



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA – ÁREA DE MATERIALES.**

**ESTUDIO CINÉTICO Y MODELADO DEL CRECIMIENTO EQUIAXIAL EUTÉCTICO  
DURANTE LA SOLIDIFICACIÓN.**

**MODALIDAD DE GRADUACIÓN:  
TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA EN INGENIERÍA**

**PRESENTA:  
I.Q.M. Gloria Alicia Jara Chávez**

**TUTOR  
Dr. Carlos González Rivera  
Facultad de Química**

**Ciudad Universitaria, Cd. Mx., Agosto de 2016**



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 Argaéz**  
**Secretario: Dr. Adrián Manuel Amaro Villeda**  
**Vocal: Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes**  
**1 er. Suplente Dr. Osvaldo Flores Cedillo**  
**2 d o. Suplente: Dr. Carlos González Rivera**

Lugar donde se realizó la tesis:

**FACULTAD DE QUÍMICA, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA METALÚRGICA**

**TUTOR DE TESIS:**

**Dr. Carlos González Rivera**

-----  
**FIRMA**

Agradecimientos.

**Al programa de apoyo a estudiantes de posgrados otorgado por CONACYT, por su apoyo durante la realización de mis estudios de maestría.**

**Al programa de posgrado en ingeniería de la UNAM por su apoyo.**

**A la fundación Alberto y Dolores Andrade por su apoyo durante toda mi vida académica.**

**Al Dr. Carlos González Rivera, por su apoyo, por su paciencia y por haberme formado como profesional a largo de mis estudios de maestría y licenciatura.**

## DEDICATORIAS.

**A mi madre Gloria Chávez Moya, por siempre haber estado ahí, y siempre haberme levantado todas las veces que me he caído, y me ha faltado apoyo, en la riqueza y pobreza, en la dicha y la depresión y la soledad. Mamá este logro también es tuyo, Te amo.**

**A mi padre Rodolfo Jara Vargas, por nunca haberse rendido conmigo y siempre haberme apoyado. Te amo**

**A mi hermana Diana Patricia Jara Chávez, por todos los momentos que hemos pasado juntas, y todos lo bueno y malo que hemos superado, has sido siempre para mí un modelo de fortaleza y determinación para salir adelante. Te amo.**

**Al Dr. Carlos Gonzales Rivera, por su apoyo, paciencia, por haber compartido sus conocimientos conmigo y ayudarme a llegar hasta aquí, le estaré eternamente agradecida.**

**A mi amigo el ingeniero Javier Augusto Gómez Reguera:**

**Querido amigo, ¿Qué más puedo decirte que no te haya dicho ya?, no solos has sido mi amigo, sino que también has sido mi mentor cuando he necesitado conocimiento, la mano amiga que a pesar de todos mis defectos, jamás se ha rendido conmigo, espero que seas mi amigo muchos años más, y sepas el cariño infinito que te tengo.**

**A mi mejor amiga Ilse Irene Hernández Mendoza:**

**Preciosa eres la mejor amiga que hay en el mundo, hemos pasado tanto juntas, Te amo y estoy segura que todavía nos falta mucho por vivir, siempre tendrá mi apoyo, yo nunca soltare tu mano, sé que llegaremos lejos, y un día cuando estemos arriba veremos todo lo que ha pasado y reiremos y nos abrazaremos. Te amo.**

**A todos los demás sin cuyo apoyo yo no estaría aquí.**

# Í N D I C E

<b>RESUMEN.</b> .....	<b>1</b>
<b>OBJETIVOS.</b> .....	<b>2</b>
GENERALES.....	2
PARTICULARES .....	2
<b>HIPÓTESIS.</b> .....	<b>3</b>
<b>CAPITULO 1. ANTECEDENTES</b> .....	<b>4</b>
1.1 ANÁLISIS TÉRMICO DE NEWTON.....	6
1.2 ANÁLISIS TÉRMICO DE FOURIER.....	9
1.3. LEYES DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE GRANO. ....	13
1.3.1 TEORÍA CLÁSICA DE LA NUCLEACIÓN.....	13
1.3.2 MODELOS DE NUCLEACIÓN.....	15
1.4 OBTENCIOÓN DE PARAMETROS CINÉTICOS DE CRECIMIENTO EQUIÁXIAL EUTÉCTICO. ....	18
1.4.1 MÉTODO DE CRECIMIENTO LIBRE .....	19
1.4.2 MÉTODO DE DEGAND.....	22
1.5 EL SISTEMA ALUMINIO- COBRE .....	23
1.5.1 DIAGRAMA DE FASES AL-CU.....	23
1.6 COEFICIENTE DE TRANSFRENCIA DE CALOR COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA. (MODELADO INVERSO DE LA TRANSFERENCIA DE CALOR).....	25
1.6.1 DEFINICIÓN DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR. ....	25
<b>CAPÍTULO 2.0 PLANTEAMIENTO DE UN MICRO MACRO MODELO DE SOLIDIFICACIÓN.</b> .....	<b>27</b>
2.1 MODELO GLOBAL DE LA TRASNFERENCIA DE CALOR.....	28
2.2 MODELO INFINITESIMAL. ....	32
2.2.1. DISCRETIZACION DEL SISTEMA.....	32
2.2.2 ECUACION GOBERNANTE Y CONDICIONES INICIALES Y DE FRONTERA. ....	33

2.2.3 TIPIFICACION NODAL .....	35
<b>CAPÍTULO 3.0 EXPERIMENTACION.....</b>	<b>40</b>
3.1. ARREGLO EXPERIMENTAL.....	41
3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	42
3.3. TRATAMIENTO DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	44
<b>CAPÍTULO 4.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>46</b>
4.1 IMPLEMETACIÓN DE LOS MÉTODOS NTA Y FTA PARA LA OBTENCIÓN DE LA EVOLUCIÓN DE LA FRACCIÓN SÓLIDA Y ENTALPÍA DE SOLIDIFICACIÓN EN LA CURVAS DE ENFRIAMIENTO OBTENIDAS EXPERIMENTALMENTE. ....	47
4.2 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE NÚCLEOS POR UNIDAD DE VOLUMEN. ....	59
4.3 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS DE CRECIMIENTO DE GRANO.....	61
4.3.1. MÉTODO DE CRECIMIENTO LIBRE (FREE GROWTH) .....	61
4.3.2 MÉTODO DE DEGAND.....	64
4.4 VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA PROPUESTA PARA SIMULAR EL ENFRIAMIENTO Y LA SOLIDIFICACIÓN DE LA ALEACIÓN EUTÉCTICA .....	66
4.4.1 MODELO GLOBAL: OBTENCION DEL COEFICIENTE GLOBAL DE TRANFERENCIA DE CALOR EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.....	67
4.4.2 VALIDACIÓN DEL MODELO INFINITESIMAL.....	76
<b>CAPÍTULO 5.0 CONCLUSIONES.....</b>	<b>85</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>87</b>
ANEXO 1. PROGRAMA DE COMPUTO MODELO GLOBAL ELABORADO EN QBASIC.....	87
ANEXO 2. MODELO INFINETESIMAL (Algoritmo de Thomas) ELABORADO EN QBASIC .....	90
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>95</b>

## RESUMEN.

En este trabajo se usó el método de análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora [1-2], dicho método permitió obtener curvas de enfriamiento experimentales para la aleación eutéctica Al-Cu. Las curvas de enfriamiento experimentales fueron procesadas con el método de análisis térmico de Fourier y el método de análisis térmico de Newton con la finalidad de obtener la evolución de la fracción sólida, cinética de nucleación, velocidad de crecimiento de grano y calores latentes de transformación.

Los modelos propuestos para simular el enfriamiento y solidificación del compuesto eutéctico Al-Cu son:

- 1) Modelo Global: Se realizó un balance general de energía, en el cual se considera en cuenta la masa del sistema, así como la ausencia de gradientes térmicos y propiedades termofísicas constantes, para predecir la evolución térmica del sistema.
- 2) Modelo infinitesimal: Se partió de la ecuación general de transporte de calor con convección y un término de generación de energía debido a la solidificación, para un sistema de enfriamiento que consta de la aleación vaciada en molde cilíndrico con aislamiento térmico de asbesto en la tapa y en la base para minimizar la presencia de gradientes térmicos.

Para la validación de los modelos fue necesario desarrollar un arreglo experimental que permitiera la obtención curvas de enfriamiento experimentales de una aleación de composición cercana a la eutéctica. A los datos obtenidos de la experimentación se les aplicó el procesamiento análisis térmico de Newton (NTA) y el análisis térmico de Fourier (FTA) para la obtención de calores latentes de fusión ( $H_f$ ), calculo de la fracción solida ( $f_s$ ), evolución de la fracción solida con respecto al tiempo ( $\frac{\partial f_s}{\partial t}$ ). Para la determinación de los parámetros cinéticos de crecimiento de grano pre exponencial  $\mu$  y exponencial  $n$ , se emplearon los métodos de Degand y crecimiento libre (FG por sus siglas en ingles Free Growth). Se concluyó que el método de análisis térmico que mejor simula la realidad experimental es el método de FTA. Para la validación se compararon los resultados de propiedades termofísicas obtenidas mediante FTA y FG. Una vez validada la metodología propuesta, esta es empleada para la determinación de parámetros cinéticos de crecimiento de grano equiaxial eutéctico.



## OBJETIVOS.

Determinar los parámetros de crecimiento eutéctico Al-Cu a partir de métodos experimentales que involucren la determinación de la evolución de la fracción sólida ( $f_s$ ) mediante análisis térmico de Newton (NTA) y análisis térmico de Fourier (FTA), la determinación de la densidad de núcleos por unidad de volumen ( $N_{gv}$ ) obtenida mediante técnicas metalográficas y procesando la información generada de mediante los método de Degand y FG para la obtención de parámetros cinéticos de crecimiento equiaxial eutéctico  $\mu$  y  $n$ .

## GENERALES.

- Se propuso una metodología que permita simular la curva de enfriamiento de una aleación eutéctica Al-Cu durante su enfriamiento y solidificación en un molde metálico aislado en su base y tapa, así como la obtención de propiedades termofísicas, coeficientes de transferencia de calor y parámetros cinéticos de crecimiento de grano del sistema eutéctico Al-Cu mediante los métodos de análisis térmico de Fourier (FTA), y de Newton (NTA).
- Los resultados experimentales, fueron compararon con los obtenidos entre el modelo infinitesimal y el modelo global de enfriamiento de aleación eutéctica con la finalidad de validar la metodología propuesta.

## PARTICULARES

- Implementar los métodos de análisis térmico de Newton y Fourier para la obtención del calor latente de solidificación y la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo.
- Proponer y validar modelos matemáticos para simular el enfriamiento y la solidificación del eutéctico Al-Cu mediante programas de cómputo. El modelo global de transferencia de calor se resolvió empleando el método de Euler; mientras que para la solución del modelo infinitesimal se usó el método conocido como algoritmo de Thomas para calcular la evolución térmica del sistema Al-Cu durante su enfriamiento y solidificación en un molde metálico aislado térmicamente en la tapa y en la base.
- Se implementaron los métodos de Degand y de crecimiento libre para obtener la obtención de valores numéricos para los coeficientes cinéticos de crecimiento de grano.
- Para la validación de la pertinencia de la metodología propuesta se usaron dos métodos de simulación: un modelo mecanístico que parte de un balance global y otro modelo que parte de un método de diferencias finitas para simular el enfriamiento y solidificación del sistema eutéctico Al-Cu, los datos obtenidos mediante experimentación, una vez procesados, fueron alimentado a los programas de cómputo y los resultados de los modelos se compararon con las curvas experimentales de enfriamiento, con el propósito de validar las metodologías propuestas para el enfriamiento y solidificación de una aleación eutéctica.

## HIPÓTESIS.

A partir del empleo de métodos de análisis térmico es posible obtener propiedades importantes de los sistemas bajo estudio (aleaciones eutécticas, en el caso particular de esta tesis el eutéctico Aluminio Cobre) tales como: cinética de crecimiento de grano, calores latentes de solidificación y coeficiente global de transferencia de calor, que puedan ser empleados exitosamente para simular las curvas de enfriamiento.

Mediante el método de análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora se obtendrán curvas de enfriamiento experimentales, las cuales fueron procesadas mediante el método de análisis térmico de Fourier y el método de análisis térmico de Newton para poder conocer la evolución de la fracción sólida, cinética de solidificación, velocidad de crecimiento de grano, coeficiente global de transferencia de calor y entalpías de solidificación.

A partir de conocer la densidad de núcleos por unidad de volumen ( $N_{gv}$ ), de la aplicación de dos métodos diferentes de crecimiento de grano (FG y Degand) y de la información de la evolución de la fracción sólida ( $\frac{df_s}{dt}$ ) durante la solidificación es posible crear un método que permita la determinación de parámetros cinéticos de crecimiento de grano.

Una vez obtenidos los parámetros cinéticos de crecimiento de grano se puede simular mediante modelos matemáticos aplicados a programas de cómputo el enfriamiento y solidificación de una aleación eutéctica en un molde metálico, con aislamiento térmico en la tapa y en la base.

## CAPITULO 1. ANTECEDENTES

El análisis térmico es un método ampliamente usado para el control de procesos metalúrgicos y la investigación de aleaciones de fundición, su instrumentación involucra el uso de termopares inmersos en el metal fundido, lo cual resulta conveniente para obtener información sobre el comportamiento de la aleación que se enfría y solidifica.

La solidificación puede definirse como un cambio de fase, que físicamente representa un problema no lineal de conducción de calor con una generación de energía térmica asociada al calor latente de solidificación, en este caso el calor latente es la energía que se libera debida a la formación de la fase eutéctica. El calor latente de solidificación es uno de los parámetros más importantes en la caracterización de aleaciones.

El análisis térmico de la solidificación se basa en la medición de los cambios de temperatura durante la solidificación de un metal inicialmente líquido que se enfría y solidifica; mediante la introducción de termopares en el metal líquido y la aplicación de diferentes algoritmos en las curvas de enfriamiento obtenidas para así poder interpretar el mecanismo de solidificación. La medición de la temperatura en el metal líquido involucra dificultades debidas a que las altas temperaturas afectan la medición. El número de termopares usados en el análisis térmico es un punto esencial para la interpretación del mecanismo de solidificación.

La predicción de la formación y evolución de la microestructura en una aleación metálica durante la solidificación está íntimamente ligada a la comprensión de la cinética de solidificación. Para tal efecto, en el último par de décadas diferentes modelos han sido propuestos.

El análisis térmico de Newton (NTA) [3-5] y el análisis térmico de Fourier (FTA) [11-17] son los procedimientos que más se han utilizado para estudiar la cinética de solidificación de varios sistemas de aleaciones de interés metalúrgico como aleaciones comerciales [9,10] y compósitos de matriz metálica [7,8] a partir del procesamiento numérico de curvas de enfriamiento. La diferencia más importante entre los métodos NTA y FTA es el procedimiento para el cálculo de la curva base de referencia o cero, durante la solidificación. Se ha encontrado que el método FTA es más fiable, ya que toma en cuenta la presencia de gradientes térmicos en la muestra, a diferencia del NTA que asume la ausencia de dichos gradientes y se basa en un balance global de energía.

Sin embargo, el método FTA [16] es mucho más difícil de implementar experimentalmente ya que depende de conocer exactamente las posiciones de los termopares dentro del sistema de estudio y de la presencia de condiciones de enfriamiento unidireccional en la dirección radial.

Mientras que para implementar el método NTA se requiere de un solo termopar inmerso en el centro térmico del metal, el cual puede estar contenido en un crisol sin condiciones especiales de enfriamiento, ya que los cálculos se efectúan con la primera derivada de la

curva de enfriamiento, la cual se obtiene mediante un método de diferencias divididas, no se requiere conocer la posición del termopar dentro del molde metálico.

Por lo anterior resulta interesante explorar nuevas aplicaciones para el método NTA, una de ellas es la obtención de información relativa a la cinética de crecimiento de grano. La metodología NTA se ha descrito en detalle en diversos artículos [3, 4, 5]. Esta metodología analiza una curva de enfriamiento obtenida con un termopar situado en el centro térmico de una muestra inicialmente líquida. Los cálculos utilizados por el método NTA se realizan con la primera derivada con respecto al tiempo de la curva de enfriamiento [5], entre los tiempos de inicio y fin de la solidificación. La línea base, también llamada curva cero de Newton (ZN), se obtiene a partir de una interpolación exponencial entre estos puntos. La integración numérica del área que existe entre la primera derivada y la línea base permite obtener información cuantitativa de la cinética de solidificación. Se ha mencionado que el método NTA no es confiable para hacer predicciones cuantitativas del calor latente de solidificación debido a la naturaleza arbitraria del cálculo de la línea base [9]. Sin embargo, se ha encontrado que tiene potencial como un método aproximado, para estudiar la cinética de solidificación de varios casos de interés metalúrgico [10-12]

El FTA es un método que ha sido descrito en detalle por E. Fras et al. [16]. Para su implementación es necesario realizar el procesamiento numérico de dos curvas de enfriamiento, obtenidas en dos posiciones radiales dentro de una muestra cilíndrica, aislada térmicamente en su tapa y en su base, durante su enfriamiento y solidificación.

El procesamiento numérico de FTA comienza con la generación de la primera derivada con respecto al tiempo de la curva que se localiza en el punto más cercano al centro térmico de la muestra. Se identifican los tiempos de inicio y final de la solidificación y se utilizan los datos adquiridos a partir de los dos termopares para obtener la difusividad térmica de la muestra y la línea base o curva cero de Fourier (ZF) mediante un procedimiento iterativo. La integración del área comprendida entre la primera derivada de la curva de enfriamiento y la línea base da información cuantitativa relevante sobre la cinética de solidificación.

## 1.1 MÉTODO DE NEWTON (NTA, NEWTON THERMAL ANALYSIS).

Como se mencionó anteriormente, el análisis de curvas de enfriamiento es una herramienta que ha tomado mucha importancia para el control de la formación de microestructuras en aleaciones durante su solidificación, ya que existe una correlación entre los cambio de pendiente de la curva de enfriamiento y la microestructura que se solidifica. El método más simple de análisis de curvas de enfriamiento es el método de análisis térmico de Newton.

El procesamiento numérico del método de Newton se lleva a cabo analizando la primera derivada de la curva de enfriamiento (velocidad de enfriamiento con respecto al tiempo), con el objetivo de obtener información acerca del calor latente de solidificación y la cinética de solidificación.

La metodología para llevar a cabo el análisis mediante el método de Newton se presenta a continuación:

- Obtener la primera derivada de la curva de enfriamiento con respecto del tiempo,  $\left(\frac{dT}{dt}\right)$  de acuerdo con la **Ecu. 1.1.1**.

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{hA(T-T_{\infty})}{\rho m C_p} \quad \text{Ecu. (1.1.1)}$$

Donde:

$\frac{dT}{dt}$ : Es la velocidad de enfriamiento	$\left(\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{s}}\right)$
h: Es el coeficiente global de transferencia de calor	$\left(\frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{^{\circ}\text{C}}}\right)$
A: Área de transferencia de la pieza	$(\text{m}^2)$
m: es la masa de la pieza	$(\text{Kg})$
$\rho$ : es la densidad de la aleación	$\left(\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}\right)$
$T_{\infty}$ : Temperatura del medio	$(^{\circ}\text{C})$
$C_p$ : es la capacidad calorífica a presión constante	$\left(\frac{\text{J}}{\text{m}^3\text{^{\circ}\text{C}}}\right)$

-Mediante la obtención de la primera derivada es posible determinar con precisión los tiempos de inicio de solidificación (**tss**) y el término de la solidificación (**tes**). El éxito del método depende ampliamente de la llamada curva cero de Newton (ZN), que se definirá a continuación.

La curva cero es una curva simulada que parte de una interpolación exponencial que se representa mediante la **Ecu. 1.1.2**. Representa el comportamiento del sistema si no se presentara la liberación del calor latente, dicha curva se obtiene directamente de la primera derivada, usando las porciones que no son afectadas por la transformación de fase

$$\frac{dT}{dt} = AB e^{-(Bt)} = \left(\frac{^{\circ}C}{s}\right) \quad \text{Ecu. (1.1.2)}$$

Donde A y B son dos parámetros que se calculan mediante las ecuaciones **1.1.3 y 1.1.4**, y que sirven para obtener la interpolación exponencial entre los tiempos de inicio y termino de solidificación, según NTA esta interpolación exponencial es la curva cero de Newton la cual supone, que si el sistema no presentara liberación de calor latente durante la solidificación.

$$B = \frac{\ln\left(\frac{dT/dt|_{tss}}{dT/dt|_{tes}}\right)}{tss - tes} \quad \text{Ecu. (1.1.3)}$$

Donde:

$dT/dt|_{tss}$  : Velocidad de enfriamiento en el tiempo de inicio de la solidificación

$dT/dt|_{tes}$  : Velocidad de enfriamiento en el tiempo de fin de la solidificación

tss : Tiempo de inicio de la solidificación

tfs : Tiempo de fin de solidificación

Y el valor de A se calcula con la **Ecu. 1.1.14**.

$$A = \frac{dT/dt|_{tss}}{B e^{Btss}} \quad \text{Ecu. (1.1.4)}$$

Una vez que se tiene la primera derivada  $\frac{dT}{dt}$  y la curva cero de Newton (ZN), así como los tiempos de inicio y fin de la solidificación, se puede obtener el calor liberado por unidad de volumen mediante la **Ecu.1.1.5**.

$$HF = C_p \sum_{tss}^{tes} \left( \frac{dT}{dt} - ZN \right) * \Delta t \quad \text{Ecu. (1.1.5)}$$

Donde:

$C_p$ = Capacidad calorífica a presión constante  $\left(\frac{J}{m^3 \cdot ^{\circ}C}\right)$

$\frac{dT}{dt}$  =Velocidad de enfriamiento  $\left(\frac{^{\circ}C}{s}\right)$

ZN= curva cero de Newton  $\left(\frac{^{\circ}C}{s}\right)$

$\Delta t$  = paso de tiempo (s)

Para determinar la evolución de la fracción sólida durante la solidificación se realizan las siguientes consideraciones:

- Solidificación equiaxial
- Todos los granos que han nucleado permanecen durante toda su solidificación y alcanzan el mismo radio promedio.
- Los granos permanecen en la misma posición
- Los granos tienen morfología esférica.

La evolución de la fracción sólida se calcula mediante la **Ecu. (1.1.6)**:

$$f_s = \frac{C_p}{HF} \int_{t_{ss}}^t \left( \frac{dT}{dt} - ZN \right) dt \quad \text{Ecu. (1.1.6)}$$

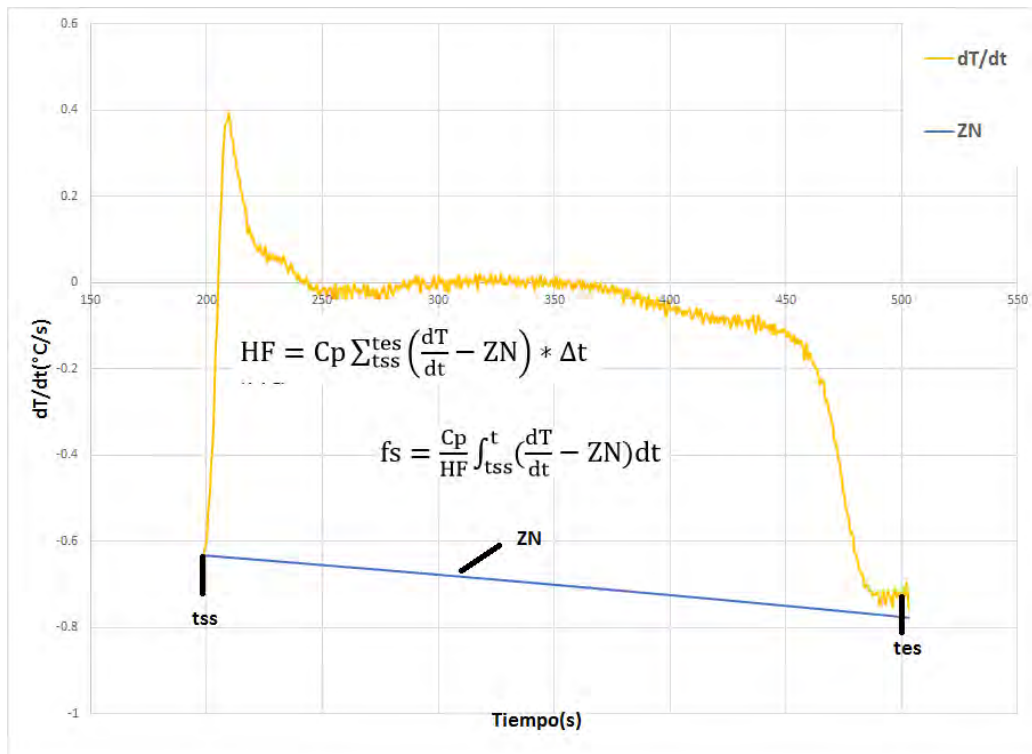


Figura 1.1.1 Representación gráfica del método de Newton, se puede ver la curva cero de Newton que se calcula entre los tiempos de inicio y fin de solidificación.

En la **fig. 1.1.1** Se muestra la velocidad de enfriamiento entre los tiempos de inicio y fin de solidificación, también se observa la curva cero de Newton, el área entre la curva cero y la primera derivada permite calcular la entalpía de solidificación (**ecu.1.1.5**) y la fracción sólida a partir del uso del método de análisis térmico de Newton de acuerdo a la **ecu. 1.1.6**.

## 1.2 ANÁLISIS TÉRMICO DE FOURIER.

El método de análisis térmico de Fourier [13-16], es una técnica basada en el procesamiento numérico de curvas de enfriamiento proveniente de la señal de dos termopares inmersos a diferentes posiciones radiales conocidas en la muestra, inicialmente líquida, durante su enfriamiento y solidificación. El método asume que el mecanismo controlante de transferencia de calor es la conducción en un sistema metal-molde, por lo que la temperatura en cualquier región de la pieza y a cualquier tiempo puede conocerse a partir de resolver la ecuación de Fourier, también conocida como ecuación general de conducción con cambio de fase, la cual se presenta en la **Ecu. 1.2.1**.

$$\rho v C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k \nabla T) + Q_s \quad \text{Ecu. (1.2.1)}$$

Si se consideran propiedades termofísicas constantes para el sistema de estudio, la **Ecu.1.2.2** describe la velocidad de enfriamiento del sistema:

$$\frac{dT}{dt} = \alpha \nabla^2 T + \frac{Q_s}{C_p} \quad \text{Ecu. (1.2.2)}$$

Donde:

$\alpha$  : Es la difusividad térmica  $\left(\frac{m^2}{s}\right)$

$\nabla^2 T$  : Laplaciano del campo de temperatura  $\left(\frac{^{\circ}C^2}{m^2}\right)$

$C_p$  : Capacidad calorífica a presión constante  $\left(\frac{J}{m^3 K}\right)$

$Q_s$ : Calor liberado durante la solidificación  $\left(\frac{W}{m^3}\right)$

La **Ecu. 1.2.2** puede ser reescrita para determinar el calor generado durante la solidificación de la siguiente forma:

$$Q_s = C_p \frac{dT}{dt} - \alpha C_p \nabla^2 T \quad \text{Ecu. (1.2.3)}$$

Donde:

$$ZF = \alpha \nabla^2 T \quad (1.2.4)$$

La curva cero de Fourier (ZF) puede calcularse mediante la **Ecu. 1.2.4**, a diferencia del NTA que asume una interpolación exponencial entre los tiempos de inicio y fin de solidificación, el método de análisis térmico de Fourier emplea el laplaciano del campo de temperatura. El éxito del método depende ampliamente del cálculo de la curva cero, llamada también línea



base, ya que se emplea para el cálculo de la entalpia de solidificación y la evolución de la fracción sólida.

Para calcular el laplaciano se necesitan por lo menos dos curvas de enfriamiento, cada una en una diferente posición conocida dentro del sistema bajo estudio, en este caso en la dirección radial de una muestra cilíndrica aislada térmicamente en su tapa y en su base, una vez que se conocen las dos posiciones de los termopares y las dos temperaturas tiempo  $t$  se puede determinar el valor instantáneo del laplaciano con la **Ecu. 1.2.5**.

$$\nabla^2 T = \frac{4(T_2 - T_1)}{R_2^2 - R_1^2} \quad \text{Ecu. (1.2.5)}$$

Donde:

$R_1$  : Posición del primer termopar en el centro del sistema cilíndrico (m)

$R_2$ : Posición del segundo termopar en el centro del sistema cilíndrico (m)

$T_1$  : Temperatura en la primera posición radial (°C)

$T_2$  : Temperatura en la según posición radial (°C)

En la ausencia del calor generado por la solidificación, la difusividad térmica instantánea dentro de la muestra puede obtenerse de datos experimentales mediante **Ecu. 1.2.6**.

$$\alpha = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)}{\nabla^2 T} \quad \text{Ecu. (1.2.6)}$$

Una vez que se conoce la curva cero de Fourier se emplea la **Ecu. 1.2.7** para calcular el calor liberado durante la solidificación (el calor liberado de solidificación o entalpia de fusión es igual al área que se encuentra entre la velocidad de enfriamiento y ZF como se muestra esquemáticamente en la **fig. 1.2.1**.

$$H_F = \int_{t_{is}}^{t_{fs}} C_p \left( \frac{dT}{dt} - Z_F \right) dt \quad \text{Ecu. (1.2.7)}$$

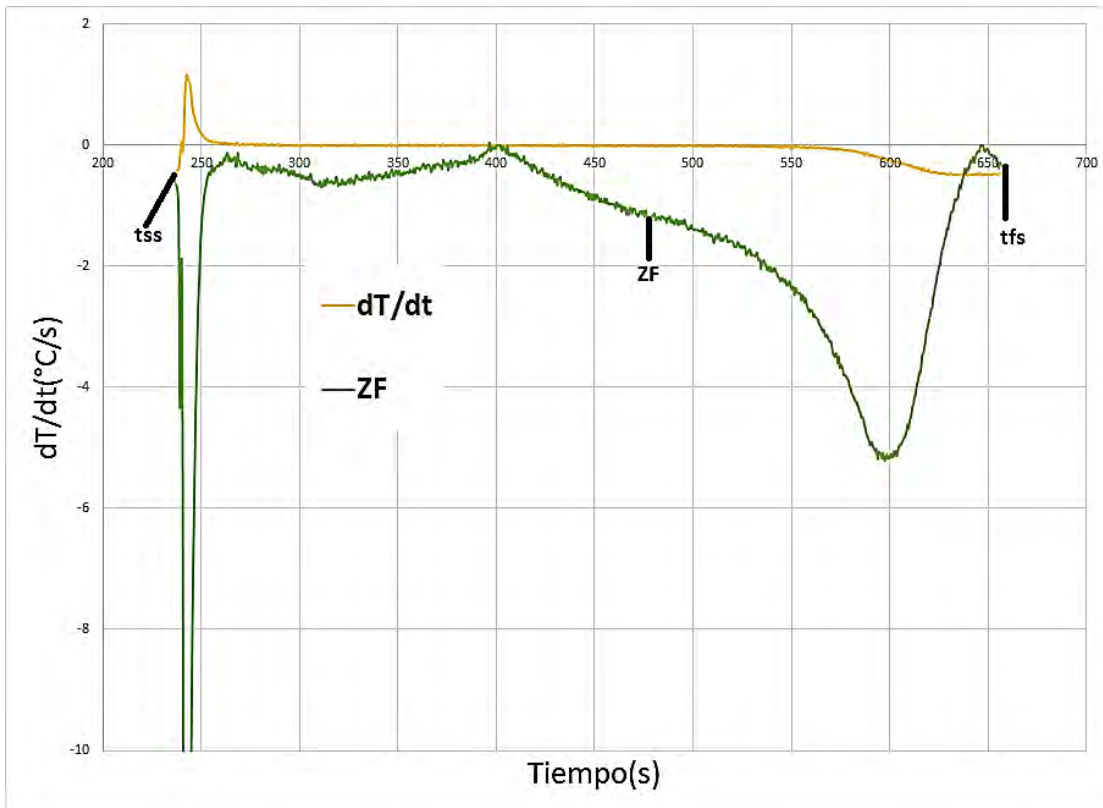
Donde  $H_F$  es la entalpia de solidificación y el flujo instantáneo de calor latente se calcula con la **Ecu. 1.2.8**, lo cual implica conocer los valores instantáneos de difusividad térmica, del laplaciano del campo de temperatura, así como el  $C_p$  promedio de la aleación.

$$Q_S = C_p \left( \frac{dT}{dt} - Z_F \right) \quad \text{Ecu. (1.2.8)}$$

La fracción sólida es descrita por el cociente del área comprendida entre la primera derivada en dos posiciones radiales y la curva cero de Fourier desde el inicio de la solidificación ( $t_{ss}$ ) hasta el tiempo  $t$ .

$$f_s^t = \frac{1}{\Delta H_s} \int_{t_{ss}}^t q_s dt \quad (1.2.9)$$

La **fig. 1.2.1.** Muestra la evolución de la velocidad de enfriamiento graficada contra el tiempo  $\frac{dT}{dt}$  y la curva cero de Fourier (ZF), durante el proceso de enfriamiento y solidificación. Toda la información cinética proporcionada por el método depende del área entre la velocidad de enfriamiento contra el tiempo y la curva cero de Fourier.



**Figura 1.2.1.** primera derivada de la curva de enfriamiento respecto al tiempo contra el tiempo, se muestra la curva cero de Fourier (ZF).

Para calcular la evolución de la fracción sólida en función del tiempo aplicando el método de Fourier, los pasos anteriormente descritos, se realizan iterativamente de acuerdo al siguiente procedimiento:

1. Inicialmente se asume una evolución lineal de la fracción sólida entre el tiempo de inicio y fin de la solidificación.
2. Calcular la difusividad térmica y capacidad calorífica por unidad de volumen del metal durante la solidificación, en función del tiempo y de la fracción sólida estimada inicialmente, tomando como base los valores de  $\alpha$  obtenidos, **Ecu. (1.2.6).**

3. Establecer la curva cero de Fourier, mediante la **Ecu. (1.2.4)**
4. Determinar el flujo volumétrico instantáneo de calor latente generado por la solidificación, a través de la **Ecu. (1.2.8.)**
5. Calcular el calor latente de solidificación mediante la integración, desde el tiempo de inicio hasta el tiempo de fin de la solidificación, del flujo volumétrico instantáneo del calor latente, **Ecu. (1.2.7)**
6. Estimar la evolución de la fracción sólida en función del tiempo, mediante la **Ecu. (1.2.9)**

Los pasos anteriormente descritos, se repiten hasta que el cálculo alcanza la convergencia del calor latente actual y el calculado en el ciclo anterior.

Cuando la Difusividad térmica de la fase líquida y la fase sólida son diferentes, se asume que la dicha propiedad ( $\alpha$ ) es función de la fracción sólida, lo mismo sucede con el calor específico, así mismo la fracción sólida es función del tiempo.

La **Ecu. 1.2.6** permite encontrar los valores de difusividad térmica del líquido y del sólido, que se requerirán para el procedimiento iterativo. Para obtener valores de  $\alpha$  del líquido y del sólido, se hace un promedio con los valores que se encuentran antes del tiempo de inicio de solidificación para el líquido y con los valores después del tiempo de fin de solidificación en la zona de enfriamiento del sólido.

Las propiedades termofísicas del sistema se expresan en función del tiempo, y se calculan mediante el siguiente procedimiento iterativo presentado en E.Fras. Et. Al [16]:

$$\alpha_{\text{iterada}}(t) = \alpha_l(1 - f_s) + \alpha_s f_s \quad \text{Ecu. (1.2.10)}$$

$$C_{p_{\text{iterado}}}(t) = C_{p_{(l)}}(1 - f_s) + C_{p_{(s)}} f_s \quad \text{Ecu. (1.2.11)}$$

$$Z_{F_{\text{iterado}}}(t) = \alpha_{it}(t) \nabla^2 \quad \text{Ecu. (1.2.13)}$$

$$Q_{S_{\text{iterado}}}(t) = C_{p_{it}}(t) \left[ \frac{dT}{dt}(t) - Z_{F_{it}}(t) \right] \quad \text{Ecu. (1.2.14)}$$

$$H_{F_{\text{iterado}}} = \int_{t_{SS}}^{t_{es}} q_{S_{it}}(t) dt \quad \text{Ecu. (1.2.15)}$$

$$f_{S_{\text{iterada}}}(t) = \frac{1}{L_{it}} \int_{t_{SS}}^t q_{S_{it}}(t) dt \quad \text{Ecu. (1.2.16)}$$

Cabe mencionar que los métodos de FTA y NTA dan sólo información sobre la evolución de la fracción sólida,  $f_s$  y la velocidad de solidificación  $\left( \frac{df_s}{dt} \right)$ .

### 1.3. LEYES DE NUCLEACION Y CRECIMIENTO DE GRANO.

#### 1.3.1 TEORÍA CLÁSICA DE LA NUCLEACIÓN.

La solidificación se define como un cambio de fase, en el cual se presenta el fenómeno conocido como nucleación. La nucleación es el primer paso en la formación de una nueva fase o estructura. La transformación de una fase en otra requiere de un re arreglo de la estructura atómica, lo cual indica que existe movimiento de átomos [17]. En los metales solidos las fluctuaciones generadas por el movimiento de los átomos crean regiones cristalinas meta-estables, se conocen como embriones (granos que comienzan a nuclear, y son inestables hasta alcanzar un valor de radio promedio, los embriones se convierten en núcleos, estos crecen hasta convertirse en granos), dichas regiones continúan siendo inestables hasta alcanzar una cierta temperatura por debajo del punto de fusión.

El proceso de nucleación comienza cuando existe un subenfriamiento ( $\Delta T_s$ ). El subenfriamiento puede definirse como la diferencia entre la temperatura de equilibrio de un sistema y su temperatura al tiempo presente  $t$ . Un incremento en el subenfriamiento involucra necesariamente un incremento en la velocidad de nucleación y crecimiento de grano. La nucleación depende principalmente de dos procesos:

- 1) Las fluctuaciones térmicas las cuales permiten la creación de embriones cristalinos. El cambio de energía libre asociado a este proceso  $\Delta G_v$  es proporcional al volumen transformado, el cual a su vez es proporcional del radio del embrión elevado al cubo.
- 2) La creación de una interfase entre el líquido y el sólido conlleva un  $\Delta G_i$ , el cual es proporcional al área formada por la interface solido- líquido, siendo a su vez proporcional al cuadrado del radio del embrión.

Por lo tanto el cambio de la energía libre de Gibbs durante la nucleación es la suma del cambio de la energía libre volumétrica y superficial como se muestra en la **Ecu. 1.3.1**.

$$\Delta G = \Delta G_i + \Delta G_v = \sigma A + \Delta g \cdot v \quad \text{Ecu. (1.3.1)}$$

Donde:

$\sigma$  : Es la energía libre interfacial

A: Es el área de la interfase

$\Delta g \cdot v$  : Es la energía libre de Gibbs por unidad de volumen

Existen dos mecanismos que explican la formación de los embriones durante el proceso de solidificación [18]. El primero de ellos se conoce como nucleación homogénea, ya que parte de suponer un sistema en el cual inicialmente el crecimiento de los núcleos se inicia teniendo la misma composición química tanto en la aleación cómo en los núcleos que se forman.

El otro mecanismo para explicar la nucleación recibe el nombre de nucleación heterogénea, a diferencia de la nucleación homogénea, la nucleación heterogénea consiste en disminuir el costo energético provocando que la nucleación ocurra sobre una interfase, se supone una geometría de esfera truncada (spherical cap) y se toma en cuenta el ángulo de contacto. En la nucleación heterogénea comienza a formarse la estructura de grano entre una familia de sustratos con composición química diferente a la del sustrato sólido, por lo que la nucleación es solo una función de temperatura, y la energía libre. Por tanto en el modelo heterogéneo las partículas de sustrato son introducidas en el metal fundido, las cuales promueven la solidificación equiaxial.

Un sistema de nucleación heterogéneo [20] está formado por partículas de sólido dispersas en el líquido (por ejemplo en el caso de inoculación), o el caso en el que el sistema se encuentre en contacto con un crisol de naturaleza cristalina, o la presencia de una capa de óxido. El radio crítico es igual para ambos tipos de nucleación, sin embargo en el caso de la nucleación heterogénea el radio crítico es igual al radio de curvatura de la capucha esférica. La nucleación heterogénea considera los parámetros de solidificación en función del ángulo de contacto. Dentro del modelo de nucleación homogénea no se considera el efecto del Angulo de contacto del embrión con el sustrato en el cual nuclea, y posteriormente crece hasta alcanzar un radio promedio de grano. En la siguiente tabla se muestran las principales diferencia entre nucleación homogénea y heterogénea.

Tabla 1.3.1 Resumen de los datos principales de los modelos de nucleacion homogenea y heterogenea

Parámetro	Nucleación homogénea	Nucleación heterogénea
$r^0$ (radio promedio de grano)	$\frac{-2\sigma}{\Delta g}$	$\frac{2\sigma}{-\Delta g}$
$n^0$ (número de átomos)	$-\left(\frac{32\pi}{3v'}\right)\left(\frac{\sigma}{\Delta g}\right)^3$	$-\left(\frac{32\pi}{3v'}\right)\left(\frac{\sigma}{\Delta g}\right)^3 f(\theta)$
$\Delta G_n^0$ (Energía libre de Gibbs requerida para la nucleación)	$\left(\frac{16\pi}{3}\right)\left(\frac{\sigma^3}{\Delta g^2}\right)$	$\left(\frac{16\pi}{3}\right)\left(\frac{\sigma^3}{\Delta g^2}\right) f(\theta)$

En la **Tabla 1.3.1**. Kurtz W. Et. Al. [17] Se muestran las principales diferencias entre nucleación homogénea y heterogénea. En el caso de la nucleación heterogénea el número de átomos y el cambio de la energía libre son funciones del ángulo de contacto. Si el ángulo de contacto disminuye, el costo energético y el número de átomos requerido para que se lleve a cabo la nucleación también disminuye, por lo que la energía que se requiere para la nucleación heterogénea es menor que la requerida para el proceso homogéneo. Sin embargo, en la naturaleza es difícil encontrar una fase completamente homogénea, por lo que el proceso de nucleación heterogénea se da prácticamente en todos los casos.

### 1.3.2 MODELOS DE NUCLEACIÓN.

Si no se considera transporte convectivo de calor desde la interfase sólido-líquido al seno del líquido, es razonable asumir que la nucleación de granos equiaxiales se basa en mecanismo de nucleación heterogénea, mientras que al menos dos métodos significativos basados en la teoría de nucleación heterogénea han sido desarrollados a partir de mediciones empíricas, y dependen fuertemente del proceso específico de transferencia de calor, así como de los datos obtenidos experimentalmente. [19]

Para el entendimiento de la solidificación es necesario realizar un tratamiento a nano escala, sin embargo, para fines prácticos los núcleos se consideraran como partículas sólidas de escala micrométrica que sirven como sustrato para los granos en crecimiento. Una vez que las partículas de sólido han nucleado y comenzado a crecer, la forma de la interfase sólido- líquido es el resultado de la competencia entre los efectos de los diversos fenómenos de transporte, tales como los trasportes conductivo y difusivo de energía y masa que juegan un rol importante en la estabilidad de la interfase [20].

Los modelos empleados en este trabajo se mencionaran y explicaran cada uno a continuación:

**Modelo de Nucleación Continua:** Se considera una dependencia continua del número de núcleos activo por unidad de volumen de metal ( $N_{gv}$ ) respecto a la temperatura del líquido subenfriado y la nucleación termina cuando el líquido alcanza el máximo subenfriamiento (Ver Fig.1.3.1.a)

**Modelos de nucleación instantánea:** Considera que todos los núcleos se forman en el momento en que el líquido subenfriado alcanza la temperatura de nucleación, en el caso de la aleación eutéctica esta temperatura, es la temperatura eutéctica del sistema Al-Cu.(Fig. 1.3.1b)

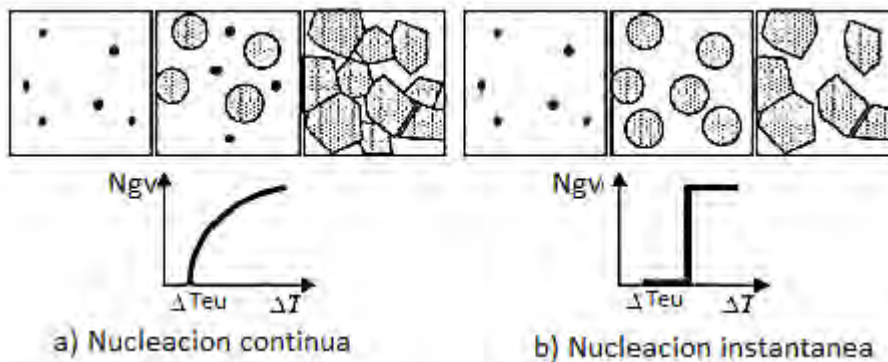


Figura 1.3.1 Evolución de la densidad de núcleos por unidad de volumen con respecto al subenfriamiento para a) nucleación continua b) nucleación instantánea.

**Nucleación Homogénea:** Implica que el crecimiento inicia en sustratos que poseen la misma composición química que el sustrato sólido.

**Nucleación Heterogénea:** Asume que el desarrollo de la estructura granular ocurre a partir de una familia de sustratos de diferente composición química que el sólido. La teoría formal de la nucleación heterogénea asume que la nucleación es solo función de la temperatura de un agente nucleante pre existente. Dentro de la nucleación heterogénea se encuentran dos grandes modelos, el modelo de nucleación continua, que asume una dependencia continua del número de núcleos  $N_{gv}$  en función de la temperatura. Mientras que el modelo de nucleación instantánea asume que todos los núcleos son generados una vez que se alcanza la temperatura de nucleación.

Tanto para la nucleación continua como para la nucleación instantánea se usan relaciones empíricas que correlacionan el número final de núcleos con el subenfriamiento ( $\Delta T_s$ ) la velocidad de nucleación  $\frac{\partial N}{\partial t}$ . La **Tabla 1.3.2** se presentan varios modelos de nucleación y sus ecuaciones características.

**Tabla 1.3.2 Algunos modelos de nucleación y sus ecuaciones básicas, además de los parámetros que deben evaluarse para caracterizar la nucleación.**

Modelo	Tipo	Ecuación básica	Parámetros de ajuste	# de ecuación
Oldfield(1966)	Continuo	$\frac{dN}{dt} = -n\mu_1(\Delta T)^{n-1} \frac{dT}{dt}$	$n, \mu_1$	<b>1.3.2.1</b>
Maxwell/Hellawell(1975)	Continuo	$\frac{dN}{dt} = (N_s - N_i)\mu_2 \exp\left[\frac{f(\theta)}{\Delta T^2 (T_p - \Delta t)}\right]$	$N_s, \theta$	<b>1.3.2.2</b>
ThéVoz (1989)	Continuo estadístico	$\frac{\partial N}{\partial(\Delta T)} = \frac{N_s}{\sqrt{2\pi}\Delta T_\sigma} \exp\left[-\frac{(\Delta T - \Delta T_n)^2}{2(\Delta T_\sigma)^2}\right]$	$N_s, \Delta T_N; \Delta T_\sigma$	<b>1.3.2.3</b>
Goettsch Dantzig (1994)	continuo estadístico	$N(r) = \frac{3N_s}{(R_{max} - R_{min})^3} (R_{max} - r)^2$	$R_{min}, R_{max}, N_s$	<b>1.3.2.4</b>
Stefanescu (1990)	instantáneo	$N = a + b \cdot \dot{T}$	$a, b$	<b>1.3.2.5</b>

En el modelo de Oldfield, el exponente n típicamente tiene valores entre 1 y 2. El coeficiente  $\mu$  depende de la aleación, e incluye los efectos del inoculante. La ecuación de Oldfield fue modificada por Lacaze para incluir la fracción en volumen del líquido residual.

$$dN = -n\mu_1(\Delta T)^{n-1}f_L dt \quad (1.3.2.6)$$

Maxwell y Hellawell realizaron cálculos en el sistema peritéctico Al- Ti, la ecuación del modelo propuesto por ellos, brinda una mejor descripción de la solidificación direccional, encontrado que una vez que la nucleación ha terminado la fracción solida es del orden de  $10^{-4}$ .

En la ecuación de Maxwell (**Tabla 1.3.2**)  $N_s$ , es el número de sustratos heterogéneos,  $N_i$  es el número de partículas que han nucleado al tiempo  $i$ ,  $T_p$  es la temperatura peritética y  $f(\theta)$  el ángulo de contacto.

Otros modelos de nucleación continua introducen funciones estadísticas que ayudan a describir la distribución de los granos.

El modelo de Thevoz (ver **Tabla 1.3.2. Ecu. 1.3.2.3**) introduce una distribución Gaussiana de probabilidad del número de núcleos con respecto al subenfriamiento en la ecuación presentada en la tabla anterior  $\Delta T_N$  es el subenfriamiento promedio de nucleación y  $\Delta T_\sigma$  es la desviación estándar.

Goettsch y Danzig (**Tabla 1.3.2. Ecu. 1.3.2.4**) establecieron una distribución cuadrática de número de núcleos con respecto a su tamaño de acuerdo a la **Ecu. 1.3.2.7**

$$N_{gv} = a_0 + a_1 r + a_2 r^2 \quad \text{Ecu. (1.3.2.7)}$$

La **Ecu. 1.3.2.7** permite calcular el número de núcleos por unidad de volumen para un valor de radio dado  $r$  de acuerdo con el modelo de Goettsch-Danzig presentado en la **Tabla 1.3.2**

En el modelo de Stefanescu, se supone que todos los núcleos son generados cuando se alcanza la temperatura de nucleación. Una vez que se inicia el proceso de nucleación, el crecimiento de los núcleos es determinante para la cinética de solidificación.



## 1.4 OBTENCION DE PARAMETROS CINÉTICOS DE CRECIMIENTO EQUIAXIAL EUTECTICO.

Para obtener información más detallada sobre la cinética de crecimiento equiaxial eutéctica, se requiere de una relación que conecte la velocidad de solidificación con la velocidad de crecimiento del grano. Esta relación se puede obtener de un modelo simple de crecimiento equiaxial eutéctico, que involucra el crecimiento simultáneo de  $n$  esferas del mismo radio, siendo  $N_{gv}$  la densidad de granos por unidad de volumen. En este caso, para el calcular la velocidad de solidificación se usa la **Ecu. 14.1**.

$$\frac{dfs}{dt} = 4\pi N_{gv} R^2 \frac{dR}{dt} f_i \quad \text{Ecu. (1.4.1.)}$$

En la **ecu 1.4.1**:

R: Es el radio de los granos

$\frac{dR}{dt}$  : Velocidad de crecimiento de grano

$f_i$  : es un factor que introduce el efecto del empalmamiento de los granos

Se ha encontrado que durante la solidificación de aleaciones eutécticas binarias, la velocidad de crecimiento de grano equiaxial eutéctica depende del subenfriamiento  $\Delta T$ , definido como la diferencia entre la temperatura de solidificación de equilibrio y la temperatura real presente durante el cambio de fase, el subenfriamiento se calcula mediante la **Ecu. 1.4.2** :

$T_{Eu}$  : Temperatura eutéctica de equilibrio

T: Es la temperatura instantánea registrada por el termopar durante la solidificación

$$\Delta T = T_{Eu} - T \quad \text{Ecu. (1.4.2)}$$

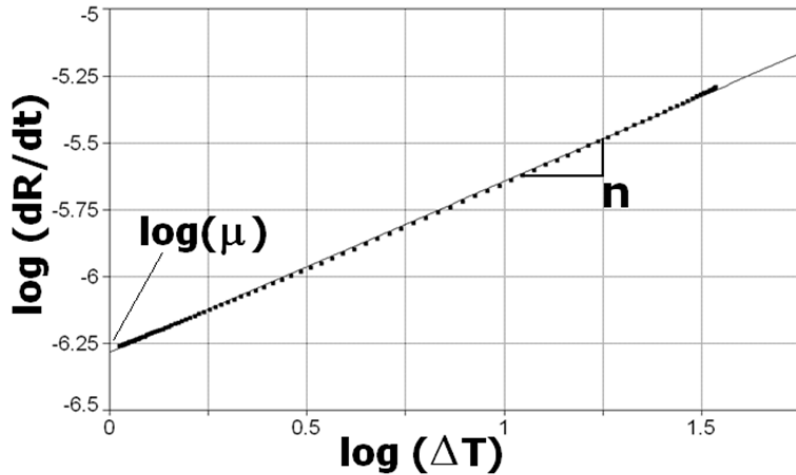
La **Ecu. 1.4.3**. Relaciona la velocidad de crecimiento de grano en función del subenfriamiento  $\Delta T$ , para describir el crecimiento de grano equiaxial eutéctico es necesario encontrar los valores de los coeficientes cinéticos  $\mu$  y  $n$ .

$$\left(\frac{dR}{dt}\right) = \mu \Delta T^n \quad \text{Ecu. (1.4.3)}$$

En las últimas décadas se han hecho esfuerzos previos para desarrollar metodologías que permitan caracterizar el crecimiento del grano durante la solidificación de aleaciones, ya que al conocer los parámetros de crecimiento de grano  $\mu$  y  $n$ , las propiedades termofísicas del sistema calculadas mediante NTA y FTA, así como la velocidad de crecimiento de grano y el cálculo de parámetros cinéticos, permite un mejor control de la formación de microestructuras que solidifican.

### 1.4.1 METODO DE CRECIMIENTO LIBRE

Dioszegi y Svensson [22] propusieron una metodología para obtener los coeficientes de grano a partir de la evolución de la fracción sólida y el conocimiento de la densidad de granos, usando el modelo de crecimiento de grano propuesto por Kolmogorov, Johnson-Mehl y Avrami (KJMA)[21], validando su metodología usando la densidad de grano por unidad de volumen y las curvas de enfriamiento simuladas, generadas por un modelo acoplado de transferencia de calor y cinética de solidificación, para el hierro gris eutéctico.



**Figura 1.4.1.** Grafico que permite obtener los parámetros de crecimiento de grano mediante la aplicación del método FG, la pendiente de la recta permite obtener el parámetro  $n$ , mientras que la ordenada al origen es el logaritmo natural del parámetro pre-exponencial  $\mu$ .

Si se supone que la **Ecu. 1.4.3** describe la dependencia de la velocidad de crecimiento de grano con respecto al sub-enfriamiento, una representación gráfica de  $\ln(dR/dt)$  contra  $\ln(\Delta T)$  proporcionará los valores de la pendiente  $n$  así como de la ordenada al origen,  $\ln(\mu)$  tal como se muestra en la **Fig. 1.4.1**.

Morua et al [24] aplicaron este procedimiento, llamado método de crecimiento libre (FG por sus siglas en inglés: free growth). En este método se supone que, durante la solidificación de la muestra, hay  $n$  granos esféricos del mismo radio  $R$ , creciendo libremente al mismo tiempo. La fracción sólida en las primeras etapas de crecimiento, en un tiempo  $t$ , está dada por la **Ecu. 1.4.4**. En la cual  $f_s^t$  y  $R^t$  son la fracción sólida y el radio de grano en el tiempo  $t$ , respectivamente.

$$f_s^t = \frac{4}{3} \pi N g_v (R^t)^3 \quad \text{Ecu. (1.4.4)}$$

La densidad de granos por unidad de volumen en la muestra  $N g_v$  se obtuvo empleando métodos metalográficos Degand. Et. Al. [22] y  $f_s^t$  y HF se obtienen de la implementación de los métodos FTA y NTA.

Para el análisis metalográfico las muestras de aleación eutéctica Al-Cu solidificadas fueron seccionadas transversalmente, desbastadas hasta grado 1200 con lijas de carburo de silicio y pulidas a espejo en paño grueso y fino, usando suspensión líquida de polvo de diamante como abrasivo.

El ataque químico se realizó con reactivo de Poulton, para realizar el ataque termoquímico es necesario calentar las muestras a 550°C durante diez minutos, esto se hace para que la fase eutéctica comience a difundir y se precipite en las fronteras de grano.

El reactivo de ataque químico empleado, fue el reactivo de Poulton, el cual se preparó con 30% de ácido nítrico, 30% de ácido clorhídrico y 5% de ácido fluorhídrico, se prepararon 100 mL de solución, para preparar la solución que se empleó para realizar el macroataque, los ácidos fueron agregados en orden de mayor a menor reactividad.

Para poder determinar la densidad de granos por unidad de volumen de los granos en cada uno de los experimentos el procedimiento empleado fue:

- 1) medir el diámetro de la probeta experimental
- 2) trazar una línea del centro a la orilla de la muestra
- 3) contar el número de granos interceptan la línea  $N_L(\frac{\text{Nucleos}}{m})$
- 4) Obtener la densidad de núcleos por unidad de área mediante la **Ecu. 1.4.5**:

$$N_a(\frac{\text{nucleos}}{m^2}) = (N_L)^2 \quad \text{Ecu. (1.4.5)}$$

- 5) calcular la densidad volumétrica de núcleos mediante la **Ecu. 1.4.6**:

$$N_{gv} = 0.87 * (N_A)^{\frac{3}{2}} \quad \text{Ecu. (1.4.6)}$$

Donde:

$N_{gv}$  es la densidad de nucleos por unidad de volumen

$N_A$  es la densidad de nucleos por unidad de área

Los granos se consideran de morfología esférica y se empleó una base de cálculo de  $1m^2$  circular se determina la densidad de núcleos por unidad de área.

A partir de la **Ecu. 1.4.4** es posible estimar el radio de grano instantáneo,  $R^t$  como una función del tiempo se obtiene mediante la **Ecu. 1.4.7**.

$$\frac{dR}{dt} = \frac{R^{t+dt} - R^t}{\Delta t} \quad \text{Ecu. (1.4.7)}$$

El subenfriamiento instantáneo durante la solidificación,  $\Delta T$ , fue obtenido a partir de la temperatura registrada en la curva de enfriamiento. Morua et al. [24] utilizaron este método

para estudiar una aleación de composición cercana al eutéctico de Al-Si, con y sin adiciones de Sr, utilizando el método de FTA y un modelo mecánico de diferencias finitas para validar sus resultados.

Este trabajo está enfocado en la aplicación del método FG para obtener los parámetros de crecimiento de grano de la aleación eutéctica Al-Cu utilizando los métodos FTA y NTA con el propósito de establecer si estas metodologías son capaces de generar modelos de crecimiento de grano que, sean capaces de reproducir el comportamiento térmico experimental.

### 1.4.2 MÉTODO DE DEGAND.

En los experimentos que llevo a cabo Degand et al [22] para la determinación del parámetro  $\mu$ , asumió que el parámetro  $n$  tiene un valor constante de 2. Dichos experimentos fueron realizados para el caso de aleaciones aluminio silicio. Utilizó tanto la solidificación continua como la solidificación interrumpida, en el primer caso interrumpiendo la solidificación mediante la realización de un enfriamiento súbito a muestras semilíquidas, después esto cuantificó los granos y aplicó los resultados a la **Ecu. 1.4.4**.

En el caso de solidificación continua, dejó concluir el proceso de enfriamiento y solidificación, midió el radio de grano promedio, y aplico un criterio de fin de crecimiento de los granos cuando la fracción sólida alcanzara el valor de 0.74, ya que, según Degand este es el valor al cual ocurre el empalmamiento de los núcleos, una vez que se obtuvo datos de la fracción sólida en función del tiempo, determinó un intervalo en el cual se podía integrar el subenfriamiento, para calcular el parámetro pre exponencial  $\mu$ , se empleó la **Ecu.1.4.8**, la cual se resuelve por el método de separación de variables.

$$dr = \mu(\Delta T_E)^2 dT \quad \text{Ecu. (1.4.8)}$$

Resolviendo la ecuación diferencial anterior, se obtiene que la expresión para obtener el parámetro es la ecuación **1.4.9**.

$$\mu = \frac{\bar{R}}{\int_{t_{ss}}^{t_{es=0.74}} (\Delta T)^2 dt} \quad \text{Ecu. (1.4.9)}$$

Donde:

$\bar{R}$ : radio promedio de grano

$\Delta T$  : subenfriamiento

## 1.5 EL SISTEMA ALUMINIO- COBRE

A continuación se presenta el diagrama de fases Aluminio Cobre, en la **Tabla 1.5.1** se presentan las propiedades termofísicas del sistema eutéctico Al-Cu, que es el objeto de estudio de la presente tesis, las propiedades termofísicas del eutéctico serán posteriormente comparados con los obtenidos mediante experimentación y simulación.

### 1.5.1 DIAGRAMA DE FASES AL-CU

El sistema Al-Cu, como puede apreciarse en el diagrama de fases de la **Fig.1.5.1**, presenta una fase eutéctica para 33% de Cu a la temperatura de 548 °C. La fase eutéctica está constituida por solución sólida  $\alpha$  de Cu en el Al y por un compuesto intermetálico  $\theta$  de composición química de composición estequiométrica  $\text{CuAl}_2$ . El aluminio retiene en solución sólida hasta un 5,65% de Cu a la temperatura de 548 °C. A medida que la temperatura cae rápidamente, lo hace la solubilidad del Cu en el Al y a la temperatura ambiente solubiliza solamente 0,5% de Cu. [26]

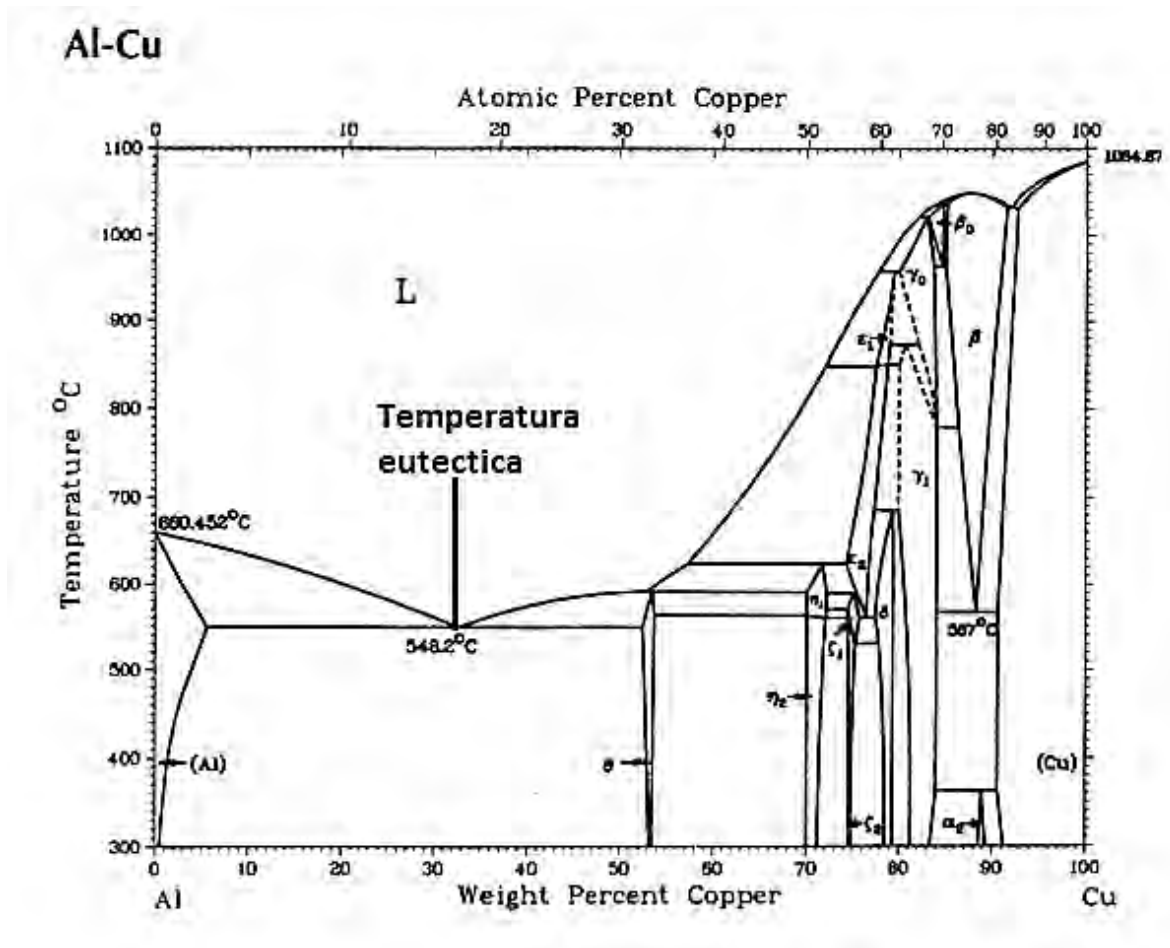


Figura 1.5.1 Diagrama de Fases Aluminio- Cobre [26]

La **figura 1.5.1**, muestra el diagrama de fase binario del sistema Al-Cu, con todas transformaciones y fases intermedias que se forman. Para fines del presente trabajo, solo se estudiara la transformación eutéctica, la cual se lleva a los 548°C, con una concentración de cobre de 33% y 67% de Aluminio.

En la **Tabla 1.5.1**, se muestran los valores de las propiedades termofísicas del sistema, las cuales serán consideradas como valores constantes, el valor de entalpia de fusión que se presenta en la tabla es de  $30600 \frac{J}{Kg}$ , este valor será comparado con el valor de entalpia de solidificación calculado mediante FTA y NTA, el resto de las propiedades termofísicas se toman como constantes y se alimentan a los modelos matemáticos, que serán presentados a continuación.

**Tabla 1.5.1 Propiedades Termo físicas del sistema Al-Cu (Morua et al [24])**

Propiedad		Unidades
Temperatura Eutéctica $T_{EU}$	<b>548</b>	°C
Temperatura ambiente $T_{\infty}$	<b>25</b>	°C
Conductividad térmica del solido $K_s$	<b>280.7</b>	$\frac{w}{m^{\circ}C}$
Conductividad térmica del liquido $K_l$	<b>172.4</b>	$\frac{w}{m^{\circ}C}$
Densidad del solido $\rho_s$	<b>4507.8</b>	$\frac{Kg}{m^3}$
Densidad del liquido $\rho_l$	<b>4394.2</b>	$\frac{Kg}{m^3}$
Calor especifico del solido $Cp_s$	<b>872.1</b>	$\frac{J}{Kg^{\circ}C}$
Calor especifico del liquido $Cp_l$	<b>893.4</b>	$\frac{J}{Kg^{\circ}C}$
Entalpia de solidificación $HF$	<b>306000</b>	$\frac{J}{Kg}$
Difusividad térmica del liquido $\alpha_l$	<b><math>4.38 \times 10^{-5}</math></b>	$\frac{m^2}{s}$
Difusividad térmica del solida $\alpha_s$	<b><math>7.14 \times 10^{-5}</math></b>	$\frac{m^2}{s}$

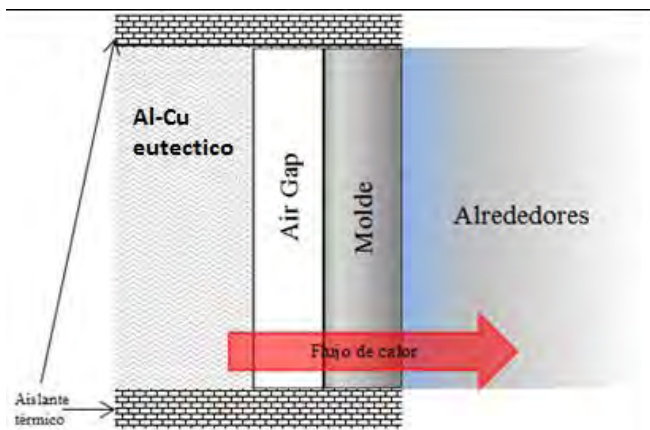
## 1.6 COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA. (MODELADO INVERSO DE LA TRANSFERENCIA DE CALOR).

A continuación se presenta una definición del coeficiente global de transferencia de calor, en el presente capítulo se muestra paso a paso cómo es que empleando un modelo inverso de solidificación fue posible calcular funciones que permitieran conocer el coeficiente global de transferencia de calor en cada punto de la curva de enfriamiento del sistema eutéctico y poder obtener mediante análisis numérico una función que simule el comportamiento del coeficiente global de transferencia de calor y por lo tanto el transporte en el nodo convectivo del sistema.

### 1.6.1 DEFINICIÓN DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR.

El coeficiente de transferencia de calor representado con la letra  $h$ , sus unidades son  $\frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C}$  depende de una gran cantidad de variables del sistema bajo estudio tales como: la conductividad térmica ( $k$ ), viscosidad del fluido ( $\mu$ ), Capacidad calorífica ( $C_p$ ), densidad ( $\rho$ ), geometría del sistema, el gradiente de temperatura ( $\Delta T$ ) entre otras. Debido a esto se puede decir que el coeficiente de transferencia de calor no es una constante del sistema bajo estudio, ni del medio, sino una función de las propiedades del sistema.

Para poder simular de manera adecuada el enfriamiento de un metal que solidifica resulta adecuado obtener un coeficiente global de transferencia de calor el cual expresa el efecto de la suma de las resistencias térmicas a través de las cuales fluye el calor.



**Figura 1.6.1.** Resistencia térmicas presentes en el sistema metal-molde-medio de enfriamiento

En la **Fig.1.6.1** 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, 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.



Para la aplicación del modelado inverso de la transferencia de calor se supuso un enfriamiento Newtoniano por lo que el balance de energía que describe el enfriamiento de las muestras experimentales se expresa con **Ecu 1.6.2**.

$$-hA(T - T_{\infty}) = mC_p \frac{dT}{dt} \quad \text{Ecu.(1.6.2)}$$

De la **ecu.1.6.2** se obtiene una expresión que permite obtener valores de coeficiente global de transferencia de calor en función de la temperatura para cada punto de la curva de enfriamiento.

$$h = \frac{-mC_p \frac{dT}{dt}}{A(T - T_{\infty})} \quad (1.6.2)$$

A partir de la curva de enfriamiento experimental se obtiene la primera derivada en función del tiempo y se determina mediante la **Ecu. 1.6.2** para cada tiempo el coeficiente global de transferencia de calor operante en el sistema generándose de esta manera para cada tiempo y temperatura, un valor de h.

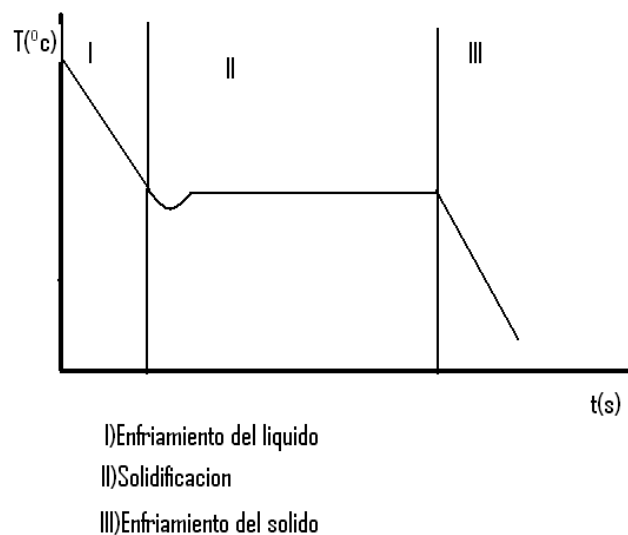
## CAPÍTULO 2.0 PLANTEAMIENTO DE UN MICRO MACRO MODELO DE SOLIDIFICACIÓN.

En este capítulo se presentan las herramientas de modelación matemática empleadas para describir el enfriamiento y solidificación de una aleación eutéctica Al-Cu. Se presentan dos tipos de modelos. El modelo global que parte de realizar un balance macroscópico de energía, posteriormente para calcular la temperatura en el tiempo futuro se emplea el método de Euler.

El modelo infinitesimal parte de balances microscópicos de energía térmica dentro del sistema metal-molde-medio de enfriamiento. Para resolverlo se emplea el método explícito de diferencias finitas. Se caracterizan las ecuaciones de cada uno de los nodos. Finalmente conociendo la ecuación correspondiente a cada nodo se plantea un sistema de ecuaciones, la cual puede reescribirse con la forma de una matriz tridiagonal. Donde las incógnitas a resolver son las temperaturas en el tiempo futuro para cada uno de los nodos. Para resolver el sistema de ecuaciones se emplea un método conocido como algoritmo de Thomas [27].

Para elaborar el modelo se supone al sistema cómo 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 curvas de enfriamiento, que son obtenidas de la señal de un termopar que ha sido introducido en el centro térmico del metal líquido, que está contenido dentro de un molde metálico cilíndrico cuya tapa y base están aisladas térmicamente, esta masa cilíndrica de metal transfiere calor a sus alrededores a través de su área lateral.

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 2.0.1 en donde se observa que en la curva de enfriamiento se pueden caracterizar tres etapas, que son I) enfriamiento del líquido, II) Solidificación de la aleación, III) Enfriamiento del sólido.



**FIGURA 2.0.1** Curva típica de enfriamiento de una aleación eutéctica donde se muestra cada una de las etapas del proceso de enfriamiento y solidificación.

## 2.1 MODELO GLOBAL DE LA TRASNFERENCIA DE CALOR.

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.

A continuación se muestran a detalles las tres etapas que se tienen en una curva de enfriamiento tal como se muestra en la **Fig.2.0.1**

### i) Enfriamiento del líquido.

En esta región de la curva de enfriamiento se produce el enfriamiento de la aleación desde la temperatura de vaciado con el metal inicialmente líquido, 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:

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

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

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

En términos del sistema de estudio:

Flujo de calor que abandona el sistema = Cambio de entalpia del sistema en el tiempo

$$-hA(T - T_{\infty}) = mC_p \frac{dT}{dt} \quad \text{Ecu. (2.1.1)}$$

Donde:

$h$  = coeficiente global de transferencia de calor  $\left(\frac{W}{^{\circ}C m^2}\right)$

$A$  = Área de transferencia  $(m^2)$

$T$  = Temperatura del sistema  $(^{\circ}C)$

$T_{\infty}$  = Temperatura de los alrededores  $(^{\circ}C)$

$m$  = masa de la aleación bajo estudio, contenida en el molde metálico  $(Kg.)$

$C_p$  = Calor específico de la aleacion bajo estudio  $\left(\frac{J}{kg^{\circ}C}\right)$

Del balance se obtuvo una ecuación diferencial ordinaria **(2.1.1)**, ya que la temperatura sólo es función del tiempo, esta ecuación se puede resolver fácilmente por el método de variables separables.

Para resolver la ecuación diferencial ordinaria **2.1.1** Se emplea el método de Euler, que es un procedimiento de integración numérica para resolver ecuaciones diferenciales ordinarias a partir de un valor inicial dado. El método de Euler es el más simple de los métodos numéricos para resolver un problema del valor inicial.

### Condición inicial

Donde  $T_{mo}$  es la temperatura inicial del metal y  $t$  es el tiempo.

$$t = 0 \text{ y } T = T_{mo}$$

Resolviendo la **ecu. 2.1.1** y aplicando la condición inicial se obtiene la siguiente solución analítica, representada por la **ecu. 2.1.2**

$$T = T_{\infty} + (T_{mo} - T_{\infty}) \exp\left(\frac{-hAt}{mCp}\right) \quad \text{Ecu. (2.1.2)}$$

Sin embargo, la **ecu. 2.1.2** no es suficiente para modelar la curva completa, ya que 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 y se obtiene la **ecu. 2.1.3**.

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left(\frac{dT}{dt}\right) * \Delta t \quad \text{Ecu. (2.1.3)}$$

Donde:

$T^{t+\Delta t}$  = Temperatura al tiempo futuro

$T^t$  = Temperatura al tiempo presente

$\left(\frac{dT}{dt}\right)$  = La velocidad de enfriamiento

$\Delta t$  = Paso de tiempo

De la **ecu. 2.1.1**. Se obtiene que la derivada temporal está dada por la **Ecu. 2.1.4**

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-hA(T-T_{\infty})}{mCp} \quad \text{Ecu. (2.1.4)}$$

Sustituyendo en la **ecu. 2.1.3** obtenemos que:

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left(\frac{-hA(T-T_{\infty})}{mCp}\right) * \Delta t \quad \text{Ecu. (2.1.5)}$$

La **ecu.2.1.5** se introdujo al programa de cómputo correspondiente al modelo global para obtener la curva de enfriamiento, en la región correspondiente al enfriamiento del líquido.

### ii) Solidificación de la aleación.

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

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

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

$$-salida + \text{Generación} = \text{Acumulación}$$

$$-hA(T - T_{\infty}) + H_f \frac{dfs}{dt} = mC_p \frac{dT}{dt} \quad \text{Ecu. (2.1.6)}$$

Donde:

$H_f$  = Calor Latente

$\frac{dfs}{dt}$  = La rapidez con la que aumenta la fracción sólida con respecto al tiempo

De igual forma se emplea el método de Euler para resolver la **Ecu. 2.1.6**.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-hA(T-T_{\infty})}{mC_p} + \frac{H_f}{C_p} \frac{dfs}{dt} \quad \text{Ecu. (2.1.7)}$$

Se empleó el método de diferencias finitas para conocer la derivada de la evolución de la fracción sólida con respecto del tiempo mediante **2.1.8**.

$$\frac{dfs}{dt} = \frac{f_s^{t+\Delta t} - f_s^t}{\Delta t} \quad \text{Ecu. (2.1.8)}$$

Introduciendo la **ecu 2.1.8** en la **ecu. 2.1.7**, se obtiene una expresión que nos permite modelar la evolución térmica del sistema con respecto tiempo, y la evolución de la fracción sólida en el sistema.

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left( \frac{-Ah(T-T_{\infty})}{mC_p} + \frac{H_f}{C_p} \left( \frac{f_s^{t+\Delta t} - f_s^t}{\Delta t} \right) \right) * \Delta t \quad \text{Ecu. (2.1.9)}$$

Para poder resolver la **ecu. 2.1.9** en el programa de cómputo se empleó 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  $\left(\frac{dr_g}{dt}\right)$  que depende del subenfriamiento de acuerdo con la **ecu 2.1.10**.

$$\frac{dr_g}{dt} = \mu \Delta T^n \quad \text{Ecu. (2.1.10)}$$

Donde:

$\mu$  : Coeficiente cinético pre exponencial de crecimiento de grano

$n$  : Coeficiente exponencial de crecimiento de grano

$\frac{dr_g}{dt}$ : Velocidad de crecimiento de grano.

Para calcular el subenfriamiento en cada instante de tiempo se empleó la **Ecu. 2.1.11**.

$$\Delta T = T_{eu} - T^t \quad \text{Ecu. (2.1.11)}$$

Donde  $T_{eu}$  es la temperatura eutéctica y  $T^t$  es la temperatura en cualquier instante de tiempo. Se aplicó una vez más el método de Euler para calcular el radio de nucleación en cada uno de los pasos de tiempo mediante **2.1.12**.

$$r_g^{t+\Delta t} = r_g^t + \frac{dr_g}{dt} * \Delta t \quad \text{Ecu. (2.1.12)}$$

La **Ecu. 2.1.12** permite conocer el radio en cada instante de tiempo, información que es necesaria para el cálculo de la fracción sólida extendida usando la **ecu 2.1.13**.

$$X_e^{t+\Delta t} = \frac{4}{3} \pi N_{gv} r_g^{t+\Delta t^3} \quad \text{Ecu. (2.1.13)}$$

Donde  $N_{gv}$  es la densidad de granos por unidad de volumen, la cual se determinó posteriormente al realizar el análisis metalográfico de la probeta macro atacada mediante ataque termoquímico Poulton. Finalmente se aplicó la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami para determinar la nueva fracción sólida en el tiempo  $t + \Delta t$ .

$$f_s^{t+\Delta t} = 1 - \exp(-Xe) \quad \text{Ecu. (2.1.14)}$$

Empleando este resultado y la **Ecu. (2.1.8)** es posible evaluar la velocidad de solidificación y aplicar el método de Euler para obtener la nueva temperatura, de acuerdo con la **Ecu (2.1.9)**.

### III) Enfriamiento del sólido

Esta etapa inicia cuando la aleación está completamente solidificada, es decir, cuando la fracción sólida vale 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:

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

$$-hA(T - T_{\infty}) = mC_p \frac{dT}{dt} \quad \text{Ecu. (2.1.15)}$$

Se resuelve empleando el método de Euler y se obtiene una ecuación igual a la **2.1.5**.

$$T^{t+\Delta T} = T^T + \left( \frac{-Ah(T-T_{\infty})}{mC_p} \right) * \Delta t \quad \text{Ecu. (2.1.16)}$$

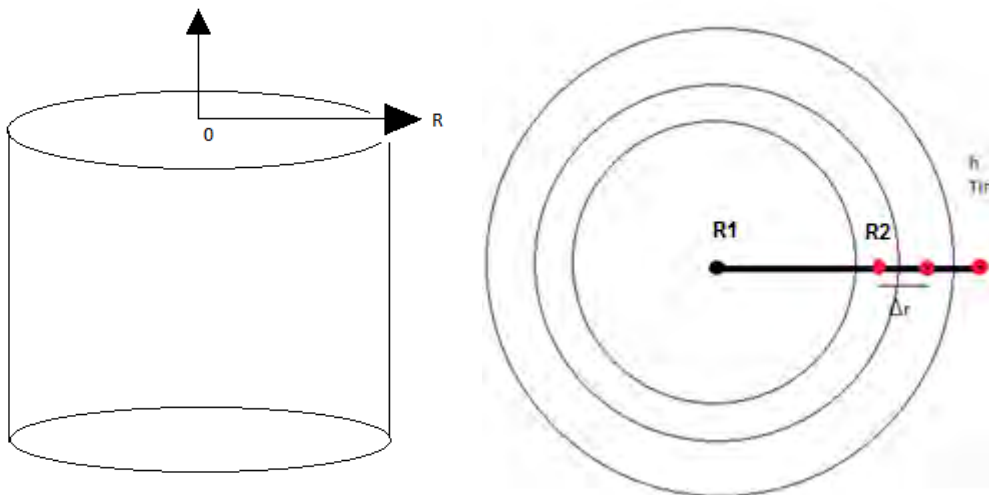
## 2.2 MODELO INFINITESIMAL.

A continuación se presentan los fundamentos matemáticos y ecuaciones que fueron empleadas en la realización de un sistema que simula el enfriamiento y la solidificación de la aleación eutéctica Al-Cu, se presenta la ecuación gobernante que es la ecuación general de transporte de calor con un término de generación debido a la solidificación de la fase eutéctica en el sistema.

Se presentan las suposiciones del modelo, condiciones iniciales y de frontera, así como el procedimiento empleado para resolver la ecuación gobernante del sistema mediante técnicas de análisis numérico, un método de diferencia finitas caracterizado por la tipificación de tres tipos de nodos: central o de simetría del sistema, nodos intermedios en los cuales el mecanismo gobernante es la ecuación general de calor por conducción. Y finalmente un nodo que mezcla el transporte convectivo y difusivo en la intercara metal-molde.

### 2.2.1. DISCRETIZACION DEL SISTEMA.

El sistema de estudio consta de una muestra cilíndrica, con aislamiento térmico en la tapa y en la base, para minimizar la presencia de gradientes térmicos dentro del sistema, se considera que la transferencia de energía solo se lleva a cabo en la dirección radial.



**Figura 2.2.1.** Geometría de la muestra y discretización del sistema.

En la **fig. 2.2.1** se observa cómo se discretizó el sistema gobernado por la siguiente ecuación, que es la ecuación general de transporte de calor en dirección radial con un término de generación y acumulación de energía:

$$-\nabla (k \nabla T) + Q = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Ecu. (2.2.1)}$$

La conductividad térmica se considera como constante por lo cual se puede sacar del laplaciano para obtener:

$$-k(\nabla^2 T) + Q = \rho V c_p \quad \text{Ecu. (2.2.2)}$$

A continuación se presenta la ecuación general de transporte de calor en dirección radial desarrollada en tres dimensiones:

$$-k\left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial T}{\partial \varphi}\right) + Q = \rho v C_p \frac{\partial T}{\partial r} \quad \text{Ecu (2.2.3)}$$

Para resolver la ecuación 2.2.3 ya que el sistema cuenta con un aislamiento térmico en la tapa y en la base, solo se considerara el transporte en la dirección radial, aplicando esta simplificación se obtiene:

$$k\left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial T}{\partial \varphi}\right) + Q = \rho v C_p \frac{\partial T}{\partial r}$$

$$\text{Ecu. (2.2.4)}$$

Una vez que se ha hecho esta simplificación se procederá a resolver la Ecu. (2.2.4) mediante un método de diferencias finitas explícito como se muestra a continuación.

## 2.2.2 ECUACION GOBERNANTE Y CONDICIONES INICIALES Y DE FRONTERA.

La ecuación a resolver es la ecuación general de transporte de calor en dirección radial, se agrega un término de generación debida a la solidificación.

$$-k \frac{\partial T}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Ecu. (2.2.5)}$$

Dónde:

k : es la conductividad termica  $\left(\frac{W}{m^{\circ}C}\right)$

$\nabla T$  : Es el laplaciano del campo de temperaturas

$\rho$ : Es la densidad  $\left(\frac{Kg}{m^3}\right)$

$C_p$ : es la capacidad calorifica  $\left(\frac{J}{Kg^{\circ}C}\right)$

Q: Es el flujo de calor generado durante la solidificacion por unidad de volumen.  $\left(\frac{J}{m^3}\right)$



Se consideran propiedades termo físicas constantes, transporte unidimensional en la dirección radial y coordenadas cilíndricas.

Con la condición inicial:

$$t = 0 \quad T = T_{mo} \quad \forall \quad 0 \leq r \leq R \quad \text{Ecu. (2.2.6)}$$

Y las siguientes condiciones de frontera:

Condición de frontera 1: En el eje de simetría

$$r = 0 \quad -k \frac{\partial T}{\partial r_{r=0}} = 0 \quad \forall \quad t > 0 \quad \text{Ecu. (2.2.7)}$$

Condición de frontera 2: En la interfase metal-medio de enfriamiento:

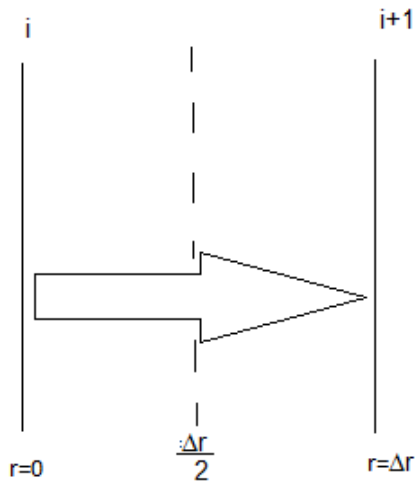
$$r = R \quad -k \frac{\partial T}{\partial r_{r=R}} = h_{global}(T_{r=R} - T_{\infty}) \quad \forall \quad t > 0 \quad \text{Ecu. (2.2.8)}$$

### 2.2.3 TIPIFICACION NODAL.

La tipificación nodal se describe en su técnica explícita, que fue la usada en este trabajo. En la **Tabla 2.3.1** Se pueden encontrar las ecuaciones nodales en su forma explícita e implícita como referencia adicional.

Dentro del sistema podemos encontrar tres tipos de nodos:

-El nodo central o de simetría del sistema (**Fig. 2.2.2**)



**Figura 2.2.2** Nodo de simetría

En la **fig. 2.2.2** se presenta el nodo central o de simetría del sistema, en el cual el mecanismo controlante es la conducción de calor dentro del metal. Para poder realizar la predicción del enfriamiento y solidificación de la aleación eutéctica Al-Cu, se realiza el siguiente balance de energía térmica.

$$- \text{Salida} + \text{Generacion} = \text{Acumulacion}$$

Para el cálculo del balance nodal que describe el sistema se obtuvo la **Ecu. (2.2.9)**

$$kA \left( \frac{T_{i+1}^{t-\Delta t} - T_i^{t-\Delta t}}{\Delta r} \right) + Q = \rho C_p V \left( \frac{T_i^{t+\Delta t} - T_i^t}{\Delta t} \right) \quad \text{Ecu. (2.2.9)}$$

Realizando el álgebra para simplificar la ecuación, se obtiene:

Ecuación nodal explícita:

$$T_i^{t+\Delta t} = T_i^{t-\Delta t} (1 - 4\Delta F_0) + 4\Delta F_0 T_{i+1}^{t-\Delta t} + \frac{\Delta H \Delta f_s}{c_p} \quad \text{Ecu. (2.2.10)}$$

Ecuación nodal implícita:

$$\left(1 + \frac{1}{4Fo}\right) T_i^t - T_{i+1}^t = T_i^{t+\Delta t} \left(\frac{1}{4Fo}\right) + \frac{Hf\Delta fs}{4FoCp} \quad \text{Ecu. (2.2.11)}$$

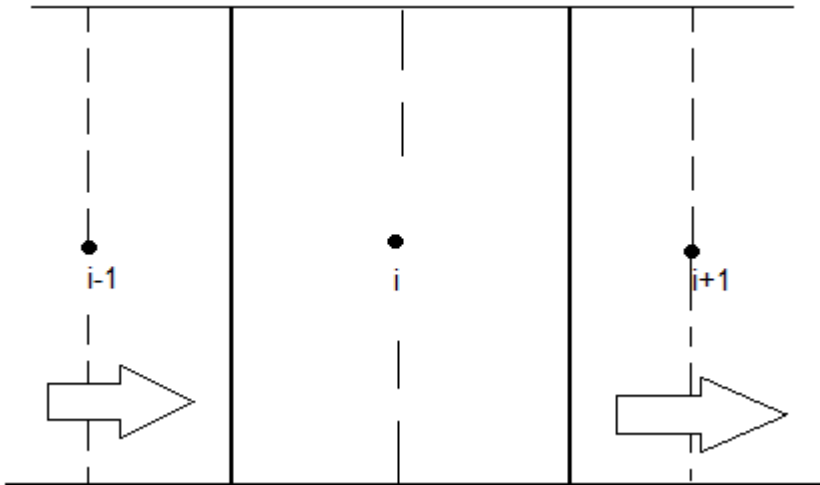
De la simplificación de las ecuaciones 2.2.10 y 2.2.11, aparece el número adimensional conocido como número de Fourier; el número de Fourier caracteriza la conducción de calor en un cuerpo por medio de la relación entre la velocidad de la conducción de calor y la velocidad de almacenamiento de energía. Se define mediante la ecuación 2.2.12.  $\Delta Fo$  Se define mediante la Ecu 2.2.13

$$Fo = \frac{\alpha t}{r^2} \quad \text{Ecu. (2.2.12)}$$

$$\Delta Fo = \frac{\alpha \Delta t}{\Delta r^2} \quad \text{Ecu. (2.2.13)}$$

-Nodos del seno del metal.

El sistema se observa en Fig. 2.2.3, el mecanismo controlante en los nodos del seno del metal es la conducción de calor.



**Figura 2.2.3. Nodos del seno del metal.**

Se realizó el balance de energía térmica correspondiente.

$$\text{Entrada} - \text{salida} + \text{generacion} = \text{Acumulacion}$$

Se aplicó una vez más el método de diferencias finitas, y mediante simplificación algebraica de la Ecu. 2.2.14 se obtuvieron las ecuaciones 2.2.15 y 2.1.26, las cuales describen la transferencia de calor por conducción en los nodos del seno del metal.

$$-kA \left( \frac{T_i^{t-\Delta t} - T_{i-1}^{t-\Delta t}}{\Delta r} \right) + kA \left( \frac{T_{i+1}^{t-\Delta t} - T_i^{t-\Delta t}}{\Delta r} \right) + \frac{\Delta H \Delta fs}{\Delta t} = \rho CpV \left( \frac{T_i^{t+\Delta t} - T_i^t}{\Delta t} \right) \quad \text{Ecu. (2.2.14)}$$

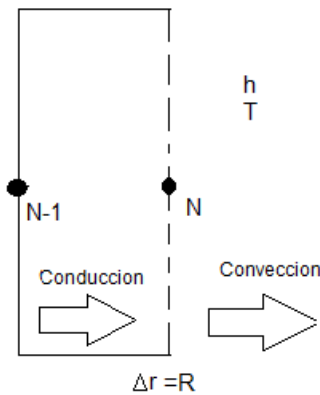
Ecuación nodal explícita:

$$T_i^t = T_i^{t-\Delta t}(1 - 2\Delta Fo) + T_{i+1}^{t-\Delta t}\Delta Fo\left(1 - \frac{1}{2i}\right) + T_{i-1}^{t-\Delta t}\Delta Fo\left(1 + \frac{1}{2i}\right) + \frac{\Delta H\Delta fs}{Cp} \quad \text{Ecu. (2.2.15)}$$

Ecuación nodal implícita:

$$-T_{i-1}^{t+\Delta t}\left(1 - \frac{1}{2i}\right) + T_i^{t+\Delta t}\left(2 + \frac{1}{Fo}\right) - T_{i+1}^{t+\Delta t}\left(1 + \frac{1}{2i}\right) = T_i^t\left(\frac{1}{Fo}\right) + \frac{HF\Delta fs}{Fo Cp} \quad \text{Ecu. (2.2.16)}$$

-Nodo convectivo: El mecanismo de transporte es conducción en la parte del metal y convección en la parte del sistema que está en contacto con el medio de enfriamiento. (Ver fig. 2.2.4)



**Figura 2.2.4** Nodo de intercara sistema (metal-molde-medio de enfriamiento)

Balace de energía:

Entrada – Salida + Generacion = Acumulacion

$$-kA\left(\frac{T_N^{t-\Delta t} - T_{N-1}^{t-\Delta t}}{\Delta r}\right) - hA\left(\frac{T_\infty - T_N^{t-\Delta t}}{\Delta r}\right) + \frac{\Delta H\Delta fs}{\Delta t} = \rho VCp\left(\frac{T_N^t - T_N^{t-\Delta t}}{\Delta t}\right) \quad \text{Ecu. (2.2.17)}$$

Ecuación Nodal explícita:

$$T_N^t = T_N^{t-\Delta t}(1 - 2\Delta Fo)\left\{1 - \frac{1}{2i}\right\} - 2\Delta Bi\Delta Fo + T_{N-1}^{t-\Delta t}(2\Delta Fo)\left\{1 - \frac{1}{2i}\right\} + \Delta Bi\Delta Fo T_\infty + \frac{\Delta H\Delta fs}{Cp} \quad \text{Ecu. (2.2.18)}$$

Ecuación Nodal Implícita:

$$-T_{i-1}^{t+\Delta t}\left(\frac{1}{2i} - 1\right) + T_i^{t+\Delta t}\left(\frac{1}{2Fo} + \left(1 - \frac{1}{2i}\right) + Bi\right) = \frac{T_i^t}{2Fo} + \frac{HF\Delta fs}{2Fo Cp} + BiT_\infty \quad \text{Ecu. (2.2.17)}$$

Al realizar la simplificación algebraica de la Ecu. 2.2.17 se encuentra otro número adimensional, además del ya mencionado número de Fourier, Este número adimensional

es el Biot, el cual se define mediante la Ecu. 2.218, Es un número adimensional que relaciona la transferencia de calor por conducción con la transferencia de calor por convección.

$$Bi = \frac{h_{global}R}{k} \quad \text{Ecu. (2.2.18)}$$

$$\Delta Bi = \frac{h_{global}\Delta r}{k} \quad \text{Ecu. (2.2.19)}$$

**Tabla 2.3.1** Ecuaciones Nodales implícita y explícitas para simular el enfriamiento y la solidificación de una aleación eutéctica que se enfría y solidifica.

Tipo de Nodo	Ecuación nodal Implícita	Ecuación nodal explícita
<b>Central o de simetría</b>	$\left(1 + \frac{1}{4Fo}\right) T_i^t - T_{i+1}^t = T_i^{t+\Delta t} \left(\frac{1}{4Fo}\right) + \frac{Hf\Delta fs}{4FoCp}$	$T_i^{t+\Delta t} = T_i^{t-\Delta t} (1 - 4\Delta Fo) + 4\Delta Fo T_{i+1}^{t-\Delta t} + \frac{\Delta H \Delta fs}{cp}$
<b>Interfase</b>	$-T_{i-1}^{t+\Delta t} \left(\frac{1}{2i} - 1\right) + T_i^{t+\Delta t} \left(\frac{1}{2Fo} + \left(1 - \frac{1}{2i}\right) + Bi\right) = \frac{T_i^t}{2Fo} + \frac{HF\Delta fs}{2FoCp} + BiT_\infty$	$T_N^t = T_N^{t-\Delta t} (1 - 2\Delta Fo) \left\{1 - \frac{1}{2i}\right\} - 2\Delta Bi\Delta Fo + T_{N-1}^{t-\Delta t} (2\Delta Fo) \left\{1 - \frac{1}{2i}\right\} + \Delta Bi\Delta Fo T_\infty + \frac{\Delta H\Delta fs}{cp}$
<b>Nodos del seno del metal</b>	$-T_{i-1}^{t+\Delta t} \left(1 - \frac{1}{2i}\right) + T_i^{t+\Delta t} \left(2 + \frac{1}{Fo}\right) - T_{i+1}^{t+\Delta t} \left(1 + \frac{1}{2i}\right) = T_i^t \left(\frac{1}{Fo}\right) + \frac{HF\Delta fs}{Fo Cp}$	$T_i^t = T_i^{t-\Delta t} (1 - 2\Delta Fo) + T_{i+1}^{t-\Delta t} \Delta Fo \left(1 - \frac{1}{2i}\right) + T_{i-1}^{t-\Delta t} \Delta Fo \left(1 + \frac{1}{2i}\right) + \frac{\Delta H\Delta fs}{Cp}$

Se emplean las ecuaciones nodales explícitas, ya que la forma de las ecuaciones nodales obtenidas permite ordenarlas para formar una matriz tridiagonal (**Fig.2.24**). Así conociendo las temperaturas en un paso de tiempo anterior se pueden calcular la evolución térmica del sistema.

	$T_0$	$T_1$	$T_2$	$T_3$		
$i = 0$	1	-1	0	0	$T_0$	$T_i^{t+\Delta t} \left( \frac{1}{4Fo} \right) + \frac{Hf\Delta fs}{4FoCp}$
$i = 1$	$1 + \frac{1}{4Fo}$	$2 - \frac{1}{2i}$	$1 + \frac{1}{2i}$	0	$T_1$	$T_i^t \left( \frac{1}{Fo} \right) + \frac{HF\Delta fs}{Fo Cp}$
$i = 2$	0	$1 + \frac{1}{Fo}$	$2 + \frac{1}{Fo}$	$1 + \frac{1}{2i}$	$T_2$	$T_i^t \left( \frac{1}{Fo} \right) + \frac{HF\Delta fs}{Fo Cp}$
$i = imax$	0	0	$-\frac{1}{2i} - 1$	$\frac{1}{2Fo} + \left( 1 - \frac{1}{2i} \right) + Bi$	$T_3$	$\frac{T_i^t}{2Fo} + \frac{HF\Delta fs}{2FoCp} + BiT_\infty$

**Figura 2.2.4 Matriz Tridiagonal.**

Debido a la forma de la matriz se empleara el algoritmo de Thomas [27] para resolver el sistema de ecuaciones simultáneas. La resolución de la matriz mediante el algoritmo de Thomas, permite a partir de condiciones iniciales, calcular la temperatura de cada uno de los nodos en el paso de tiempo futuro.

Para el cálculo se empleó una malla de cien nodos se empleó un paso de tiempo ( $\Delta T$ ) de 0.1segundos y un  $\Delta r$  de 0.005m, una temperatura de colada ( $T_{mo}$ ) de 700°C, la temperatura eutéctica de equilibrio ( $T_{Eu}$ ) de 548°C, las propiedades termofísicas del sistema que se introdujeron en el programa de computo son las que se muestran en la **Tabla 1.5.1**. y finalmente mediante pruebas de sensibilidad se determinó que los datos alcanzaban la convergencia con un cálculo de 100 iteraciones.

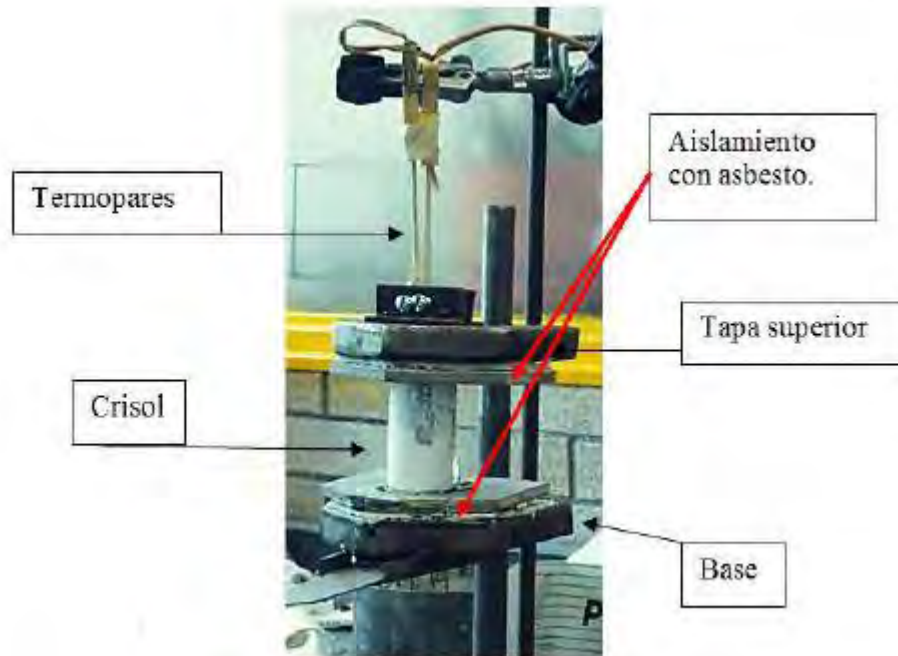
## CAPÍTULO 3.0 EXPERIMENTACION.

En este capítulo se explica paso a paso la metodología empleada para la obtención de las curvas de enfriamiento de la aleación eutéctica Al-Cu. El arreglo experimental para el método FTA resulta más complicado que la instrumentación requerida para el análisis térmico de Newton, ya que para poder efectuar el FTA es necesario tener dos termopares introducidos en dos posiciones conocidas del sistema. El método de análisis térmico de Newton requiere de un único termopar introducido cerca del centro térmico de la muestra.

A continuación se presenta el arreglo experimental empleado, así como los pasos que se siguieron para la fabricación de la aleación eutéctica Al-Cu, y los pasos seguidos para que mediante el uso de termopares se pudieran obtener lecturas de temperatura contra tiempo, con dos condiciones de enfriamiento diferentes, enfriamiento de la muestra normal(N), y enfriamiento con aire introducido al sistema mediante una compresora (F).

### 3.1. ARREGLO EXPERIMENTAL

A continuación se presenta el arreglo experimental empleado para obtener las curvas de enfriamiento de la aleación eutéctica Al-33Cu. Se empleó el método CA-CCA (Computer Aided Cooling Curve Analysis), el arreglo experimental se muestra en la **fig. 3.1.1**.



**Figura 3.1.1** Arreglo experimental para la obtención de curvas de enfriamiento.

Se usaron termopares tipo K calibre 30, para el vaciado de la aleación eutéctica Al-Cu en estado líquido. Se usaron crisoles de acero inoxidable 304, los crisoles fueron recubiertos con una capa de pintura de nitrato de boro que funge como aislante térmico. Se colocó una capa de asbesto en la tapa y en la base del crisol para minimizar la presencia de gradientes térmicos dentro del sistema de estudio.

Los termopares fueron colocados en dos posiciones radiales diferentes la primera en el centro térmico del metal y el segundo termopar aproximadamente a 5mm del centro térmico del sistema. Lo cual permite medir experimentalmente el campo de temperaturas y obtener el laplaciano que se requiere para realizar el FTA.



### 3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

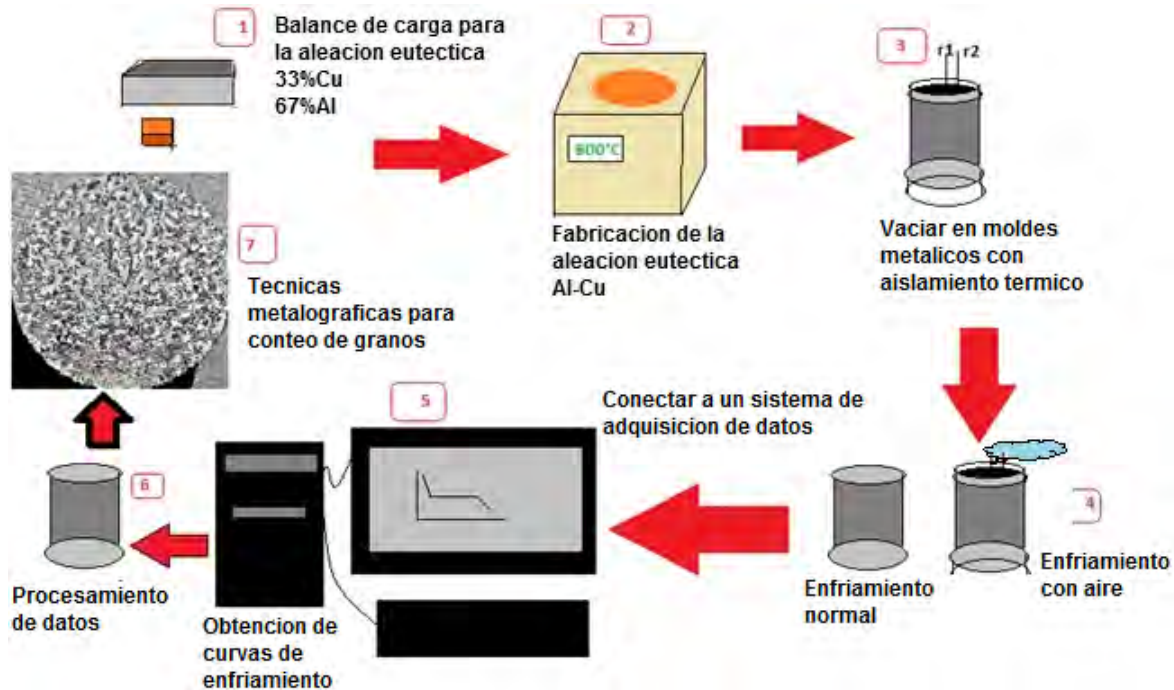


Figura 3.2.1. Diagrama del procedimiento experimental.

A continuación se explica el diagrama presentado en la **Fig. 3.2.1** que ejemplifica los pasos que se siguieron para la obtención de la aleación de curva experimental de enfriamiento de la aleación eutéctica, los cuales explican a detalle a continuación:

- 1) Se partió de aluminio de pureza comercial, y cobre de pureza electrolítica. Se calcularon las cantidades necesarias, mediante un balance de carga, para fabricar 2Kg de aleación eutéctica Al –Cu.
- 2) La aleación fue fundida en un horno de crisol con calentamiento por resistencia eléctrica. La aleación líquida fue desgasificada durante 8 minutos con Argón introducido mediante una lanza de acero inoxidable recubierta con pintura de óxido de circonio. Una vez fundida la carga, se tomaron muestras de la aleación líquida, para la toma de muestras se retiró la escoria generada en la superficie del metal líquido, las cuales fueron analizadas en un espectrómetro de absorción atómica para verificar que la aleación fabricada tuviera la composición química lo más cercana posible a la composición eutéctica (33% de cobre y 67% Aluminio).

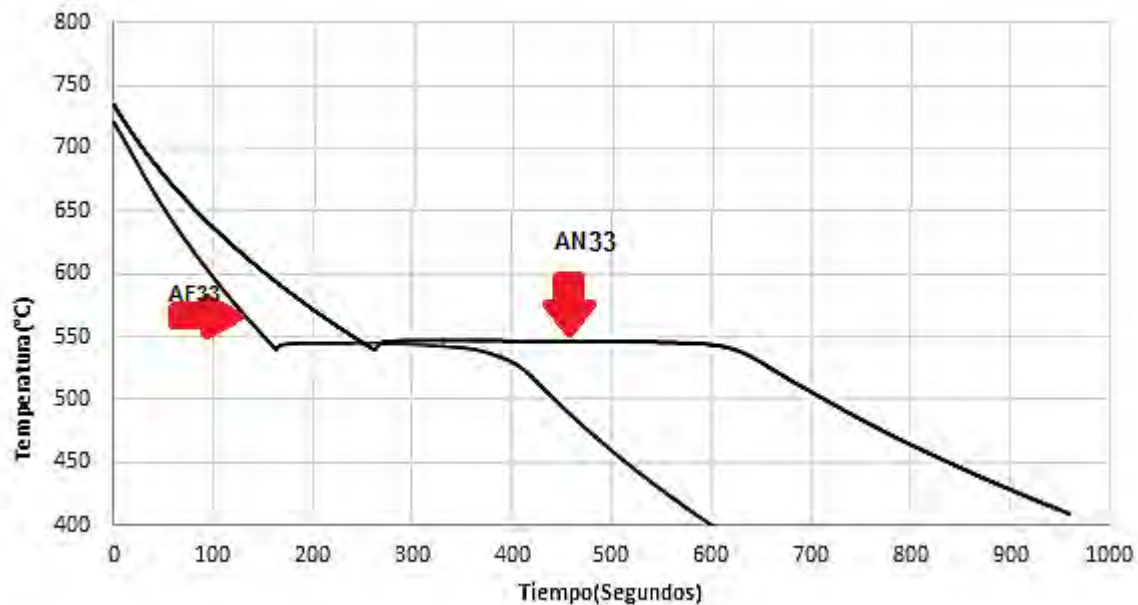
- 3) Una vez obtenida la composición química deseada, se vaciaron muestras de la aleación líquida en crisoles de acero inoxidable 304 con un altura de 5.5cm, diámetro interno de 3cm y 3mm de espesor. Los cuales fueron precalentados a 550°C en una mufla; previo al calentamiento se les colocó un recubrimiento de nitruro de boro como aislante térmico. Los crisoles fueron introducidos en la aleación líquida durante aproximadamente 20 segundos. Pasado los 20 segundos se llenó el crisol a tope con la aleación eutéctica Al-Cu en estado líquido. Los crisoles llenos de aleación eutéctica fueron colocados en un dispositivo con aislamiento de asbesto en la tapa y en la base (ver **fig. 3.1.1**).
- 4) El sistema molde-metal se conectó a un sistema de adquisición de datos marca Temp Scan 1100, mediante el uso de dos termopares tipo K, calibre 30, los cuales se colocaron dentro del molde que contenía la muestra de aleación líquida en dos posiciones diferentes: uno al centro térmico del sistema y el otro termopar aproximadamente a 5mm del primero y poder así obtener mediciones de tiempo contra temperatura para la curva enfriamiento de la aleación eutéctica.
- 5) Las señales de los termopares fueron traducidas por el adquisidor Temp Scan 1100, se interpretaron mediante el software CHARTVIEW para poder obtener datos tiempo temperatura. Con una frecuencia de adquisición de 2Hz y posteriormente guardados como archivos.txt Se realizaron seis experimentos, tres con enfriamiento al aire, hasta alcanzar el equilibrio con la temperatura ambiente, las cuales fueron etiquetadas con la letra N y en número 33 para indicar el porcentaje de cobre en el eutéctico Ejemplo: AN33, a las otras tres probetas de aleación eutéctica se les sometió a un enfriamiento rápido mediante una compresora de aire; estas muestras fueron etiquetadas con una letra F y el número 33 ejemplo: AF33
- 6) Los datos de las curvas de enfriamiento correspondientes a la aleación eutéctica aluminio cobre fueron procesados mediante los software TCWIN, Microsoft Excel 2013, QBASIC, para la obtención de parámetros cinéticos.
- 7) Una vez que las muestras solidificaron, se extrajo la muestra cilíndrica sólida de la aleación eutéctica. Se midieron las dimensiones de cada una de las probetas de aleación eutéctica. Posteriormente fueron seccionadas mediante el uso de una cortadora metalográfica, empleando un disco de corte de carburo de tungsteno. Una vez seccionadas cada probeta experimental de aleación eutéctica Al-Cu fue devastada mediante lijas de carburo de silicio hasta tamaño de grano 1200 y pulidas con una suspensión de polvo de diamante hasta obtener una superficie de espejo. A la superficie preparada metalográficamente se le realizó un ataque termoquímico, con una mezcla de ácidos nítrico, clorhídrico, y fluorhídrico, lo que permitió revelar la macroestructura de la aleación eutéctica Al-Cu. Para la obtención de la densidad de granos por unidad de volumen se tomaron fotografías de las probetas atacadas, se usó el método de las intersecciones para el conteo de granos.

### 3.3. TRATAMIENTO DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Los resultados obtenidos experimentalmente consisten en datos de temperatura contra tiempo durante el enfriamiento y solidificación de la aleación eutéctica Al-Cu, en dos posiciones radiales conocidas. Los datos obtenidos de la señal de los termopares fueron adquiridos en archivos .txt posteriormente se graficó tiempo contra temperatura en el software Microsoft Excel 2013 para obtener la curva de enfriamiento de la aleación eutéctica, su primera derivada (velocidad de enfriamiento), así como los tiempos de inicio y fin de solidificación para obtener ZN y ZF, las probetas fueron etiquetadas como N33, las correspondiente a enfriamiento normal y F33 las que fueron sometidas a un enfriamiento forzado mediante una compresora de aire. Mediante un fluxometro se midió la velocidad de enfriamiento y se trató de que esta fuera constante en los tres experimentos, sin embargo debido a fallas eléctricas y de calibración la velocidad de enfriamiento fue diferente en cada experimento.

Una vez que se calcularon las curvas cero de Newton y de Fourier se procedió a realizar el cálculo de entalpia de solidificación y evolución de la fracción sólida y con los métodos de Degand (DGD) y crecimiento libre(FG), los parámetros cinéticos de crecimiento de grano.

En la **fig.3.3.1** se muestran dos curvas de enfriamiento cada una muestra una longitud diferente en la meseta de solidificación. La meseta de solidificación de la curva de enfriamiento forzado (AF33) es menos extensa en comparación con la AN33 (enfriamiento al aire) debido a la velocidad de enfriamiento. Sin embargo ambas alcanzan la temperatura eutéctica a los 548°C. Tal como se muestra en el diagrama de fase Al-Cu.



**Figura 3.3.1** Curva en enfriamiento de la aleación eutéctica. Se observan dos curvas de enfriamiento. AN33 corresponde a la muestra enfriada al aire, AF33 indica que durante el experimento se empleó enfriamiento forzado mediante una compresora.

Para poder procesar los datos obtenidos mediante el análisis térmico de Fourier, es necesario conocer la curva de enfriamiento y las posiciones radiales en las que se colocaron los termopares, en la **Tabla 3.3.1**. Se muestran los resultados de las posiciones radiales y la masa de cada una de las muestras, cada muestra fue pesada en una balanza analítica de laboratorio con una desviación estándar de  $\pm 0.001$ , las posiciones se midieron mediante un vernier con desviación estándar de  $\pm 0.01\text{mm}$

**Tabla 3.3.1.** Posiciones de los termopares dentro de la muestra cilíndrica y masas de cada una de las probetas.

<b>Probeta</b>	<b>R1(metros)</b>	<b>R2(metros)</b>	<b>Masa(Kg)</b>
<b>AN33</b>	0.0035	0.004	0.106
<b>AF33</b>	0.001	0.004	0.108
<b>BF33</b>	0.002	0.0045	0.107
<b>BN33</b>	0.004	0.0042	0.102
<b>CF33</b>	0.0025	0.0038	0.986
<b>CN33</b>	0.0038	0.004	0.103

Con el software Microsoft Excel los datos de curvas de enfriamiento fueron procesados mediante los métodos de análisis térmico de Newton y Fourier para obtener la velocidad de enfriamiento, el laplaciano del campo de temperatura, así como las respectivas curvas cero de Newton y Fourier (ZN y ZF), se calculó la entalpía de solidificación y la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo para cada una de las muestras. Posteriormente para el cálculo de parámetro de nucleación y crecimiento se emplearon dos técnicas diferentes el método de Degand y el método de crecimiento libre.

Para la obtención de los parámetros cinéticos de crecimiento de grano equiaxial eutéctico mediante el método de crecimiento libre, fue necesario obtener la densidad de núcleos ( $N_{gv}$ ), la cual fue determinada mediante técnica metalográfica y de conteo de granos.

Mediante el modelado inverso de la transferencia de calor, se obtuvieron de curvas de coeficiente global de transferencia de calor en función de la temperatura.

Los datos obtenidos durante la experimentación fueron alimentados a dos programas de cómputo, cada uno con una aproximación diferente, los programas de cómputo fueron elaborados en el lenguaje de programación QBASIC, para simular el enfriamiento y la solidificación de la aleación eutéctica Al-Cu.

## CAPÍTULO 4.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presentan los resultados más significativos obtenidos mediante el análisis térmico de Newton y Fourier aplicados al sistema eutéctico Al-Cu.

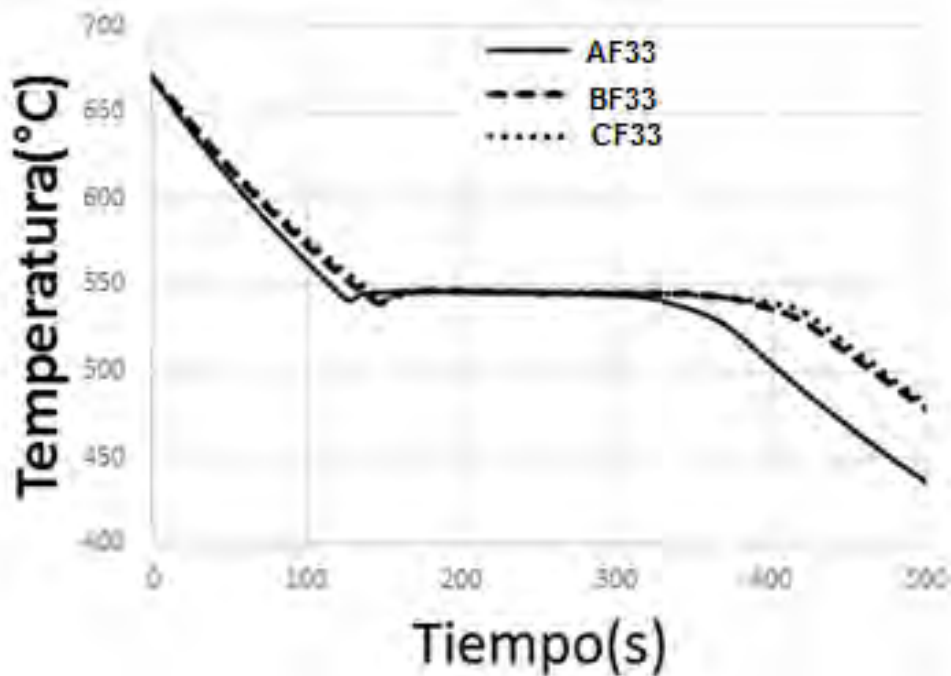
Mediante el procesamiento de datos experimentales fue posible determinar las propiedades termofísicas del sistema, el método de análisis térmico de Newton supone que la mayoría de las propiedades termofísicas del sistema son constantes, en contraste, el análisis térmico de Fourier, que permite calcular las propiedades termofísicas como función de la posición y el tiempo ( $T(r, t)$ ).

Se realizó una comparación entre la información obtenida mediante NTA y FTA (Curvas cero, entalpia de solidificación y evolución de la fracción sólida). Con los datos de la evolución de la fracción solidificada en función del tiempo es posible calcular el radio promedio y la velocidad de crecimiento de grano. Para el cálculo de los coeficientes cinéticos exponencial y pre exponencial se emplean los métodos de Degand (DGD) y crecimiento libre (FG). Es conveniente recordar que el método de Degand supone el valor del parámetro exponencial  $n$ , y le asigna un valor constante de 2.

Los datos obtenidos de los análisis térmicos y de los modelos de crecimiento de grano fueron alimentados a dos modelos de solidificación. El primero de ellos un modelo global que fue resuelto mediante el método de Euler y el segundo un modelo infinitesimal que se resolvió mediante el algoritmo de Thomas [27]. Los fundamentos teóricos de cada uno de los modelos de solidificación fueron expuestos en el capítulo 2 del presente trabajo.

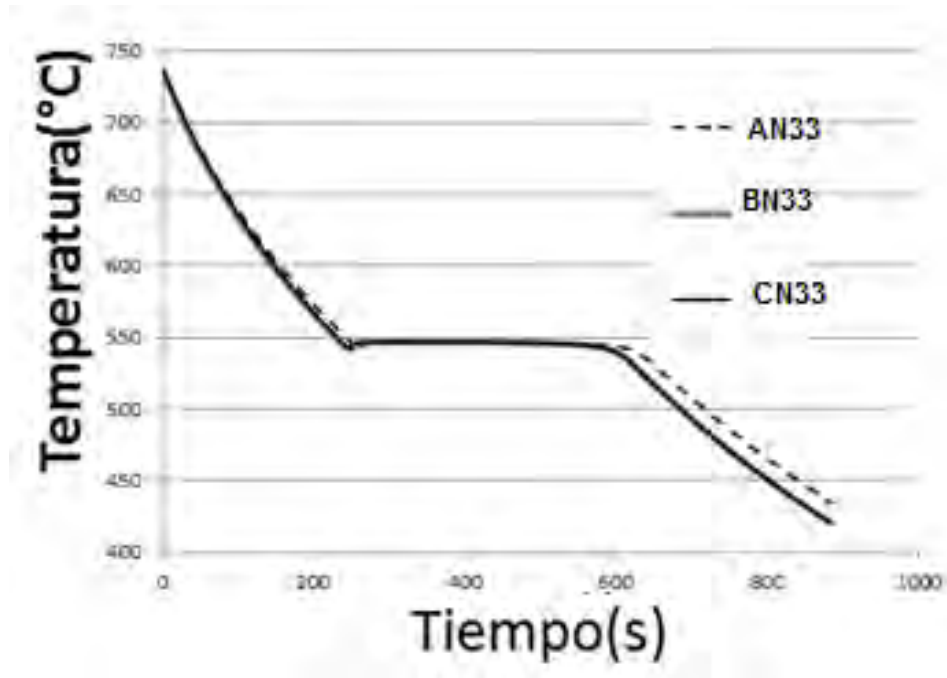
#### 4.1 IMPLMETACIÓN DE LOS MÉTODOS NTA Y FTA PARA LA OBTENCIÓN DE LA EVOLUCIÓN DE LA FRACCIÓN SÓLIDA Y ENTALPÍA DE SOLIDIFICACIÓN EN LA CURVAS DE ENFRIAMIENTO OBTENIDAS EXPERIMENTALMENTE.

En la **fig. 4.1.1** se presentan las curvas de enfriamiento experimentales obtenidas para la aleación eutéctica Al-Cu con enfriamiento forzado, se puede observar que la longitud de la meseta eutéctica es mayor que en las muestras que fueron enfriadas al aire (sin ningún tipo de enfriamiento), que las que fueron enfriadas mediante un flujo de aire, introducido mediante una compresora (enfriamiento rápido). Se pueden observar con mayor detalle los valores obtenidos de tiempo contra temperatura de cada curva; de enfriamiento forzado con aire (**fig. 4.1.1**) y enfriamiento normal (**fig.4.1.2**).



**Figura 4.1.1.** Curvas de enfriamiento de la aleación eutéctica Al-Cu, las curvas que se presentan en el gráfico, se les aplicó un enfriamiento forzado.

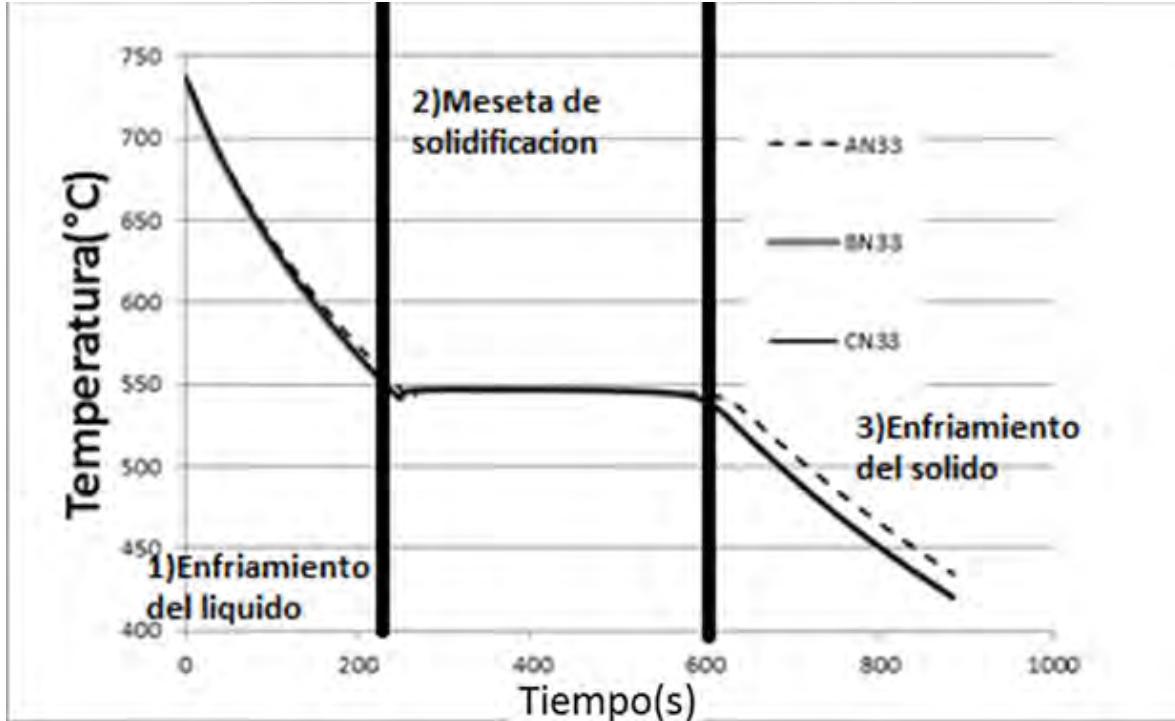
En la **Fig. 4.1.1.** se presentan las curvas con enfriamiento forzado, se observa que la curva de enfriamiento que corresponde a la muestra AF33 tiene una meseta de solidificación y una pendiente en la zona de enfriamiento del líquido y del sólido diferente a la obtenida para las muestras BF33 y CF33, esto se debe a que la velocidad de enfriamiento para la muestra AF33 fue mayor que en las muestras BF33 y CF33, que presentan la misma pendiente del líquido, la misma longitud de la meseta eutéctica y pendiente en la región de enfriamiento del sólido, esto es debido a que a pesar de que se trató de que la velocidad de enfriamiento fuera la misma para todos los experimentos con aire forzado, se presentaron variaciones en el flujo de aire proporcionado por la compresora debido a variaciones eléctricas durante el suministro del flujo de aire.



**Figura 4.1.2** Curvas de enfriamiento experimentales de la aleación eutéctica para muestras con enfriamiento normal (sin flujo de aire).

En la **Fig. 4.1.2.** se presentan las curvas de enfriamiento para las probetas a las que no se les aplicó un flujo externo de aire, sin embargo también observamos una variación en la longitud de la meseta de transformación eutéctica y la pendiente en la región de enfriamiento del sólido, debidas a que la probeta AN33 presentó una velocidad de enfriamiento ligeramente mayor, debida a la diferencia de condiciones de enfriamiento experimentales entre AN33 y las muestras BN33 Y CN33, las cuales presentaron la misma velocidad de enfriamiento lo cual se puede comprobar ya que presentan la misma pendiente del líquido, longitud de la meseta eutéctica y pendiente de enfriamiento del sólido.

A pesar de las variaciones obtenidas en la velocidad de enfriamiento, en las curvas de enfriamiento obtenidas experimentalmente (Ver **Fig. 4.1.1** y **Fig. 4.1.2**) para la aleación eutéctica se pueden observar tres regiones, tal como se muestra en la **fig. 4.1.3**. La primera de ellas corresponde al enfriamiento de la aleación líquida, desde la temperatura de vaciado hasta alcanzar la temperatura eutéctica.



**Figura 4.1.3.** Curvas de enfriamiento de la aleación eutéctica Al-Cu

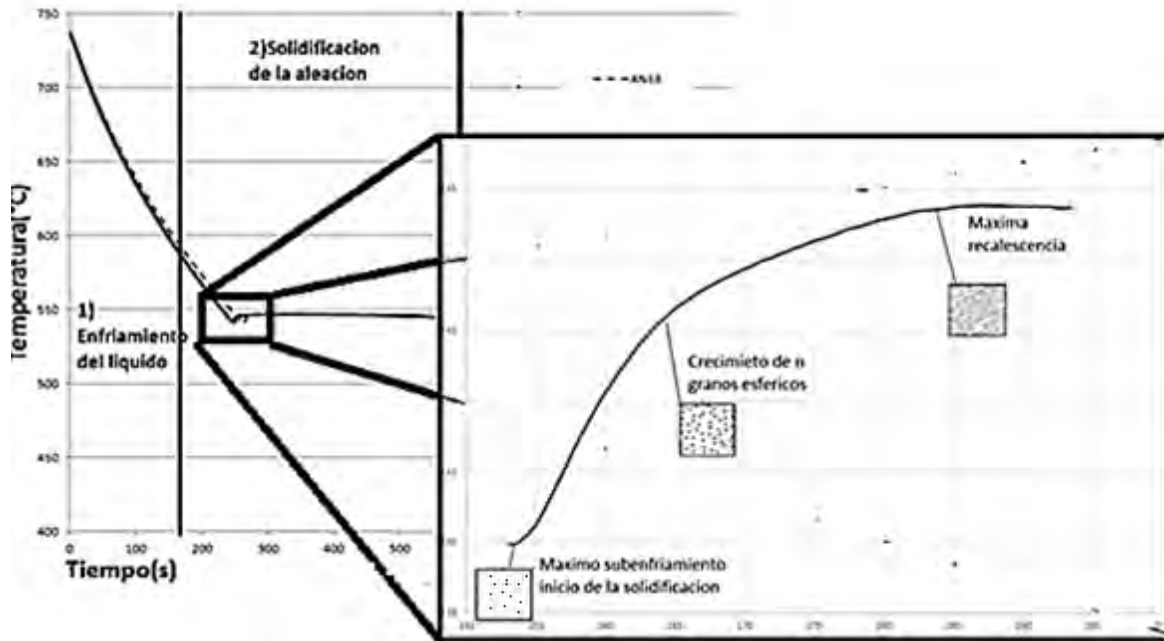
En la segunda región de la **fig. 4.1.3** podemos observar la etapa de solidificación de la aleación, la cual inicia con un subenfriamiento, seguido de una recalcencia, y posteriormente la temperatura se mantiene, formando una meseta, que corresponde a la formación de la fase eutéctica, y recibe el nombre de meseta de transformación eutéctica, en esta se presenta la liberación de calor latente, el cual es empleado en los modelos de nucleación y crecimiento de los granos.

Finalmente la etapa 3 de la **fig. 4.1.3**, corresponde al fin de la meseta eutéctica, la solidificación ha terminado, y finalmente el sistema se enfría hasta alcanzar el equilibrio térmico con el medio de enfriamiento. Se puede observar como la temperatura desciende, conforme transcurre el tiempo.

Según el método de crecimiento libre (FG) los granos crecen entre los intervalos de máximo subenfriamiento y máxima recalcencia, una vez que el sistema alcanza la temperatura eutéctica se presenta la región de la meseta eutéctica, dentro de la meseta eutéctica encontramos la presencia de un subenfriamiento en el cual, según lo propuesto por el método de crecimiento libre se comienzan a formar los núcleos, y se da el inicio de la solidificación del compuesto eutéctico lo cual se muestra en la **Fig. 4.1.4**. El método supone que una vez que se alcanza la temperatura de máximo subenfriamiento, comienzan a nuclear la fase eutéctica y dentro de los límites de máximo subenfriamiento y máxima recalcencia, los núcleos crecen para convertirse en granos y continúan su crecimiento



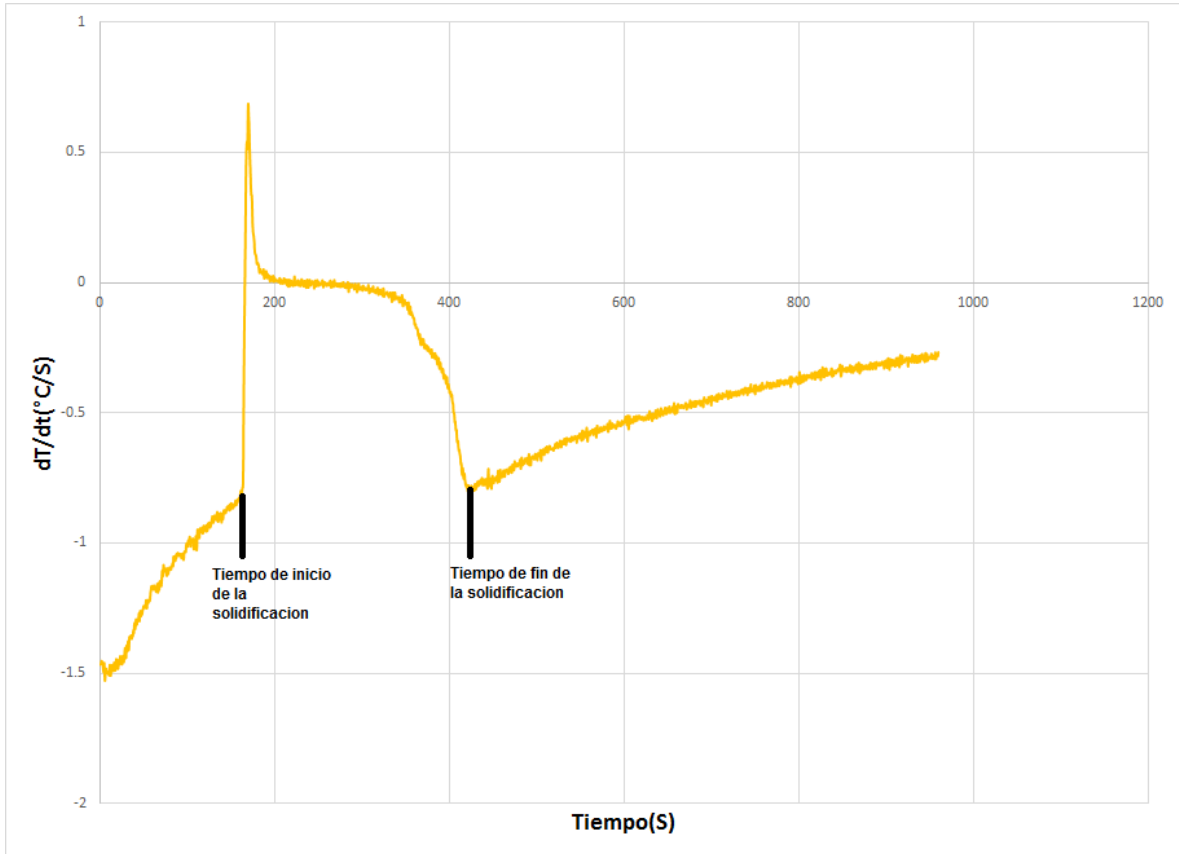
hasta alcanzar el mismo radio promedio, el método FG sugiere que los granos alcanzan el mismo radio promedio cuando la fracción solidificada es igual a 0.74.



**Figura 4.1.4.** En la figura se muestra la curva de enfriamiento, con un acercamiento en la región del subenfriamiento, donde se muestra, según el método FG, como es que se lleva a cabo la solidificación en los intervalos de máximo subenfriamiento y máxima recalescencia.

Para poder implementar los métodos de análisis térmico NTA y FTA (explicados a detalle en el capítulo uno del presente trabajo) y poder conocer los coeficientes cinéticos de crecimiento de grano, es necesario obtener la primera derivada de la curva de enfriamiento con respecto al tiempo (Velocidad de enfriamiento en unidades de  $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{s}}$ ).

Conocer la primera derivada de la temperatura con respecto al tiempo permite conocer con precisión los tiempos de inicio y termino de la solidificación necesarios para el cálculo de las curvas cero de Newton y Fourier, las cuales son fundamentales para la cuantificación de la entalpía liberada durante la solidificación y la evolución de la fracción sólida. Los datos obtenidos de NTA y FTA fueron empleados posteriormente en la determinación de parámetros de crecimiento de grano equiaxial eutéctico.



**Figura 4.1.5** Primera derivada de la curva de enfriamiento respecto tiempo (velocidad de enfriamiento) donde se indican los tiempos de inicio y fin de solidificación.

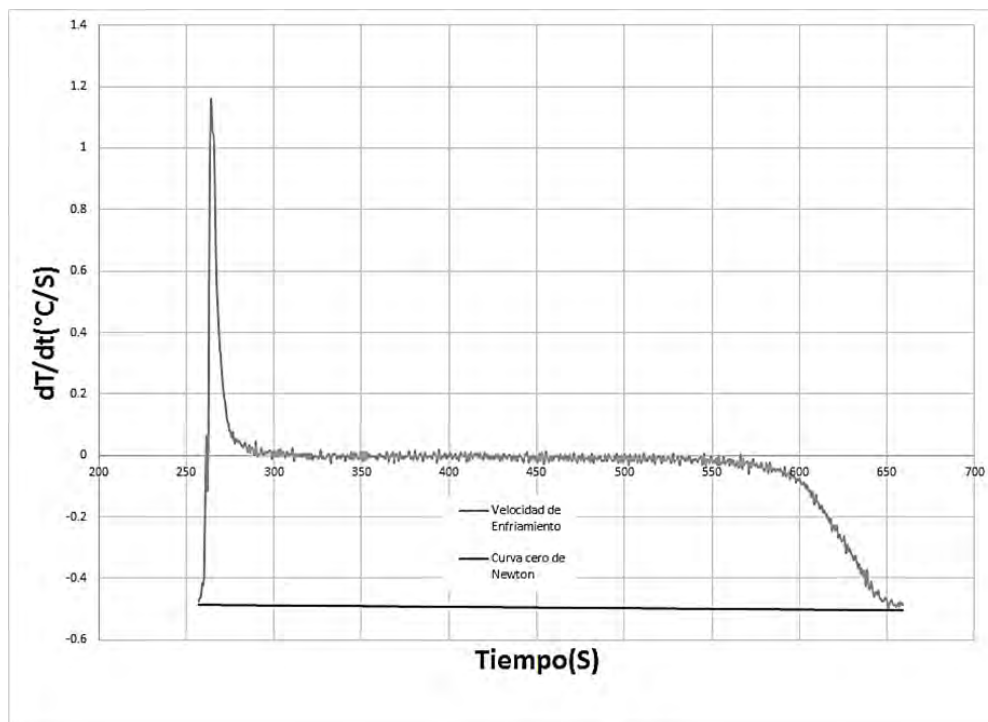
La **fig. 4.1.5** muestra la primera derivada de la curva de enfriamiento, en el gráfico están indicados los tiempos de inicio y fin de la solidificación. En el tiempo de inicio se observa que la primera derivada tiene un brusco cambio de pendiente, por lo que la curva toma un valor de cero el cual se corresponde con el máximo subenfriamiento. En el tiempo de fin de solidificación la curva correspondiente a la primera derivada vuelve a mostrar un mínimo, seguido de un cambio de pendiente. Los cálculos que permiten obtener la entalpía de solidificación y la evolución de la fracción sólida solo son válidos entre los tiempos de inicio y fin de solidificación, tanto para el método de Newton como para el método de Fourier.

En la **Tabla 4.1.1** se presentan los tiempos de inicio y fin de solidificación obtenidos para cada una de las muestras. Las muestras que fueron enfriadas presentan el tiempo de inicio de solidificación cerca de los 100 segundos, para las probetas la solidificación sin enfriamiento rápido se presenta cerca de los 200 segundos.

**Tabla 4.1.1** Tiempos de inicio y fin de solidificación de cada una de las probetas experimentales obtenidos mediante la primera derivada.

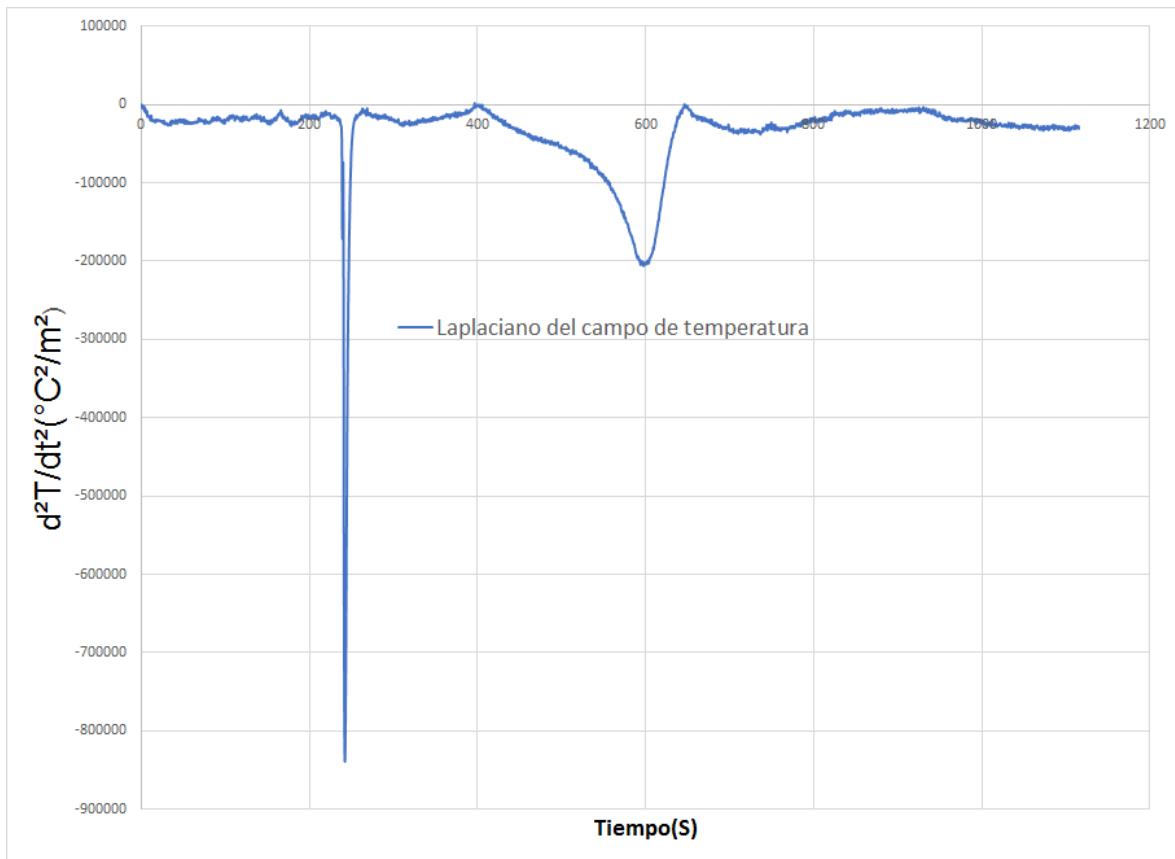
Muestra	Tiempo de inicio de solidificación(s)	Tiempo de fin de solidificación(s)
AN33	207	659
BN33	211	561.5
CN33	200	503
AF33	111	213
BF33	105	400
CF33	108	441

Conociendo los tiempos de inicio y término de la solidificación de las probetas de aleación eutéctica, se procede a calcular las curvas cero de Newton y Fourier. La curva cero de Newton y la curva cero de Fourier son estimaciones de la curva de enfriamiento que se tendría si no se presentara la liberación de calor latente durante la solidificación. La curva Zero de Newton (**Fig. 4.1.6**) parte de una interpolación exponencial entre los tiempos de inicio y fin de la solidificación. La curva cero de Fourier parte del cálculo del laplaciano del campo de temperaturas. (**Fig. 4.1.7**)



**Figura 4.1.6** Curva Zero de Newton y primera derivada de la temperatura con respecto al tiempo.

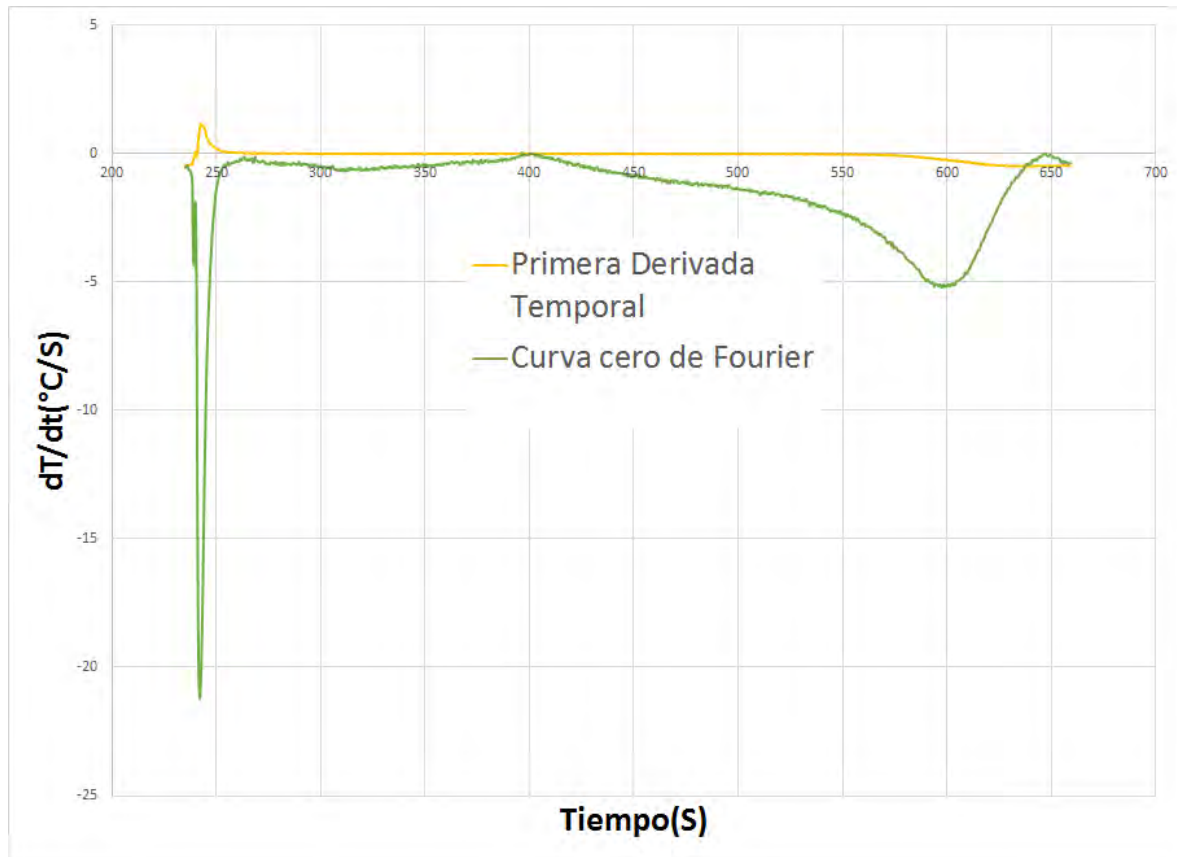
En la **figura 4.1.6** se muestra la primera derivada temporal, es decir la velocidad de enfriamiento con respecto al tiempo para una probeta experimental con enfriamiento normal (CN33). También en el gráfico podemos observar la curva Cero de Newton la cual es el resultado de una interpolación exponencial entre los puntos de inicio y término de solidificación, empleando el análisis térmico de Newton se pueden obtener la evolución de la fracción sólida y velocidad de solidificación a partir de la suposición de que la curva cero de Newton simula el comportamiento si no se presentara el cambio de fase, es decir la solidificación del compuesto eutéctico.



**Figura 4.1.7** Laplaciano del campo de temperatura calculado a partir de dos posiciones radiales conocidas medidas experimentalmente.

En el método de análisis térmico de Fourier no emplea una interpolación exponencial, a diferencia del método de Newton, para el cálculo de la curva cero de Fourier (ZF) es necesario conocer el laplaciano del campo de temperaturas. Para poder calcular el laplaciano del campo de temperatura (**Fig. 4.1.7**) se requiere de la lectura de dos termopares colocados en dos posiciones conocidas, las cuales fueron medidas experimentalmente mediante un vernier (Ver **tabla 4.1.1**). El laplaciano del campo de temperaturas permite conocer el cambio de la velocidad de enfriamiento con respecto del tiempo en cada una de las etapas de enfriamiento de sistema molde-metal-medio de enfriamiento.

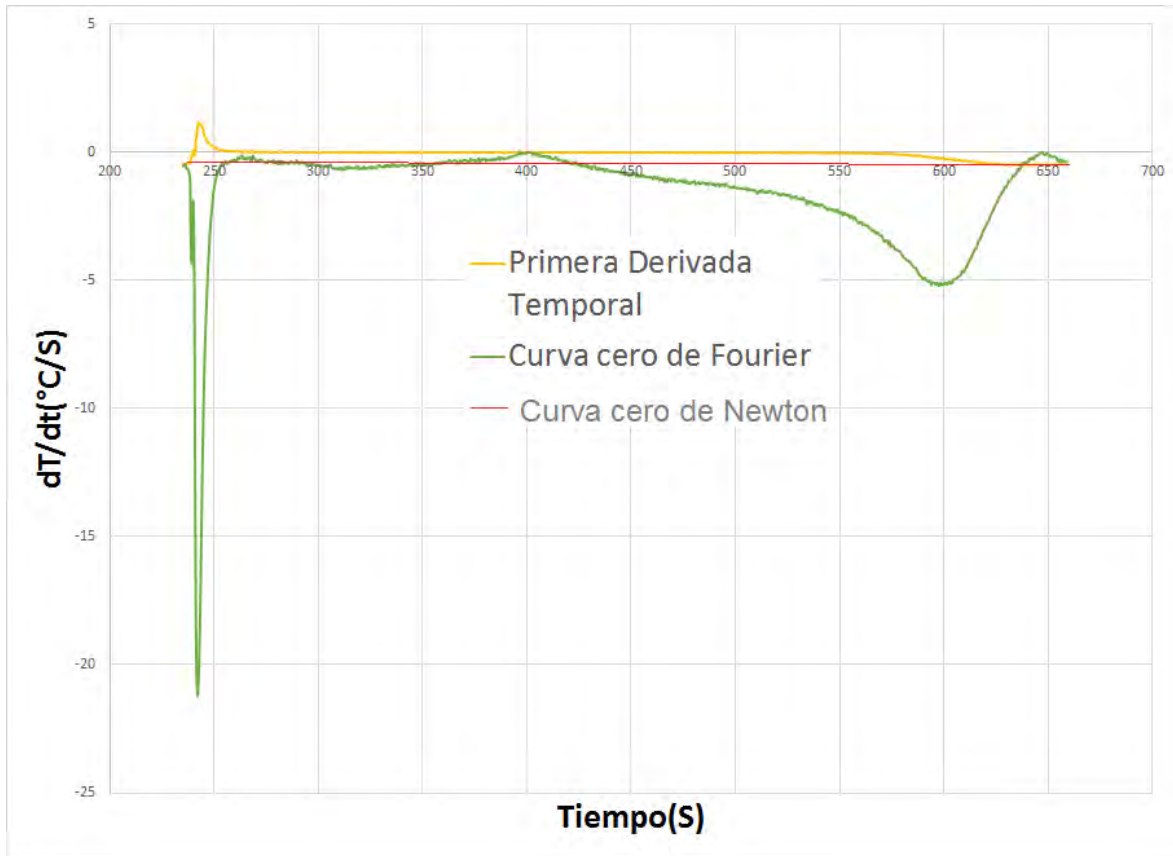
Una vez obtenido el laplaciano del campo de temperaturas para cada una de las muestras se puede proceder a emplear el FTA, para la obtención de la curva cero de Fourier a partir de la cual se puede conocer la cantidad de calor liberado debido a la formación de la fase eutéctica Al-Cu y la evolución de la fracción sólida con respecto al tiempo.



**Figura 4.1.8.** Curva cero de Fourier para la muestra CF33

En la **fig. 4.1.8** se puede observar la gráfica de la primera derivada y la curva cero de Fourier calculado como se explicó a detalle en el capítulo 1 de esta tesis. Si comparamos la aproximación hecha por el método de NTA, podemos ver que los resultados para la curva cero de Fourier no son hechos mediante una interpolación si no mediante el campo de temperaturas del sistema.

En la **figura 4.1.9** Se muestran las diferentes formas obtenidas para las curvas cero, como se mencionó anteriormente, los métodos de análisis térmico parten de dos aproximaciones diferentes para la generación de la curva cero, por lo tanto se encuentran diferencias entre las propiedades calculadas mediante el método NTA con respecto al FTA. Estas diferencias varían dependiendo de cada muestra y de la forma del laplaciano del campo de temperatura obtenido mediante el método de Fourier.



**Figura 4.1.9** Comparación entre las curvas Zero de Newton y Fourier, que posteriormente permiten obtener la evolución de la fracción sólida.

El significado físico del área que se encuentra bajo la curva entre la primera derivada y las curvas cero de Newton y Fourier, se muestra en las **fig. 4.1.10 y 4.1.11**. Esta área está asociada al calor latente de solidificación, el cual se determina al aplicar una integración numérica entre los puntos entre los tiempos de inicio y término de solidificación. La ecuación que se muestra en las **fig. 4.1.10 y 4.1.11** permite calcular el valor de entalpía de solidificación para cada una de las probetas, con dos predicciones la de Newton y la precedida por la curva cero Fourier.

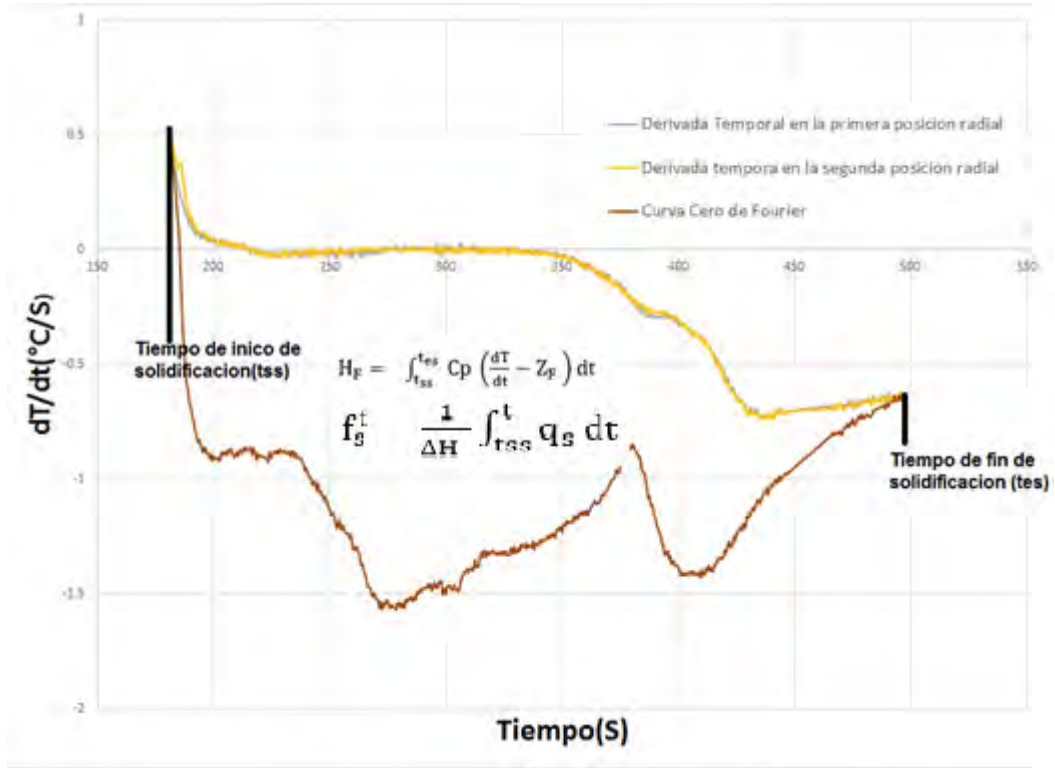


Figura 4.1.10 Curva Cero de Fourier y significado físico del área entre la primera derivada y la curva cero.

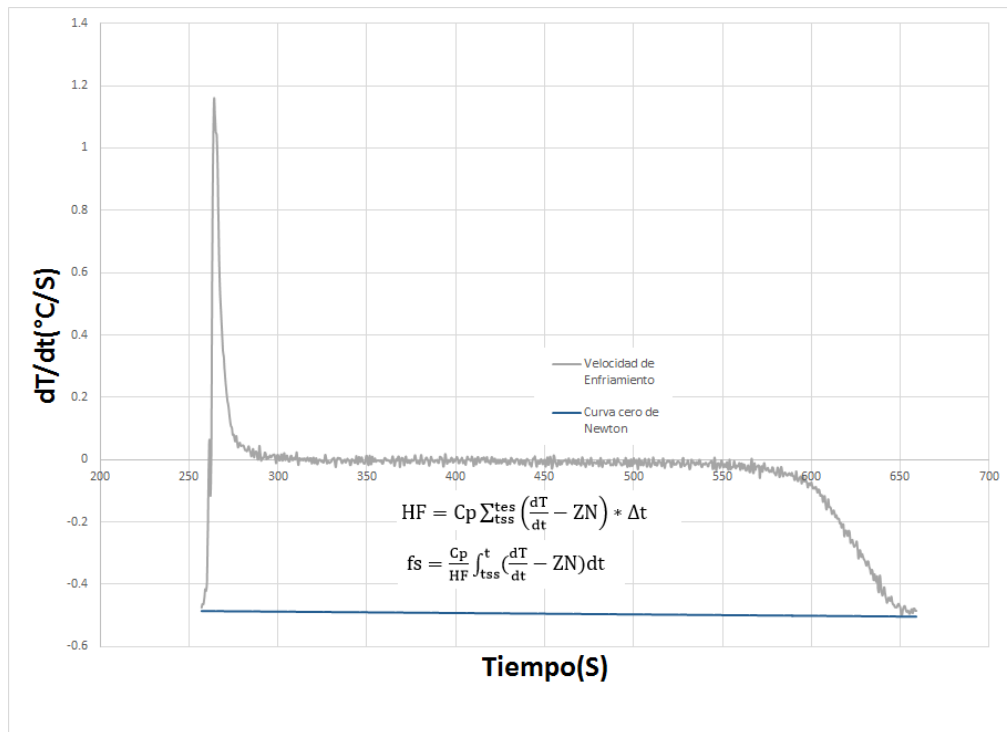


Figura 4.1.11. En la figura se muestra que el área entre la curva cero de Newton y la primera derivada temporal corresponde a la entalpia de transformacion y se puede calcular mediante una integracion numerica.

Una vez que se conocieron los datos de curvas cero de Newton y de Fourier se procedió mediante integración numérica a calcular valores experimentales de entalpia de solidificación. Se obtuvieron los siguientes resultados:

**Tabla 4.1.2** Valores de entalpia de solidificación obtenidos mediante NTA Y FTA para cada una de las probetas de aleación eutéctica Al-Cu, para las probetas con enfriamiento forzado.

Muestra	HF(FTA) $\frac{J}{Kg}$	HF(NTA) $\frac{J}{Kg}$
<b>AF33</b>	313669.051	368758.32
<b>BF33</b>	341312.073	324770.693
<b>CF33</b>	333224.572	330442.01
<b>Promedio</b>	329402.016±0.116	341323.674±0.195

**Tabla 4.1.3** Valores de entalpia de solidificación obtenidos mediante FTA y NTA para las probetas con enfriamiento normal.

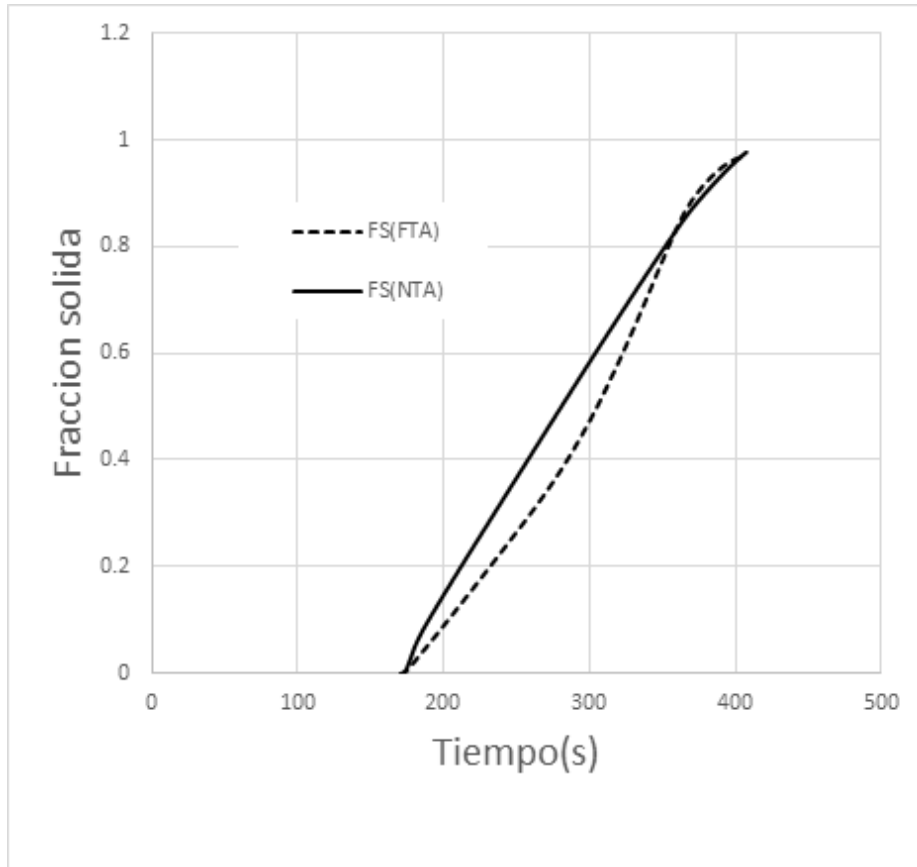
Muestra	HF(FTA) $\frac{J}{Kg}$	HF(NTA) $\frac{J}{Kg}$
<b>AN33</b>	325567.077	297757.604
<b>BN33</b>	314800.851	300453.149
<b>CN33</b>	307882.788	299227.488
<b>Promedio</b>	341576.069±0.01	306901.544±0.135

En las **tablas 4.1.2** y **4.1.3** se encuentran reportados los valores calculados de entalpia de solidificación para cada una de las muestras, la variaciones obtenidas con respecto al valor experimental reporta por Morua et al.[16] que es de  $306000\frac{J}{Kg}$ , el cual fue obtenido con calorimetría diferencial de barrido, las diferencias entre los valores se deben a las variaciones en la masa de cada muestra y a las diferentes velocidades de enfriamiento obtenidas para cada probeta, los valores obtenidos para las probetas con enfriamiento normal se aproximan más al valor experimental, que las enfriadas mediante un flujo de aire, esto es debido a que las simulaciones con enfriamiento normal están mas cerca del valor de entalpia de solidificación obtenido al equilibrio, ya que al aumentar la velocidad de solidificación en la probeta el valor obtenido se aleja más del valor teórico, debido a que la velocidad de enfriamiento es mayor y por lo tanto se aleja más de valor obtenido al equilibrio térmico con enfriamiento normal.

Cada método de análisis térmico predice un área bajo la curva diferente para cada método, de ahí se dan las variaciones con respecto al valor reportado.

En la **Fig. 4.1.11** se observa como es la evolución de la fracción solida entre los tiempos de inicio y termino de solidificación para los procedimientos de análisis térmico NTA y FTA.. La tendencia de la evolución de la fracción solida obtenida empleando el método de Newton es prácticamente lineal. Mientras que la calculada mediante el método de Fourier tiene forma sigmoideal.





**Figura 4.1.12** Evolución de la fracción solida contra el tiempo calculado mediante NTA y FTA experimentalmente.

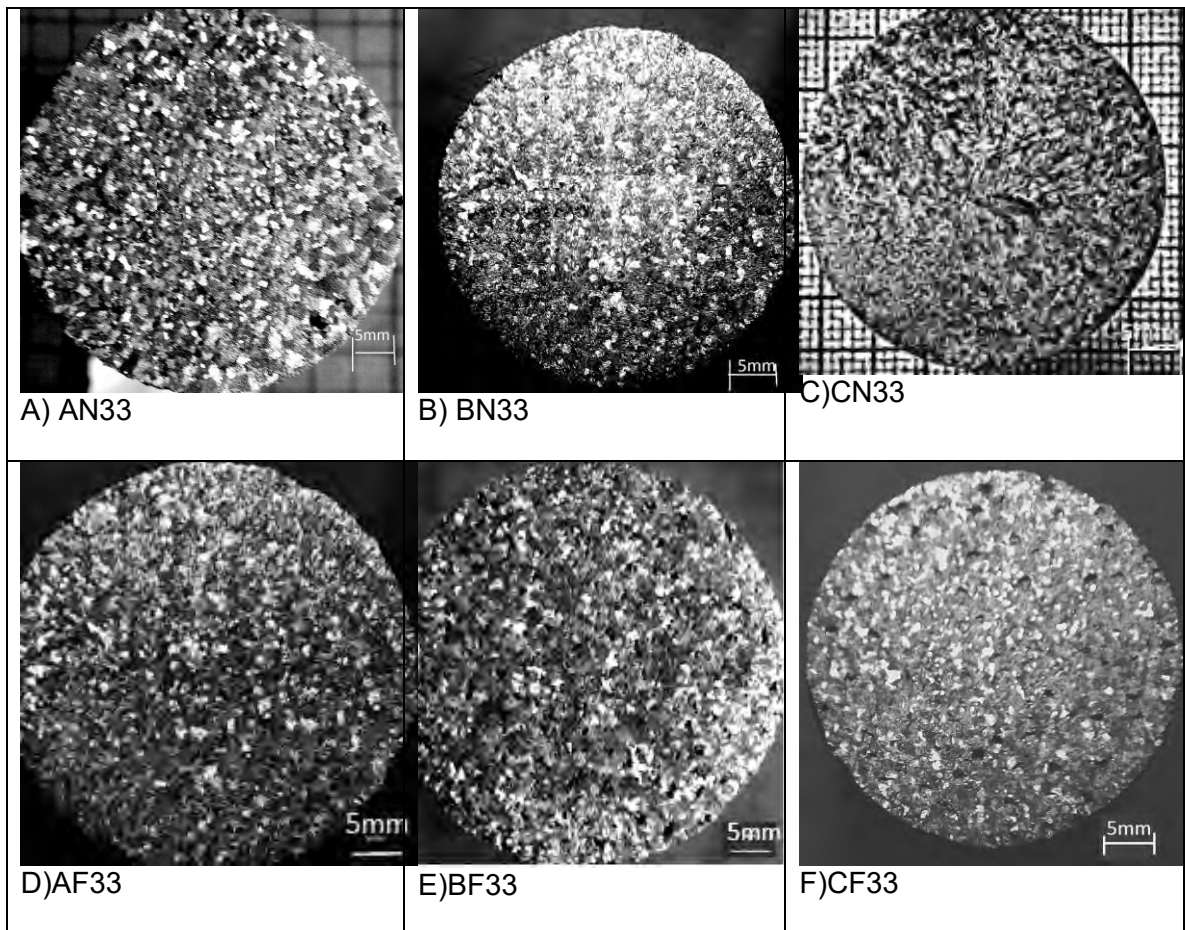
Los métodos de FTA y NTA dan sólo información sobre la evolución de la fracción sólida, ( $f_s$ ), entalpía de fusión (HF), y la velocidad de solidificación, ( $\frac{df_s}{dt}$ ). Una vez que se tiene la predicción de la evolución de la fracción sólida, se calcula la velocidad de solidificación mediante el método de diferencias finitas divididas.

## 4.2 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE NÚCLEOS POR UNIDAD DE VOLUMEN.

Para La determinación de la densidad de núcleos por unidad de volumen se emplean en las muestras de aleación eutéctica Al-Cu técnicas metalográficas de lijado, pulido y ataque termoquímico para revelar las macro estructuras, posteriormente se cuenta la densidad de núcleos por unidad de volumen ( $N_{gv}$ ), mediante una técnica conocida como método de las intersecciones y una ecuación estereográfica que relación la densidad de núcleos por unidad de área y permite la obtención de la densidad de núcleos por unidad de volumen, siendo esta un parámetro necesario para conocer mediante los parámetros cinéticos de crecimiento equiaxial eutéctico.

En la **Fig. 4.2.1**. Se presentan las probetas macro atacadas A), B), C) corresponden a las probetas de enfriamiento normal y D), E), F) corresponden a las probetas con enfriamiento forzado.

**Figura 4.2.1** Se presentan las metalografías obtenidas de realizar el ataque termoquímico Poulton a cada una de las probetas



**Tabla 4.2.2** Densidad volumétrica de núcleos obtenida para las probetas con enfriamiento forzado.

Muestra	$Ngv\left(\frac{\text{nucleos}}{\text{m}^3}\right)$
AF33	$2.85 \times 10^9$
BF33	$2.30 \times 10^{10}$
CF33	$3.84 \times 10^{10}$
Promedio	$2.996 \pm 0.780 \times 10^{10}$

**Tabla 4.2.3** Densidad de núcleos por unidad de volumen calculada para las probetas con enfriamiento normal.

Muestra	$Ngv\left(\frac{\text{nucleos}}{\text{m}^3}\right)$
AN33	$2.11 \times 10^{10}$
BN33	$2.30 \times 10^{10}$
CN33	$1.96 \times 10^{10}$
Promedio	$2.123 \pm 0.170 \times 10^{10}$

En las tablas 4.2.2 y 4.2.3 Se presentan las densidades de núcleos por unidad de volumen ( $N_{gv}$ ) para cada una de las probetas, se observan diferencias entre los valores calculados para las probetas con enfriamiento normal y con enfriamiento rápido. En las probetas con enfriamiento normal se obtuvo una densidad de núcleos por unidad de volumen menor que en el las probetas enfriadas con enfriamiento forzado, ya que el disminuir la velocidad de solidificación el crecimiento de los granos es más lento, lo que permite la formación de granos con radio promedio mayor que en las muestras enfriadas con aire forzado, la cuales al aumentar la velocidad de enfriamiento dan menos tiempo para el crecimiento de grano lo cual genera una radio promedio de grano menor y por lo tanto una mayor densidad de núcleos por unidad de volumen.

El valor teórico reportado por Morua Et. Al. [24] es de  $2.3 \pm x10^{-10} \frac{\text{granos}}{\text{m}^3}$ , en los resultados presentados podemos en las tablas 4.2.2 y 4.2.3 podemos observar que el valor que mas se aproxima al reportado es el correspondiente a las muestras con enfriamiento normal, ya que el enfriamiento normal está más cerca del equilibrio térmico, que el enfriamiento forzado; sin embargo los valores reportados en la literatura y los presentado en este trabajo, presentan una buena concordancia, a pesar de las diferencia que se presentaron en la velocidad de enfriamiento.

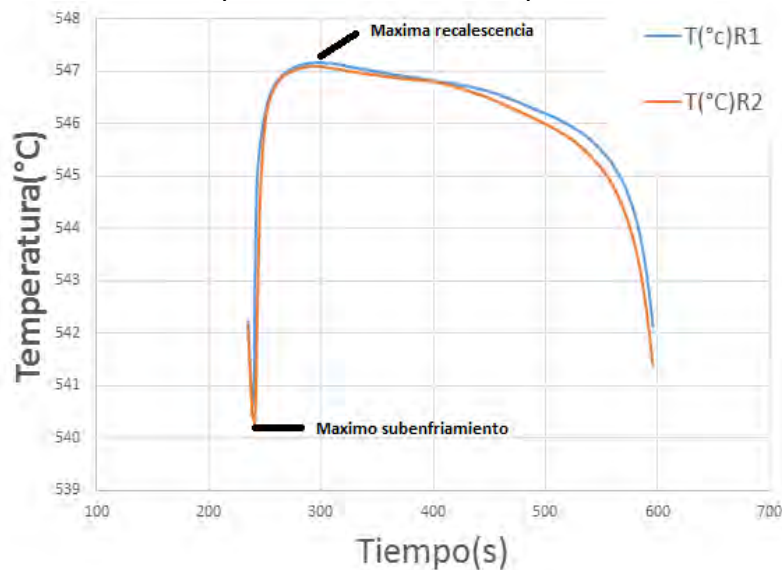
### 4.3 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS DE CRECIMIENTO DE GRANO.

A continuación se presenta el tratamiento numérico que se dio a los datos experimentales para poder obtener datos de la cinética de crecimiento de grano, que son los coeficientes pre exponencial y exponencial de crecimiento de grano  $\mu$  y  $n$ .

#### 4.3.1. MÉTODO DE CRECIMIENTO LIBRE (FREE GROWTH)

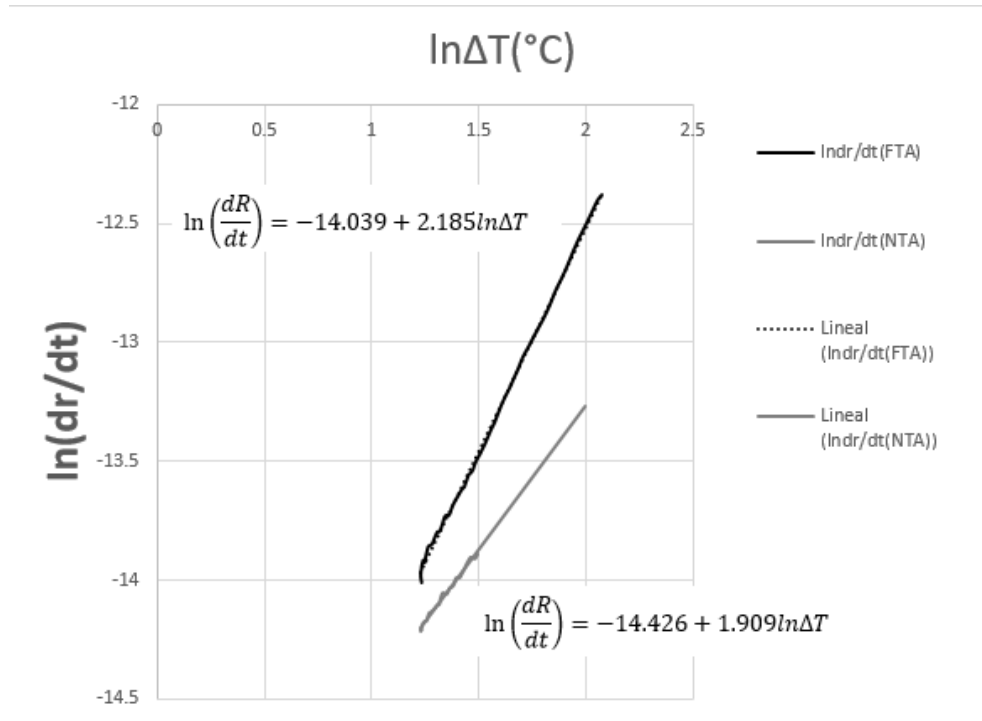
Para obtener información más detallada sobre la cinética de crecimiento equiaxial eutéctica, se requiere de una relación que conecte la velocidad de solidificación con la velocidad de crecimiento del grano. Esta relación (**Ecu.1.4.3**) se puede obtener de un modelo simple de crecimiento equiaxial eutéctico, que involucra el crecimiento simultáneo de  $N$  esferas del mismo radio.

El método, propuesto por Morua Et. Al. [24] supone el libre crecimiento del grano y una dependencia exponencial de la velocidad de crecimiento de los granos con respecto al subenfriamiento. Para el empleo del método de crecimiento libre, el primer paso fue emplear una ecuación en la cual el radio de los granos estuviese en función de variables constantes conocidas como la densidad de núcleos por unidad de volumen y la evolución de la fracción sólida de la muestra. Para poder calcular los parámetros cinéticos de crecimiento de grano  $\mu$  y  $n$  mediante el método de crecimiento libre, es necesario Identificar en la curva de enfriamiento los intervalos de máximo subenfriamiento y máxima recalescencia. En la **Fig. 4.3.1** Se observan los puntos de máximo subenfriamiento (siendo esta la menor temperatura que alcanza el sistema durante la solidificación), una vez que se alcanza la temperatura de máximo subenfriamiento, la temperatura del sistema se incrementa hasta alcanzar un valor máximo, este punto se conoce como punto de máxima recalescencia.



**Figura 4.3.1.** Temperatura de máximo subenfriamiento y máxima recalescencia en la curva de enfriamiento experimental de la aleación eutéctica Al-Cu.

En el gráficos que se presentan a continuación se graficó el logaritmo de la diferencia de temperatura contra el logaritmo de la deriva del radio con respecto del tiempo, para obtener una línea recta, donde  $n$  es la pendiente y  $\ln \mu$  la ordenada al origen. Mediante el empleo del software TCWIN se procesó cada una de las curvas, para mediante ajuste numérico encontrar el valor de la pendiente y la ordenada al origen de cada recta.



**Figura 4.3.2.** Gráfico obtenido de la aplicación del método FG

En la figura 4.3.2 se observan los resultados de aplicar el método de crecimiento libre, se comparan los resultados predichos por el método NTA y FTA, los valores del parámetro  $n$  son muy cercanos al valor predicho por Degand para el parámetro exponencial  $n$  de la aleación eutéctica Al-Cu.

**Tabla 4.3.1.** Coeficientes cinéticos de crecimiento de grano para cada una de las muestras obtenidos mediante el método de crecimiento libre para probetas experimentales de aleación eutéctica Al-Cu con enfriamiento normal (se usó un intervalo de confianza de 95%).

Muestra	$n(\text{NTA})$	$n(\text{FTA})$	$\mu(\text{NTA})$	$\mu(\text{FTA})$
AN33	1.733	2.135	$2.64 \times 10^{-7}$	$1.56 \times 10^{-7}$
BN33	1.898	1.995	$5.505 \times 10^{-7}$	$1.29 \times 10^{-7}$
CN33	1.909	2.185	$5.43 \times 10^{-8}$	$1.99 \times 10^{-7}$
<b>Promedio</b>	$1.846 \pm 0.098$	$2.105 \pm 0.098$	$4.525 \times 10^{-7} \pm 0.163$	$1.613 \times 10^{-7} \pm 0.353$

**Tabla 4.3.2.** Coeficientes cinéticos de crecimiento de grano para cada una de las muestras obtenidos mediante el método de crecimiento libre para probetas experimentales de aleación eutéctica Al-Cu con enfriamiento forzado.

Muestra	n(NTA)	n(FTA)	$\mu$ (NTA)	$\mu$ (FTA)
AF33	1.633	2.263	$6.63 \times 10^{-7}$	$1.83 \times 10^{-7}$
BF33	1.701	2.157	$1.703 \times 10^{-7}$	$1.838 \times 10^{-7}$
CF33	1.719	2.099	$2.30 \times 10^{-8}$	$1.321 \times 10^{-7}$
Promedio	$1.684 \pm 0.0453$	$2.173 \pm 0.083$	$3.36 \times 10^{-7} \pm 0.288$	

En las tablas 4.3.1 y 4.3.2 se presentan los valores de  $\mu$  y  $n$  para las probetas, los valores de los coeficientes cinéticos depende de la velocidad de crecimiento de grano y la velocidad de enfriamiento, las diferencias presentadas durante la experimentación en las velocidades de enfriamiento se reflejan en los valores obtenidos para  $\mu$  y  $n$ , los valores obtenidos para las probetas con enfriamiento normal más cercanos entre sí, ya que como se muestra en la Fig 4.1.2 las velocidades de enfriamiento presentan una mayor similitud, que las probetas con enfriamiento rápido en las que se presentaron variaciones en el flujo de aire introducido mediante un compresor (Ver Figura 4.1.1.), sin embargo solo la muestra AF33 presenta una diferencia significativa, ya que las probetas BF33 y CF33, presentaron la misma velocidad de enfriamiento. A pesar de las variaciones en las velocidades de enfriamiento presentadas durante la experimentación, se observa que el valor de parámetro exponencial  $n$ , tiende a dos cuando es calculado mediante NTA, mientras que cuando se calcula con el método FTA el valor es igual a dos o ligeramente mayor. Mientras que para el parámetro pre exponencial  $\mu$  el orden de magnitud esta entre  $10^{-8}$  y  $10^{-7}$  cuando se calcula mediante el método de Newton, mientras que los valores calculados por FTA son de magnitud  $10^{-7}$ .

#### 4.3.2 MÉTODO DE DEGAND.

Se han hecho esfuerzos previos para desarrollar metodologías que permitan caracterizar el crecimiento del grano durante la solidificación de aleaciones. Degand Et al., [14] llevaron a cabo experimentos con Al-Si de composición eutéctica con adiciones de Sr, encontrando que si el valor del coeficiente exponencial  $n$ , se mantiene constante e igual a 2, de acuerdo con la teoría clásica de crecimiento eutéctico, es posible calcular el parámetro pre exponencial  $\mu$ , mediante la determinación del radio promedio de grano, empleando un criterio de fin de solidificación una vez que la fracción sólida alcanza el valor 0.74.

Para calcular el parámetro pre exponencial de crecimiento de grano  $\mu$  mediante el método de Degand fue necesaria la determinación del radio promedio en el intervalo de temperatura que va desde el punto de inicio de solidificación hasta que se alcanza un valor para la fracción sólida 0.74. No fue necesario calcular el parámetro  $n$ , ya que Degand supone que este tiene un valor constante de 2.

Los resultados obtenidos para cada una de las probetas experimentales se muestran en las tablas 4.3.3 y 4.3.4.

**Tabla 4.3.3.** Valores del parámetro pre exponencial  $\mu$  calculados para la probetas con enfriamiento forzado mediante NTA Y FTA.

Muestra	$\mu(\text{NTA})$	$\mu(\text{FTA})$
AF33	$3.67 \times 10^{-7}$	$1.97 \times 10^{-7}$
BF33	$5.44 \times 10^{-8}$	$1.12 \times 10^{-8}$
CF33	$4.85 \times 10^{-8}$	$1.18 \times 10^{-8}$
Promedio	$4.65 \times 10^{-8} \pm 0.901$	$1.42 \times 10^{-8} \pm 0.474$

**Tabla 4.3.4** Valores del parámetro pre exponencial  $\mu$  calculados para las probetas con enfriamiento normal mediante NTA Y FTA.

Muestra	$\mu(\text{NTA})$	$\mu(\text{FTA})$
AN33	$6.56 \times 10^{-8}$	$1.58 \times 10^{-8}$
BN33	$2.63 \times 10^{-8}$	$1.68 \times 10^{-7}$
CN33	$2.01 \times 10^{-8}$	$1.01 \times 10^{-8}$
Promedio	$3.73 \times 10^{-8} \pm 0.246$	$1.42 \times 10^{-8} \pm 0.361$

Los resultados obtenidos para el parámetro pre- exponencial de crecimiento de grano obtenidos mediante el método de Degand, presentan variaciones debidas a la diferencia que se presentó en las velocidades de enfriamiento, como se mencionó anteriormente, sin embargo se observa una tendencia, ya que el orden de magnitud es de  $10^{-8}$ , a diferencia de los resultados obtenidos con el método de crecimiento libre, los cuales se aproxima mas a los valores reportados por Morua Et. Al. [24], siendo estos de orden de magnitud  $10^{-7}$ .

Considerando esta referencia el método de Degand se descarta como método para calcular parámetros de crecimiento de grano eutéctico.

Los valores del coeficiente cinético exponencial y pre exponencial se alimentaron a los programas de cómputo para simular el enfriamiento y solidificación de la aleación eutéctica mediante dos métodos uno global y otro infinitesimal.



#### 4.4 VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA PROPUESTA PARA SIMULAR EL ENFRIAMIENTO Y LA SOLIDIFICACIÓN DE LA ALEACIÓN EUTÉCTICA

En esta sección se presentan los resultados de introducir los valores de entalpia de solidificación, densidad de núcleos por unidad de volumen, coeficiente global de transferencia de calor y parámetros cinéticos de crecimiento de grano ( $\mu$  y  $n$ ) a los modelos propuestos para simular el enfriamiento y la solidificación de una aleación eutéctica.

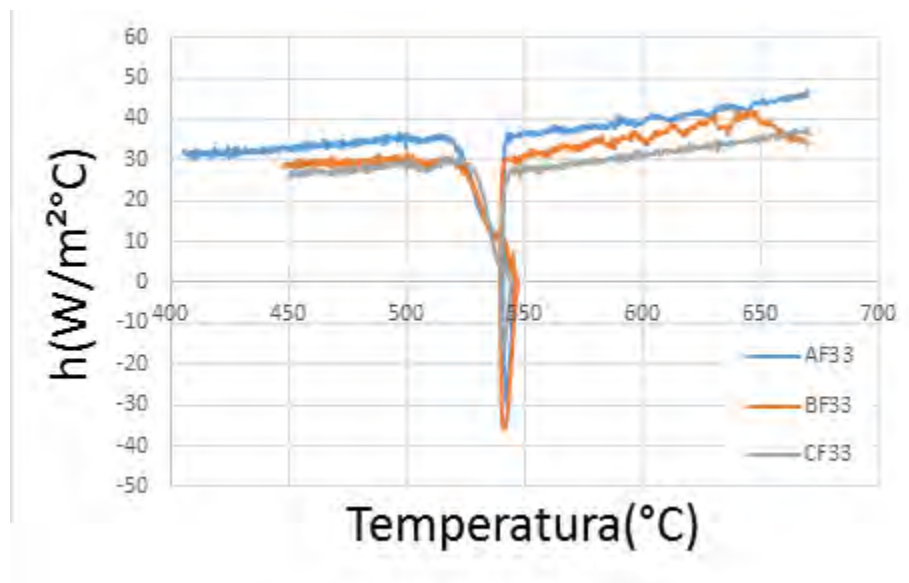
El modelo global considera la masa de la probeta y ya que se conocen las masas experimentales de cada una de las probetas, se introduce la masa de la muestra al programa de cómputo. El modelo infinitesimal, no considera la masa de la muestra, los detalles del modelo infinitesimal se presentan a detalle en la tabla 2.3.1.

#### 4.4.1 MODELO GLOBAL: OBTENCION DEL COEFICIENTE GLOBAL DE TRANFERENCIA DE CALOR EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

El objetivo de esta sección es la obtención de una función que describa la dependencia del coeficiente global de transferencia de calor en función de la temperatura; para ello es necesario realizar un balance global del sistema, Dicho balance se realizó en el primer capítulo de este trabajo, en función de dicho balance, fue posible obtener una expresión para que el coeficiente global de transferencia de calor en función de la temperatura experimental.

Para realizar el cálculo de una función que represente el coeficiente global de transferencia de calor durante el enfriamiento y solidificación de la aleación eutéctica, se consideran la masa y el área de transferencia de calor, medidas experimentalmente, la capacidad calorífica, tomadas de la tabla 1.5.2, como términos constantes, de manera que el coeficiente de transferencia de calor queda en función de la derivada temporal de la curva de enfriamiento y la temperatura del sistema, considerando que  $T_{\infty}$  que es la temperatura del medio de enfriamiento que está en contacto con la pieza, también como constante.

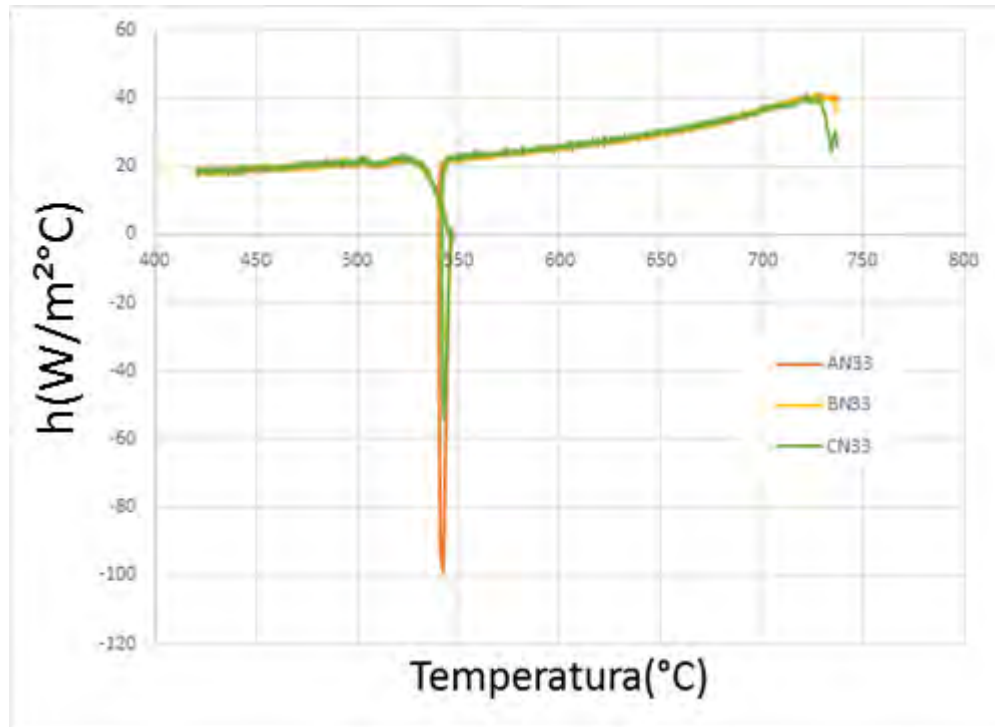
Los resultados obtenidos en el procesamiento numérico fueron graficados y procesados a fin de obtener al coeficiente global de transferencia de calor como una función de la temperatura,  $h \left( \frac{W}{m^2 \cdot C} \right)$ .



**Figura 4.4.1** Coeficiente global de transferencia de calor en función de la temperatura para las probetas con enfriamiento rápido,

En la **Fig. 4.4.1** se observa el coeficiente global de transferencia de calor graficado como una función de la temperatura. Las diferencias entre cada una de las curvas presentadas en la **Fig. 4.4.1**, son debidas a las diferencias en el suministro de aire, durante el enfriamiento de las probetas. A pesar de las diferentes velocidades de enfriamiento se observa que la función sigue la misma tendencia, para todos los casos, lo cual permite

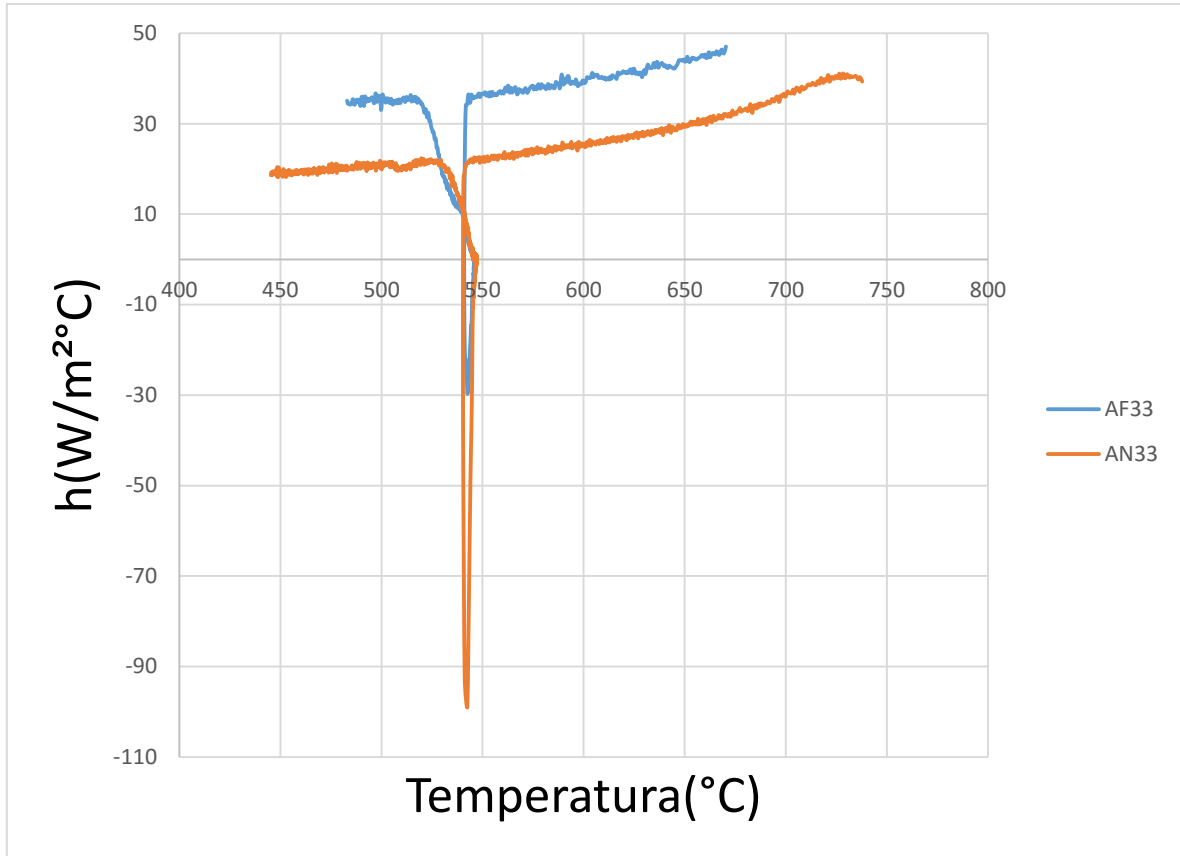
obtener una función que simule el comportamiento de  $h$  durante el enfriamiento y solidificación de la aleación eutéctica.



**Figura 4.4.2** Coeficiente global de transferencia de calor en función de la temperatura para las probetas con enfriamiento normal.

En las figuras 4.4.1 y 4.4.2 Se muestran los gráficos obtenidos para obtener el coeficiente global de transferencia de calor en función de la temperatura, que se obtuvieron de emplear el modelado inverso de la solidificación. Se observa que el coeficiente global de transferencia tiene la misma tendencia: Durante el enfriamiento del líquido el valor de  $h$  se mantiene relativamente constante oscilando entre los 20 y los 40 ( $\frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C}$ ) para las probetas que fueron enfriadas mediante un flujo de aire suministrado mediante una compresora y las probetas con enfriamiento normal. Cuando se presenta el inicio de la solidificación la función de coeficiente global de transferencia de calor comienza a descender y toma valores negativos, debido a esta discontinuidad, resulta muy difícil obtener una función de coeficiente global de transferencia de calor que describa el comportamiento de la aleación eutéctica durante su solidificación, por lo anterior la discontinuidad debida a la solidificación, fue eliminada con el objetivo de obtener una función de coeficiente global de transferencia de calor en función de la temperatura. Finalmente cuando termina la solidificación y comienza la parte de enfriamiento del sólido, en esta región el valor de  $h$  se mantiene más o menos constante y sigue una tendencia bien definida, lo cual permite modelar como es el comportamiento de  $h$  en la región de enfriamiento del sólido.

Las curvas obtenidas se procesaron, se eliminaron las discontinuidades debidas a la solidificación, y solo se tomaron los datos correspondientes al enfriamiento de la aleación en fase líquida y fase sólida.



**Figura 4.4.3.** Coeficiente global de transferencia de calor para la muestra AF33 (Enfriamiento rápido) y AN33 (enfriamiento normal)

En la **Figura 4.4.3.** Se comparan los valores de  $h$  obtenidos para las dos condiciones de enfriamiento empleadas durante la experimentación. Se puede apreciar que en general los valores de  $h$  son menores para las muestras que fueron enfriadas con aire ya que el valor de  $h$  oscila entre  $30$  y  $50 \frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C}$ , mientras que los valores obtenidos para las probetas normalizadas son menores y se encuentran entre los  $10$  y los  $30 \frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C}$ .

Las curvas obtenidas se procesaron para poder obtener un función que describa el comportamiento de un coeficiente global de transferencia de calor, (se denomina global debido a que incluye las todas las resistencias térmicas asociadas al sistema metal: Metal-air gap- molde-medio de enfriamiento), en función de la temperatura del sistema en cada instante de tiempo para poder así modelar el enfriamiento y la solidificación del sistema bajo estudio.

Se empleó un ajuste numérico y, con la ayuda del software TCWIN, se realizó un análisis matemático para ver cuál era la función matemática que más se aproximaba a los valores obtenidos para coeficiente de transferencia de calor.

La función del coeficiente global de transferencia se aproximó a un polinomio cubico de la forma  $h = a + bT^3$ . Los resultados obtenidos para cada una de las probetas se presentan en la **tabla 4.4.1.**

El criterio seguido para seleccionar la forma de  $h(T)$  fue el coeficiente de correlación (ver tabla 4.4.1), todas las funciones seleccionadas para calcular la dependencia del coeficiente global en función de la temperatura presentan buenos coeficientes de correlación.

**Tabla 4.4.1** Funciones de coeficiente de transferencia de calor en función de la temperatura.

Probeta	a	b	$h = a + bT^3$	$r^2$
<b>AN33</b>	12.28013	$6.601345 \times 10^{-8}$	$h = 12.28013 + 6.601345 \times 10^{-8} T^3$	0.965
<b>BN33</b>	12.827582	$6.395148 \times 10^{-8}$	$h = 12.827582 + 6.3951 \times 10^{-8} T^3$	0.960
<b>CN33</b>	13.40792	$6.1816808 \times 10^{-8}$	$h = 13.40792 + 6.1816808 \times 10^{-8} T^3$	0.970
<b>AF33</b>	27.625124	$5.7187464 \times 10^{-8}$	$h = 27.625124 + 5.718746 \times 10^{-8} T^3$	0.971
<b>BF33</b>	22.386519	$6.2185608 \times 10^{-8}$	$h = 22.386519 + 6.2185 \times 10^{-8} T^3$	0.912
<b>CF33</b>	22.680759	$4.23532 \times 10^{-8}$	$h = 22.680759 + 4.23532 \times 10^{-8} T^3$	0.860

Se realizaron las simulaciones empleando dos modelos mecanísticos explicados a detalle en el capítulo 2 del presente trabajo. Los modelos de enfriamiento y solidificación de la aleación eutéctica emplean dos aproximaciones diferentes una parte de un balance global de energía por lo cual se denomina modelo global, el modelo infinitesimal parte de un sistema de diferencias finitas y emplea el algoritmo de Thomas para el cálculo de la temperatura al tiempo futuro. Los resultados obtenidos de curvas de enfriamiento simuladas fueron comparados con las curvas de enfriamiento obtenidas experimentalmente para cada muestra.

Se obtuvieron los coeficientes exponencial y pre-exponencial obtenidos de emplear los métodos de Degand y el método de crecimiento libre y se alimentaron a programas de cómputo, elaborados en el lenguaje de programación QBASIC, que parte de un balance global de energía para simular el enfriamiento y la solidificación de una aleación eutéctica de composición química 33% en peso de cobre y 67% Aluminio.

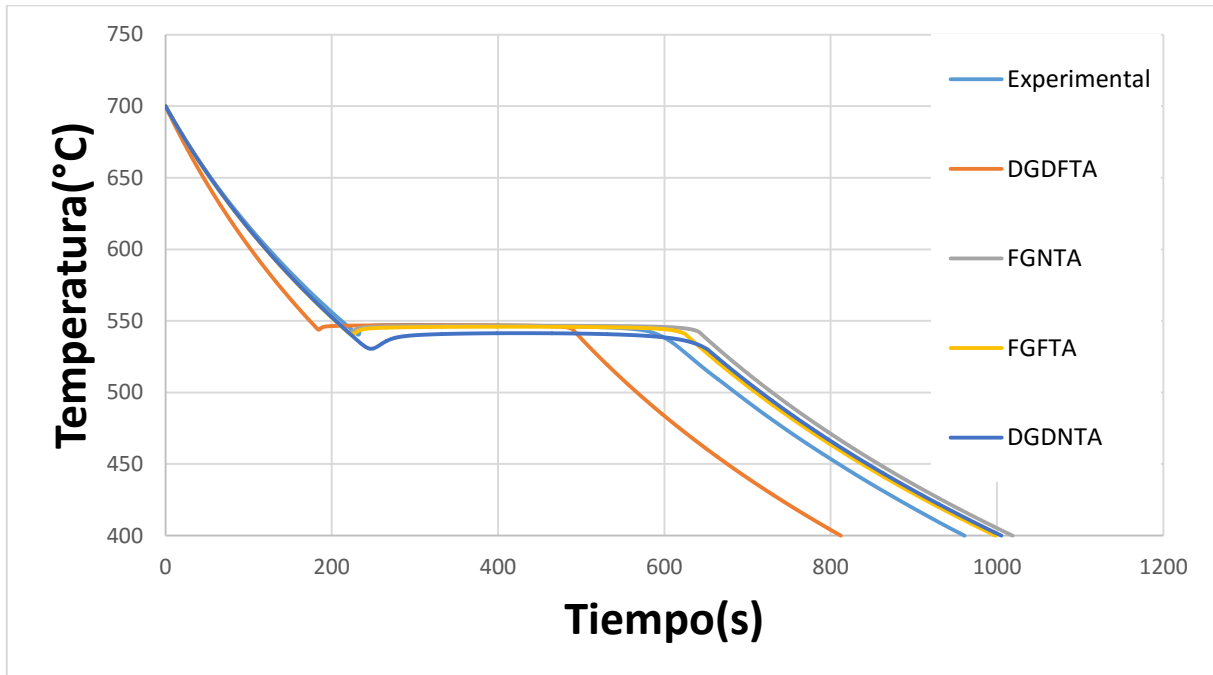
#### 4.4.2 VALIDACION DEL MODELO GLOBAL

En la **Tabla 4.4.2** se muestran resumidas las ecuaciones y suposiciones empleadas en el modelo global que simula el enfriamiento experimental de una aleación eutéctica que se enfría y solidifica.

Tabla 4.4.2 Resumen de las ecuaciones y consideraciones más importantes del modelo global

<b>MODELO GLOBAL</b>		
<b>Condi- ción inicial</b>	$t = 0 \quad T = T_{m0} \quad \forall \quad 0 \leq r \leq R$	
<b>Método de solución</b>	Método de Euler: es un procedimiento para resolver ecuaciones diferenciales ordinarias a partir de un valor o condición inicial.	
	Balance global de energía	Ecuación Característica
<b>Enfriami- ento del liquido</b>	$-hA(T - T_{\infty}) = mC_p \frac{dT}{dt}$	$T = T_{\infty} + (T_{m0} - T_{\infty}) \exp\left(\frac{-hAt}{mC_p}\right)$
<b>Solidifi- cación</b>	$-hA(T - T_{\infty}) + H_f \frac{df_s}{dt} = mC_p \frac{dT}{dt}$	$T^{t+\Delta T} = T^t + \left(\frac{-Ah(T-T_{\infty})}{mC_p} + \frac{H_f}{C_p} \left(\frac{f_s^{t+\Delta t} - f_s^t}{\Delta t}\right)\right) * \Delta t$
<b>Enfriami- ento del sólido</b>	$-hA(T - T_{\infty}) = mC_p \frac{dT}{dt}$	$T^{t+\Delta T} = T^t + \left(\frac{-Ah(T-T_{\infty})}{mC_p}\right) * \Delta t$

En la **figura 4.4.4** Se muestra lo resultados obtenidos de la comparación de los obtenidos experimentalmente con los datos obtenidos de las simulaciones.



**Figura 4.4.4** Curvas obtenidas mediante el modelo global en comparación con la curva experimental obtenida para la muestra AN33.

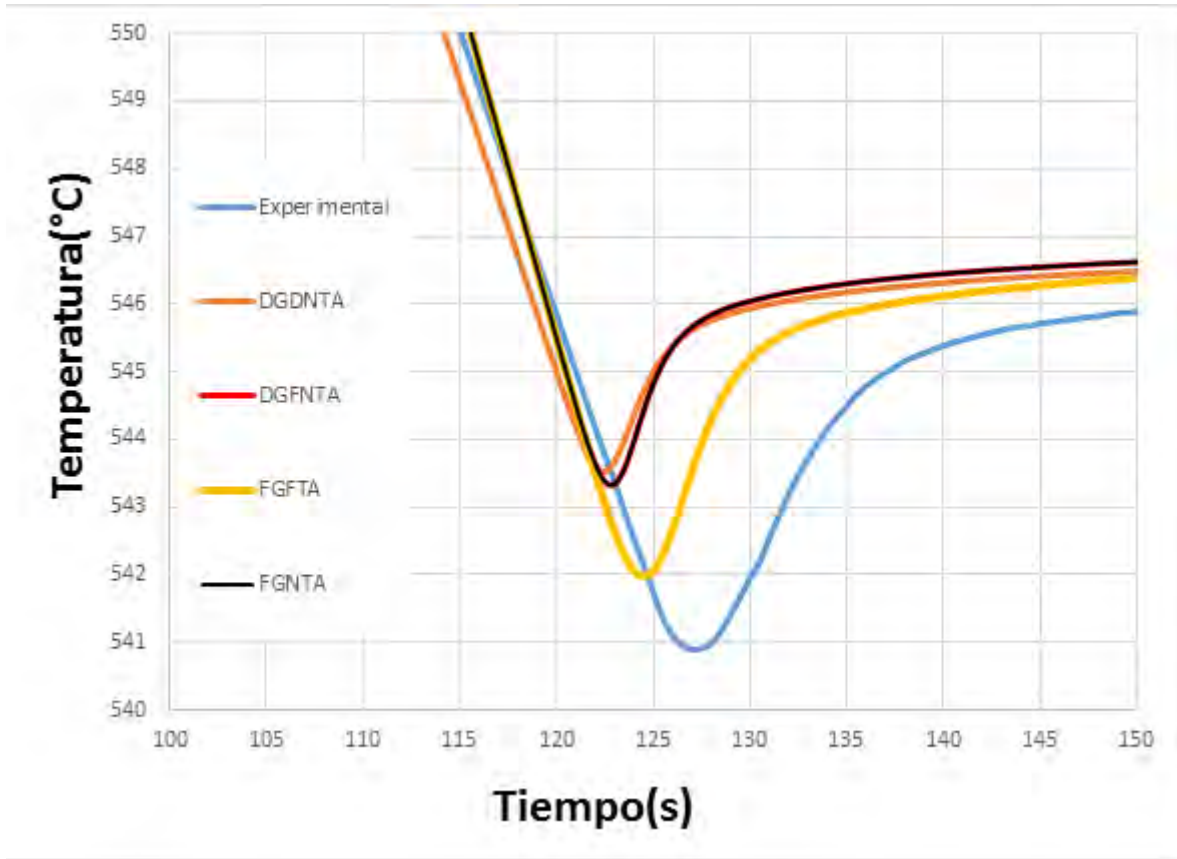
En la figura se observan Las simulaciones obtenidas al aplicar los métodos FTA y NTA, para la obtención de la evolución de la fracción sólida, en combinación con el método de análisis FG y Degand que permiten obtener los coeficientes cinéticos de crecimiento de granos ( $\mu$  y  $n$ ) para las probetas experimentales con diferentes condiciones de enfriamiento. Las curvas simuladas son el resultado obtenido de alimentar al programa de cómputo que simula el enfriamiento y la solidificación de una aleación eutéctica partiendo de una aproximación global.

Las curvas simuladas obtenidas mediante la aplicación del método de crecimiento con libre combinado con los resultados obtenidos del aplicar los análisis FTA y NTA (En los gráficos se muestra como FGNTA Y FGFTA) poseen la misma pendiente de la región de enfriamiento del líquido que la curva obtenida experimentalmente.

Las curvas obtenidas de la aplicación del método de Degand (DGDNTA Y DGDFTA) poseen una pendiente de enfriamiento del líquido que presenta una desviación de más o menos  $10^{\circ}\text{C}$  con respecto a los datos obtenidos mediante la aplicación del método FG.

También se observa (Ver **Fig. 4.4.4**) que las longitudes de las mesetas eutécticas varían para cada curva, esto es debido a que durante la experimentación se varió la masa de cada

una de las probetas, y por lo tanto los resultados obtenidos arrojan diversos resultados de datos de entalpia de fusión, y evolución de Fracción sólida. También se encontraron diferencias en la amplitud del subenfriamiento entra las simulaciones y la curva experimental. Para distinguir mejor las diferencias entre los resultados obtenidos para cada simulación en la siguiente figura se muestra un acercamiento a la región de subenfriamiento eutéctico de la curva de enfriamiento obtenida experimentalmente y las simuladas mediante un modelo con una aproximación global.



**Figura 4.4.5** Diferentes subenfriamiento obtenidos para las curvas simuladas comparadas con la curva experimental para la muestra AN33.

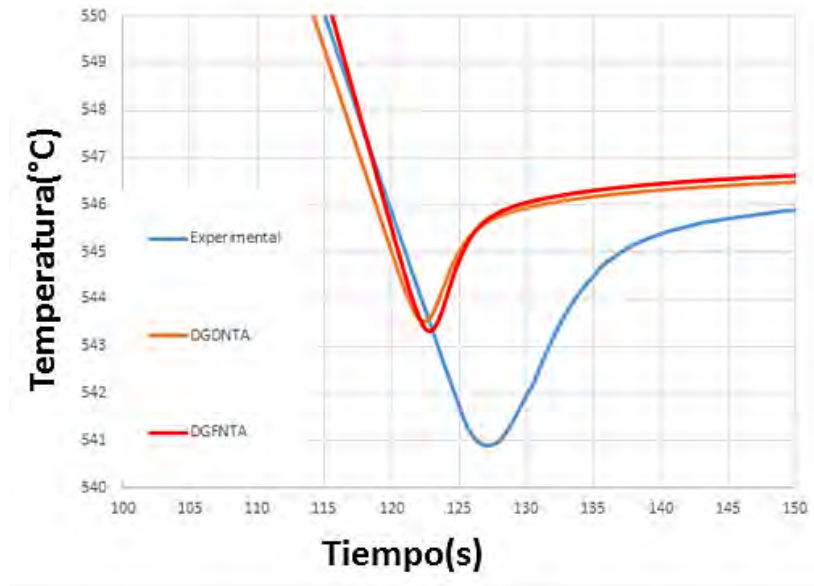
En la **Fig. 4.4.5** se hace un acercamiento a la región del subenfriamiento, con el objetivo de determinar cuál de las aproximaciones empleadas arroja los resultados más cercanos a los obtenidos mediante la lectura de termopares. Vemos que las curvas obtenidas que mejor simulan la solidificación son las que combinaban el método de crecimiento libre con los métodos de análisis térmico de Fourier y Newton.

Las simulaciones obtenidas con el método de Degand presentan una mayor desviación de los valores experimentales, esto se observó en todas las simulaciones que emplearon los datos arrojados por el método de Degand, en este caso presentan un diferente pendiente en la zona de enfriamiento del líquido y la amplitud del subenfriamiento eutéctico.

En la **Fig. 4.4.5**. Se puede observar las curvas de enfriamiento obtenidas mediante el método de Degand combinado con FTA y NTA, las curvas obtenidas de la simulación empleando el modelo global, presentan una pendiente muy similar en la región del

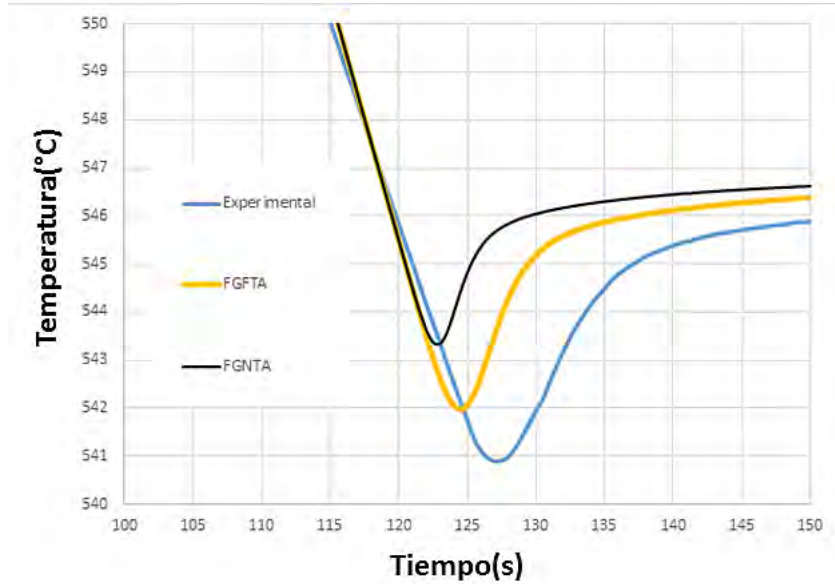


enfriamiento del líquido, sin embargo cuando se inicia la transformación eutéctica, caracterizada por ser la región donde se encuentran los puntos de máximo subenfriamiento y máxima recalcancia, así como el inicio de la meseta de transformación eutéctica, las curvas se desvían mucho de los valores obtenidos experimentalmente.



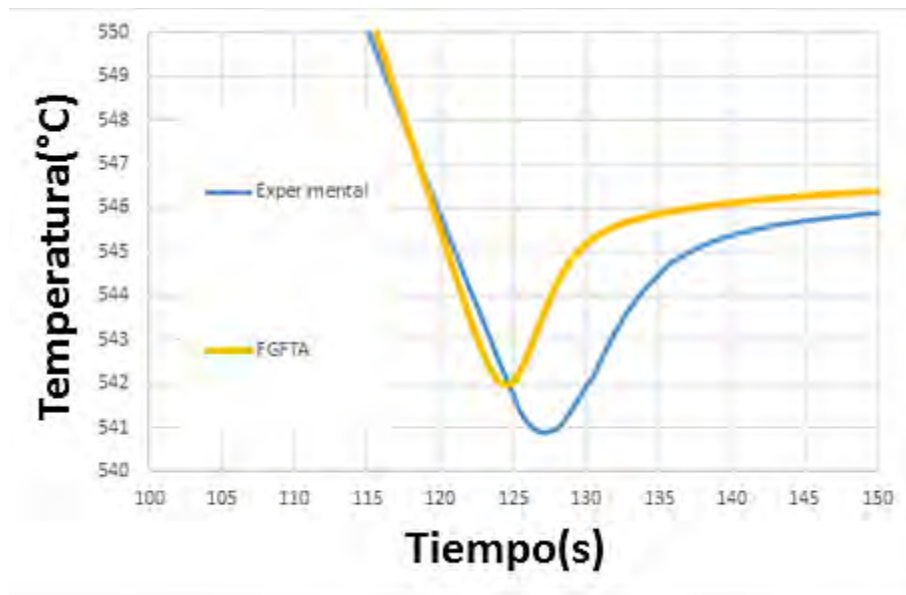
**Figura 4.4.6.** Simulaciones obtenidas mediante el método de Degand comparadas con la curva experimental para la muestra AN33.

Las curvas obtenidas mediante el método de Degand predicen el subenfriamiento dos grados más arriba que la curva experimental que muestra el punto de máximo subenfriamiento a la temperatura de 541°C, mientras que las curvas obtenidas con Degand presentan el máximo subenfriamiento en 543°C. Además la amplitud del subenfriamiento eutéctico predicho mediante Degand es mucho menor que la amplitud del subenfriamiento experimental. Comparando los datos de las curvas obtenidas mediante el método de Degand con las calculadas con el método de crecimiento libre (FG), a pesar que la amplitud del subenfriamiento continua variando, los resultados del método de crecimiento libre se apegan más a la realidad experimental como se muestra en la **Fig. 4.4.7.**



**Figura 4.4.7** Curvas simuladas vs experimental para la muestra AN33

En la **Fig. 4.4.7** se aprecian los resultados obtenidos de las curvas de enfriamiento simuladas aplicando el método de crecimiento libre para calcular los parámetros de cinética de solidificación en combinación con los métodos NTA y FTA. Se observa que las pendientes de la zona de enfriamiento del líquido son prácticamente iguales a las obtenidas experimentalmente. La amplitud del subenfriamiento eutéctico también es diferente pero se acerca más a los datos experimentales. Las diferencias entre la curva de enfriamiento FGFTA y FGNTA es la amplitud y el punto de máximo subenfriamiento, el método de Newton ubica el punto de máximo subenfriamiento en 543°C, el método de Fourier en 542°C y el presentado por la curva experimental en 541°C.



**Figura 4.4.8.** Curva de enfriamiento de la muestra AN33, que muestra la curva experimental con la simulada usando FG y FTA.

La **Fig. 4.4.8** presenta la comparación de curvas de enfriamiento en la región específica del subenfriamiento obtenidos de aplicar los métodos FG y FTA y los experimentales. Las pendientes del líquido son similares y la amplitud del subenfriamiento predicha por la curva FGTA son los resultados que más se asemejan a los resultados obtenidos experimentalmente.

En vista de que los resultados obtenidos usando el método de Degand para la obtención del coeficiente cinético pre exponencial  $\mu$  y el parámetro exponencial  $n$  con un valor constante e igual a dos, combinado con los métodos de análisis térmico de Newton y Fourier los resultados obtenidos de combinar estos modelos están más alejado de los datos experimentales( Ver **Fig. 4.4.7**), por lo tanto se puede concluir que para la simulación del enfriamiento y solidificación de aleaciones eutécticas, El método de crecimiento libre combinado con FTA, ofrece una mayor precisión en el momento de realizar la simulación del enfriamiento y solidificación de la aleación eutéctica Al-Cu.

### 4.4.3 VALIDACIÓN DEL MODELO INFINITESIMAL

Se procedió a utilizar el modelo infinitesimal, presentado y explicado a detalle en el capítulo dos de esta tesis (Ver **tabla 2.3.1**), con el propósito de verificar la adecuada implementación del método FTA en cuanto a la generación de ZF así como de la evolución de la fracción sólida (fs) y la velocidad de crecimiento de grano (dfs/dt), y del valor obtenido de entalpia de transformación (HF), en las **Tablas 4.4.3.1** y **4.4.3.2**. Se presenta la información que fue alimentada a los programas de cómputo que simulan la solidificación de la aleación eutéctica. Se usaron los mismos datos de entalpia de fusión para cada simulación de  $306000 \frac{J}{Kg}$ , una temperatura de colada de  $700^{\circ}C$ , una densidad promediada de los valores reportados para la aleación líquida y sólida con un valor de  $4300 \frac{Kg}{m^3}$  una capacidad calorífica de  $893 \frac{J}{Kg^{\circ}C}$  conductividad térmica de  $172 \frac{W}{m^{\circ}C}$  con una temperatura eutéctica de  $548^{\circ}C$ .

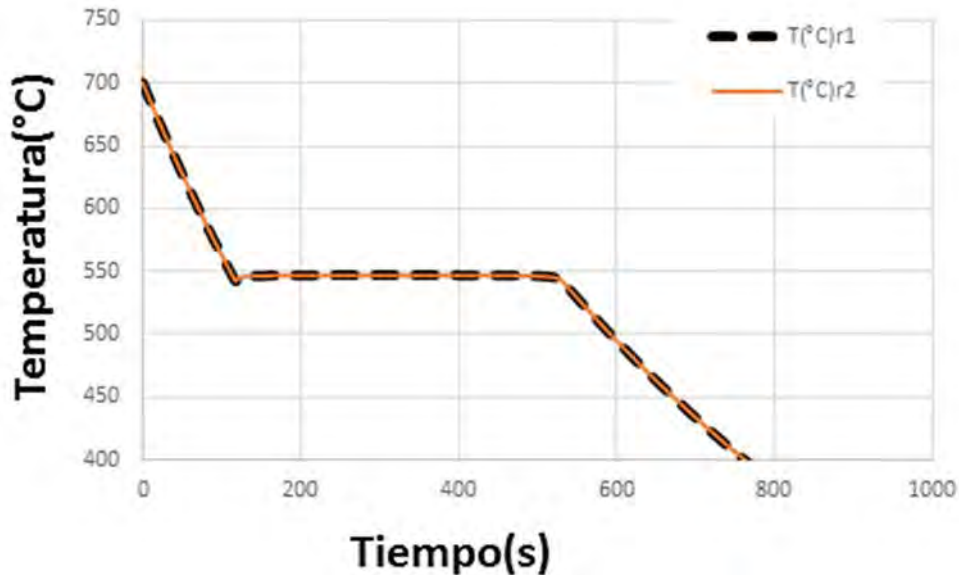
**Tabla 4.4.3.1** Resumen de los datos obtenidos del procesamiento de datos para las curvas de enfriamiento experimentales de la aleación eutéctica Al-Cu enfriadas con enfriamiento forzado.

probeta AF33	NTA	FTA
$\mu_{Degand}$	$3.67x10^{-7}$	$4.97x10^{-7}$
$n_{Degand}$	2	2
$n_{FG}$	1.633	2.263
$\mu_{FG}$	$6.663X10^{-7}$	$1.83x10^{-7}$
$Ng_v(\frac{Nucleos}{m^3})$	$2.676x10^{10}$	
$h = a + bT^3$	$27.625124 + 5.71874x10^{-8}T^3$	
Probeta BF33	NTA	FTA
$\mu_{Degand}$	$5.44x10^{-8}$	$1.12x10^{-8}$
$n_{Degand}$	2	2
$n_{FG}$	1.701	2.157
$\mu_{FG}$	$1.703X10^{-7}$	$1.838x10^{-7}$
$Ng_v(\frac{Nucleos}{m^3})$	$2.30x10^{10}$	
$h = a + bT^3$	$h = 22.386519 + 6.2185608x10^{-8}T^3$	
Probeta CF33	NTA	FTA
$\mu_{Degand}$	$4.85x10^{-8}$	$1.18x10^{-8}$
$n_{Degand}$	2	2
$n_{FG}$	1.719	2.099
$\mu_{FG}$	$2.3X10^{-7}$	$2.231x10^{-7}$
$Ng_v(\frac{Nucleos}{m^3})$	$3.84x10^{10}$	
$h = a + bT^3$	$h = 22.680759 + 4.25322x10^{-8}T^3$	

**Tabla 4.4.3.2** Resumen de los datos obtenidos del procesamiento de datos para las muestras con enfriamiento normal.

<b>Probeta AN33</b>	<b>NTA</b>	<b>FTA</b>
$\mu_{Degand}$	$9.694x10^{-8}$	$1.923x10^{-7}$
$n_{Degand}$	2	2
$n_{FG}$	1.733	2.113
$\mu_{FG}$	$2.66x10^{-7}$	$5.12x10^{-7}$
$Ng_v(\frac{Nucleos}{m^3})$	$1.986x10^{10}$	
$h = a + bT^3$	$h = 12.28013 + 6.601345x10^{-8}T^3$	
<b>Probeta BN33</b>	<b>NTA</b>	<b>FTA</b>
$\mu_{Degand}$	$4.68x10^{-7}$	$2.63x10^{-8}$
$n_{Degand}$	2	2
$n_{FG}$	1.995	1.899
$\mu_{FG}$	$5.505x10^{-7}$	$6.29x10^{-7}$
$Ng_v(\frac{Nucleos}{m^3})$	$2.676x10^{10}$	
$h = a + bT^3$	$h = 12.827582 + 6.395148x10^{-8}T^3$	
<b>Probeta CN33</b>	<b>NTA</b>	<b>FTA</b>
$\mu_{Degand}$	$5.01x10^{-8}$	$2.01x10^{-8}$
$n_{Degand}$	2	2
$n_{FG}$	1.909	2.185
$\mu_{FG}$	$5.43x10^{-8}$	$2.31x10^{-7}$
$Ng_v(\frac{Nucleos}{m^3})$	$1.96x10^{10}$	
$h = a + bT^3$	$h = 13.470792 + 6.1816808x10^{-8}T^3$	

Los datos presentados en las tablas anteriores son el resultado de aplicar los métodos de Degand y Crecimiento libre (FG), estos datos se alimentaron a un programa de cómputo que permite simular el enfriamiento y la solidificación de una aleación eutéctica.

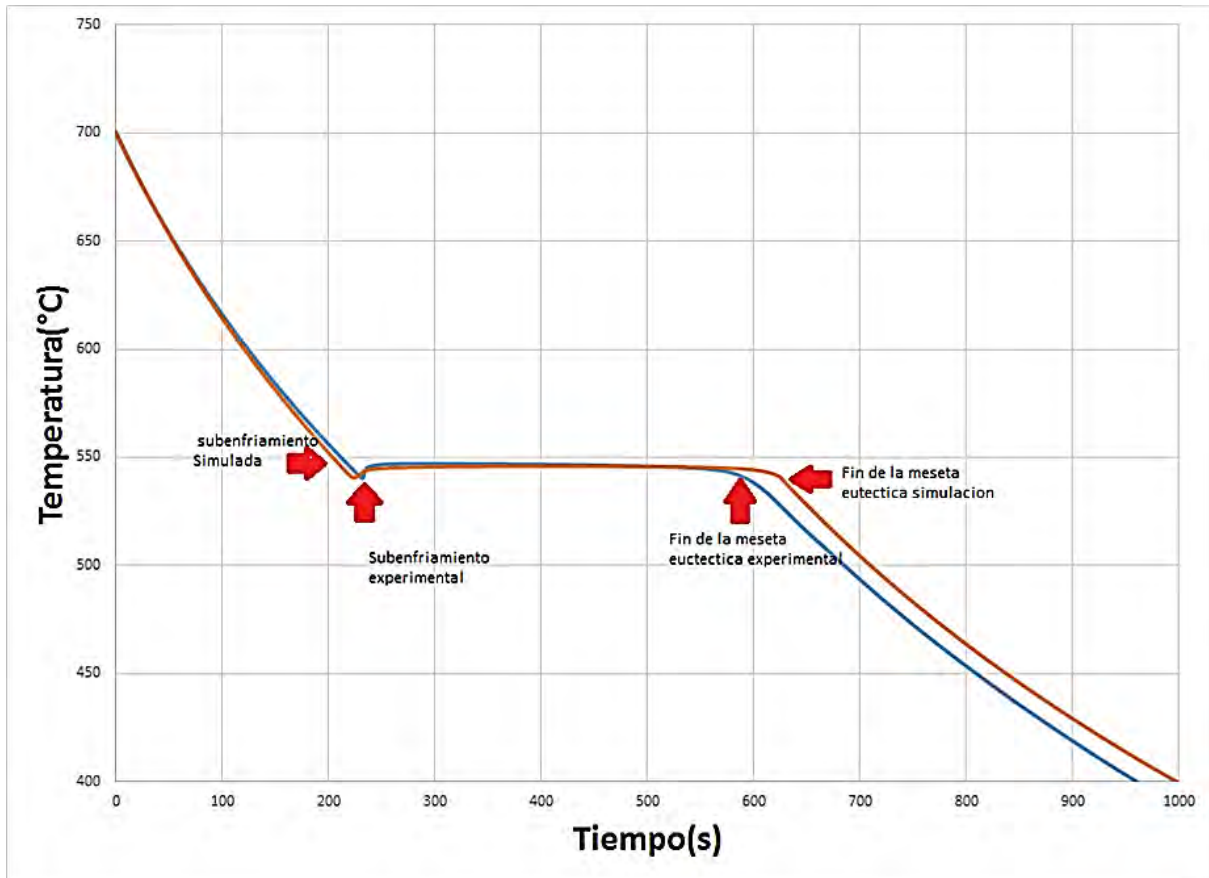


**Figura 4.4.3.1** Curvas de enfriamiento simuladas para la aleación eutéctica en dos posiciones radiales conocidas.

En la **Fig. 4.4.3.1** se muestran los resultados obtenidos de la simulación de las curva de enfriamiento, en dos posiciones radiales conocidas una en el centro térmico del metal y otra a 1mm de distancia, en la curva se caracterizan muy bien las regiones de enfriamiento del líquido, meseta de transformación eutéctica y enfriamiento del sólido.

Los resultados obtenidos de las simulaciones se compararon con los resultados de las curvas experimentales, se encontraron discrepancias debido a las suposiciones del modelo infinitesimal, es importante mencionar que el modelo infinitesimal no considera la masa del sistema a diferencia del modelo global, por lo cual las discrepancias con respecto a las curvas experimentales son debidas a dichas suposiciones y alas diferentes velocidades de enfriamiento presentadas para cada probeta, sin embargo los resultados simulados presenta una concordancia significativa con los resultados experimentales.

En la **Fig. 4.4.3.2** se aprecia que la curva simulada tiene una meseta eutéctica ligeramente más larga en comparación con la meseta eutéctica obtenida experimentalmente. En la región de subenfriamiento, la curva experimental tiene una amplitud del subenfriamiento menor que la curva simulada, la cual presenta una mayor amplitud del subenfriamiento, también se muestra que subenfriamiento experimental está ligeramente desfasado con respecto al obtenido mediante simulación infinitesimal, esta diferencia se presentan porque el modelo infinitesimal al no considerar la masa de la muestra ubica el subenfriamiento desplazado como se puede observar en la **Fig.4.4.3.2**.



**Figura 4.4.3.2** Comparación entre los datos simulados con el modelo infinitesimal y los datos experimentales de curvas de enfriamiento para la aleación eutéctica Al-Cu.

Los resultados obtenidos sugieren que el empleo de FTA para calcular la fracción sólida permite obtener una simulación de la curva de enfriamiento más cercana a la experimental. Tomando en cuenta que es el método más simple de implementar experimentalmente, NTA podría ser empleado para obtener una primera aproximación en los valores de los parámetros de crecimiento de grano.

A continuación se presentaran solo los resultados de aplicar el método de análisis térmico de Fourier (FTA) y el método de crecimiento libre (FG), ya que son los que simulan con mayor precisión el enfriamiento de la aleación eutéctica. Lo cual se concluyó en la sección anterior del presente trabajo. como se mencionó en el capítulo dos se requiere de dos posiciones radiales conocidas para poder calcular de curva cero de Fourier (ZF) También se muestran los tiempo de inicio y termino de solidificación de una curva de enfriamiento simulada mediante el empleo del modelo infinitesimal.

Una vez que se conoce los tiempos de inicio y termino de solidificación de puede determinar la curva cero de Fourier. Las derivadas de las curvas de enfriamiento simuladas en dos posiciones radiales conocidas se obtuvieron de aplicar un método de diferencias finitas, hace adelante, hacia atrás y en los puntos centrales del campo de temperaturas.

Debe recordarse que para realizar los cálculos correspondientes a la evolución de la fracción sólida, solo se consideran los datos de las derivadas y la curva cero de Fourier entre los tiempos de inicio y fin de solidificación.

El área entre la curva cero y las derivadas de los tiempos de inicio y fin de solidificación representa el calor liberado durante la solidificación, el cual es posible cuantificar mediante una integración numérica entre el tiempo de inicio y fin de solidificación, los resultados de calor liberado para las curva de enfriamiento simuladas mediante el modelo infinitesimal se presentan en las tablas 4.4.3.3 y 4.4.3.4

**Tabla 4.4.3.3** Datos de entalpia de solidificación obtenidos del modelo infinitesimal para probetas con enfriamiento normal.

SIMULACION	ENTALPIA SOLIDIFICACION SIMULADA ( $\frac{J}{Kg}$ )	DE	Entalpia calculada de curvas experimentales ( $\frac{J}{KG}$ )
AN33	324509.098		391312.073
BN33	368785.989		370882.788
CN33	289833.687		333224.572
PROMEDIO	327709.591±0.046		365139.811±0.059

**Tabla 4.4.3.4** Datos de entalpia de solidificación obtenidos del modelo infinitesimal para probetas con enfriamiento forzado.

SIMULACION	ENTALPIA SOLIDIFICACION SIMULADA ( $\frac{J}{Kg}$ )	DE	Entalpia calculada de curvas experimentales ( $\frac{J}{KG}$ )
AF33	235902.455		325567.077
BF33	311976.759		313669.051
CF33	319701.803		314800.851
Promedio	289193.672±0.0233		318012.326±0.234

En la tabla 4.4.43 y 4.4.3.4 se presentan los datos de entalpias de solidificación obtenidas mediante simulaciones infinitesimales, con diferente coeficiente de transferencia de calor y parámetros cinéticos de crecimiento de grano que fueron introducidos al modelo matemático que corresponde al modelo infinitesimal de enfriamiento y solidificación de la aleación eutéctica Al-Cu. El valor teórico de entalpia de fusión es  $306000(\frac{J}{Kg})$  en las tablas 4.4.3.3 y 4.4.3.4 se ve que este valor e similar al valor de entalpia de fusión que predice el modelo infinitesimal, mientras que el valor obtenido para curvas experimentales presenta variaciones debido a la cantidad de aleación fundida y las variaciones en la velocidad de enfriamiento, ya que la masa de la muestra y composición química de la aleación fundida varían con la toma de cada muestra, esta variaciones no se consideran dentro del modelo,



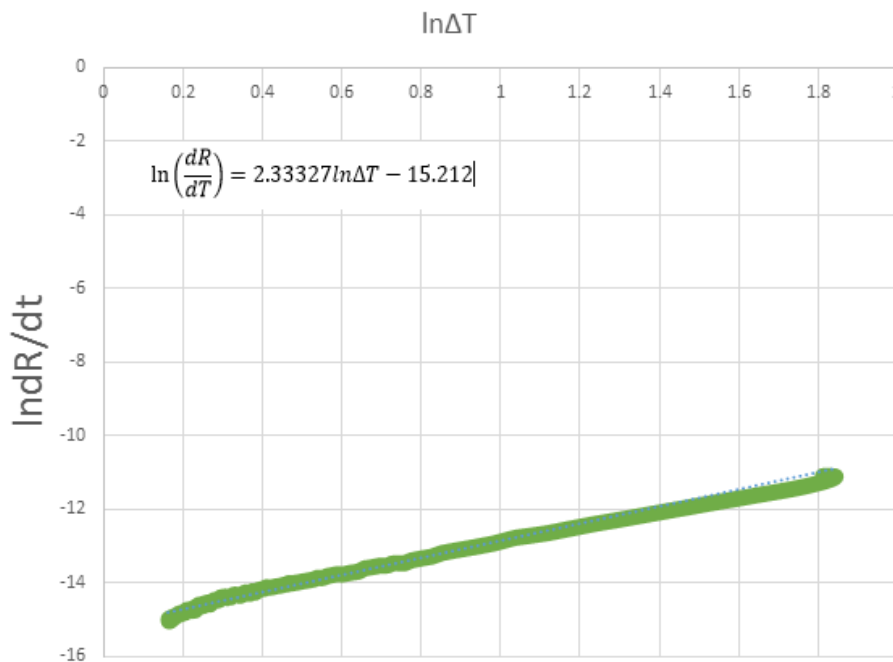
por lo cual la curvas de enfriamiento de cada probeta experimental dependerá de la masa de la muestra, la velocidad enfriamiento, así como del coeficiente global de transferencia de calor, que al realizar el balance global, considera la masa como una propiedad que es necesario conocer para la obtención de una función  $h(T)$  .

#### 4.4.3 MÉTODO DE CRECIMIENTO LIBRE APLICADO A CURVAS SIMULADAS MEDIANTE MODELO INFINITESIMAL

Las simplificaciones hechas por el modelo infinitesimal, excluyen la masa de la muestra del modelo, siendo esta una de las principales razones por las cuales para validar la metodología propuesta fueran aplicar el método de FTA así como los métodos de Degand y Fg para la determinación de parámetros de crecimiento eutéctica, a datos de curvas simuladas mediante un modelo infinitesimal de enfriamiento y solidificación de la aleación eutéctica Al-Cu.

Por lo cual en las siguientes tablas se muestran los resultados correspondientes a la aplicación de método de Degand y Fg a curvas simuladas, con el objetivo de validar la pertinencia de los valores comparándolos con la información experimental.

En la **Fig. 4.4.3.1** cual la ordenada al origen es el logaritmo del parámetro pre exponencial  $\mu$  y la pendiente es igual al parámetro  $n$ , que según la teoría de crecimiento eutéctico tiene un valor entre 2 y 3 para la aleación eutéctica Al-Cu.



**Figura 4.4.3.1** Método de crecimiento libre aplicado a la curva simulada CN33.

En las tablas **4.4.3.1** y **4.4.3.2** se muestran los resultados obtenidos para los parámetros cinéticos de crecimiento de grano y estos son a su vez comparados con los valores obtenidos de curvas experimentales, se observa que se presentan las mismas tendencia el coeficiente exponencial  $n$  es ligeramente mayor a 2, mientras que el orden de magnitud para el parámetro  $\mu$  es del orden de  $10^{-7}$ .

**Tabla 4.4.3.1** Coeficiente cinéticos  $\mu$  y  $n$  calculados para simulaciones experimentales comparados con el valor experimental obtenidos experimentalmente.

PROBETA	$\mu$ (SIM)	$n$ (SIM)	$\mu$ (FTA)	$n$ (FG)
AF33	$2.47 \times 10^{-7}$	2.3327	$1.83 \times 10^{-7}$	2.263
BF33	$2.87 \times 10^{-7}$	2.2658	$1.56 \times 10^{-7}$	2.157
CF33	$1.99 \times 10^{-7}$	2.0485	$1.321 \times 10^{-7}$	2.099
PROMEDIO	$2.443 \pm 0.440 \times 10^{-7}$	$2.215 \pm 0.148$	$1.57 \pm 0.255 \times 10^{-7}$	$2.173 \pm 0.083$

**Tabla 4.4.3.2** Coeficiente cinéticos  $\mu$  y  $n$  calculados para simulaciones experimentales comparados con el valor experimental obtenidos experimentalmente

PROBETA	$\mu$ (SIM)	$n$ (SIM)	$\mu$ (FTA)	$n$ (FG)
AN33	$3.13 \times 10^{-7}$	2.0815	$1.56 \times 10^{-7}$	2.135
BN33	$5.35 \times 10^{-7}$	2.041	$1.29 \times 10^{-7}$	1.995
CN33	$4.23 \times 10^{-7}$	2.092	$1.838 \times 10^{-7}$	2.850
Promedio	$2.071 \pm 0.11 \times 10^{-7}$	$2.071 \pm 0.026$	$1.613 \times 10^{-7} \pm 0.353$	$2.326 \pm 0.58$

A pesar de las diferencia entre los experimentos en los cuales no se pudo controlar adecuadamente la velocidad de enfriamiento, se encontró una concordancia relativamente aceptable entres valores simulados y experimentales, lo cual valida los modelos presentados en este trabajo como una herramienta para simular el enfriamiento y la solidificación del eutéctico Al-Cu.

Para el cálculo de los parámetros  $\mu$  y  $n$  se empleó el método de crecimiento libre abreviado como FG se obtuvieron resultados para el parámetro  $\mu$  del orden de magnitud de  $10^{-7}$ , para el parámetro exponencial  $n$  se obtuvieron resultados cercanos a dos tal, como los valores experimentales.

Por lo tanto de esta sección se concluye que el modelo infinitesimal combinados con el método de Fourier y el método de crecimiento libre, arrojan resultados que predicen adecuadamente el enfriamiento y la solidificación de la aleación eutéctica Al-Cu, sin embargo la elaboración del modelo, requiere de una dificultad mayor que la del modelo global.

## CAPÍTULO 5.0 CONCLUSIONES.

- 1) Se comparó la información obtenida entre el método FTA y el método NTA, de los resultados presentados en este trabajo se concluye que el método de análisis térmico de Fourier arroja resultados más aproximados a los valores reportados en la literatura y presenta una mejor concordancia con los datos obtenidos experimentalmente. Sin embargo el método NTA, no se descarta, ya que puede emplearse como una primera aproximación, y su instrumentación y procesamiento resulta mucho más sencillo comparado con FTA.
- 2) Los resultados generados por el método de crecimiento libre fueron comparados con el medio de Degand, encontrándose que entre el método de Degand y FG son diferentes por un orden de magnitud, los resultados obtenidos empleando FG son de orden de magnitud  $10^{-7}$  y coinciden con el valor reportado en la literatura, por lo tanto se concluye que el método de crecimiento libre representa mejor opción para la determinación de parámetros cinéticos
- 3) Se encontró que los datos que conducen a una mayor concordancia entre curvas experimentales y simuladas correspondió al empleo del modelo infinitesimal en combinación con FTA y FG.
- 4) Los resultados obtenidos al emplear el modelo global NTA y FG proporcionan una aproximación aceptable, por lo cual pueden ser empleados si no se requiere una gran precisión en el cálculo.
- 5) Se compararon los resultados de curvas simuladas por el modelo infinitesimal y el modelo global, de dicha comparación se concluye que el modelo infinitesimal a pesar de no considerar la masa de la muestra presenta mayor concordancia con la realidad experimental, sin embargo ya que el modelo global, usa un planteamiento más sencillo, puede emplearse dependiendo de la exactitud que se requiera para futuros cálculos.
- 6) Se concluye que el modelo infinitesimal combinados con el método de Fourier y el método de crecimiento libre, arrojan resultados que predicen adecuadamente el enfriamiento y la solidificación de la aleación eutéctica Al-Cu, sin embargo la elaboración del modelo, requiere de una dificultad mayor que la del modelo global.

## Sugerencias.

-Para optimizar los resultados es necesario mejorar e arreglo experimental para tener una adquisición de datos con mayor confianza.

- Para mejorar la reproductibilidad del experimento y para futuros trabajo se recomienda tener un mejor control de la velocidad de enfriamiento, si no es posible hacer que sea uniforme para todas las muestras, se recomienda medir la velocidad de enfriamiento de cada experimento.

- En el presente trabajo se supone que el coeficiente global de transferencia de calor en el sistema puede ser calculado mediante un polinomio cubico, sin embargo los coeficientes de correlación encontrados no son tan buenos, por lo que para mejorar la correlación se recomienda buscar otras funciones para simular el coeficiente global de transferencia de calor en el sistema a pesar de que estas puedan ser más complejas.

## ANEXOS

### ANEXO 1. PROGRAMA DE COMPUTO MODELO GLOBAL ELABORADO EN QBASIC.

```

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)
DECLARE SUB enfsolid (h1, Tm, T0, Rom, Cpm, rp, dt1)

```

SCREEN 12

```
datos h1, Tc, T0, Rom, Cpm, rp, dt1
```

```
Tm = Tc
```

```
archo$ = "cf33NTA.txt"
```

```
OPEN archo$ FOR OUTPUT AS #1
```

```
teut = 548
```

```
DO
```

```
h1 = 22.68 + 4.235E-08 * Tm ^ 3
```

```
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 = 22.68 + 4.235E-08 * Tm ^ 3
```

```
solidif Tm, rg, dt1, fs1, h1, T0, Rom, Cpm, rp
```

```
tt1 = tt1 + dt1
```

```
WRITE #1, tt1, Tm
```

```
LOOP UNTIL fs1 > .997
```

```
CLOSE #1
```

```
OPEN arcoho$ FOR APPEND AS #1
```

```
DO
```

```
h1 = 22.68 + 4.235E-08 * Tm ^ 3
```

```
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 = 40
```

```
Tc = 670' temperatura de colada
```

```
T0 = 25' temperatura ambiente
```

```
Rom = 2500'densidad del metal
```

```
Cpm = 893'capacidad calorifica del metal
```

```
rp = .015' radio de la pieza en (m)
```

```
dt1 = .5'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)
```

$T_m = T_m + dTdt * dt1$

END SUB

SUB solidif (Tm, rg, dt1, fs1, h1, T0, Rom, Cpm, rp)

Hf = 313895.66#

Ngv = 2.3E+10

dteut = 548 - Tm

n = 2

mu = 2.59E-08

drgdt = mu \* (dteut ^ n)

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

$T_m = T_m + dTdt * dt1$

END SUB



## ANEXO 2. MODELO INFINITESIMAL (Algoritmo de Thomas) ELABORADO EN QBASIC

```

DECLARE SUB datos (ro, cp, l, h, k, dti, dx, Too, tm0, im, Teu)
DECLARE SUB genera (k, ro, cp, dti, dx, h, im, d(), e(), f(), g(), T2(), dfs(), Too, fs1())
DECLARE SUB solucion (im, e(), d(), f(), g(), T1())
DECLARE SUB eutec (i, fs2(), fs1(), Teu, T2(), dti, nn(), dfs(), Re(), Xe())

INPUT "tiempo total de calculo"; tt1
datos ro, cp, l, h, k, dti, dx, Too, tm0, im, Teu
DIM d(im + 1), e(im + 1), g(im + 1), f(im + 1), T1(im + 1), T2(im + 1)
DIM dfs(im + 1), fs1(im + 1), fs2(im + 1), Xe(im + 1)
OPEN "AF33NTA.txt" FOR OUTPUT AS #1
FOR i = 0 TO im
T2(i) = tm0
NEXT i
ttot = 0
Teu = 548
WRITE #1, ttot, T2(0), T2(10) ', T2(10)
DO
h = 12.28013 + 6.601345x10-8T3
genera k, ro, cp, dti, dx, h, im, d(), e(), f(), g(), T2(), dfs(), Too, fs1()
solucion im, e(), d(), f(), g(), T1()
FOR i = 0 TO im
IF T1(i) < Teu THEN
IF fs1(i) < .995 THEN

eutec i, fs2(), fs1(), Teu, T2(), dti, nn(), dfs(), Re(), Xe()

```

91

ELSE

dfs(i) = 0

END IF

ELSE

END IF

NEXT i

FOR i = 0 TO im

T2(i) = T1(i)

NEXT i

WRITE #2, op, T2(0), T2(10)

END IF

SUB datos (ro, cp, l, h, k, dti, dx, Too, tm0, im, Teu)

ro = 4250

cp = 893

l = .015

k = 77

dti = .1

dx = l / 100

Too = 25

tm0 = 700

im = INT((l / dx) + .5)

Teu = 548

PRINT "im="; im

END SUB

SUB eutec (i, fs2(), fs1(), Teu, T2(), dti, nn(), dfs(), Re(), Xe())

Mu = 6.6E-07

ene = 2.12

pi = 3.1416

dt = Teu - T2(i)

dRdt = Mu \* (dt ^ ene)

Re(i) = Re(i) + (dRdt \* dti)

Xe(i) = (4 / 3) \* pi \* nn(i) \* (Re(i) ^ 3)

SELECT CASE Xe(i)

CASE IS < .000001

fs1(i) = Xe(i)

CASE ELSE

fs1(i) = 1 - EXP(-Xe(i))

END SELECT

dfs(i) = fs1(i) - fs2(i)

fs2(i) = fs1(i)

END SUB

SUB genera (k, ro, cp, dti, dx, h, im, d(), e(), f(), g(), T2(), dfs(), Too, fs1())

FOR i = 0 TO imax

k = 172.4

cp = 893.4

ro = 4393.2

dti = .1

alfa = k / (ro \* cp)

hf = 306000

dx = (((.136) / (ro \* 3.1416 \* .0495) ^ .5)) / 100

Bi = (h \* dx) / k

Fo = alfa \* (dti / (dx ^ 2))

SELECT CASE i

CASE 0

$$d(i) = 0$$

$$e(i) = 1 + (1 / (4 * Fo))$$

$$f(i) = -1$$

$$g(i) = (T2(i) / (4 * Fo)) + ((hf / cp) * (dfs(i) / (4 * Fo)))$$

' PRINT d(i), e(i), f(i), g(i)

CASE im

$$d(i) = -1 + (1 / (2 * i))$$

$$e(i) = (1 / (2 * Fo)) + Bi + (1 - (1 / (2 * i)))$$

$$f(i) = 0$$

$$g(i) = (T2(i) / (2 * Fo)) + (Bi * Too) + ((hf / cp) * (dfs(i) / (2 * Fo)))$$

' PRINT d(i), e(i), f(i), g(i)

CASE ELSE

$$d(i) = -1 + (1 / (2 * i))$$

$$e(i) = 2 + 1 / (Fo)$$

$$f(i) = -1 - (1 / (2 * i))$$

$$g(i) = (T2(i) / (Fo)) + ((hf * dfs(i)) / (Fo * cp))$$

'PRINT d(i), e(i), f(i), g(i)

END SELECT

NEXT i

END SUB

SUB solucion (im, e(), d(), f(), g(), T1())

FOR i = 1 TO im

$$e(i) = e(i) - (d(i) / e(i - 1)) * f(i - 1)$$

$$g(i) = g(i) - (d(i) / e(i - 1)) * g(i - 1)$$

'PRINT e(i), g(i)

NEXT i

$T1(im) = (g(im) / e(im))$

'PRINT T1(im), g(im), e(im)

FOR i = im - 1 TO 0 STEP -1

$T1(i) = (g(i) - f(i) * T1(i + 1)) / e(i)$

'PRINT T1(i)

NEXT i

## BIBLIOGRAFÍA.

1. K.G.Upadhya,D.M. Stefanescu, K. Lieu, D.P. Yeager:, Computer-Aided cooling curve analysis: Principles and applications in metal casting. 93rd AFS Casting Congress, 1989
2. IG Chen, DM Stefanescu; Computer-aided differential thermal analysis of spheroidal and compacted graphite cast irons AFS Transactions 92, 947-964
3. K. Nakajima, H. Zhang, K.Oikawa, M. Ohno and P. G. Jonsson, ISIJ Int, 50,(2010), 1724.
4. Loizaga, A. Niklas, A. I. Fernández-Calvo, J.Lacaze , Int. J. Cast met. Res. 22,(2009), 345.
5. F.Q. Zu, J. Chen, X.F. Li, L.N. Mao ,Y. C. Liu: J. Mat. Res., 24, (2009), 2378.
6. Gibbs, J.W.,Mendez, P.F., Scripta Materialia, 58, (2008), 699.
7. González-Rivera, Cruz, A. García, J. Juárez: J. Mater. Eng. Perform. 8,(1999), 103.
8. C. González-Rivera, B. Campillo, M. Castro, M. Herrera, J. Juárez : Mater. Science and Eng. A., A279, (2000), 149.
9. J.C. Baez, C. Gonzalez, M.R. Chávez, M. Castro, J. Juarez: J. .Mater. Proc.Tech. 153–154, (2004) , 531.
10. A. Çetin, A. Kalkanli : J. Mater. Proc.Tech., 209, (2009), 4795.
11. J.. Barlow and D.M. Stefanescu : AFS Trans., 105,(1997), 349.
12. C. González-Rivera, J.C. Baez,, .R. Chávez, A. García, J. Juárez : J. .Mater. Proc.Tech. 143–144 , (2003), 860.
13. H. Cruz, C. González, A. Juárez, M. Herrera, J. Juárez : , J. Mater.Proc.Tech, 128-134,. (2006), 178.
14. M.R. Chavez, A. Amaro, C.Flores,A.Juarez , C.Gonzalez-Rivera, Mater. Sci. For., 509, (2006), 153
15. H.Cruz, L. Lopez, B. Campillo y C. Gonzalez-Rivera"Use of Newton thermal analysis for the prediction of the amount of Microconstituents formed during solidification" Material Science vol.509 , 2006
16. E. Fras, Kapturkiewicz, A. Burbielko, and H.F. Lopez, "A New Concept in thermal Analysis of Castings AFS Trans., 101,(1993), 505.
17. Kurz, W. And Fisher D. J., Fundamentals of solidification, Trans Tech Publication, 1984.
18. Flemmings, M. C: Solidification Processing, McGraw Hill, 1974.
19. Chalmers, B., Principles of solidification, John Willey and sons, 1964.
20. D.M.Stefanescu."Science and engineering of Casting Solidification" Ed: Springer Science 2009
21. Jonson W.A.y Mehl F;Reaction Kinetics in processes of nucleation and growth",Trans. AIME,135,1939,416

22. C. Degand, D.M. Stefanescu, and G. Laslaz: Proceedings of the International Symposium On Advanced Materials and Technology for the 21st Century, Honolulu, HI, 1995, (eds. I. Ohnaka and D.M. Stefanescu), TMS, Warrendale, PA,USA, (1995), p. 55.
23. Dioszegi A. and Svensson I. L , Int.J. of Cast Metal Res. 18, (2005), 41
24. Morua M., Ramirez-Argaez M., Gonzalez-Rivera C. Materials Science an Indian Journal 1,(2013), 18.
25. Santos C.A., Quaresma J.M.V, García A: J. Alloy. Compd. 174, (2001), 319.
26. Massalski." Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition
27. Chapra Sthephen "Steven Chapra Applied Numerical Methods with MATLAB for Engineers and Scientists" 2006