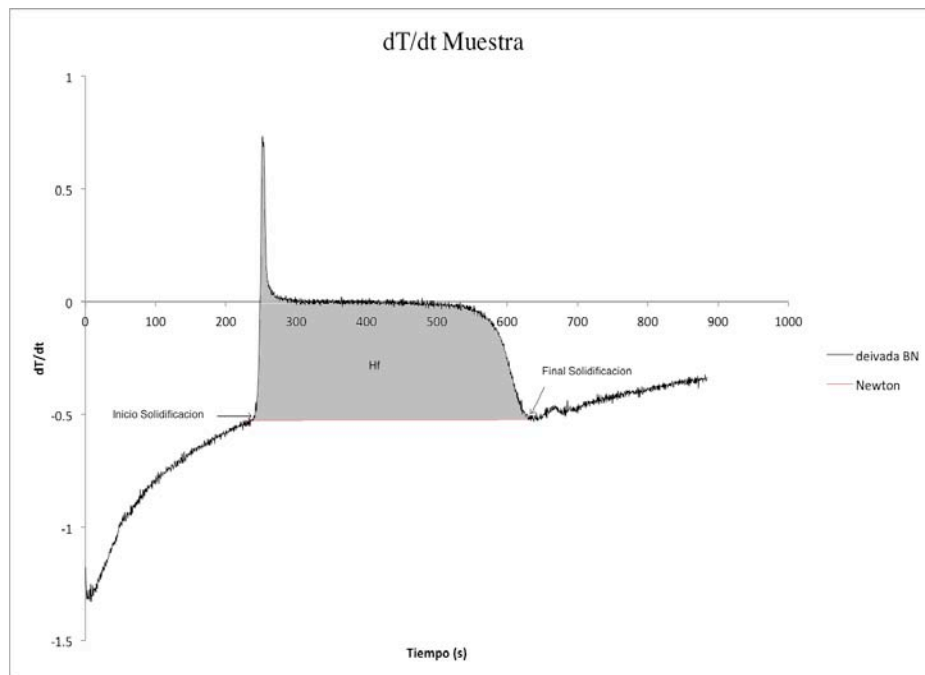


Figura 12 Representación del calor latente calculado.

La Curva Cero de Newton es una estimación de la primera derivada suponiendo que el metal no liberará energía durante la solidificación. Por lo mismo, el valor del área que se encuentra entre la Curva Cero de Newton y la primera derivada esta ligada directamente al calor latente de solidificación.

Aplicando la ecuación 1.12 es posible calcular un estimado de la entalpía de solidificación para cada una de las muestras.

$$H_f = C_p \left(\frac{dT}{dt} - ZN \right) * \Delta T \quad (1.12)$$

Se obtuvieron los siguientes resultados para cada una de las muestras.

Tabla 7 Calor latente de solidificación calculado.

Muestra	Hf (J/kg)
AN	251906
BN	266477
CN	274510
AF	266022
BF	252119
CF	270236
Valor Teórico	306000

Los valores del calor latente de solidificación no son totalmente exactos ya que la técnica utilizada para obtenerlos no es la óptima. Existen métodos más exactos y precisos para obtener el calor latente de solidificación por lo que es importante compararlos con el valor reportado en la literatura, que siempre es mayor que el obtenido por el método de Newton.

La primera derivada, la Curva Cero de Newton y la entalpía de solidificación son necesarias para poder obtener la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo. La evolución de la fracción sólida se calculo con la ecuación 1.13.

$$f_S = \frac{c_p}{H_f} \int_{t_{SS}}^t \left(\frac{dT}{dt} - ZN \right) dt \quad (1.13)$$

En la figura 13 se muestra el comportamiento de la fracción sólida vs el tiempo calculada con el método de Newton para las aleaciones AN, BN y CN. Se puede ver cómo se presenta un comportamiento lineal hasta que encuentra un valor máximo de uno, es decir la aleación eutéctica Al-Cu ha terminado de solidificar. El comportamiento de la fracción sólida en las curvas sometidas a un enfriamiento forzado también es lineal.

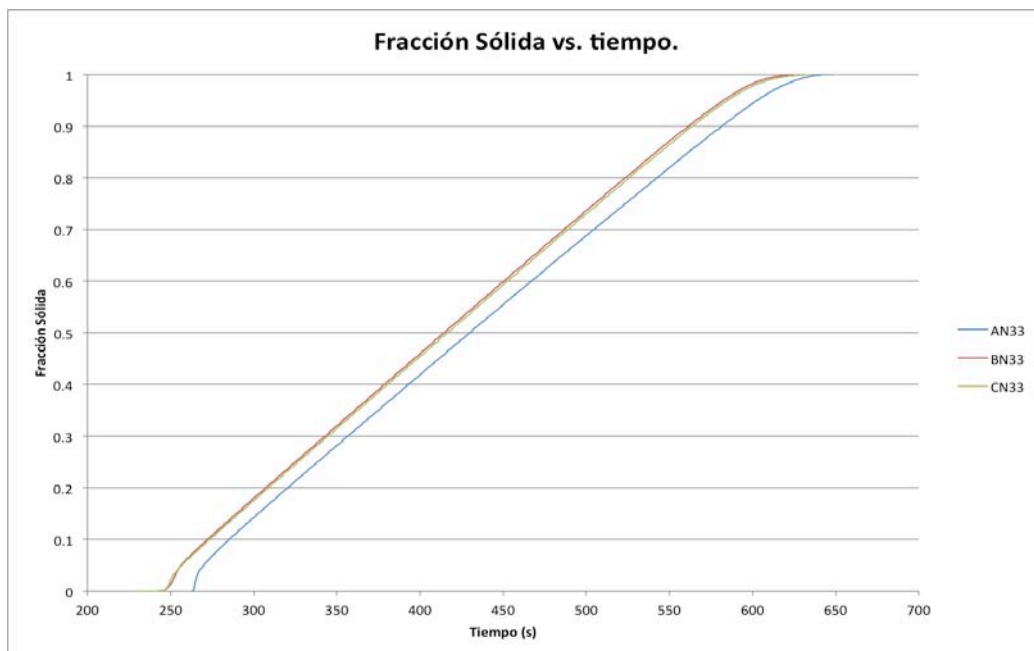


Figura 13 Fracción sólida vs tiempo de la aleación AN.

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE CRECIMIENTO DE GRANO.

En esta sección se expone el tratamiento numérico que se le dio a los resultados experimentales para poder obtener datos de la cinética de crecimiento de grano. Se calcularon los parámetros exponencial y pre-exponencial de crecimiento de grano μ y n por el método de Degand y el modelo de Crecimiento Libre.

Método de Degand

Se hicieron las determinaciones de los parámetros μ y n . En el caso del método de Degand n tiene un valor constante de 2 por lo que el único parámetro que se debe de calcular es el parámetro pre-exponencial μ .

Para determinar el parámetro μ se aplicó la ecuación 1.14.

$$\mu = \frac{R^-}{\int_{t_{ini}}^{t_{fin}} (\Delta T)^2 dt} \quad (1.14)$$

Se calcularon los valores de μ conociendo la fracción sólida con respecto al tiempo y el radio promedio de grano. Se hizo lo mismo para calcular μ en las 6 curvas de enfriamiento.

Método de Crecimiento Libre

Se hicieron las determinaciones para conocer los parámetros de crecimiento de grano por el método de Crecimiento Libre. Se utilizaron las ecuaciones 1.15 y 1.16. Conociendo las curvas de enfriamiento experimentales se pudieron calcular los valores del sub-enfriamiento (ΔT) hasta su máxima recalcencia. Ya que se conoce la fracción sólida con respecto al tiempo se pudo calcular el radio en cada momento junto con el cambio del tamaño de radio promedio con respecto al tiempo por el método de diferencias divididas.

Ya que se había calculado el sub-enfriamiento y dR/dt y el ΔT se puede graficar $\log(dR/dt)$ vs $\log(\Delta T)$ para obtener los valores de μ y n . En la gráfica la ordenada al origen representa el $\log(\mu)$ y la pendiente a la recta representa el coeficiente n .

En la Figura 14 se pueden observar las diferencias entre el método de Degand y el método de Crecimiento Libre. En este caso las dos rectas son muy parecidas, aunque es bueno mencionar que es más confiable el método de Crecimiento Libre ya que este no supone un valor del parámetro “ n ” fijo.

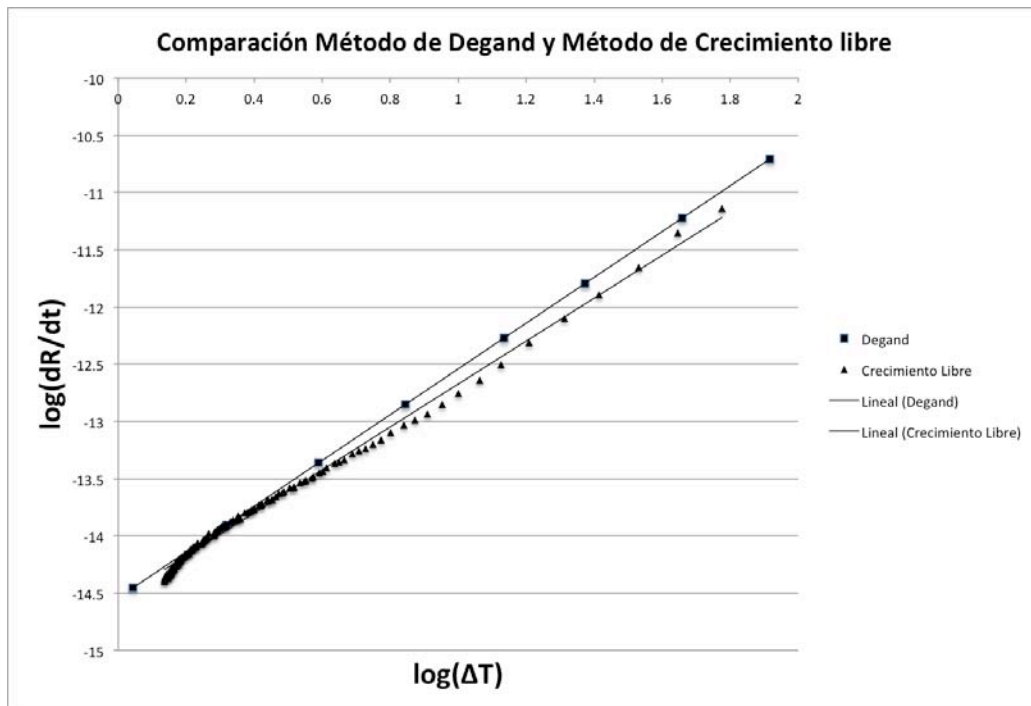


Figura 14 Comparación del método de Crecimiento Libre contra el método de Degand.

Tabla 8 parámetros pre-exponencial y exponencial de todas las muestras.

Muestra	Método	μ	n
AN	Degand	4.74×10^{-7}	2
	Crecimiento Libre	5.813×10^{-7}	1.7727
BN	Degand	3.93×10^{-7}	2
	Crecimiento Libre	4.04×10^{-7}	1.7416
CN	Degand	4.84×10^{-7}	2
	Crecimiento Libre	4.79×10^{-7}	1.8762
AF	Degand	1.066×10^{-6}	2
	Crecimiento Libre	1.064×10^{-6}	1.8903
BF	Degand	1.056×10^{-6}	2
	Crecimiento Libre	8.23×10^{-7}	1.6859
CF	Degand	1.068×10^{-6}	2
	Crecimiento Libre	1.35867×10^{-6}	1.8814

En la tabla 7 se muestran los resultados para los parámetros de crecimiento de grano obtenidos para todas las muestras de los dos métodos comparados, Degand y Crecimiento Libre. Todas las gráficas sobre las determinaciones de Crecimiento Libre se encuentran en el ANEXO 3.

VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA PROPUESTA CON LOS DATOS EXPERIMENTALES.

Una vez obtenidos los valores experimentales de los parámetros cinéticos de crecimiento de grano para las aleaciones eutécticas Al-Cu, con enfriamiento normal y enfriamiento forzado, se procedió a simular las curvas de enfriamiento de estas aleaciones con el fin de compararlas con las obtenidas en la experimentación y con ello realizar la verificación.

Para esto se realizaron 24 simulaciones variando los diferentes parámetros. Se hizo la simulación para los 6 casos utilizando la entalpía de fusión calculada y la reportada en la literatura. Además para cada uno de los casos se variaron los coeficientes pre-exponencial (μ) y el coeficiente potencial (n) dependiendo si fueron obtenidos por el método de Degand o el método de Crecimiento Libre. Estas combinaciones generan 24 casos como se ve en la figura 15.

Al ir realizando las simulaciones se fueron escogiendo las condiciones que más se acercaban a la realidad experimental. Primero se probaron todos los casos de la Entalpía de fusión. Después cada caso se debe de calcular con los coeficientes cinéticos de crecimiento de grano pre-exponencial y exponencial obtenidos por los dos diferentes métodos. Así por medio de la simulación podemos encontrar qué método de determinación de coeficiente de grano se acerca más a los resultados experimentales y podemos ver qué tan fiable es el Análisis Térmico de Newton para la determinación del calor latente de solidificación.

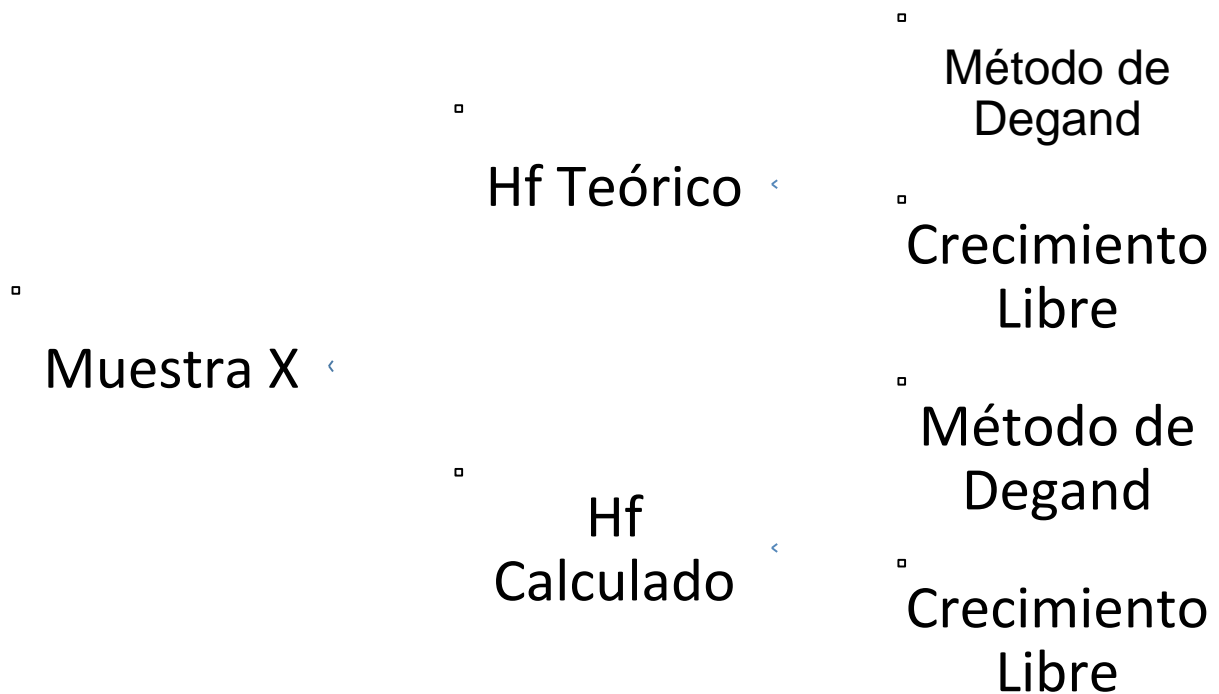


Figura 15 Combinaciones utilizadas para la validación.

En la figura 15 se muestran las combinaciones utilizadas para todas las muestras, como se puede ver por cada muestra hay 4 combinaciones diferentes. Se probaron los 4 diferentes caminos y se determinó qué método era el más preciso. Esto se ve en las simulaciones, el método con menor error y mas cercano al experimental fue el elegido como el método óptimo.

Las curvas que se obtuvieron experimentalmente son las siguientes:

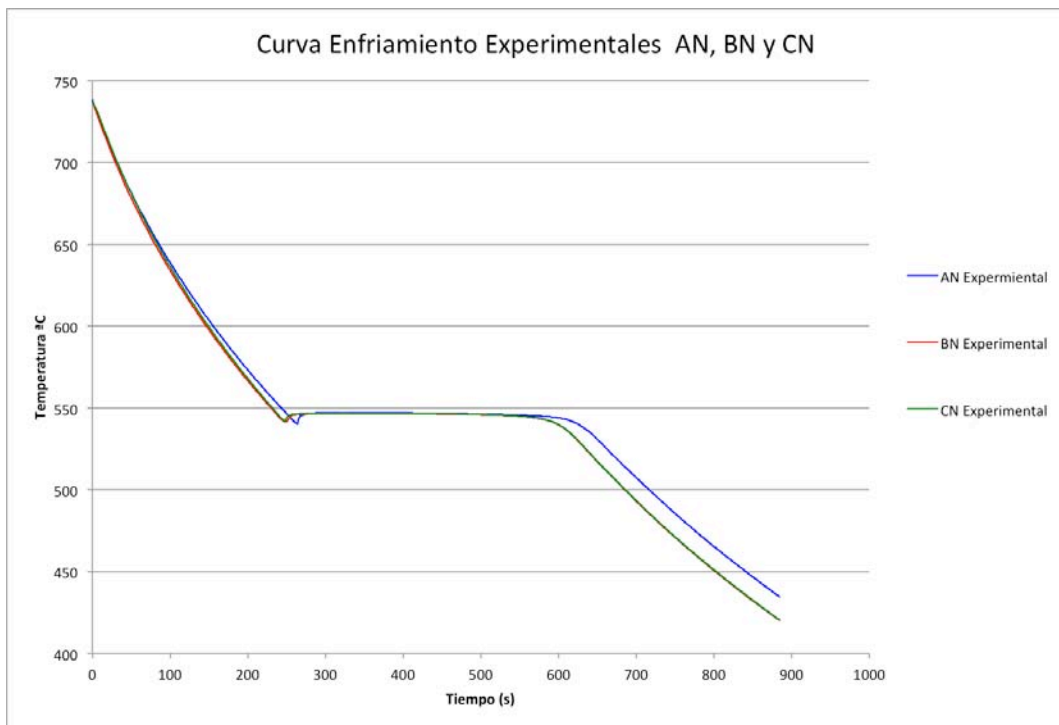


Figura 16 Curvas de Enfriamiento AN, BN y CN experimentales.

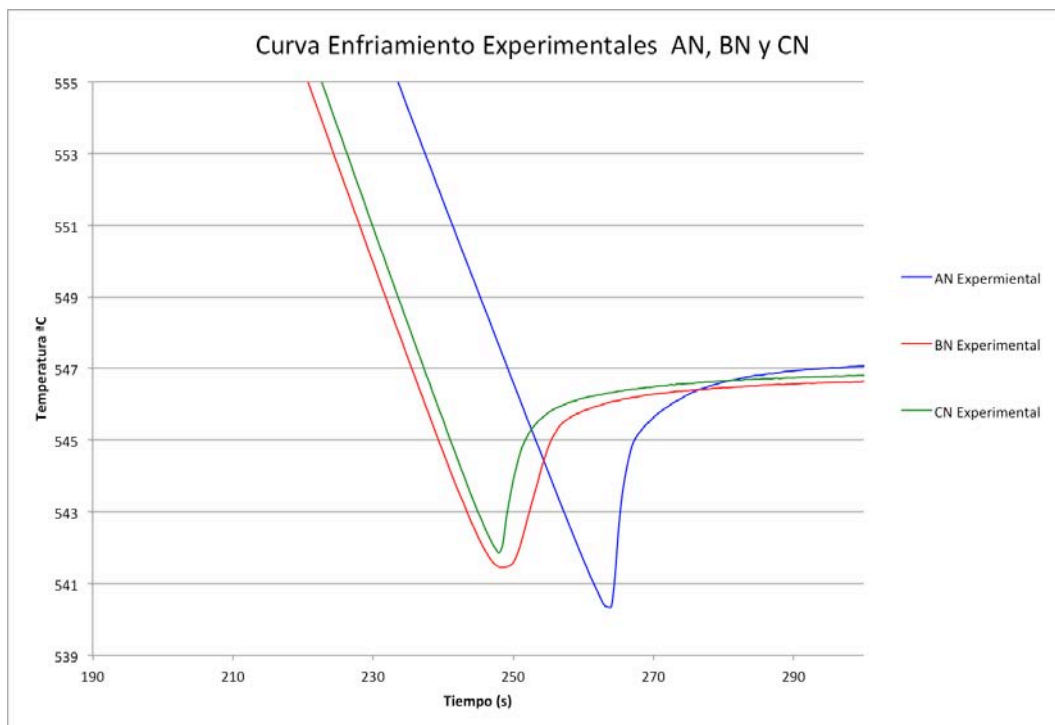


Figura 17 Acercamiento al sub-enfriamiento de la figura 16.

La figura 16 y 17 muestran el comportamiento que tuvieron experimentalmente las muestras AN, BN y CN. Es importante poner atención al sub-enfriamiento que presentan las curvas de enfriamiento ya que mediante la simulación de las curvas de enfriamiento veremos qué método de determinación de parámetros de crecimiento de grano es más exacto además de observar que tal cercano es el calor latente calculado.

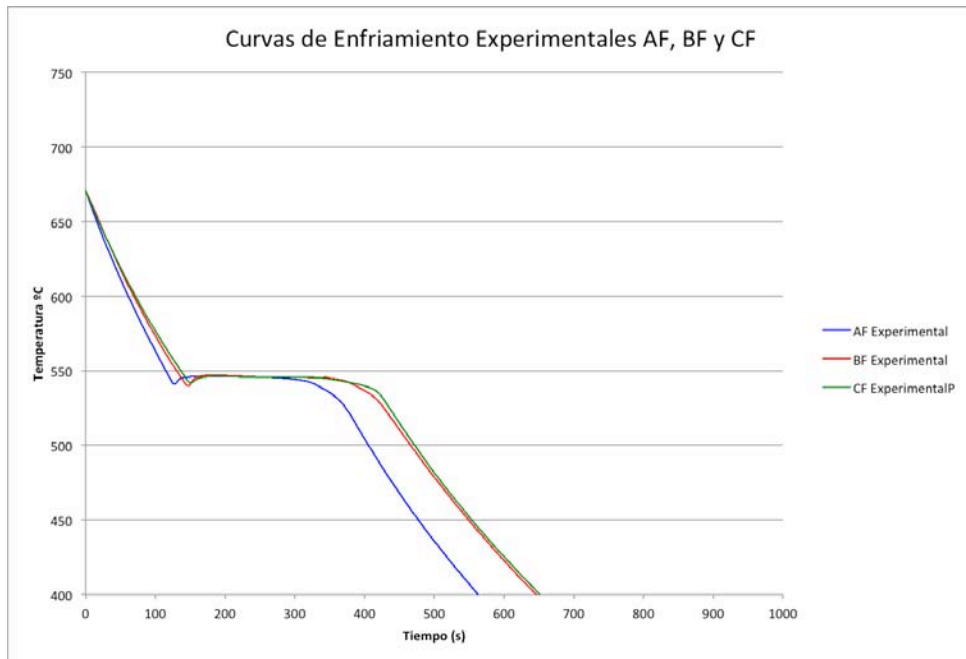


Figura 18 Curvas de Enfriamiento AF, BF, CF experimentales.

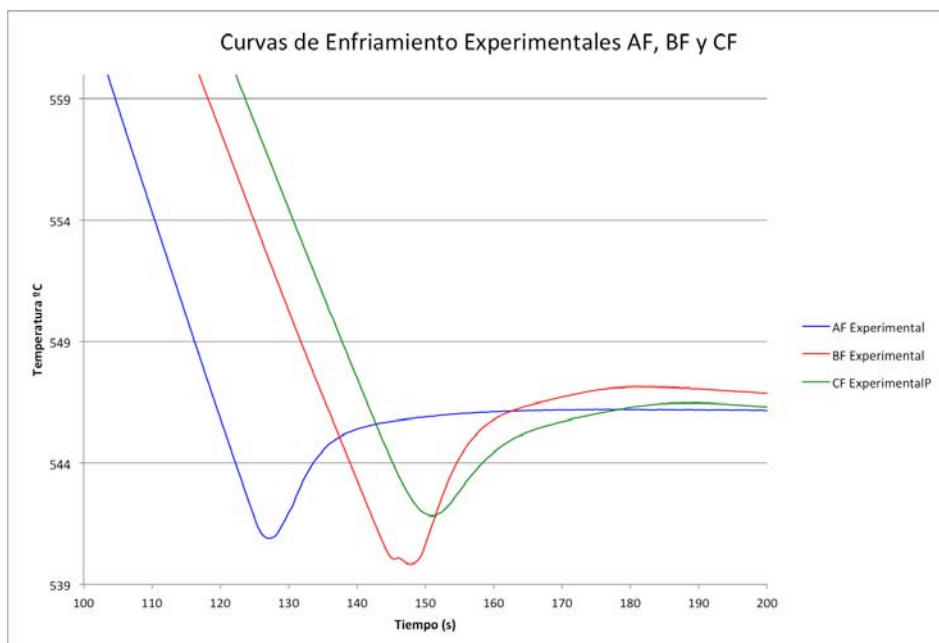


Figura 19 Acercamiento al sub-enfriamiento en las muestras AF, BF y CF.

En las figuras 18 y 19 se muestran las curvas experimentales de enfriamiento AF, BF y CF y un acercamiento al sub-enfriamiento. Podemos encontrar un pequeño salto en el sub-enfriamiento de la curva BF. Esta pudo ser causada por culpa de una diferencia de potencial durante la experimentación o también es posible que el termopar se haya recorrido mediante la medición de temperatura. Por fortuna la pequeña fluctuación es de menos de 0.1 ° C. Sin importar eso podemos observar perfectamente el comportamiento de la curva de enfriamiento y calcular el sub-enfriamiento fácilmente en diferentes tiempos.

A continuación se presentan las simulaciones de la muestra AN para comparar el calor latente de fusión calculado con el Análisis Térmico de Newton (NTA) y el calor latente de fusión reportado en la literatura.

Es importante mencionar que todas las muestras se compararon de la misma manera. Se tomó solo un caso para poder mostrar el comportamiento. En este caso la línea color negro representa la simulación mientras que la línea color rojo representa a la realidad experimental.

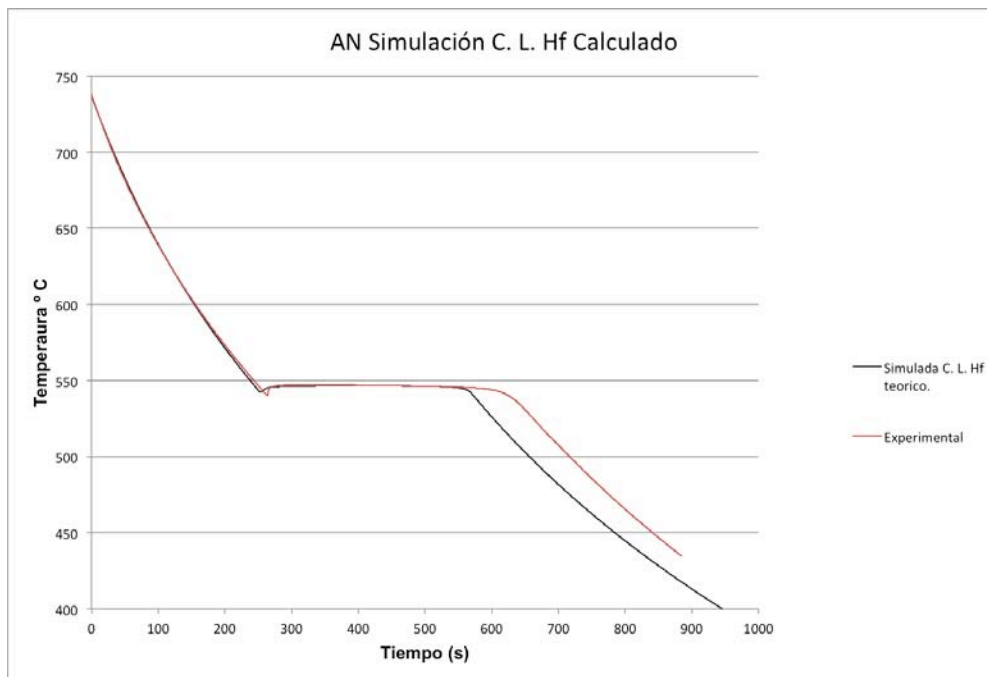


Figura 20 Simulación AN con Hf calculado (NTA) Color negro Simulación Rojo Experimental.

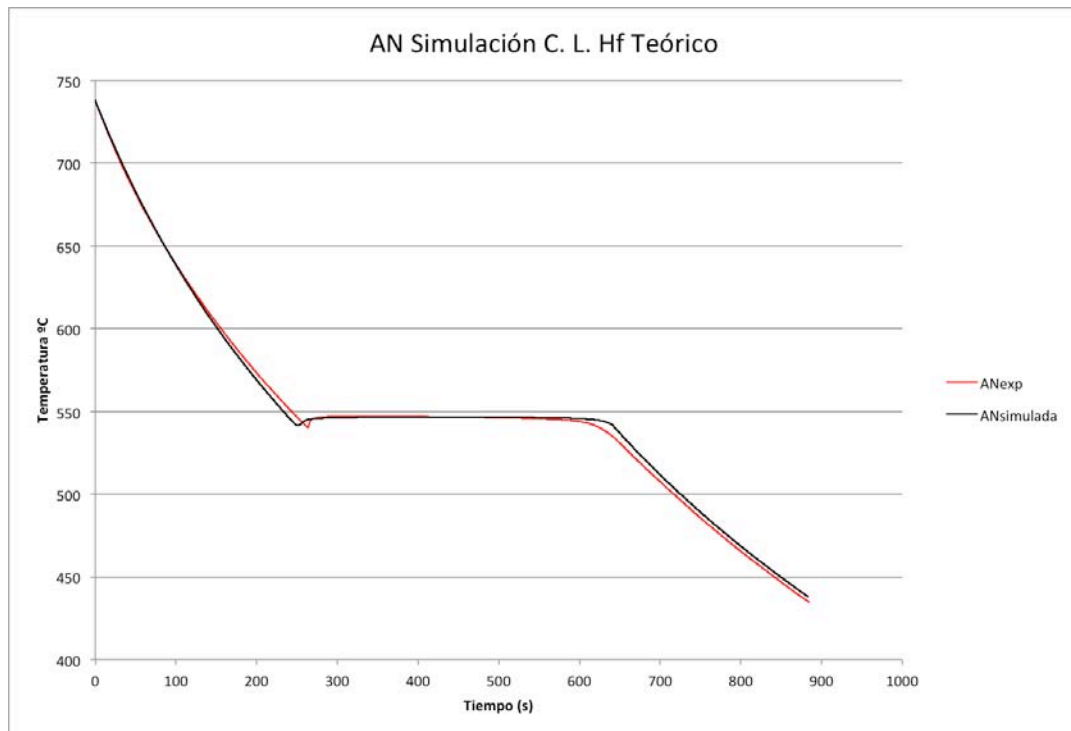


Figura 21 Simulación AN con Hf Teórico.

Como se puede observar el Calor latente calculado con NTA es menor al reportado en la literatura y al calor liberado en la realidad experimental. Por esto mismo se puede observar en la figura 20 una meseta de solidificación menor a la experimental. Esto sucedió para todas las curvas de enfriamiento simuladas con el calor latente calculado con NTA por lo que se eligió el calor latente reportado en la literatura como el que mejor represente la realidad experimental.

Es importante mencionar que esto no desecha el método térmico de Newton para calcular el calor latente de solidificación ya que este método nos puede ayudar a obtener un estimado del calor latente de solidificación.

Para cuestiones de esta investigación en las siguientes comparaciones utilizaremos el valor de calor de solidificación que encontramos en la literatura y se ajusta de mejor manera a las curvas experimentales para encontrar las condiciones óptimas para poder simular la realidad experimental.

Aunque vistas desde una escala mayor de tiempo y temperatura uno encuentra un gran parecido entre las curvas de enfriamiento es importante observarlas con cuidado a

escalas muy pequeñas ya que aquí es dónde podemos observar claramente como se comporta el sub-enfriamiento. A continuación compararemos las curvas de enfriamiento simuladas con los parámetros pre-exponencial y exponencial calculados previamente por el método de Degand y el Método de Crecimiento Libre.

Para comparar los métodos de obtención de parámetros de grano se analizaron y compararon los sub-enfriamientos de las curvas de enfriamiento experimentales junto con las curvas de enfriamiento simuladas utilizando los coeficientes pre-exponencial y exponencial obtenidos por los dos métodos, el método de Degand y el de método de Crecimiento Libre.

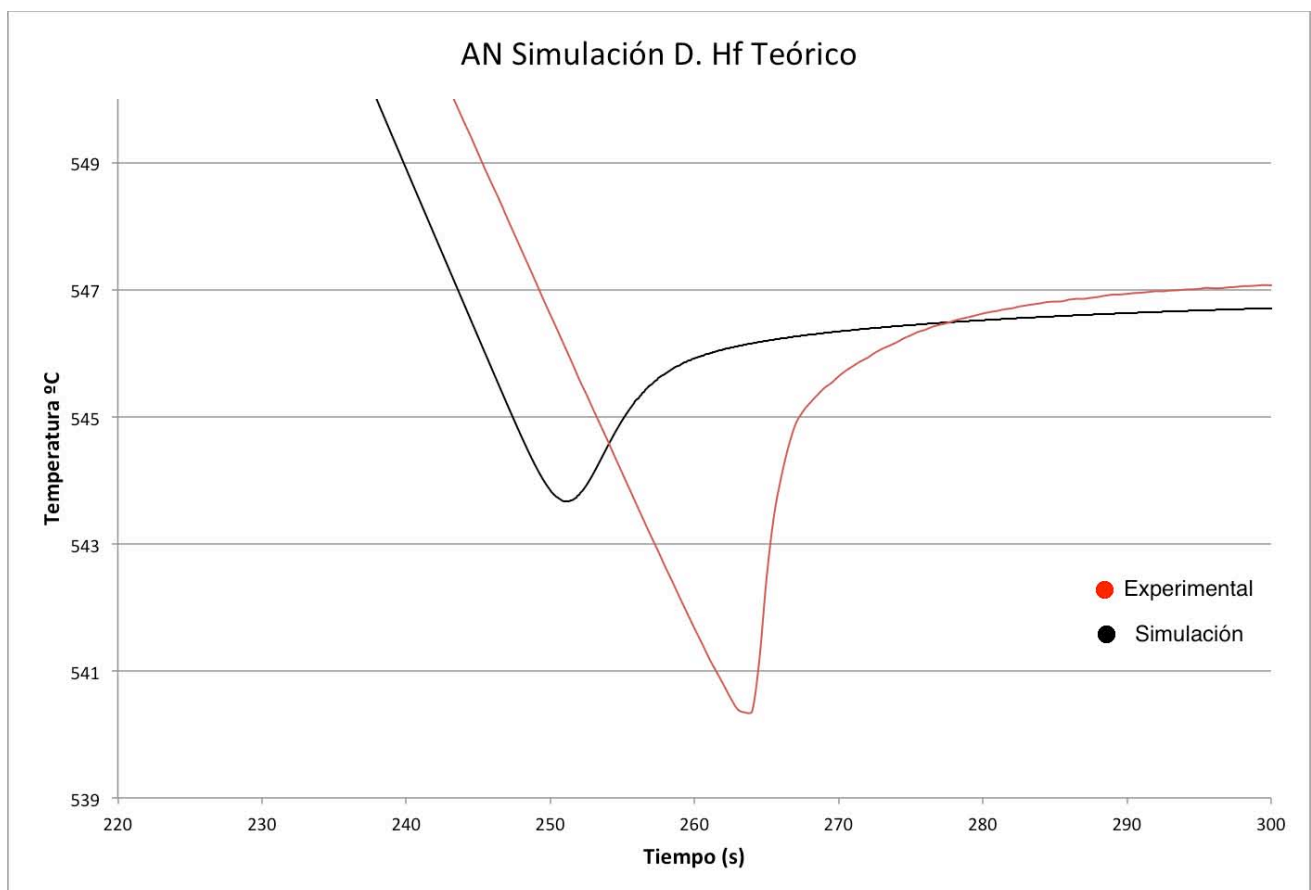


Figura 22 AN Simulación con el método de Degand.

Como se puede observar en la Figura 22. El sub-enfriamiento obtenido en la simulación utilizando los parámetros pre-exponencial y exponencial obtenidos por el método de

Degand es menor al sub-enfriamiento experimental. Esto se debe a que dicho método asume un coeficiente “n” con un valor constante de 2. Aunque es verdad que en algunos casos el coeficiente exponencial tiende a 2 la diferencia entre los valores de n mejoran la simulación del sub-enfriamiento.

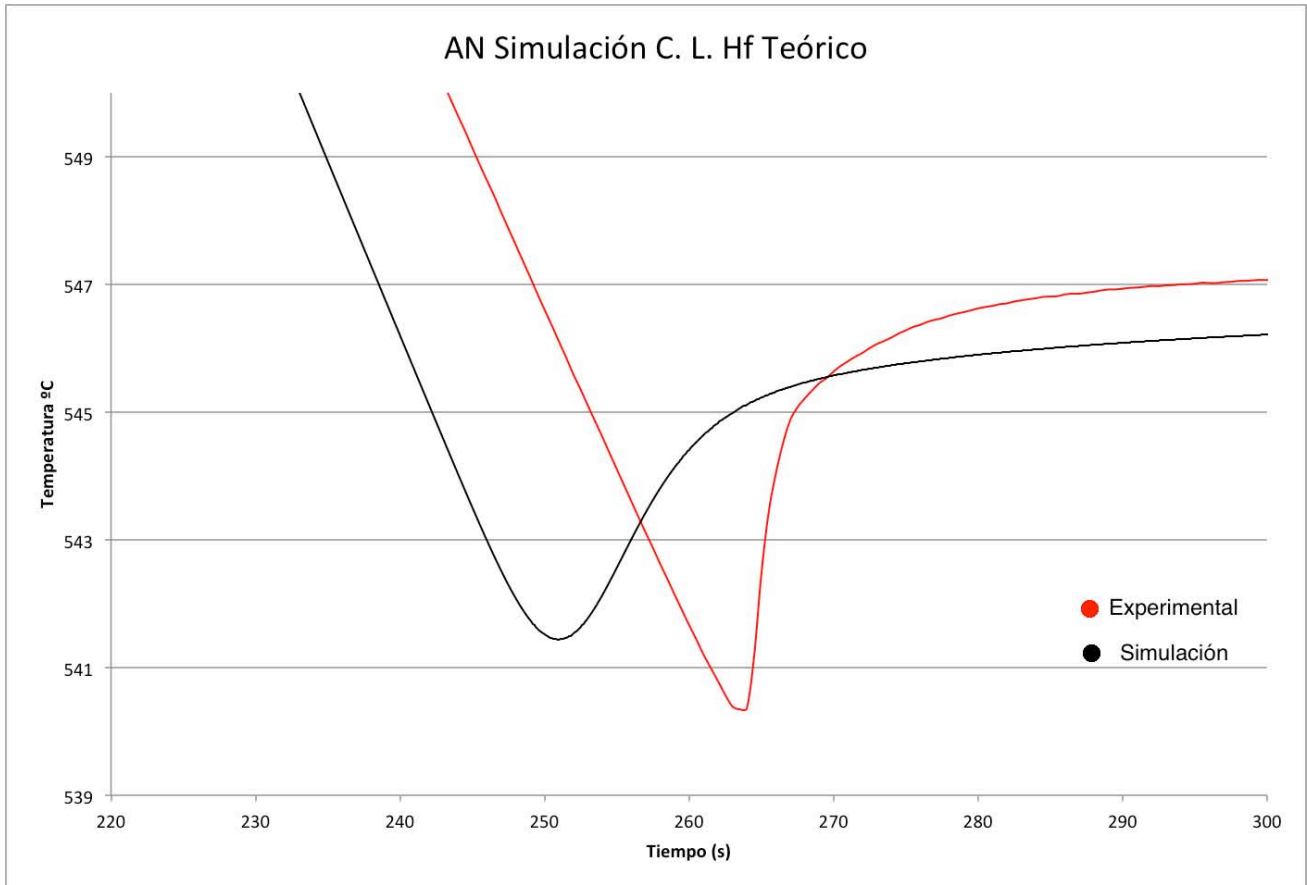


Figura 23 AN Simulación Crecimiento Libre

En el caso de la simulación utilizando los valores de los coeficientes pre-exponencial y exponencial que encontramos por el método de Crecimiento Libre encontramos una mayor concordancia. Aunque no es exacta la simulación, el sub-enfriamiento se parece mas al experimental comparado con la simulación utilizando los parámetros cinéticos obtenidos con el método de Degand.

Los parámetros obtenidos por Crecimiento Libre muestran una gran concordancia y son mas representativos de la realidad experimental. Como es importante probar el punto, en este caso se presentan las 6 simulaciones de las curvas de enfriamiento mostrando un

acercamiento a la parte del sub-enfriamiento. Se presentan en gráficos separados para evitar que se traslapen y poder visualizar mejor las diferencias.

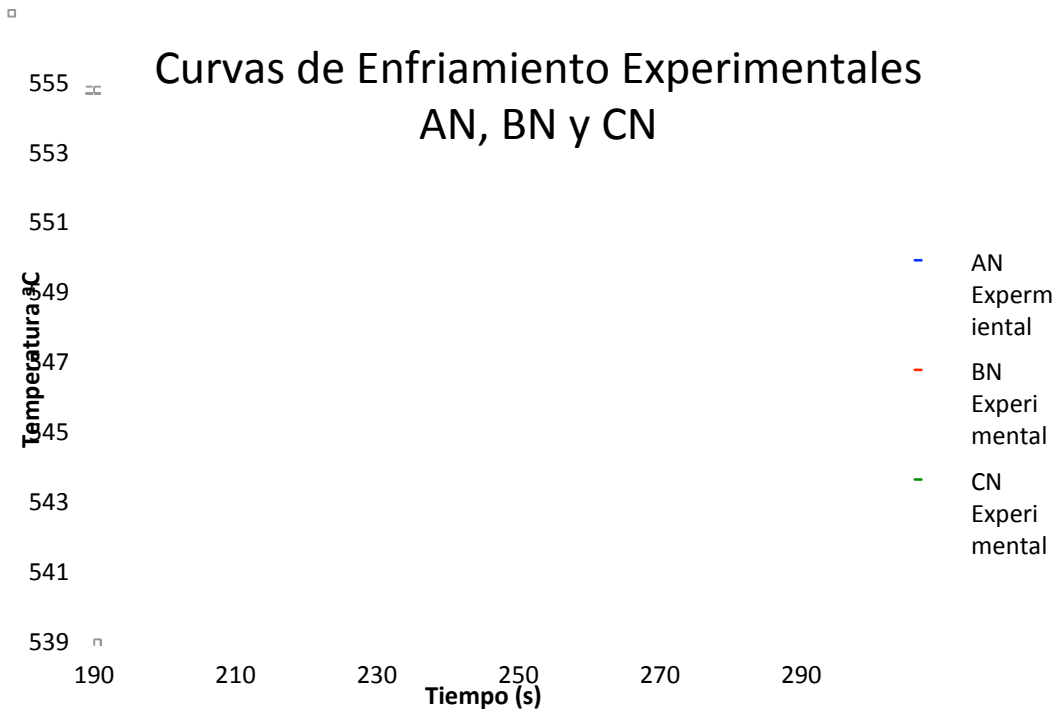


Figura 24 Sub-enfriamiento Curvas Experimentales Normalizadas

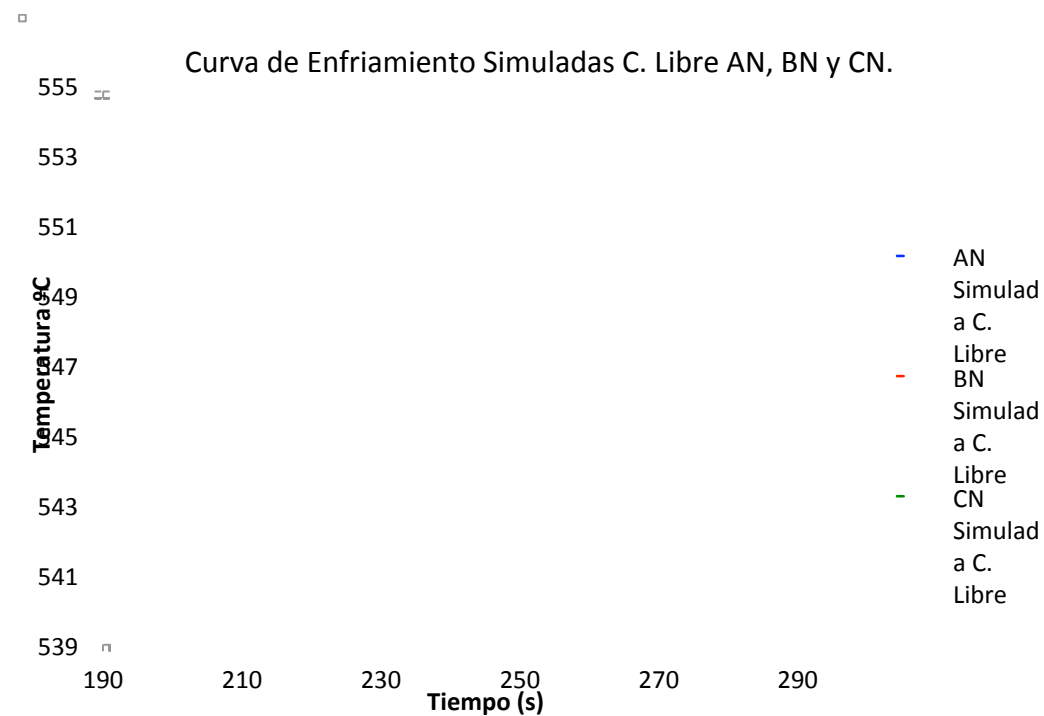


Figura 25 Simulación de curvas normalizadas con Crecimiento Libre.

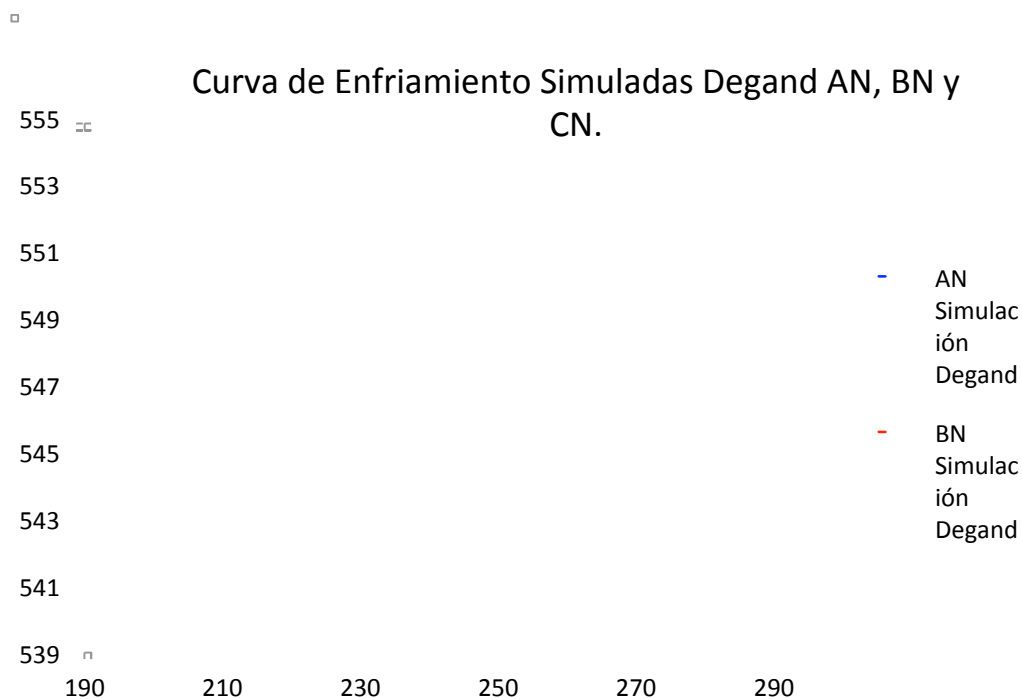


Figura 26 Simulación de las curvas de enfriamiento con Degand.

Como se puede observar comparando los sub-enfriamientos de las curvas de enfriamiento simuladas en las figuras 24, 25 y 26 el método de Crecimiento Libre arroja resultados más parecidos a los experimentales en todos los casos de las curvas normalizadas. El mismo comportamiento se encuentra en las curvas enfriadas con aire forzado.

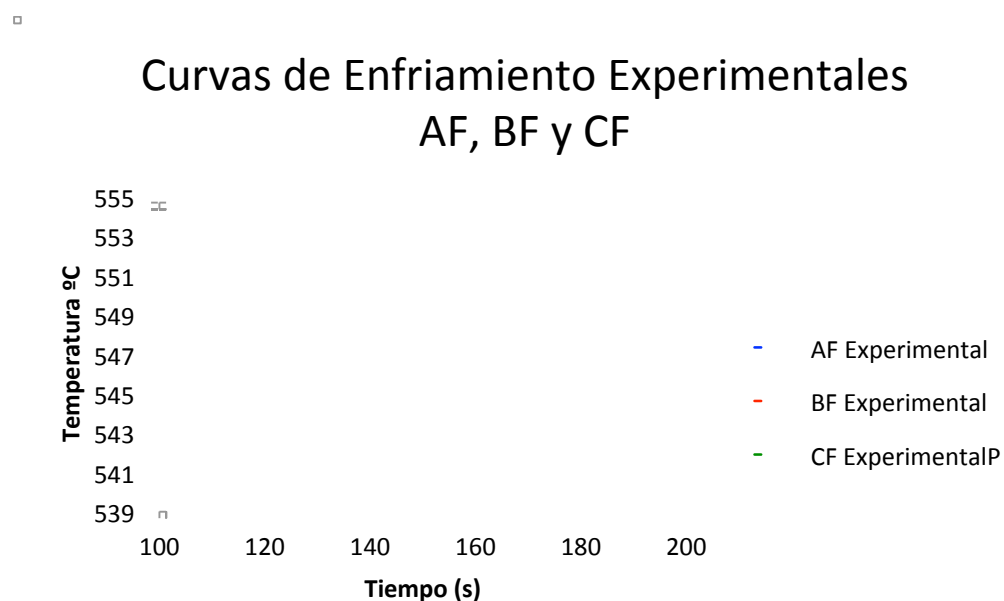


Figura 27 Curvas de Enfriamiento Experimentales AF, BF, y CF.

□

Curva de Enfriamiento Simuladas C. Libre AF, BF y CF.

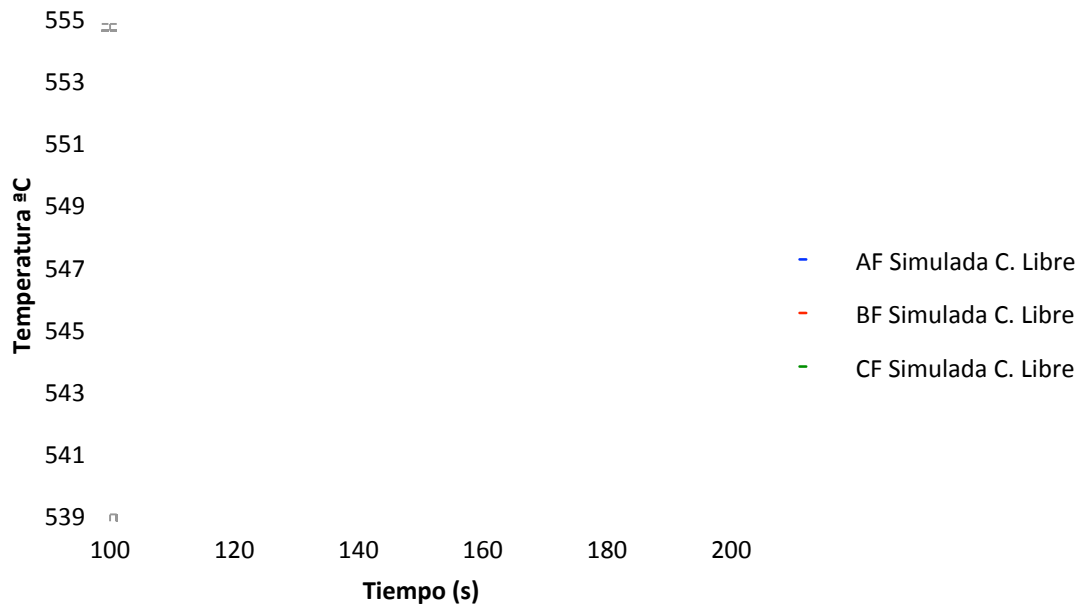


Figura 28 Simulaciones AF, BF y CF. C. Libre.

□

Curvas de Enfriamiento Simuladas Degand AF, BF y CF.

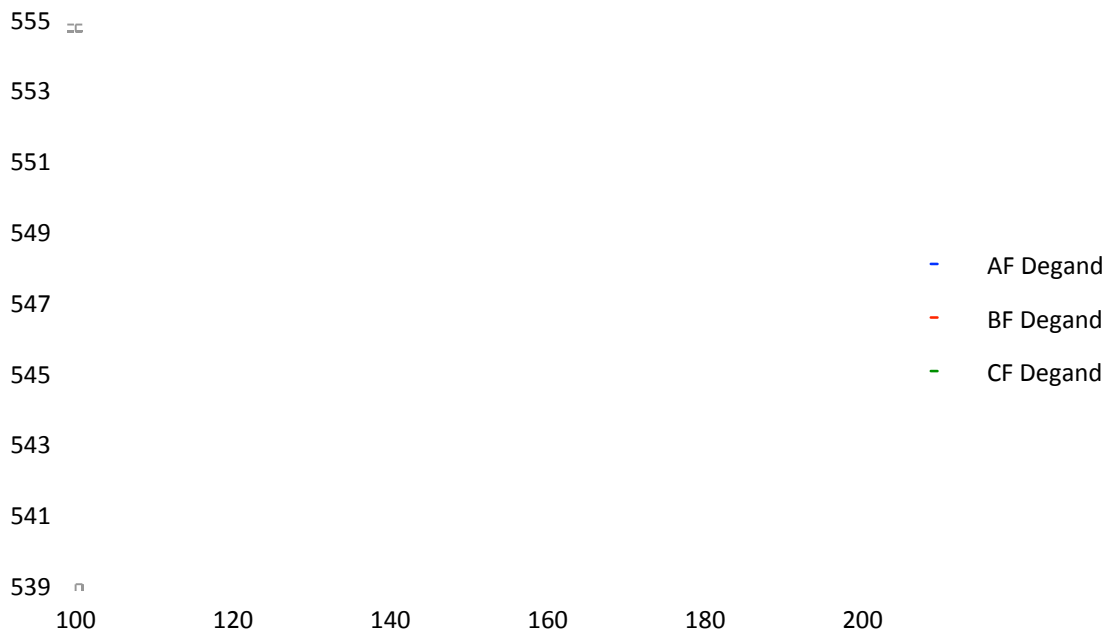


Figura 29 Simulación con Degand AF, BF y CF

Como se puede observar comparando las Gráficas 27, 28 y 29, el método de Crecimiento Libre es el que simula con un mejor resultado las curvas de enfriamiento forzado también. Al final después de correr todas las simulaciones pasadas podemos encontrar que el método de Crecimiento Libre nos ayuda a obtener mejores simulaciones.

Con este último análisis podemos determinar que el mejor camino para lograr curvas de enfriamiento simuladas que representen correctamente la realidad experimental es utilizar el calor latente calculado por calorimetría DSC junto con los parámetros de crecimiento de grano obtenidos con el método de Crecimiento Libre.

Conclusiones:

Se obtuvo el coeficiente global de transferencia de calor de las muestras, como una función de la temperatura mediante el procesamiento numérico de las curvas experimentales empleando la metodología propuesta en este trabajo.

Se obtuvo el calor latente de fusión y la evolución de la fracción sólida de la aleación eutéctica aplicando el Método de Newton a las curvas de enfriamiento experimentales.

A partir de la curva de enfriamiento se obtuvieron los datos de sub-enfriamiento requeridos para calcular, tomando en cuenta las mediciones de la densidad de granos por unidad de volumen y la evolución de la fracción sólida al inicio de la solidificación, los coeficientes de crecimiento de grano empleando el método de Crecimiento Libre y el método de Degand.

Mediante un modelo mecanístico se elaboró un programa de cómputo en Python® que nos permitió simular la curva de enfriamiento de las probetas experimentales. En este programa se introdujeron los valores determinados mediante la metodología propuesta y los reportados en la literatura, con el fin de validar el método.

Se lograron simular las 6 curvas de enfriamiento completamente con los parámetros obtenidos con el método de Degand y Crecimiento Libre. Al observar la diferencia entre los dos métodos encontramos una mayor concordancia con la realidad experimental utilizando los parámetros exponencial y pre-exponencial que resultan del método de Crecimiento Libre.

El método de Crecimiento Libre es un método aparentemente confiable para la determinación de los parámetros de crecimiento de grano. Aunque las simulaciones no igualan exactamente la realidad experimental hay que tomar en cuenta que todos los modelos contienen suposiciones las cuales despegan un poco el modelo con los experimentos.

La concordancia cualitativa y cuantitativa encontrada en los resultados sugieren que la metodología propuesta en este trabajo es útil y pertinente para la generación de información cuantitativa de los parámetros cinéticos requerida durante la simulación de la solidificación de la aleación eutéctica Al-Cu. Por otra parte se encontró que los valores de la entalpía de fusión obtenidos por el método de Newton nos proporciona un valor del mismo orden de magnitud pero menor al reportado en la literatura.

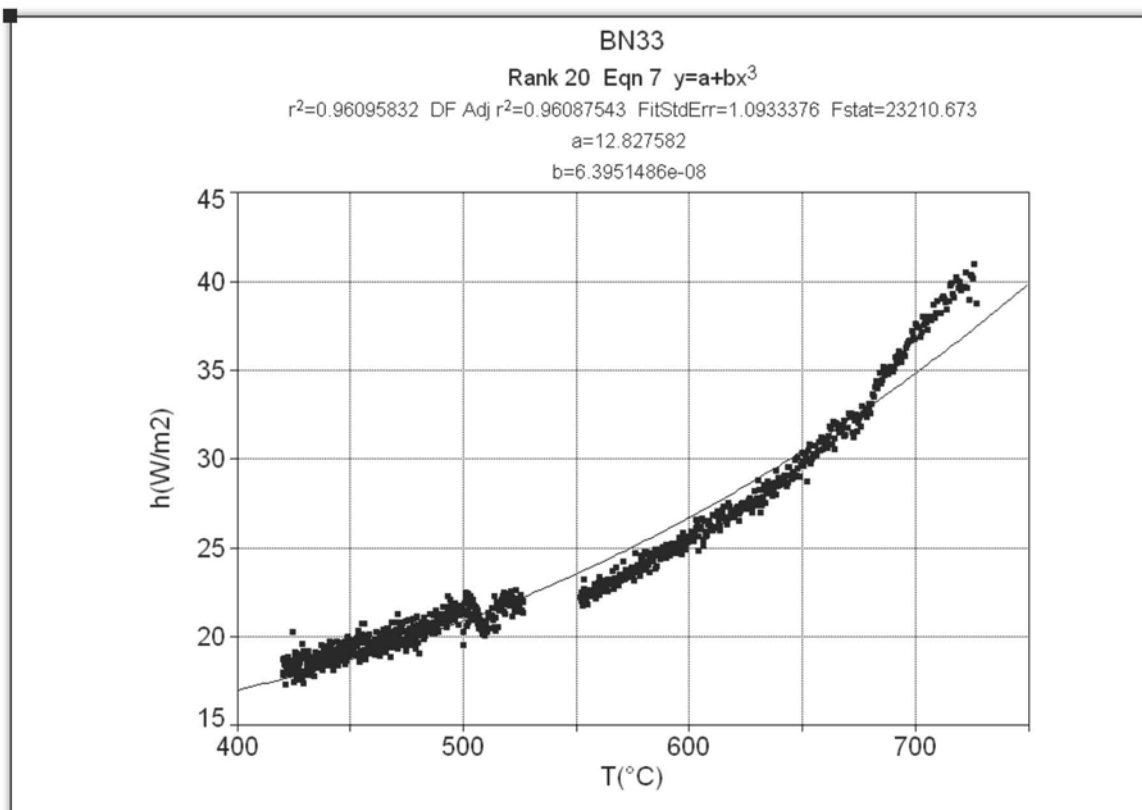
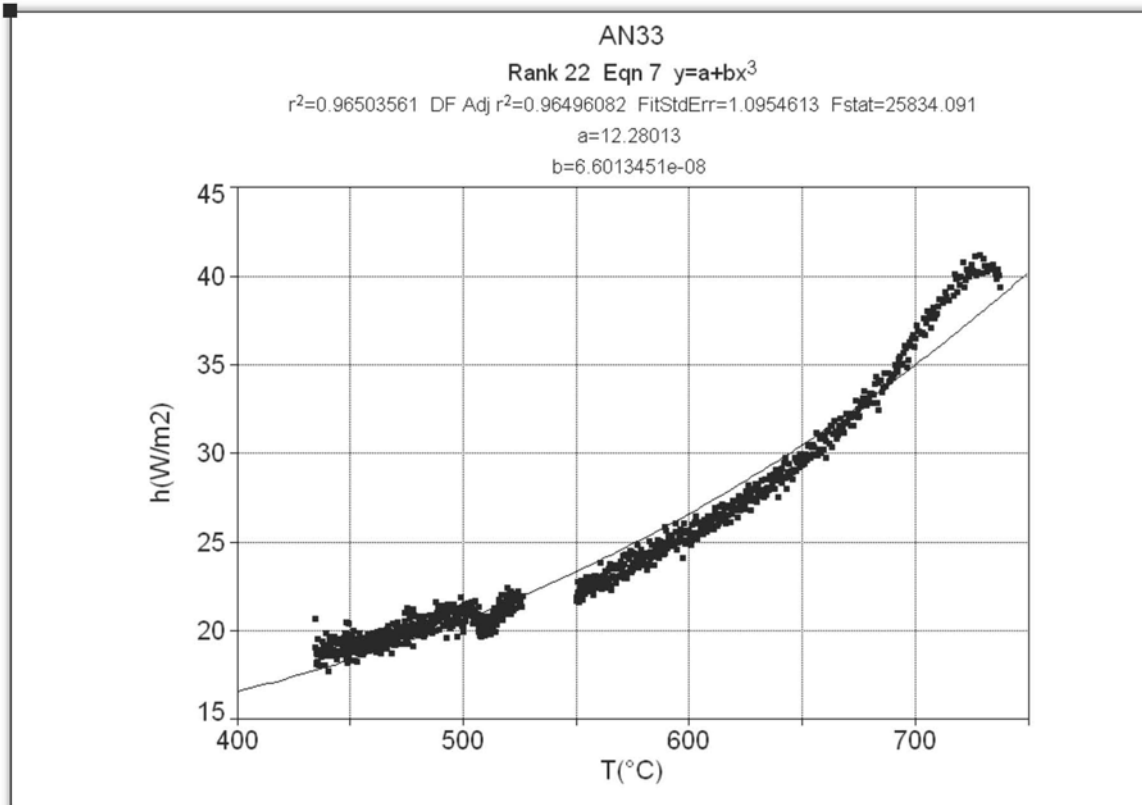
Referencias:

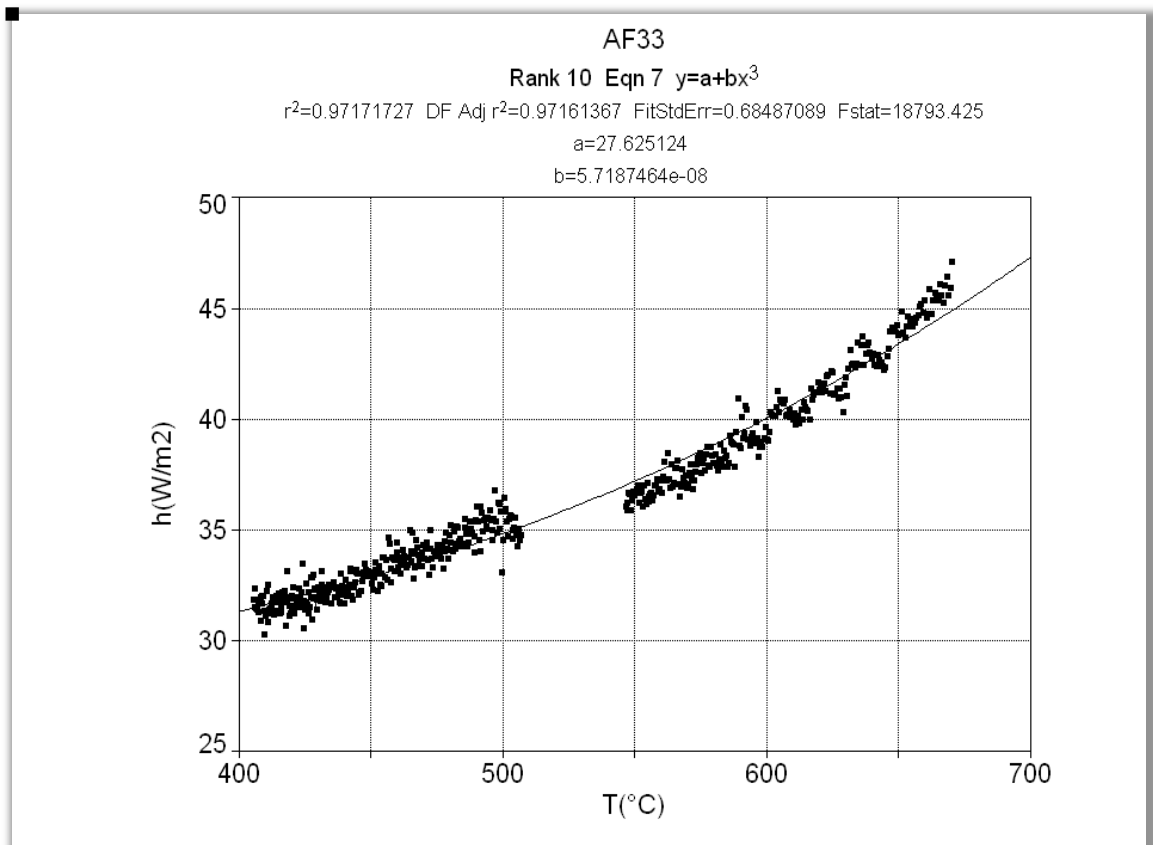
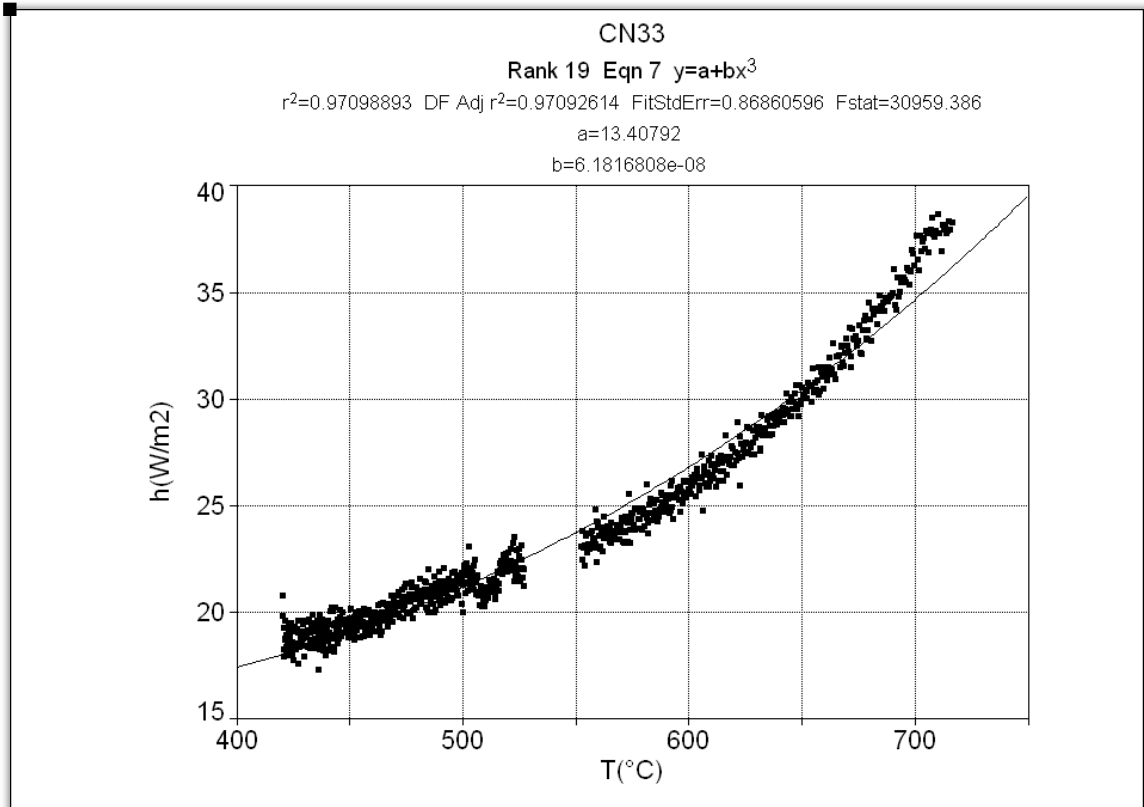
- [1] Cruz, H., López, L., Campillo, B., & González-Rivera, C. (2006). Use of Newton Thermal Analysis for the Prediction of the Amount of Microconstituents Formed during Solidification. *Materials Science Forum*, 509, 147-152. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.509.147>
- [2] Malekan, M. & Shabestari, S. (2010). Computer-aided cooling curve thermal analysis used to predict the quality of aluminum alloys. *J Therm Anal Calorim*, 103(2), 453-458. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-010-1023-2>
- [3] Stefanescu, D. M., Barlow, J. O. (2002). Computer Aided Cooling Curve Analysis Revisited D.P *AFS Transactions*. Vol. 97-04. pp 349-354.
- [4] Ozawa, T. (1970). Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal Of Thermal Analysis*, 2(3), 301-324. <http://dx.doi.org/10.1007/bf01911411>
- [5] Ourdjini, A., Liu, J., & Elliott, R. (1994). Eutectic spacing selection in Al–Cu system. *Materials Science And Technology*, 10(4), 312-318. <http://dx.doi.org/10.1179/026708394790163898>
- [6] Liu, B., Xu, Q., Jing, T., Shen, H., & Han, Z. (2011). Advances in multi-scale modeling of solidification and casting processes. *JOM*, 63(4), 19-25. <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-011-0054-x>
- [7] El Mahallawy, N., Taha, M., El-Kharbotly, A., Castaldini, A., & Svenson, I. (1996). Solidification Simulation of Equiaxed Grains in Al - Si Eutectic Alloys. *Materials Science Forum*, 217-222, 347-352. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.217-222.347>
- [8] Morua, M., Ramirez-Argaez, M., & Gonzalez-Rivera, C. (2014). Thermal and Kinetic Analysis of the solidification of a near eutectic Al-Cu Alloy. *MRS Proc.*, 1611. <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2014.765>
- [9] González-Rivera, C., Campillo, B., Castro, M., Herrera, M., & Juárez-Islas, J. (2000). On the local microstructural characteristics observed in sand cast Al–Si alloys. *Materials Science And Engineering: A*, 279(1-2), 149-159. [http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093\(99\)00625-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093(99)00625-5)
- [10] Pineda, E. & Crespo, D. (1999). Microstructure development in Kolmogorov, Johnson-Mehl, and Avrami nucleation and growth kinetics. *Phys. Rev. B*, 60(5), 3104-3112. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.60.3104>
- [11] Alvarado, A (1999). Relación entre microestructura y propiedades mecánicas en piezas coladas de aluminio. *Universidad Autónoma de Nuevo Leon*, Junio 1999.

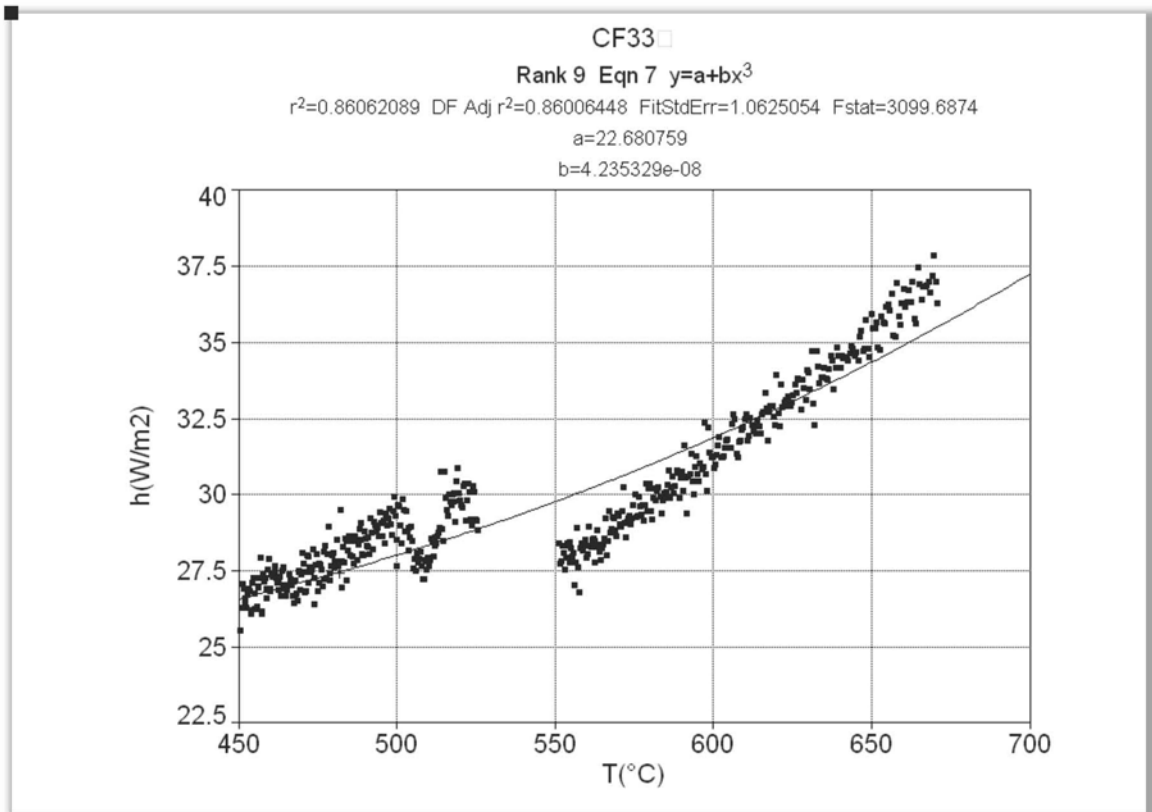
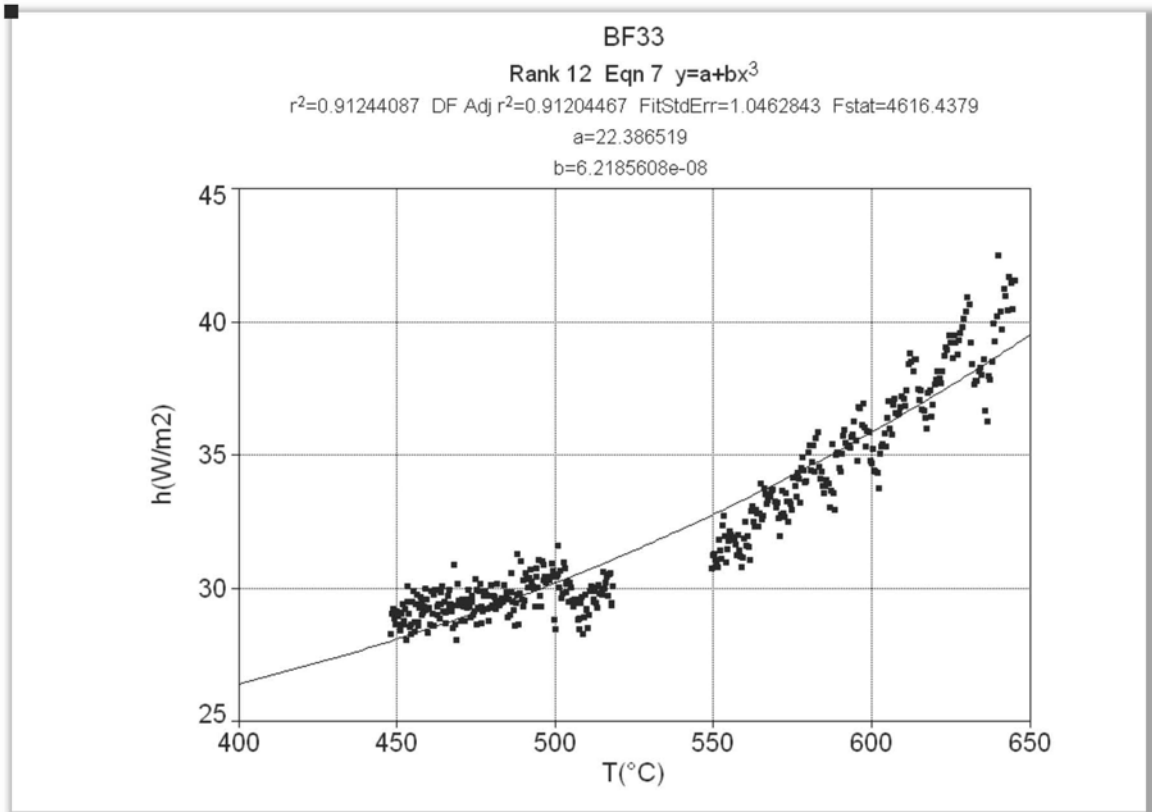
LISTA DE SIMBOLOS

T	Temperatura	°C
T_E	Temperatura Eutéctica	°C
T_∞	Temperatura del Ambiente	°C
ΔT	Sub-enfriamiento	°C
ΔT_E	Sub-enfriamiento respecto a la Temperatura Eutéctica	°C
t	Tiempo	Segundos (s)
t_{ini}	Tiempo de inicio de solidificación	s
t_{fin}	Tiempo de fin de solidificación	s
$t_{0.74}$	Tiempo en el que la fracción sólida tiene un valor de 0.74	s
t_{min}	Tiempo en el que ocurre el máximo sub-enfriamiento	s
t_{max}	Tiempo en el que ocurre la máxima recalcencia	s
Δt	Paso de tiempo	s
R	Radio de grano	Metros (m)
R_{tot}	Radio total de la pieza	m
\bar{R}	Radio promedio de Grano	m
A	Area	m^2
A_i	Area en un tiempo t	m^2
A_{total}	Area total	m^2
V	Volumen	M^3
f_s	fracción sólida	-----
m	Masa	Kg
Hf	Calor latente de solidificación	JKg^{-1}
Cp	Calor específico	$JKg^{-1}K^{-1}$
h_g	Coefficiente global de transferencia de calor	$Wm^{-2}oC^{-1}$
N	Densidad de granos	Núcleos m^{-3}

ANEXO 1 Coeficiente Global de transferencia de calor para todas las muestras.



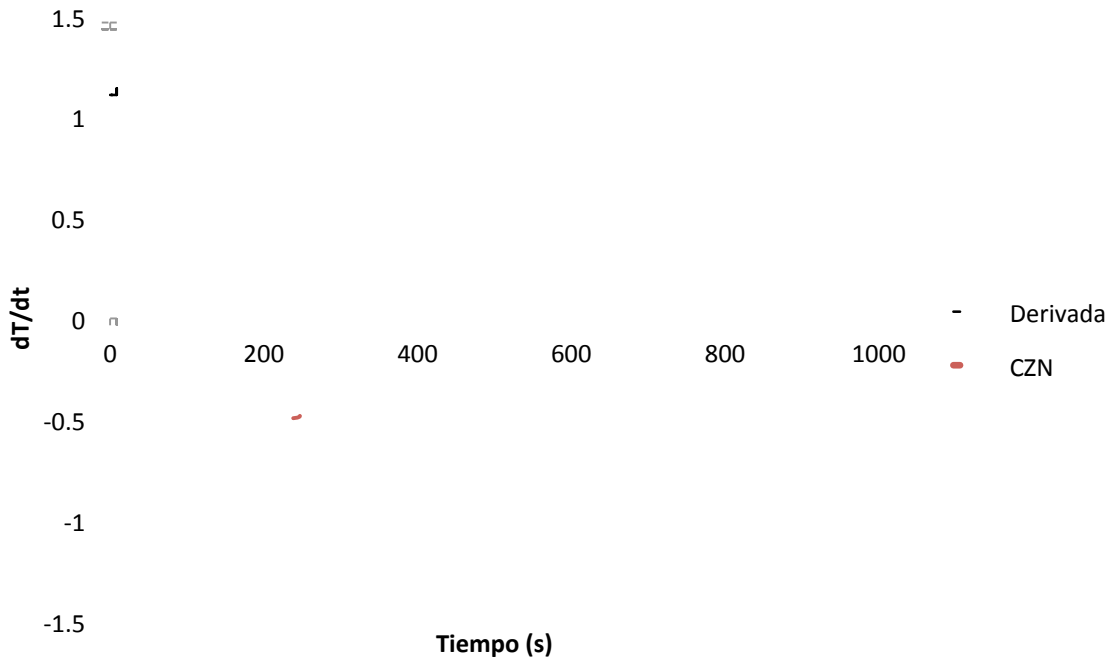




ANEXO 2 PRIMERA DERIVADA Y CURVA CERO DE NEWTON

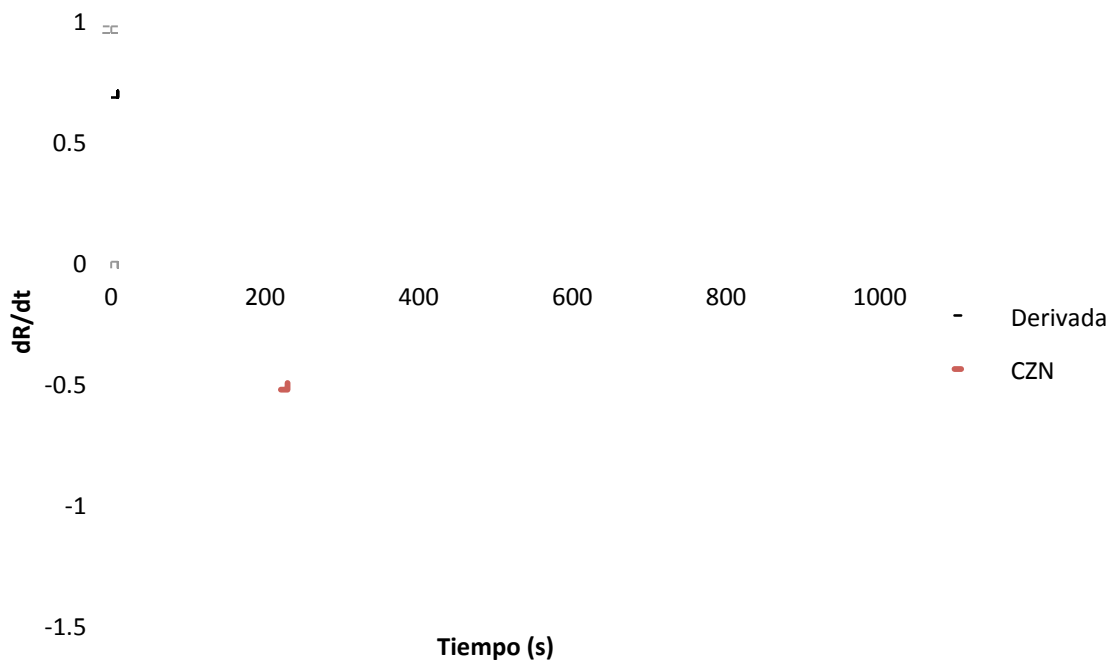
□

AN Primera Derivada y Curva Cero de Newton

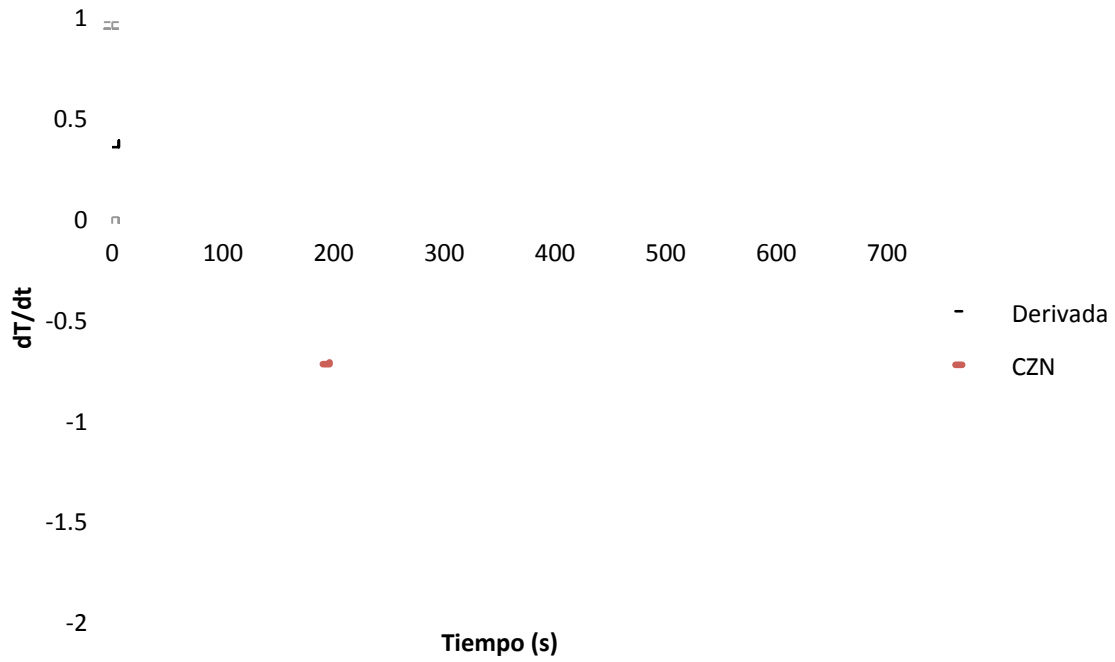


□

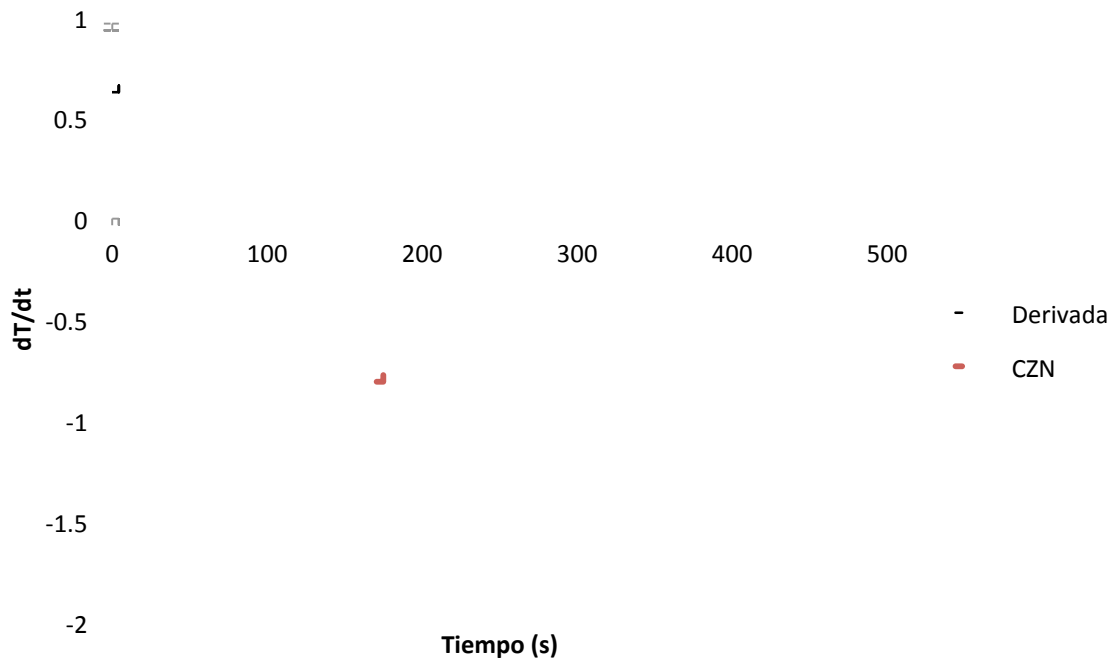
BN Primera Derivada y Curva Cero de Newton



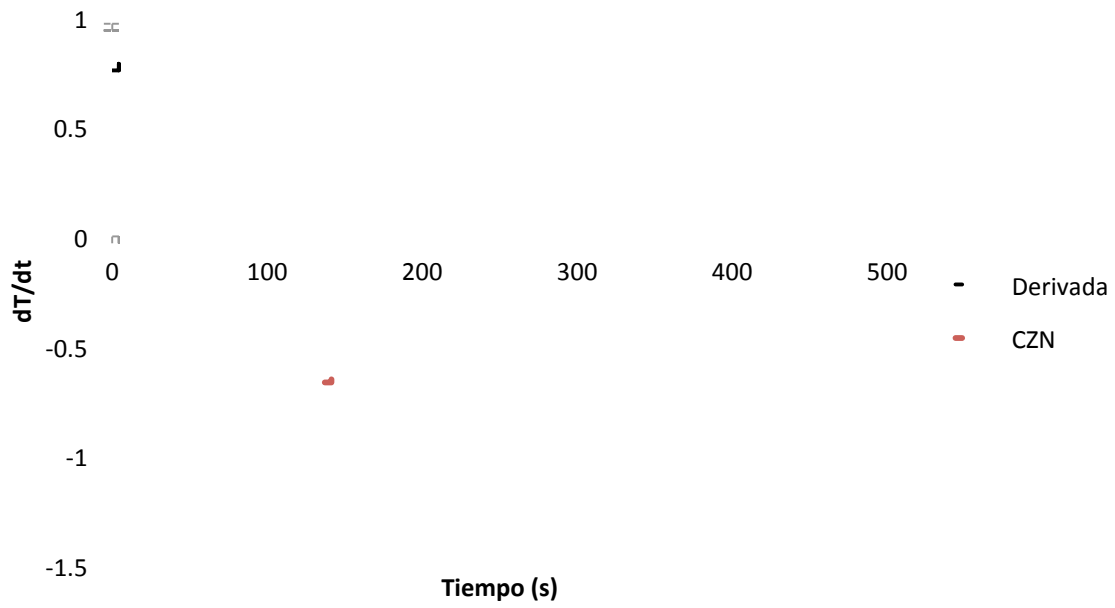
CN Primera Derivada y Curva Cero de Newton



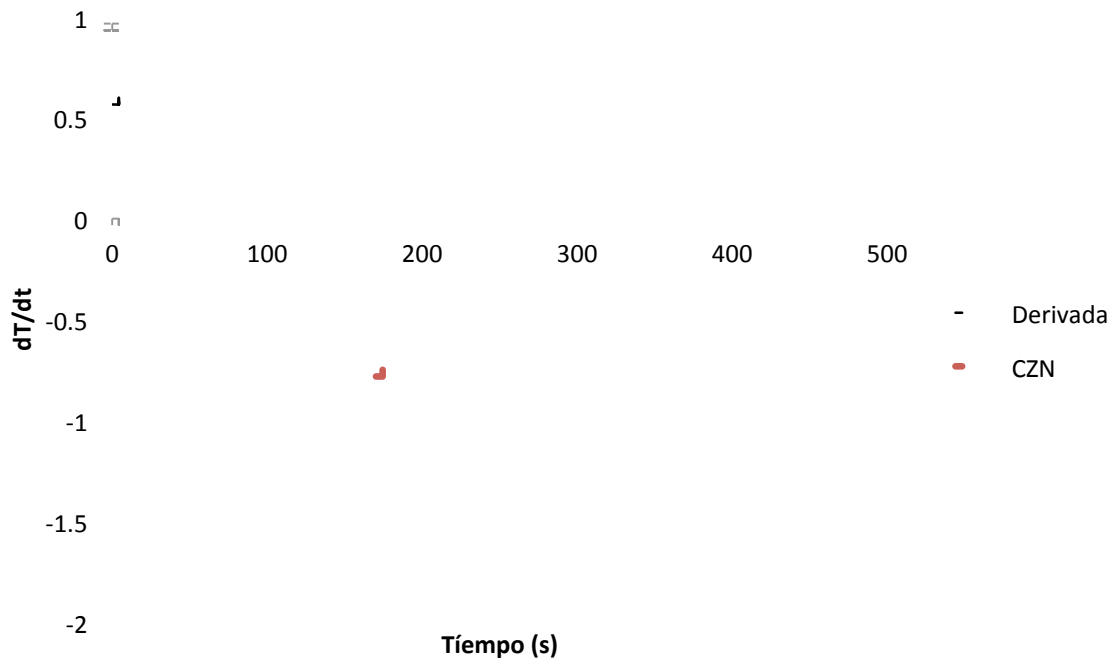
AF Primera Derivada y Curva Cero de Newton



BF Primera Derivada y Curva Cero de Newton

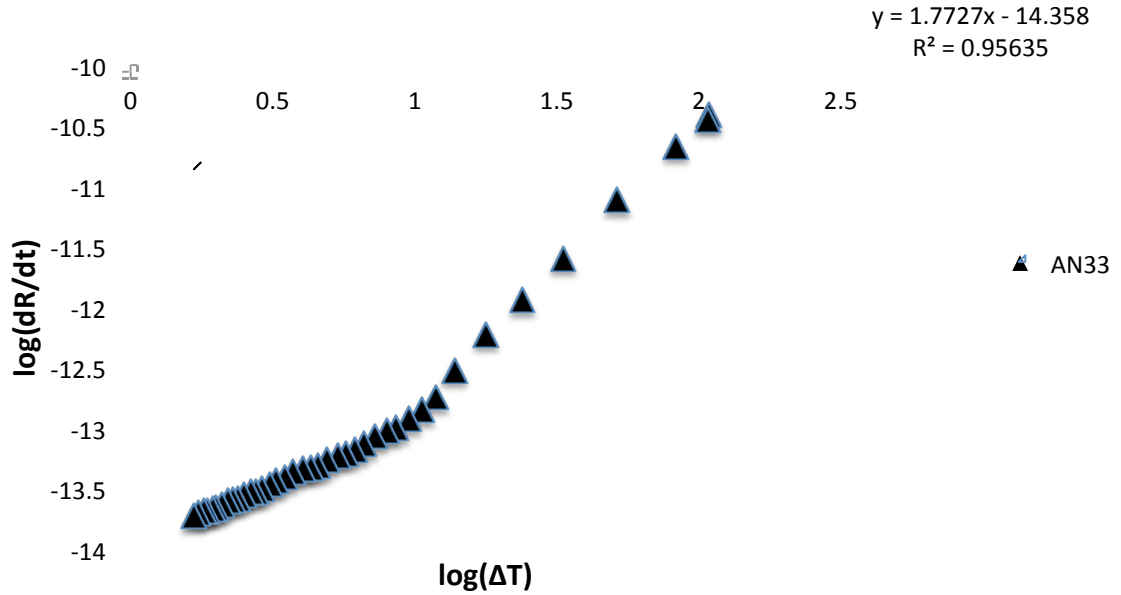


CF Primera Derivada y Curva Cero de Newton

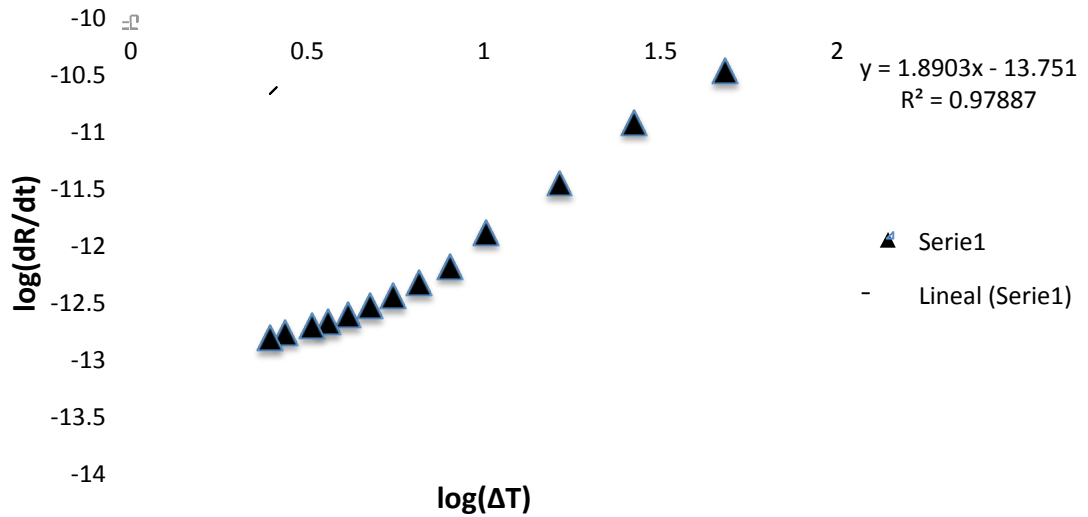


ANEXO 3 CALCULO DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE CRECIMIENTO DE GRANO POR CRECIMIENTO LIBRE.

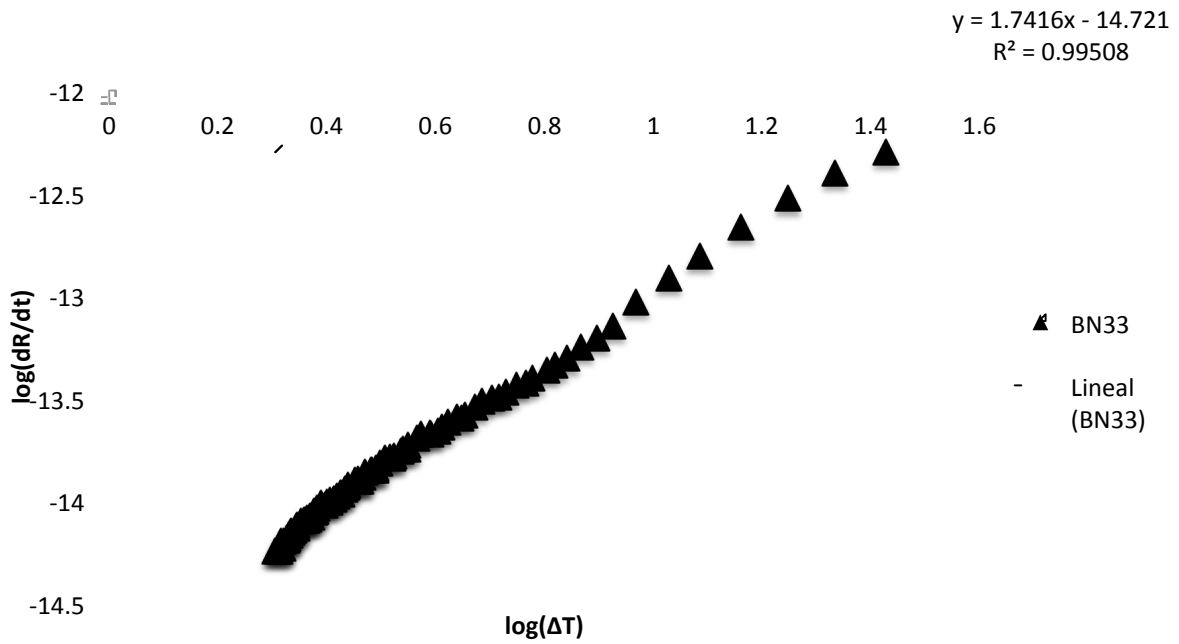
Cinética Método de Crecimiento de Grano - Crecimiento Libre AN33



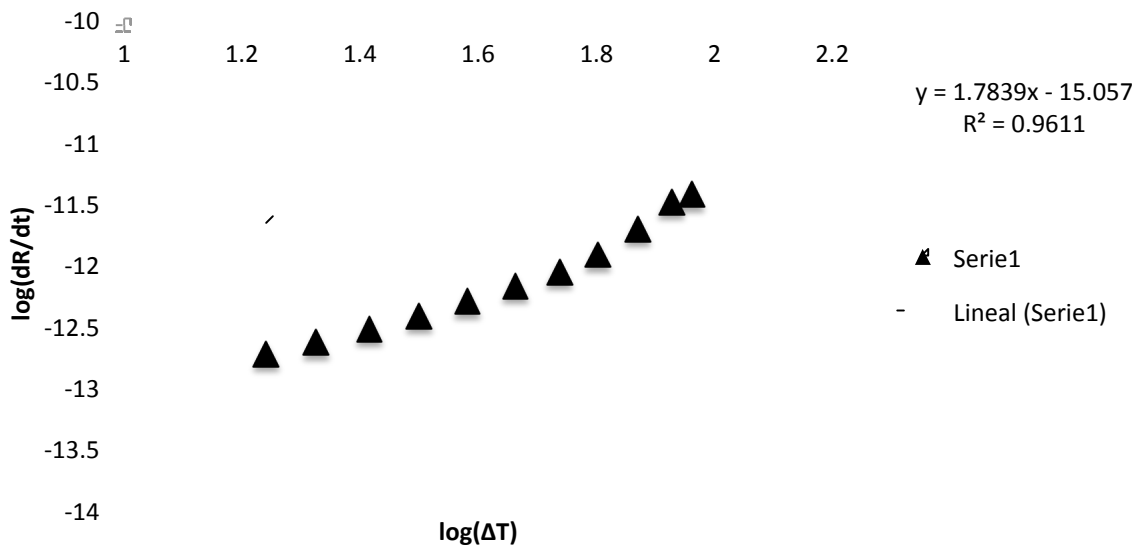
Cinética de Crecimiento de Grano - Crecimiento Libre AF33



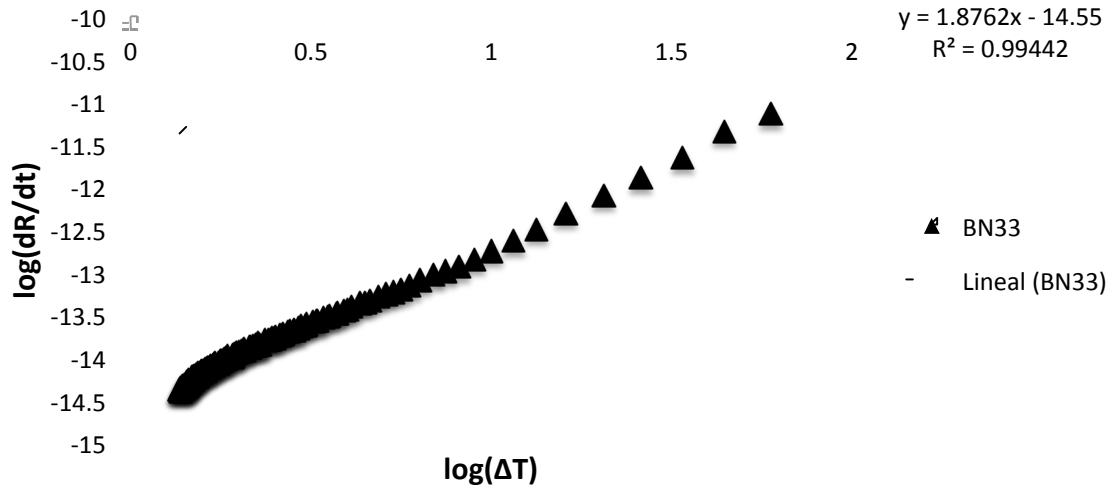
Cinética de Crecimiento de Grano Crecimiento Libre BN33



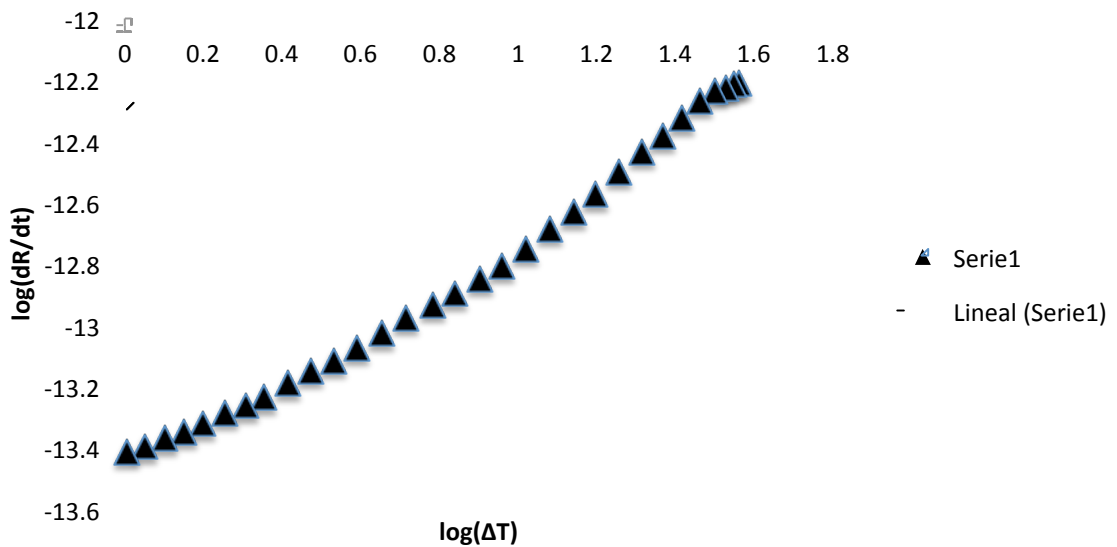
Cinética de Crecimiento de Grano Crecimiento Libre BF33



Cinética de Crecimiento de Grano - Crecimiento Libre CN33



Cinética de Crecimiento de Grano - Crecimiento Libre CN33



ANEXO 4 PROGRAMA DE CÓMPUTO PARA LA VALIDACIÓN ELABORADO EN PYTHON

```
@author: AnthonyHarrup ""
from numpy import*
import csv
import matplotlib.pyplot as plt
import math
denl=4394.2
dens=4507.8
Teut=548.0
Tini=737
Tinf=25.0
cpl=893.4
fra_sol=[]
Radio=[]
Temperatura=[]
Tiempo=[]
Lista_Xe=[]
area=input("cual es el area(metros2)")
masa=input("cual es la masa(kilogramos)")
altura=input("cual es la altura")
radiomolde=input("cual es el radio")
dt=input("cual es el intervalo de tiempo(segundos)")
Temperatura.append(Tini)
Tiempo.append(0)
fra_sol.append(0)
Lista_Xe.append(0)
Radio.append(0)
mu=0.00000047
ene=1.89
i=0
Hf=251963
```

Z=2.11E+10

```
while Temperatura[i]>400:
    if Temperatura[i]>Teut and fra_sol[i]<0.995:
        cpl=(893.4)
        h= 12.28013 + 0.00000006601345*(Temperatura[i]**3)
        Ti=Temperatura[i]-(((area*h)*(Temperatura[i]-Tinf))/(masa*cpl))*dt
        ti=Tiempo[i]+dt
        Li=0
        Temperatura.append(Ti)
        Tiempo.append(ti)
        fra_sol.append(Li)
        i=i+1
        Xe=0
        radiosol=0
        Radio.append(radiosol)
        Lista_Xe.append(Xe)
        elif Temperatura[i]<Teut and fra_sol[i]<0.995:
            Ri=Radio[i]+((mu*(Teut-Temperatura[i])**ene)*dt)
            Xe=((4.0/3.0)*3.1416*Z*((Ri)**3))
            Lista_Xe.append(Xe)
            Radio.append(Ri)
            if Xe<0.000006:          fsi=Xe
            fra_sol.append(fsi)

            else:          fsi=1-(math.exp(-Xe))
            fra_sol.append(fsi)
            dfs=(fra_sol[i]-fra_sol[i-1])/dt
            Ti=Temperatura[i]+(((h*area*(Temperatura[i]-
            Tinf)/(masa*cpl)+(.5)*(1.19)*((Hf/cpl)*dfs))*dt))
            ti=Tiempo[i]+dt
            Temperatura.append(Ti)

            Tiempo.append(ti)
            i=i+1
```

```

elif
Temperatura[i]<Teut and fra_sol>=0.995
cps=(872.2)
hs= 12.28013 + 0.00000006601345*(Temperatura[i]**3)
Ti=Temperatura[i]-(((area*hs)*(Temperatura[i]-Tinf))/(masa*cps))*dt
ti=Tiempo[i]+dt
Li=1
Temperatura.append(Ti)
Tiempo.append(ti)
fra_sol.append(Li)
i=i+1

plt.plot(Tiempo, Temperatura)
print(Tiempo, Temperatura)
plt.show()
with open("/Users/AnthonyHarrup/Desktop/ANHfcalculado123.txt", "w") as f:
writer=csv.writer(f)
writer.writerows(zip(Tiempo, Temperatura, fra_sol))

```