



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE
MICROCONSTITUYENTES PRESENTES EN
ALEACIONES HIPOEUTÉCTICAS Al-Si MEDIANTE LOS
MÉTODOS DE NTA Y EBN**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

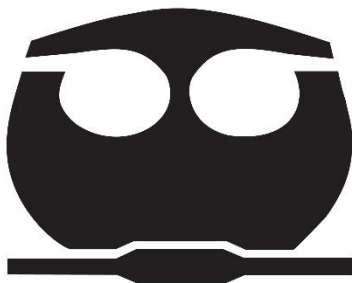
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA:

FRANCISCO GARCÍA TENA

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. CARLOS GONZÁLEZ RIVERA



Ciudad Universitaria, CDMX

2017



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: Eusebio Cándido Atlatenco Tlapanco

Vocal: Carlos González Rivera

Secretario: Arturo Alejandro Sánchez Santiago

1er Suplente: Adrián Manuel Amaro Villeda

2do Suplente: Agustín Gerardo Ruiz Tamayo

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

Asesor de tesis:

Dr. Carlos González Rivera

Firma

Supervisor técnico:

Dr. Adrián Manuel Villeda Amaro

Firma

Sustentante:

Francisco García Tena

Firma

AGRADECIMIENTOS:

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

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
HIPÓTESIS	4
OBJETIVOS	4
CAPÍTULO I: ANTECEDENTES	5
1.1 ANÁLISIS TÉRMICO.....	5
1.1.1 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.....	7
1.1.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.....	8
1.2 SOLIDIFICACIÓN DE METALES PUROS Y ALEACIONES	10
1.2.1 SOLIDIFICACIÓN DE METALES PUROS.....	10
1.2.2 SOLIDIFICACIÓN DE ALEACIONES Al-Si.....	12
1.2.3 INTERPRETACIÓN Y USO DE CURVAS DE ENFRIAMIENTO.....	13
1.3 ANÁLISIS DE CURVAS DE ENFRIAMIENTO ASISTIDO POR COMPUTADORA.....	18
1.3.1 EVALUACIÓN DE TAMAÑO DE GRANO.....	19
1.3.2 GRADO DE MODIFICACIÓN.....	20
1.4 ALEACIONES Al-Si.....	22
CAPÍTULO II: ANÁLISIS TÉRMICO DE NEWTON	25
2.1 FUNDAMENTO MATEMÁTICO DEL NTA.....	25
2.2 CÁLCULO DE LA CURVA CERO.....	27
2.3 AJUSTE DEL C_p	29
2.3 IMPLEMENTACIÓN DEL NTA.....	30
CAPÍTULO III: MÉTODO DE NEWTON BASADO EN ECUACIÓN	36
3.1 FUNDAMENTO MATEMÁTICO DEL EBN.....	36
3.2 IMPLEMENTACIÓN DEL EBN.....	41
CAPÍTULO IV: DESARROLLO EXPERIMENTAL	44
4.1 MATERIAL Y EQUIPO.....	44
4.2 ELABORACIÓN MATERIA PRIMA.....	45
4.3 ANÁLISIS TÉRMICO.....	47
4.4 ANÁLISIS METALOGRAFÍCO.....	49
CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
5.1 VALIDACIÓN DE CONDICIONES DE ENFRIAMIENTO NEWTONIANO.....	50
5.2 RESULTADOS NTA.....	51
5.3 RESULTADOS EBN.....	53
5.4 RESULTADOS METALOGRAFÍCOS.....	55
5.5 COMPARATIVO DE RESULTADOS.....	61
CONCLUSIONES	68
BIBLIOGRAFÍA	69
ANEXOS	70

Tabla 1.1.1: Alcance de las técnicas de análisis térmico	6
Tabla 1.4.1: Nomenclatura de la Aluminum Association para las aleaciones Al-Si por colada	22
Tabla 1.4.2: Comparación de propiedades mecánicas de aleaciones coladas de uso ingenieril	24
Tabla 2.3.1: Eventos térmicos	34
Tabla 4.3.1: Composición química de las aleaciones en estudio	48
Tabla 4.4.1: Preparación de reactivo de microataque	49
Tabla 5.1.1: Biot para Al-4.7% Si	50
Tabla 5.1.2: Biot para Al-7.5% Si	50
Tabla 5.2.1: Resultados de entalpía para Al-4.7%Si	51
Tabla 5.2.2: Resultados de entalpía para Al-7.5%Si	51
Tabla 5.2.3: Resultados de porcentaje de fases para Al-4.7%Si	52
Tabla 5.2.4: Resultados de porcentaje de fases para Al-7.5%Si	52
Tabla 5.3.1: Variables termodinámicas empleadas en EBN	53
Tabla 5.3.2: Resultados de entalpía para Al-4.7%Si	53
Tabla 5.3.3: Resultados de entalpía para Al-7.5%Si	54
Tabla 5.3.4: Resultados de porcentaje de fases para Al-4.7%Si	54
Tabla 5.3.5: Resultados de porcentaje de fases para Al-7.5%Si	54
Tabla 5.4.1: Resultados al equilibrio con regla de la palanca	58
Tabla 5.4.2: Resultados experimentales del triplicado Al-4.7% Si	59
Tabla 5.4.3: Resultados experimentales Al-4.7% Si	59
Tabla 5.4.4: Resultados experimentales del triplicado Al-7.5% Si	59
Tabla 5.4.5: Resultados experimentales Al-7.5% Si	59
Tabla 5.5.1: Error relativo para entalpía de fusión calculada con NTA para aleación Al-4.7%Si	61
Tabla 5.5.2: Error relativo para entalpía de fusión calculada con EBN para aleación Al-4.7%Si	61
Tabla 5.5.3: Error relativo para entalpía de fusión calculada con NTA para aleación Al-7.5%Si	63
Tabla 5.5.4: Error relativo para entalpía de fusión calculada con EBN para aleación Al-7.5%Si	63
Tabla 5.5.5: Error relativo de porcentaje de fases de 4.7%Si	64
Tabla 5.5.6: Error relativo de porcentaje de fases de 7.5%Si	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

Figura 1.1.1: Esquema general DTA	8
Figura 1.1.2: Esquema general DSC	9
Figura 1.2.1: Curva de enfriamiento de un metal puro con posible subenfriamiento	10
Figura 1.2.2: Enfriamiento de un metal sólido puro	15
Figura 1.2.3: Solidificación de un metal puro	16
Figura 1.2.4: Solidificación de una solución sólida	16
Figura 1.2.5: Solidificación de una aleación eutéctica	17
Figura 1.2.6: Solidificación de una aleación hipo o hipereutéctica	17
Figura 1.3.1: Segmento de curva de enfriamiento con el efecto de refinador de grano en aleación Al-Si	20
Figura 1.3.2: Segmento de curva de enfriamiento con la aleación de un modificador en aleación Al-Si	21
Figura 1.4.1: Diagrama de equilibrio de fases Al-Si y microestructuras de aleaciones comerciales	23
Figura 2.3.1: Curva de enfriamiento experimental Al-7.5%Si	30
Figura 2.3.2: Primera derivada de la curva de enfriamiento experimental Al-7.5%Si	32
Figura 2.3.3: Determinación de t_{is}, t_{eu} y t_{fs}	33
Figura 2.3.4: Curva cero de Newton	34
Figura 3.2.1: Derivada del logaritmo natural de la curva de enfriamiento ..	41
Figura 3.2.2: Ajuste numérico para g_l	42
Figura 3.2.3: Ajuste numérico para g_s	43
Figura 4.2.1: Grados de modificación en aleaciones de colada Al-Si	46
Figura 4.3.1: Esquema general de la experimentación	47
Figura 5.3.1: Microestructura 4.7%Si	55
Figura 5.3.2: Microestructura filtrada 4.7%Si	56
Figura 5.3.3: Microestructura 7.5%Si	56
Figura 5.3.4: Microestructura filtrada 7.5%Si	57
Figura 5.4.1: Dispersión de resultados Al-4.7% para entalpía fusión	62
Figura 5.4.2: Dispersión de resultados Al-7.5% para entalpía	63
Figura 5.4.3: Dispersión de resultados para porcentaje alfa de Al-4.7%Si	64
Figura 5.4.4: Dispersión de resultados para porcentaje alfa de Al-7.5%Si	65
Figura 5.4.5: Evolución de f_s en función del tiempo para 7.5%Si	66
Figura 5.4.6: Evolución de f_s en función de la temperatura para 4.7%Si	67

LISTA DE SÍMBOLOS

Simbología	Nombre	Unidades
<i>Cp</i>	Calor específico a presión constante	$\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$
<i>L</i>	Entalpía de solidificación	Jkg^{-1}
<i>T</i>	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$ o K
<i>t</i>	Tiempo	s
ΔT	Cambio de temperatura	$^{\circ}\text{C}$ o K
<i>Tm</i>	Temperatura de fusión absoluta	K
<i>Tfus</i>	Temperatura de fusión	$^{\circ}\text{C}$ o K
<i>To</i>	Temperatura ambiente (25 °C)	$^{\circ}\text{C}$
α	Fase alfa	% en peso kgkg^{-1}
<i>Eu</i>	Microconstituyente eutéctico	% en peso kgkg^{-1}
<i>Tliq</i>	Temperatura liquidus	$^{\circ}\text{C}$ o K
<i>Tsol</i>	Temperatura solidus	$^{\circ}\text{C}$ o K
<i>Teu</i>	Temperatura de transformación eutéctica	$^{\circ}\text{C}$ o K
<i>Tfs</i>	Temperatura de final de solidificación	$^{\circ}\text{C}$ o K
<i>Tamb</i>	Temperatura ambiental	$^{\circ}\text{C}$ o K
<i>Qsu</i>	Flujo de calor del metal a los alrededores	Wm^{-3}
<i>Qtr</i>	Flujo de calor por transformación de fase	Wm^{-3}
<i>Qac</i>	Flujo de calor acumulado en el metal	Wm^{-3}
<i>Bi</i>	Número de Biot	--
<i>h</i>	Coefficiente de transferencia de calor	$\text{Wm}^{-2}\text{k}^{-1}$
<i>k</i>	Conductividad térmica del material	$\text{Wm}^{-1}\text{k}^{-1}$
<i>Lc</i>	Longitud característica	m
ρ	Densidad del material	Kgm^{-3}
<i>V</i>	Volumen ocupado por el material	m^3
<i>A</i>	Área de transferencia de calor	m^2
<i>tis</i>	Tiempo de inicio de solidificación	s
<i>teu</i>	Tiempo de inicio de formación del eutéctico	s
<i>tfs</i>	Tiempo de final de solidificación	s
<i>fs</i>	Fracción másica del sólido	% en peso kgkg^{-1}
<i>fl</i>	Fracción másica del líquido remanente	% en peso kgkg^{-1}
<i>fs máx</i>	Criterio de convergencia de EBN	% en peso kgkg^{-1}
<i>J</i>	Coefficiente general de transferencia de calor	$\text{Wm}^{-2}\text{k}^{-1}$
<i>CL</i>	Calor latente isotérmico	Ks
<i>gl</i>	Linealización térmica del líquido	$^{\circ}\text{Cs}^{-1}$
<i>gs</i>	Linealización térmica del sólido	$^{\circ}\text{Cs}^{-1}$
<i>tis</i>	Inicio de solidificación	s
<i>teu</i>	Inicio formación eutéctico	s
<i>tfs</i>	Final de solidificación	s

RESUMEN

En este trabajo de tesis se pretende explorar la capacidad de dos metodologías de análisis de curvas de enfriamiento asistidas por computadora, para poder determinar el porcentaje de microconstituyente eutéctico y fase primaria de dos aleaciones hipoeutécticas Al-Si (7.5 y 4.7% Si), dichos métodos son el análisis térmico de Newton por sus siglas en inglés NTA y el método de Newton basado en ecuación (EBN).

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

Recientemente ha sido propuesto un nuevo método de newton llamado EBN que no depende de la generación de una curva arbitraria de referencia sino que a partir de un balance de transferencia de calor se deriva una ecuación que al iterar valores de fracción sólida y calcular parámetros obtenidos de la curva de enfriamiento es capaz de predecir el porcentaje de microconstituyentes.

En análisis térmico será realizado por triplicado y la información será procesada usando un lenguaje de programación (Python) y hoja de cálculo *Excel*. Los resultados arrojados por ambos métodos serán comparados con las mediciones obtenidas por análisis metalográfico usando un software analizador de imágenes de las muestras experimentales.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día existen varios métodos de fabricación de piezas metálicas que implican la solidificación de aleaciones metálicas como un proceso intermedio o una etapa final. En la mayoría de estos procesos, el desempeño de los productos finales dependerá de la microestructura formada durante este cambio de fase.

La Solidificación es el área de la fisicoquímica relacionada a la generación independiente, bajo condiciones de no equilibrio, de un sólido metaestable a partir de un líquido con el cual está en contacto. En materiales metálicos, este fenómeno puede suceder ya sea con el descenso de la temperatura o por precipitación de una fase sólida a temperatura constante. Es una transformación de fase que envuelve los eventos de nucleación y de crecimiento de una nueva fase sólida metaestable, creada por cambios termodinámicos bruscos en la intercara líquido-sólido que crece de manera continua hacia el líquido.

Durante la solidificación se produce la distribución atómica que conducirá a la microestructura final, la cual puede variar si se modifica la composición química o la velocidad de solidificación. En los metales puros, el paso del estado sólido al líquido, y viceversa, se produce a una temperatura constante. En el caso de las aleaciones, la transformación de líquido a sólido no se produce a temperatura constante, sino que existe un cierto intervalo de solidificación entre dos temperaturas que indican el inicio y el final del tránsito entre el estado líquido y el sólido.

La imposición de un amplio rango de condiciones operacionales en los procesos de fundición genera como una consecuencia directa, una diversidad de estructuras de solidificación. Parámetros estructurales tales como: el tamaño de grano y el espaciamiento interdendrítico son altamente influenciados por el comportamiento térmico del sistema metal-molde durante la solidificación, consecuentemente, imponiendo una estrecha correlación entre los sistemas descritos y la microestructura resultante.

El funcionamiento de un producto final de alta calidad depende en gran parte de las microestructuras formadas durante la solidificación, para obtener las estructuras esperadas es importante tener un control del proceso. Este se consigue controlando los parámetros de los procesos, esta tarea se facilita conociendo y estudiando el efecto de los mismos sobre la microestructura de la pieza, en lugar de utilizar metodologías basadas en empirismo.

En la industria de la fundición se requiere que en algunas ocasiones la evaluación de la calidad de las piezas elaboradas se realice bajo ensayos del tipo destructivo. Una vez fabricadas si estas no cumplen con las normas establecidas, son rechazadas y se producen pérdidas, tanto productivas como económicas. Además, si las piezas son aceptadas, las que tomaron para la prueba también se consideran como pérdidas para la producción ya que quedan inutilizadas.

Para evitar estas pérdidas, se desarrolló una técnica no destructiva de análisis para evaluar *in situ* y determinar si la pieza evaluada cumple con los requerimientos de composición y propiedades mecánicas requeridas; esta técnica es el análisis térmico, la cual ofrece una mayor información de la microestructura y de la calidad del líquido antes de colar. Evitando la preparación metalográfica como medio de control ya que está sujeta a la interpretación de una persona.

HIPÓTESIS

A partir del procesamiento numérico de curvas de enfriamiento de una aleación inicialmente líquida, que se enfría y solidifica dentro de un molde metálico, se puede extraer información cuantitativa sobre el calor desprendido durante la solidificación así como el porcentaje de microconstituyentes que se presentaran en la pieza solidificada usando dos métodos de análisis de curvas de enfriamiento asistidos por computadora.

OBJETIVOS

- Realizar experimentación para obtener curvas de enfriamiento de dos aleaciones hipoeutécticas Al-Si inicialmente líquidas, durante su enfriamiento y solidificación en un molde metálico.
- Procesar las curvas de enfriamiento experimentales con el propósito de comparar las predicciones de calor latente de fusión y de porcentaje de microconstituyentes obtenidas al aplicar el método de Newton convencional (NTA) y el método de Newton basado en ecuación (EBN) para validarlos con el porcentaje de microconstituyentes obtenido mediante análisis metalográfico de las muestras experimentales.

CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

1.1 ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis térmico (AT) es una herramienta fundamental en el estudio de la solidificación de metales y aleaciones, con esta técnica se obtienen los datos necesarios para poder efectuar el NTA y EBN.

El análisis térmico es usado frecuentemente como técnica de caracterización, para describir el comportamiento de una muestra en función de la temperatura. La habilidad del AT para poder caracterizar cualitativamente y cuantitativamente una gran variedad de materiales sobre un considerable rango de temperaturas, ha sido esencial para su aceptación como técnica analítica. ^[1]

El ICTAC (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*) lo define como un grupo de técnicas que estudian la relación entre una propiedad de la muestra y su temperatura.

De esta definición derivan palabras clave como:

Técnica: está caracterizada por la propiedad bajo investigación.

Muestra: material estudiado en la experimentación (material de inicio, intermedio y producto terminal) en una atmosfera controlada. Es equivalente a un sistema termodinámico.

Propiedad: cualquier atributo físico o químico de la muestra.

Temperatura: puede ser programada por el usuario o controlada por la propiedad de la muestra. El programa de temperatura puede involucrar calentamiento, enfriamiento, cambios periódicos, temperatura constante o combinación de éstos.

Los datos obtenidos en un experimento de AT son visualizados en una curva termoanalítica (temperatura en función del tiempo) donde hay segmentos de la curva destacados llamados efectos térmicos, donde la señal medida cambia abruptamente de tendencia. Usualmente el objetivo es la medición de cantidades

físicas fuera de los efectos térmicos como calor específico, coeficiente de expansión o modulo elástico.

Técnicas más especializadas de AT son capaces medir una gran cantidad de propiedades térmicas en diversos tipos de materiales, entre las técnicas más usadas destacan: el Análisis Térmico Diferencial (DTA) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), que posteriormente se detallarán. Sin embargo otros procedimientos derivados del AT son empleados a nivel industrial y de investigación tales como el Análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis Termomecánico (TMA) y el Análisis Mecánico Diferencial (DMA), por mencionar algunos. [2]

En la tabla 1.1.1 se muestra las propiedades capaces de medirse por diversas técnicas que análisis térmico.

Tabla 1.1.1: Alcance de las técnicas de análisis térmico

Propiedad	DSC	DTA	TGA	TMA	DMA
Calor específico	***	*			
Cambios de entalpía	***	*			
Entalpía de fusión	***	*			
Punto de fusión (fracción líquida)	***	*		*	
Coeficiente de expansión lineal				***	
Transiciones sólido-sólido, polimorfismo	***	***		*	
Estudio cinético de reacciones químicas	***	*	***		
Transición vítrea	***	*		***	***
Estabilidad térmica, pirólisis	*	*	***	*	
Módulo elástico				*	***
Módulo de corte					***

*Aplicación de algunas técnicas termoanalíticas que pueden ser usadas para el estudio particular de propiedades fisicoquímicas, *** significa "muy rentable" y * "no tan rentable"

1.1.1 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

En el Análisis Térmico Diferencial (DTA), la muestra en estudio y una sustancia de referencia son calentadas o enfriadas linealmente bajo las mismas condiciones de atmosfera y velocidad. La diferencia de temperatura que experimentan la muestra y la referencia son la señal medida por el equipo, esta diferencia de temperatura es graficada en función del tiempo.

La diferencia de temperatura puede llevarse a cabo entre dos muestras inertes donde la respuesta al tratamiento térmico aplicado no sea idéntico, por ello, el DTA puede ser usado para el estudio de propiedades térmicas y cambios de fase donde no se experimente cambios de entalpía. Las curvas del termograma resultante deberán exhibir discontinuidades durante temperaturas de transición y la pendiente de la curva dependerá de la constitución microestructural del material.

Las características clave que debe contar un dispositivo de Análisis Térmico Diferencial son las siguientes:

1. Portamuestras y termopares (señal DTA)
2. Generador de calor
3. Programador de temperatura
4. Sistema de adquisición de datos

En la figura 1.1.1 se muestra un esquema general de DTA, que consiste de un sistema cerrado, con un soporte donde se encuentra un crisol con la muestra (en estudio o de referencia) y un termopar que no hace contacto directo con la muestra. Los crisoles pueden ser hechos de sílice, *Pyrex*, níquel o platino, dependiendo de la temperatura y naturaleza del ensayo. ^[3]

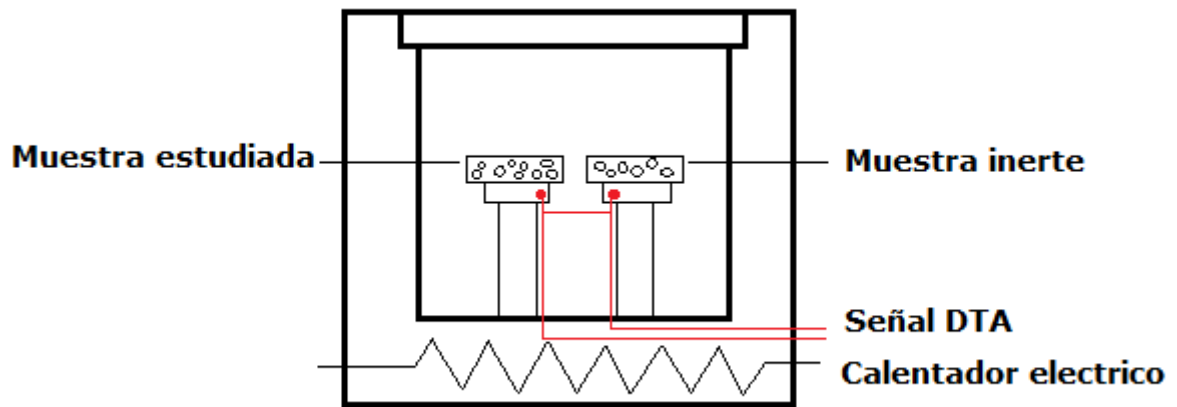


Figura 1.1.1: Esquema general DTA

1.1.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica que mide la energía necesaria para establecer una diferencia de temperatura cercana a cero entre un material en estudio y uno inerte de referencia, que están sujetos a un régimen idéntico de temperatura en un medio de calentamiento o enfriamiento controlado cierta velocidad.

Existen dos tipos de sistema DSC de uso común (figura 1.1.2). En el DSC de compensación de potencia la temperatura de la muestra y la de referencia son controladas independientemente, usando hornos idénticos y separados. Las temperaturas se equilibran al variar la potencia eléctrica de entrada a los dos hornos; la energía requerida para el balance, es una medida de la entalpía o del cambio en el calor específico (C_p) de la muestra con respecto a la referencia.

En el DSC de flujo de calor, la muestra y la referencia están conectadas por un arreglo de baja resistencia que genera un flujo de calor (disco metálico). El conjunto esta ensamblado en un solo horno.

La entalpia o el cambio de C_p en la muestra causan una diferencia en su temperatura con respecto a la referencia; el flujo de calor resultante es pequeño comparado al que se genera en DTA por que la muestra y la referencia están en

contacto térmico. La diferencia de temperatura se registra y se relaciona con el cambio de entalpia en la muestra usando experimentos de calibración.

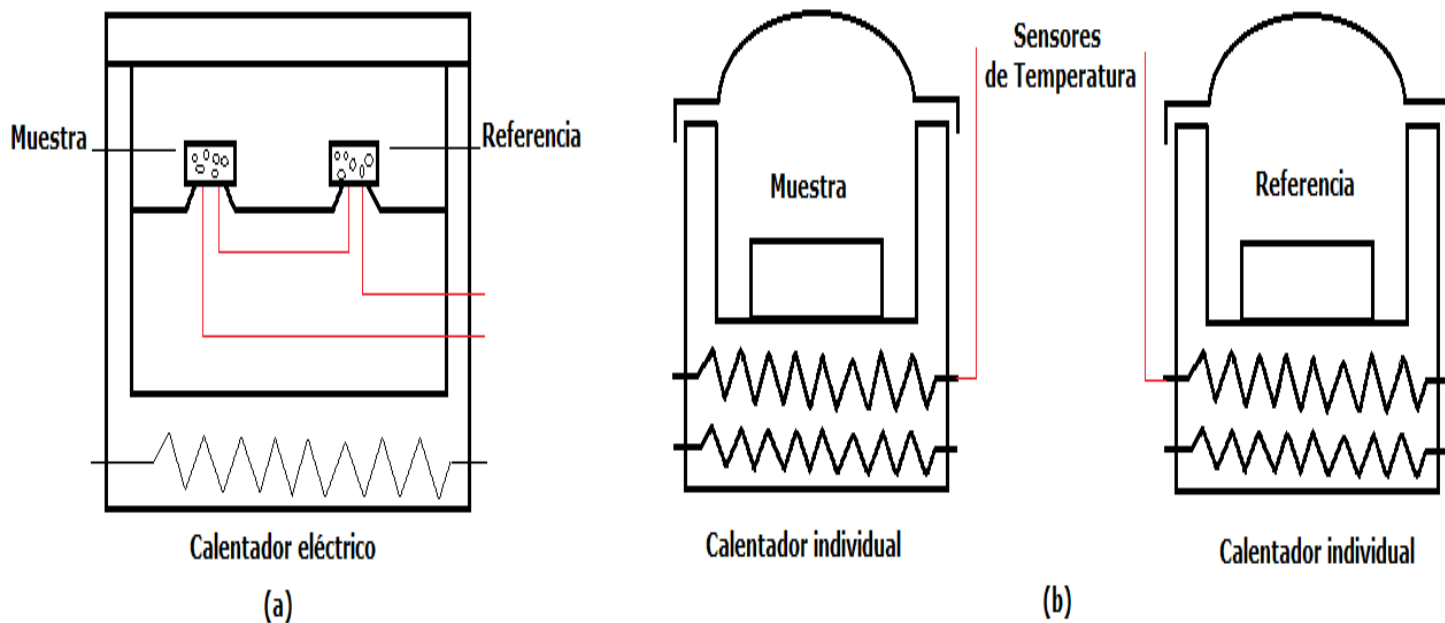


Figura 1.1.2: Esquema general DSC

*(a) DSC de flujo de calor y (b) DSC de compensación de potencia

Cabe mencionar, que para el caso de metales y aleaciones, la técnica DSC es poco aplicable, pues el rango de operación de la mayoría de los equipos tiene como límite superior una temperatura de aplicación de 600 °C, y el rango de estudio de metales y específicamente de aleaciones comerciales importantes se ubican por encima de esta temperatura, esto resulta un inconveniente para su empleo en plantas industriales. [4]

1.2 SOLIDIFICACIÓN DE METALES PUROS Y ALEACIONES

1.2.1 SOLIDIFICACIÓN DE METALES PUROS

El proceso de solidificación de metales y aleaciones es controlado por las leyes de la cinética, donde la fuerza motriz de este proceso es el negativo del cambio de la energía libre de Gibbs en la transformación de líquido a sólido ($-\Delta G_m^{L \rightarrow S}$), la cual es responsable de las reacciones químicas y metalúrgicas. Esta fuerza motriz cercana al punto de fusión es proporcional al subenfriamiento y al calor liberado de fusión). [5]

La historia térmica de un enfriamiento lento es representada en la figura 1.2.1; la meseta en la curva indica el punto de solidificación, el cual es dependiente de la presión y es característico de cada metal.

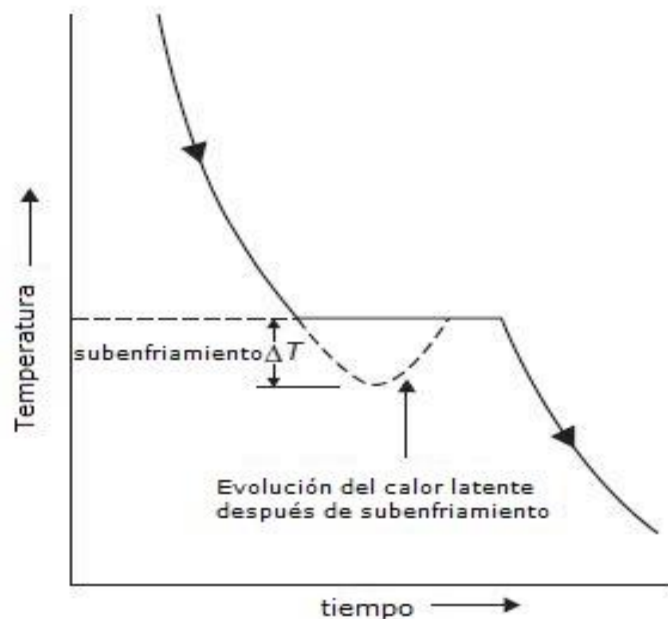


Figura 1.2.1: Curva de enfriamiento de un metal puro con posible subenfriamiento

La transición de un estado altamente desordenado como el líquido a uno ordenado (sólido), es acompañada de una disminución en la energía interna del metal y liberación térmica (calor latente de solidificación), logrando un equilibrio que provoca que la temperatura se mantenga constante.

La solidificación es un claro ejemplo de un proceso de nucleación y crecimiento. En el caso general del enfriamiento en el seno del baño líquido de un metal puro, diminutos núcleos atómicos se forman independientemente en puntos aleatorios. Después de esta forma homogénea de nucleación, continúa el proceso con la liberación de energía interna del sistema causando que estas pequeñas regiones cristalinas comiencen a crecer independientemente a expensas de la masa fundida circundante. A lo largo del proceso de enfriamiento, hay una tendencia energética a disolver los embriones atómicos, solo los núcleos que exceden un cierto tamaño crítico podrán seguir creciendo.

Una velocidad de enfriamiento rápida en un metal fundido puro, reduce el tiempo disponible para la formación de núcleos retrasando el comienzo de la transformación de fase en un intervalo de temperatura ΔT .

Este subenfriamiento puede variar, dependiendo de las condiciones y del metal en cuestión, generalmente de 0.1 a 0.3 de T_m , donde T_m es la temperatura de fusión absoluta. Sin embargo en la fabricación de aleaciones comerciales se suspenden involuntariamente partículas insolubles (material refractario o arena) que promueven la nucleación, este fenómeno es llamado nucleación heterogénea. El subenfriamiento es menos probable bajo estas condiciones; de hecho, un subenfriamiento pronunciado solo es posible cuando el metal es sumamente puro y el volumen de la fusión es muy pequeño. La nucleación heterogénea es la que rige en la práctica de la fundición. [6]

1.2.2 SOLIDIFICACIÓN DE ALEACIONES Al-Si

Poco más de 238 tipos de aleaciones coladas base aluminio están registradas en *The Aluminum Association*, donde 46% son aleaciones aluminio-silicio. La mayoría de estas aleaciones son hipereutécticas. En la práctica la fase primaria y el microconstituyente eutéctico son controlados con refinamiento de grano y modificación.

La mayoría de las propiedades de interés metalúrgico en las aleaciones base Al, se manipulan a través de las dendritas de aluminio (tamaño de grano). El refinamiento de grano se obtiene por nucleación heterogénea de la fase de aluminio alfa (α). Un refinador de grano eficiente debe promover núcleos estables a la temperatura liquidus de la aleación en cuestión. Los refinadores de grano de mayor uso industrial son las *aleaciones maestras* que contienen titanio y Boro. Cuando se agrega más del 15% de titanio a la fundición de aluminio, se forma $TiAl_3$, el cual es sólido a una temperatura mayor que el punto de fusión de una aleación Al-Si, sirviendo como sitio de nucleación.

El otro tratamiento al metal líquido que modifica la estructura de las aleaciones Al-Si, es la modificación, que cambia la forma del silicio eutéctico de *acicular a globular*.

Los dos tipos de modificación posible son:

1. Solidificación por enfriamiento rápido (*quench modification*)
2. Modificación por impurezas (modificación química): los elementos del grupo I y II de la tabla periódica son usados usualmente, pero los más eficientes son el sodio y el estroncio.

La modificación es el resultado de un cambio en el mecanismo de crecimiento del eutéctico, de un crecimiento frontal a uno isotrópico. A pesar del abatimiento de la temperatura eutéctica el silicio sigue un crecimiento continuo,

sin haber una nucleación recurrente. La fase alfa no se ve afectada durante este proceso, evidencia de ello, es que el sodio y estroncio se concentran en el microconstituyente eutéctico. [7]

1.2.3 INTERPRETACIÓN Y USO DE CURVAS DE ENFRIAMIENTO

Las curvas de enfriamiento en la metalurgia son el resultado de un análisis térmico, se presentan como gráficas de temperatura contra tiempo. Las curvas de enfriamiento describen un balance entre la liberación de calor en el metal y el transporte de calor fuera del mismo, además en ellas se puede encontrar información de temperaturas liquidus y solidus, necesarias para el diseño de una fusión de cualquier aleación.

La forma de la curva dependerá de las fases que sean producidas durante el proceso de solidificación. Al formarse una fase sólida durante el enfriamiento, además de la liberación de calor, la velocidad de enfriamiento disminuye, por ejemplo, cuando se solidifica un metal puro o de composición eutéctica, la velocidad de enfriamiento llega a ser nula, hasta que el proceso de solidificación concluye.

Al ocurrir esto, será evidente la formación de una meseta en la curva de enfriamiento. A continuación se mencionan algunos ejemplos de curvas de enfriamiento ideales:

- (A) Enfriamiento de un metal sólido puro: en este sistema no ocurre proceso de solidificación, únicamente enfriamiento realizado por el medio que lo rodea, (suponiendo que el enfriamiento es por convección). Se observa la disminución de la temperatura muy pronunciada al inicio y reducida al final. La caída de temperatura es paulatina, sin presentar cambios bruscos en la velocidad de enfriamiento, hasta llegar a la temperatura ambiente.

- (B) Solidificación de un metal puro: el proceso de solidificación ocurre a una temperatura única (punto de fusión) y su curva de enfriamiento se caracteriza por una meseta.
- (C) Solidificación de una aleación de solución sólida: esta solidifica en un rango de temperatura. Al inicio del proceso de solidificación (temperatura liquidus) la curva de enfriamiento cambia de pendiente debido a la liberación del calor latente de solidificación; obedeciendo una misma trayectoria hasta que termina el proceso de solidificación (temperatura solidus).
- (D) Solidificación de una aleación eutéctica: las aleaciones eutécticas contienen más de una fase sólida, exhiben una curva de enfriamiento similar a la de un metal puro. La reacción eutéctica se localiza en la meseta que se presenta en la curva, que a su vez, es la temperatura eutéctica.
- (E) Solidificación de aleaciones hipo o hipereutécticas: Éstas presentan la solidificación de una fase primaria sobre un rango de temperatura, seguido por la solidificación eutéctica a una temperatura constante. Las curvas de enfriamiento se consideran como la combinación de solución sólida y aleación de composición eutéctica. La solidificación de la fase primaria inicia a la temperatura de liquidus y continúa hasta la meseta de la fase eutéctica, terminado la solidificación al final de la meseta. Estos tipos de curvas se muestran de la figura 1.2.2 a la 1.2.6

La forma general de una curva de enfriamiento ideal es semejante a la encontrada para una aleación real. Sin embargo existen dos grandes diferencias:

1. La primera se debe a que el proceso real de solidificación consiste en nucleación, crecimiento de las fases y microconstituyentes en formación, lo que provoca la presencia de un subenfriamiento al inicio de la solidificación de cada fase o microconstituyente principal; este subenfriamiento aparece en la curva como una disminución de temperatura por debajo de la temperatura de equilibrio, ya sea,

temperatura liquidus (T_{liq}) o temperatura eutéctica (T_{eu}). Una vez que solidificación empieza, se libera calor latente y la temperatura se eleva hasta un valor cercano a la temperatura de equilibrio, proceso que se denomina recalcancia.

2. La segunda excepción se fundamenta en la complejidad de la composición química de las aleaciones comerciales actuales. Anteriormente se describieron los tipos de curvas de enfriamiento ideales, que son aleaciones binarias, mientras que muchas aleaciones son multicomponente y por defecto tienen diversas fases sólidas, que producen un efecto en la forma de la curva, así como en las temperaturas de equilibrio. [8]

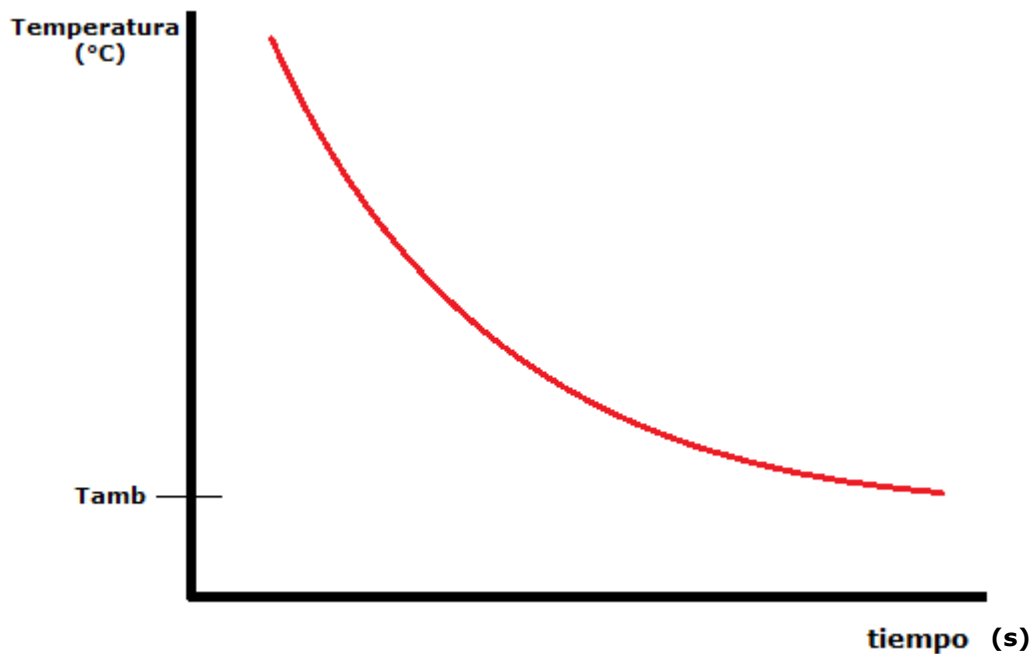


Figura 1.2.2: Enfriamiento de un metal sólido puro

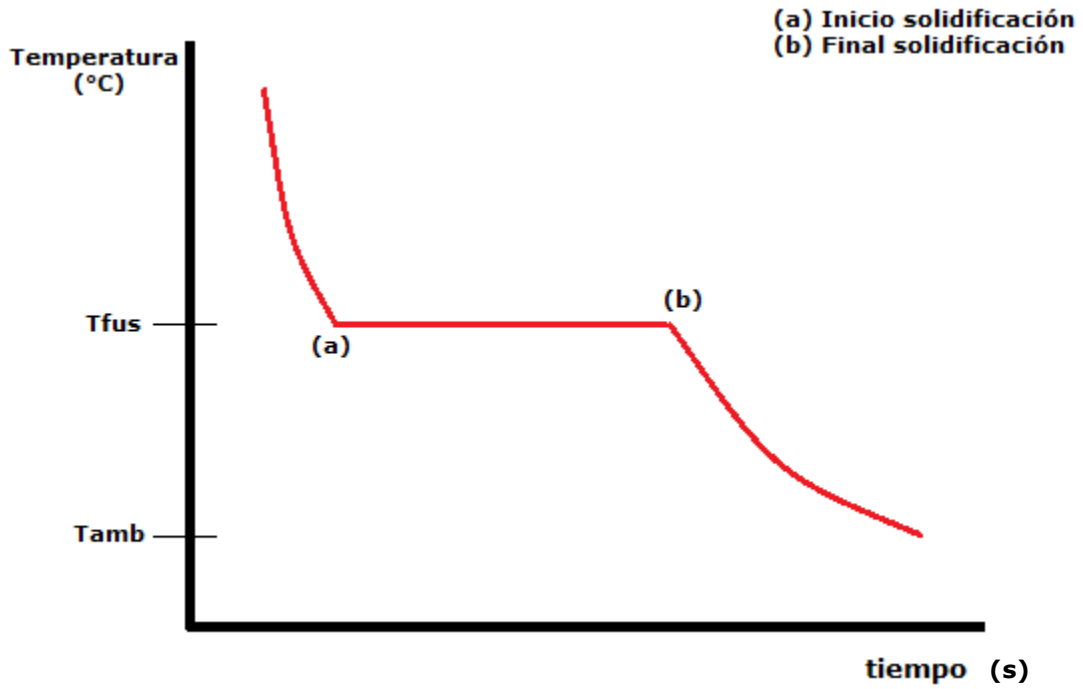


Figura 1.2.3: Solidificación de un metal puro

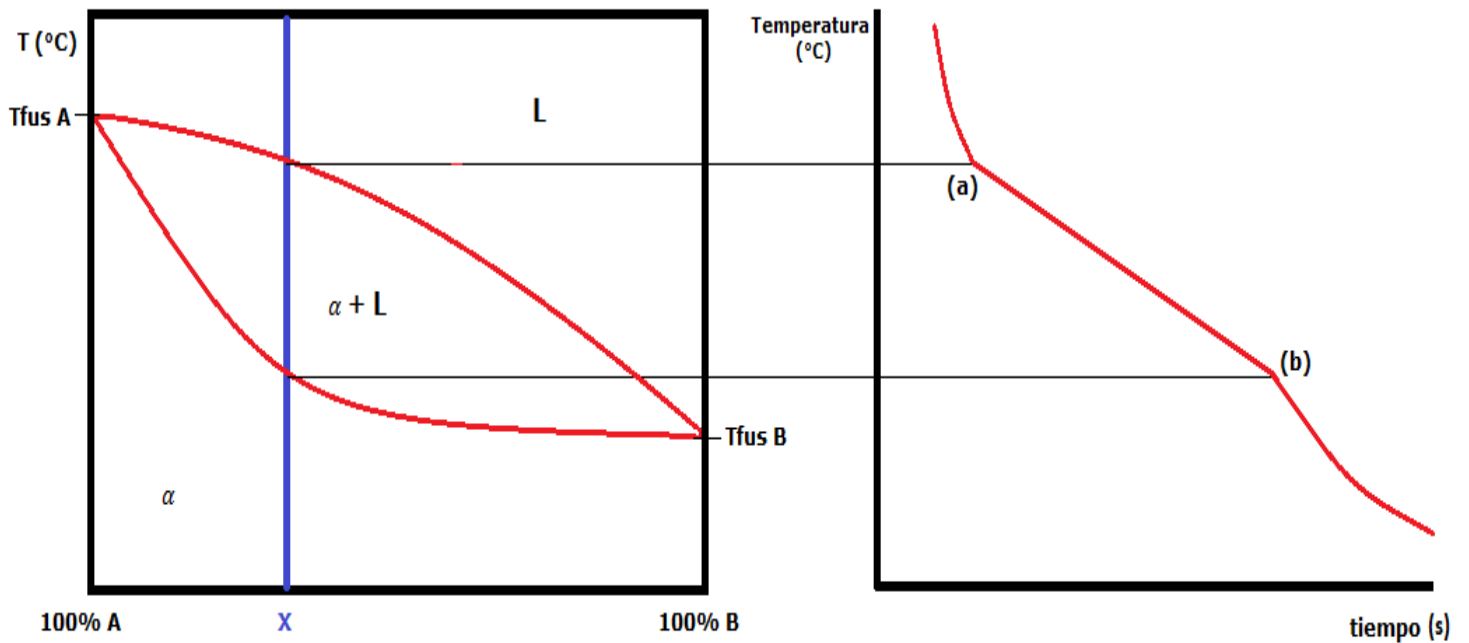


Figura 1.2.4: Solidificación de una solución sólida

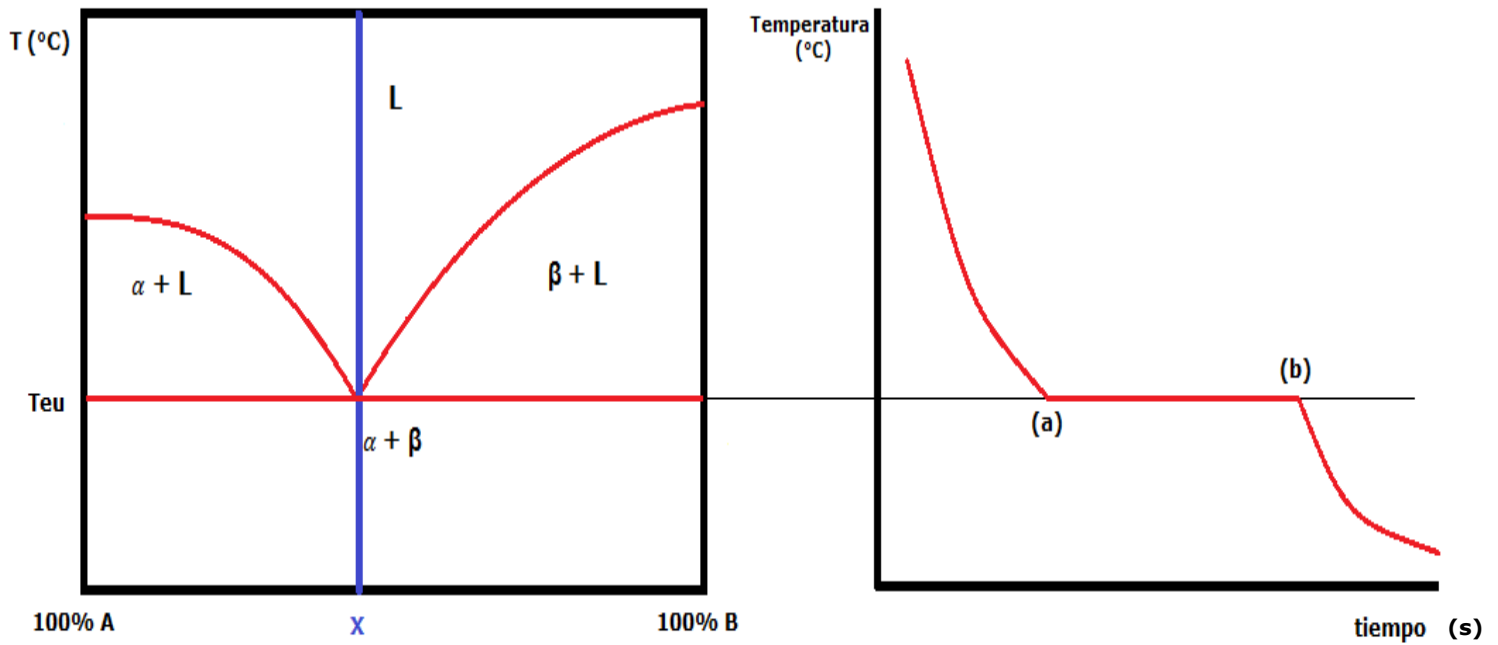


Figura 1.2.5: Solidificación de una aleación eutéctica

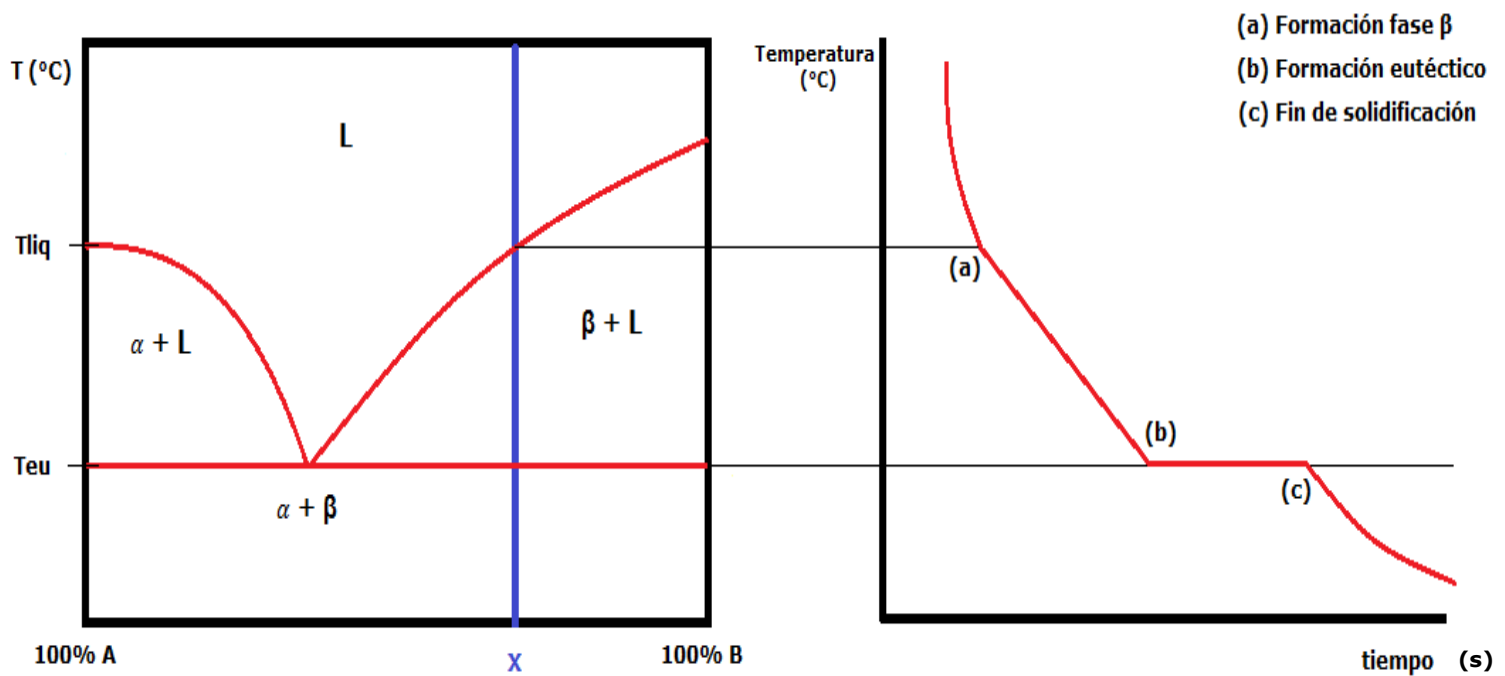


Figura 1.2.6: Solidificación de una aleación hipo o hipereutéctica

1.3 ANÁLISIS DE CURVAS DE ENFRIAMIENTO ASISTIDO POR COMPUTADORA

En condiciones operacionales reales, con el objeto de encontrar una variable de control para agilizar la toma de decisiones de vaciar una carga de metal líquido, se propuso monitorear la temperatura de una muestra mediante el uso de termopares conectados a un graficador con el fin de registrar la evolución de su enfriamiento a partir de una temperatura en la que la aleación o un metal se encontrará completamente líquida hasta alcanzar la temperatura ambiente. Conforme la temperatura descendía en el intervalo mencionado anteriormente, el metal líquido podría experimentar eventualmente cambios en su naturaleza asociados a la formación y crecimiento de una fase o más fases sólidas, las cuales se manifiestan a través de la liberación de una cantidad específica de calor, propiciando con ello modificaciones en las tendencias térmicas mostradas por el metal líquido antes de que este evento ocurriera.

El análisis metalográfico realizado a esas muestras complementaba y validaba este descubrimiento e hizo posible el uso de curvas de enfriamiento para establecer el efecto de la adición de ciertos agentes sobre la estructura del metal o aleación, dando origen a la técnica de análisis térmico en metalurgia. Con el avance de la tecnología y el desarrollo de sistemas capaces de almacenar datos fue posible la aplicación de conceptos matemáticos básicos como la derivada, que permitió establecer con más precisión el efecto que la formación de una fase o microconstituyente tiene sobre la respuesta térmica a través del tiempo.^[9]

El análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora es conocido por sus siglas en inglés como CA-CCA (*computer-aided cooling curve analysis*), tiene un gran espectro de materiales para ser usado como herramienta de estudio. En aleaciones de colada base aluminio el CA-CCA puede dar información sobre: composición de la aleación, calor latente de solidificación, evolución de la fracción sólida, tipo de fases y microconstituyentes que solidifican, coherencia dendrítica,

espaciamiento dendrítico, grado de modificación, control del refinamiento de grano, evaluación de aleaciones maestras, temperaturas liquidus y solidus; e incluso temperaturas características relacionadas a regiones eutécticas y de formación de fases intermetálicas. [10]

Junto a la desgasificación, la modificación y la refinación son los tratamientos al metal líquido por excelencia realizados en aleaciones Al-Si. Por ello la aplicación del CA-CCA se vuelve una poderosa herramienta al ser económica, rápida y confiable.

1.3.1 EVALUACIÓN DE TAMAÑO DE GRANO

El refinamiento de grano obtenido durante la solidificación es función del subenfriamiento al iniciar la formación de fase alfa. La forma de una curva de enfriamiento al inicio del proceso de solidificación es buen indicador del número de núcleos formados en el metal líquido. Cuando hay un gran número de núcleos, la curva exhibe un bajo subenfriamiento (como ilustra la línea punteada en la figura 1.3.1). Por otro lado un bajo número de núcleos conlleva a un marcado subenfriamiento (línea sólida).

La pronunciación o decremento del subenfriamiento es un parámetro cualitativo y cuantitativo en el análisis de la curva de enfriamiento, proporcionando información de la eficiencia del refinamiento de grano. Un ΔT pequeño se traduce en una aleación maestra con alto potencial de refinamiento de grano, logrando un producto final con granos pequeños. El uso de refinadores de grano produce un conjunto de beneficios a las características de la pieza colada como: aumento de propiedades mecánicas, reduce la tendencia de las juntas calientes y de formación de microrechupes, mejora la respuesta al tratamiento térmico.

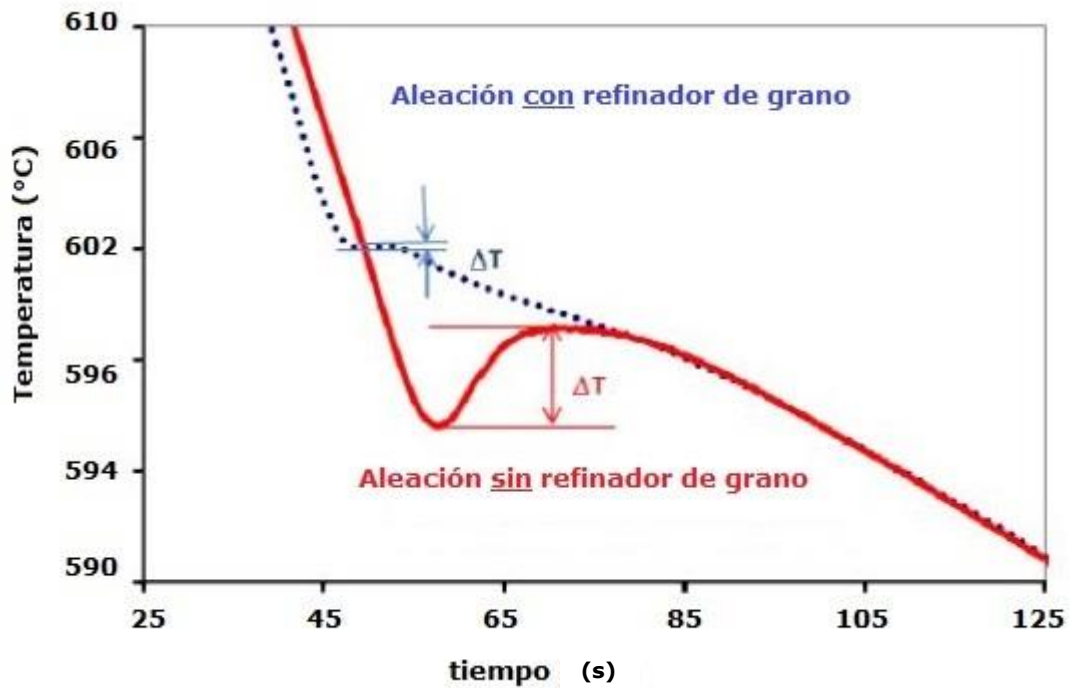


Figura 1.3.1: Segmento de curva de enfriamiento con el efecto de refinador de grano en aleación Al-Si

1.3.2 GRADO DE MODIFICACIÓN

El término modificación describe la condición de refinamiento de partículas de silicio. El efecto modificante es la transición de una morfología acicular a una estructura *globular*. Esto provoca una mejora sustancial de las propiedades en piezas coladas Al-Si.

El CA-CCA puede ser usado para determinar la morfología del eutéctico Al-Si antes o después de la adición de modificadores. El efecto neto de la adición de modificadores sobre la curva de enfriamiento de las aleaciones Al-Si es la depresión de la nucleación y crecimiento de partículas del eutéctico Al-Si, provocando una caída de la temperatura de transformación eutéctica (T_{eu}). La figura 1.3.2 muestra dicho efecto de la modificación sobre una aleación Al-Si.

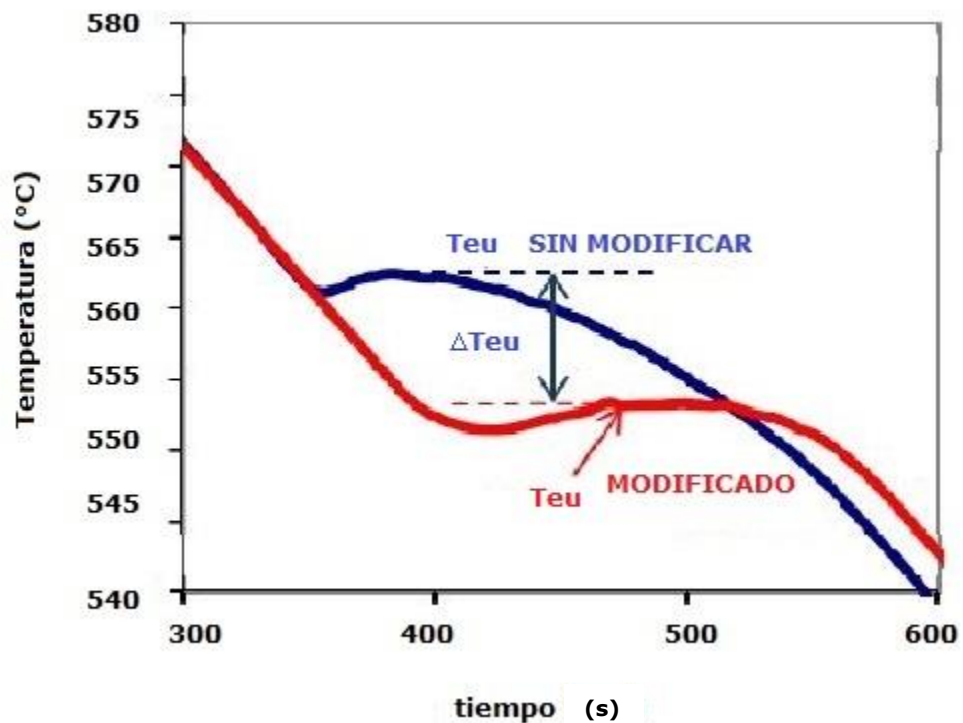


Figura 1.3.2: Segmento de curva de enfriamiento con la aleación de un modificador en aleación Al-Si

La magnitud del ΔTeu representa la diferencia de temperaturas entre la muestra modificada y sin modificador. Un mayor ΔTeu es proporcional a un mayor grado de modificación (partículas más pequeñas de eutético Al-Si). [11]

1.4 ALEACIONES AL-SI

La *Aluminum Association* ha dividido a las aleaciones base aluminio en dos grandes categorías en función de la composición química: por colada (*as-cast*) y de forja (*wrought*).

Las aleaciones por colada tienen un sistema de nomenclatura de tres dígitos seguido de un punto y otro dígito (*xxx.x*). El primer dígito representa al grupo de aleación que está determinado por el elemento que está en mayor porcentaje. El segundo y tercer dígito identifican la aleación de aluminio o indica la pureza del aluminio. El último dígito, el cual se separa de los otros por medio de un punto decimal, indica la forma del producto: pieza de fundición (*xxx.0*) o lingote (*xxx.1*).

En la tabla 1.4.1 se presentan las familias de las aleaciones Al-Si por colada.

Tabla 1.4.1: Nomenclatura de la Aluminum Association para las aleaciones Al-Si por colada

Familia	Descripción
1xx.x	Aluminio puro (99.00%)
2xx.x	El cobre es el principal elemento aleante, pero otros elementos pueden ser especificados
3xx.x	El silicio es el principal elemento aleante, pero otros elementos pueden ser especificados, como Cu y Mg
4xx.x	El silicio es el principal elemento aleante
5xx.x	El magnesio es el principal elemento aleante
6xx.x	En desuso
7xx.x	El zinc es el principal elemento aleante, pero otros elementos pueden ser especificados, como Cu y Mg
8xx.x	El estaño es el principal elemento aleante
9xx.x	En desuso

El cambio microestructural al variar la composición en una aleación Al-Si, da como resultado un sistema binario con formación de eutéctico (ver figura 1.4.1), teniendo un amplio espectro de aleaciones comerciales. Los contenidos de silicio del 4-12% en peso, reducen las pérdidas por rebaba; logrando la producción de piezas con diseños más intrincados, con variaciones de espesor, mayor superficie y calidad interna.

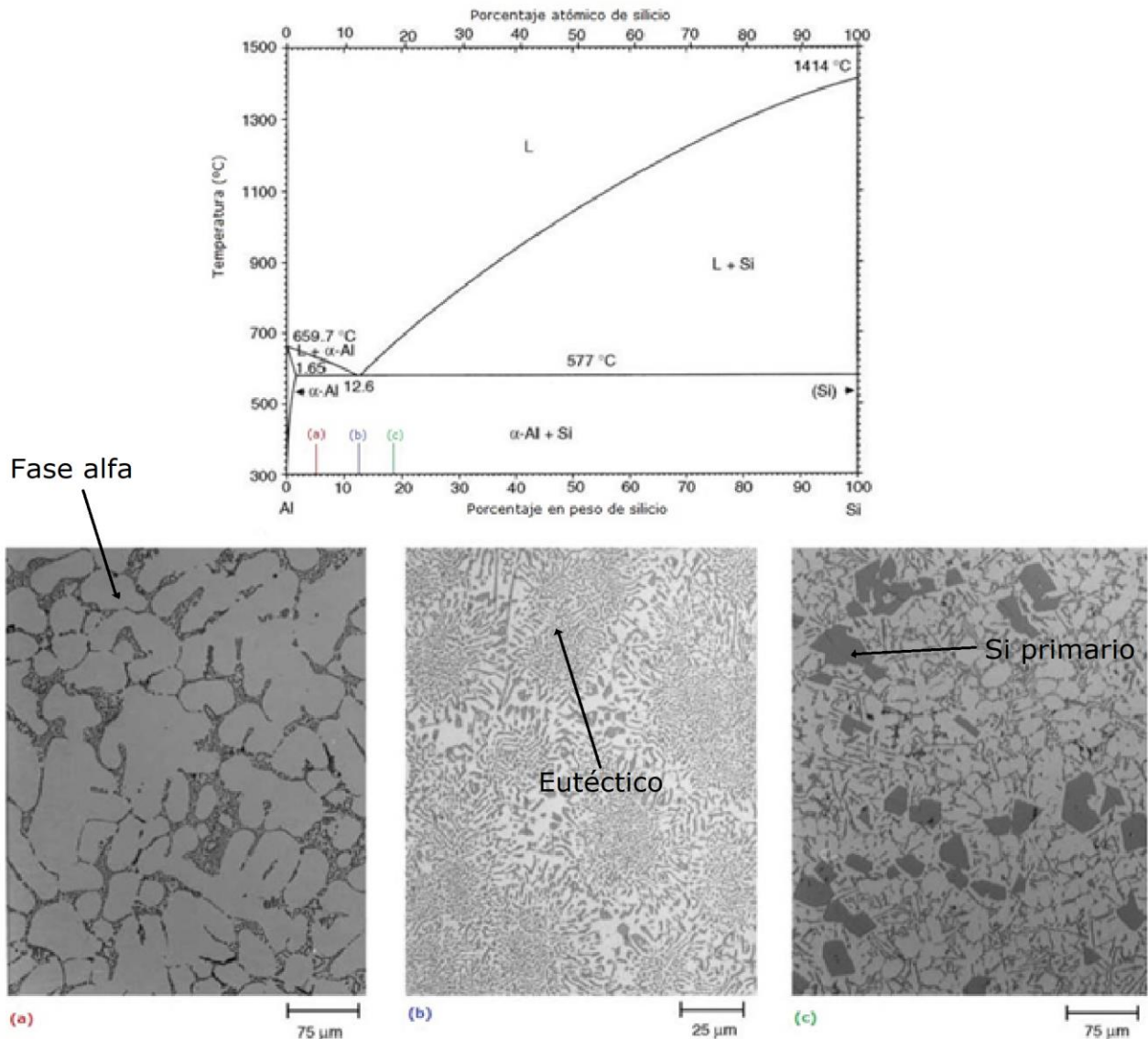


Figura 1.4.1: Diagrama de equilibrio de fases Al-Si y microestructura de aleaciones comerciales

***(a)** microestructura hipoeutéctica (1.65-12.6%Si) a 150X, **(b)** microestructura eutéctica (12.6%Si) a 400X y **(c)** microestructura hipereutéctica (>12.6%Si) a 150X

Los efectos benignos del silicio son el incremento en la fluidez, reducción en la tendencia a fractura en caliente y rechufe.

El contenido de silicio en aleaciones de colada comerciales estandarizadas base aluminio está en un rango de 5 al 23% en peso. Las tres estructuras posibles como en la figura 1.4.1 son hipoeutéctica, eutéctica o hipereutéctica. Las propiedades de una aleación específica son atribuidas a las propiedades físicas individuales del contenido de fase α o microconstituyente eutéctico presente.

La propiedad característica de las aleaciones Al-Si es la relativamente alta tracción mecánica en relación a la densidad, como muestra la tabla 1.4.2, que la compara con otras aleaciones coladas, como el hierro dúctil y el acero. La tensión máxima de tracción (UTS) de las aleaciones de aluminio está estrechamente relacionada por su constitución polifásica.

Tabla 1.4.2: Comparación de propiedades mecánicas de aleaciones coladas de uso ingenieril

Aleación	Tensión Máxima de Tracción (UTS) MPa	Densidad (ρ) kg/m³	Tracción específica (UTS/ρ) m²/s²
Al puro (99.9999 %) 6N	78	2699	0.03
Al-7%Si, T6	120	2685	0.09
Al-5%Si-2%Cu, T6	310	2690	0.12
Al-9%Si, T6	240	2650	0.10
Al-20%Si, T6	200	2650	0.08
Hierro	1.9	7650	0.00024
Hierro Gris	380	7100	0.05
Hierro Dúctil	900	7200	0.13
Hierro ADI	1200	7200	0.17
Acero al carbono (colado)	650	7850	0.08
Acero inoxidable (colado)	880	7850	0.11

*6N: 6 nueves de pureza

T6: Tratamiento térmico, con un ciclo de solución y envejecimiento artificial.

ADI: Hierro nodular tratado térmicamente con matriz ausferrítica

CAPÍTULO II: ANÁLISIS TÉRMICO DE NEWTON

2.1 FUNDAMENTO MATEMÁTICO DEL NTA

La característica principal del método es la suposición de la ausencia de gradientes térmicos dentro de la muestra metálica estudiada durante su enfriamiento y solidificación. ^[14] Para conseguir un enfriamiento Newtoniano basado en el modelo *lumped heat capacitance* y despreciar los gradientes térmicos el número de Biot debe estar bajo del siguiente rango: ^[15]

$$Bi = \frac{\text{Convección de calor}}{\text{Conducción de calor}} = \frac{hL}{k} < 0.1 \quad (\text{I})$$

De un balance global de energía por unidad de volumen aplicado al sistema se obtiene la siguiente ecuación:

$$Q_{su} + Q_{tr} = Q_{ac} \quad (\text{II})$$

Donde:

Q_{su}: Es el flujo de calor que abandona el metal hacia los alrededores.

Q_{tr}: Es el flujo de calor que se genera en el metal debido al cambio de fase.

Q_{ac}: Es el flujo de calor que se acumula en el metal.

Al asumir la convección como el mecanismo controlante de transferencia de calor, la ecuación (II) adopta la siguiente forma:

$$-hA(T - T_o) + \frac{dQ_{tr}}{dt} = V\rho C_p \frac{dT}{dt} \quad (\text{III})$$

Donde:

V: Es el volumen del metal (m³)

ρ: Es la densidad del metal (kg/m³)

C_p: Es el calor específico del metal (J/kg°C)

T: Es la temperatura (°C)

t: Es el tiempo (s)

h: Es el coeficiente de transferencia de calor por convección (W/m²°C)

A: Es el área de transferencia de calor (m²)

To: Es la temperatura ambiente (°C)

Reordenando la ecuación (III) para determinar una expresión capaz de describir a la primera derivada con respecto al tiempo en la curva de enfriamiento, conocida también como velocidad de enfriamiento (subíndice cc), se tiene:

$$\frac{dT}{dt \text{ cc}} = \frac{1}{V\rho C_p} \left[\frac{dQ_{tr}}{dt} - h_o A (T - T_o) \right] \quad \text{(IV)}$$

La ecuación (IV) es válida cuando el metal sufre transformación de fase, en caso que no hubiese dicha transformación, esta ecuación se reduce a:

$$\frac{dT}{dt \text{ zc}} = - \frac{h_o A (T - T_o)}{V\rho C_p} \quad \text{(V)}$$

La ecuación (V) representa la velocidad de enfriamiento que presentaría el sistema si no hubiera la liberación de calor latente asociada al cambio de fase, también llamada curva cero (subíndice zc). Despejando de la ecuación (IV) el término de generación de calor latente (Q_{tr}), se obtiene la expresión para calcular el flujo de calor liberado durante la solidificación como:

$$\frac{dQ_{tr}}{dt} = V\rho C_p \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{zc} \right] \quad \text{(VI)}$$

Al resolver la ecuación diferencial integrando la ecuación (VI), con respecto al tiempo, desde el tiempo de inicio de solidificación (tis), hasta el tiempo de fin de solidificación (tfs):

$$Q_{tr} = V\rho C_p \int_{t_{is}}^{t_{fs}} \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{zc} \right] dt \quad \text{(VII)}$$

De la ecuación (VII) es posible calcular Q_{tr} , que es la energía liberada (J) durante la solidificación. La entalpía de solidificación (L) se obtiene usando la ecuación (VIII), donde se emplean los datos de la curva de enfriamiento matemáticamente tratados [15]:

$$L = \frac{Q_{tr}}{V\rho} = C_p(\text{Curva de la primera derivada} - \text{Curva zero}) \quad \text{(VIII)}$$

La fracción sólida (f_s) a un tiempo t durante la solidificación, se calcula dividiendo el área acumulada entre el área total, ubicadas entre la curva de la velocidad de enfriamiento y la curva cero, empleando integración numérica.[16]

$$f_s = \frac{\int_{t_{is}}^t \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{zc} \right]}{\int_{t_{is}}^{t_{fs}} \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{zc} \right]} = \frac{\text{Área acumulada}}{\text{Área total}} \quad \text{(IX)}$$

El tiempo t , puede ser el tiempo al cual comienza la formación del eutéctico o de cualquier otra fase o microconstituyente. Con base en la información obtenida del procesamiento de la curva de enfriamiento es posible determinar la fracción sólida en función del tiempo y la temperatura $f_s(t, T)$.

2.2 CÁLCULO DE LA CURVA CERO

Para el cálculo de la curva cero son necesarios dos puntos evaluados sobre la primera derivada $\left(\frac{dT}{dt} \right)_{cc}$, que indican el inicio y final de la solidificación, respectivamente, posteriormente se recurre a una interpolación exponencial de la siguiente forma:

$$\frac{dT}{dt} = -B e^{ct} \quad \text{(X)}$$

Donde B y C son constantes de la solución a la ecuación (V), obteniendo la expresión (XI). Estas constantes agrupan a otras constantes involucradas en el balance de energía, como coeficiente de transferencia de calor, área, masa y Cp.

$$\frac{dT}{dt} |_{z_c} = B \exp(-Ct) * C = -B \exp(Ct) \quad \text{(XI)}$$

Al evaluar el tiempo, $t = t_{is}$ y $t = t_{fs}$ en la ecuación (XI), se obtiene un sistema de dos ecuaciones simultáneas y dos incógnitas (B y C).

$$\frac{dT}{dt} |_{t_{is}} = -B \exp(Ct_{is}) \quad \text{(XII)}$$

$$\frac{dT}{dt} |_{t_{fs}} = -B \exp(Ct_{fs})$$

Al resolver (XII), se tienen las ecuaciones para el cálculo de las constantes para cualquier sistema usando NTA.

$$C = \frac{1}{(t_{is} - t_{fs})} \ln \left(\frac{\frac{dT}{dt} |_{t_{is}}}{\frac{dT}{dt} |_{t_{fs}}} \right) \quad \text{(XIII)}$$

$$B = - \frac{\frac{dT}{dt} |_{t_{fs}}}{e^{(C * t_{fs})}} \quad \text{(XIV)}$$

Donde:

(dT/dt) | t_{is}: Es el primer punto de solidificación en la derivada.

dT/dt | t_{fs}: Es el último punto de solidificación en la derivada.

t_{fs} y t_{is}: Son el tiempo de inicio y final de la solidificación.

2.3 AJUSTE DEL C_p

Con el objetivo de optimizar el procedimiento NTA, el C_p involucrado en la solidificación se considera función de la fracción sólida formada y del tiempo. Para determinar esta variable termodinámica se evalúa el rango de tiempo durante la solidificación como una función lineal de f_s , para después ser promediado y determinar el C_p global de la aleación. De esta manera se calcula el C_p correspondiente para cada muestra.

Partiendo de las siguientes condiciones de frontera:

$$t=t_{is} \quad f_s=0$$

$$t=t_{fs} \quad f_s=1$$

La expresión para obtener el C_p ponderado en función del f_s es:

$$\overline{C_p} = C_{p_s} f_s + C_{p_L} (1 - f_s) \quad (\text{XV})$$

La fracción sólida se puede expresar de una forma lineal y en función del tiempo, esta ecuación tiene dos constantes que se definen:

$$f_s = a + bt \quad (\text{XVI})$$

De la ecuación (XVI) y con las condiciones a la frontera, se tiene que:

$$0 = a + bt_{is}$$

$$1 = a + bt_{fs}$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones lineales, se llega a:

$$a = \frac{1}{\left(1 - \frac{t_{fs}}{t_{is}}\right)}$$

$$b = -\frac{1}{t_{is} - t_{fs}}$$

2.3 IMPLEMENTACIÓN DEL NTA

El software de adquisición de datos *Lab VIEW* genera un archivo con información del análisis térmico, que es compatible con hojas de cálculo como *Excel* o *SigmaPlot*. Como la metodología es la misma para ambas aleaciones, la demostración de la implementación del NTA solo se presentará para la aleación Al-7.5%Si.

A pesar que el experimento se realizó en un lugar con varios equipos electrónicos conectados, la curva presentó poco *ruido*. La figura 2.3.1 muestra que la curva de enfriamiento de la muestra 1 con datos originales esta empalmada perfectamente con la curva *suavizada* con el filtro *Savitzky-Golay* al 3%

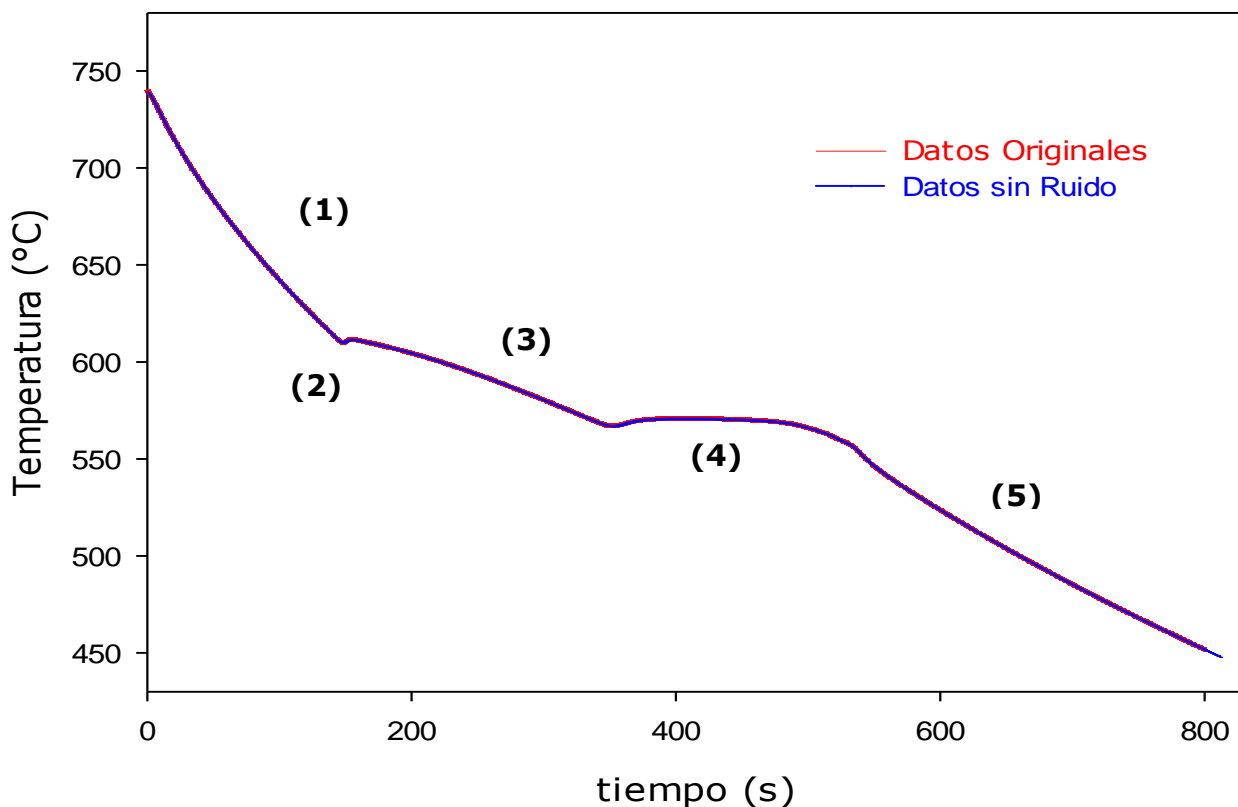


Figura 2.3.1: Curva de enfriamiento experimental Al-7.5%Si

*La Curva en rojo son los datos antes de eliminar el ruido, y la curva azul son los datos sin ruido empleados en posteriores cálculos.

En la figura 2.3.1 se muestra la curva de enfriamiento típica de una aleación hipoeutéctica Al-Si, donde se aprecian eventos térmicos como: el enfriamiento del líquido (1), subenfriamiento y recalentamiento (2), formación de fase alfa (3), meseta eutéctica (4) y el enfriamiento del sólido (5).

El siguiente paso es el cálculo de la primera derivada mediante diferencias finitas, como en la expresión (XVII).

Derivada hacia adelante:
$$\frac{d}{dx}f(x_i) = \frac{f(x_{i+1})-f(x_i)}{\Delta x}$$

Derivada centrada:
$$\frac{d}{dx}f(x_i) = \frac{f(x_{i+1})-f(x_{i-1}))}{2\Delta x} \quad \text{(XVII)}$$

Derivada hacia atrás:
$$\frac{d}{dx}f(x_i) = \frac{f(x_i)-f(x_{i-1}))}{\Delta x}$$

El uso de la primera derivada mejora la precisión en la determinación de los eventos térmicos característicos en una curva de enfriamiento, los cuales no pueden ser apreciados en la curva original, como la figura 2.3.2 exhibe.

La derivada en cada punto de la curva de enfriamiento es numéricamente igual a su pendiente y representa la velocidad de enfriamiento de la muestra estudiada. Un incremento en la derivada indica que *algo ha pasado*, como el descenso en la velocidad de enfriamiento que significa la aparición de una nueva fase acompañada de la liberación de calor latente. Al inicio de la solidificación de cualquier fase, la derivada incrementa a valores positivos (regiones A, D y F) y decrece a valores negativos cuando termina la transformación de fase (regiones B y E).

En principio, la temperatura de arrastre del líquido (T_{liq}) es el punto donde las dendritas primarias de aluminio alfa comienzan a solidificar del líquido. El cambio en la pendiente de la curva de enfriamiento en T_{liq} es resultado del calor desprendido de la solidificación de la fase α . En la región A, donde la curva de la

derivada incrementa rápidamente, acontece la nucleación del aluminio alfa y las regiones B y C muestran un crecimiento y engrosamiento dendrítico.

La temperatura de *arrastre* eutéctico (T_{eu}) en la región D, es el punto donde un crecimiento significativo del eutéctico comienza y éste continúa hasta la región E de la curva. Las regiones D y E también presentan formación de granos de aluminio, el crecimiento eutéctico en esta zona es rápido al principio pero va disminuyendo conforme procede la solidificación.

La temperatura del final de solidificación (T_{fs}) en la región F, corresponde al cambio de inflexión en la curva de enfriamiento (el mínimo de la primera derivada) que es cercana al final de la solidificación, para el NTA una forma de encontrar el tiempo y temperatura del final de solidificación es detallada más adelante.^[17]

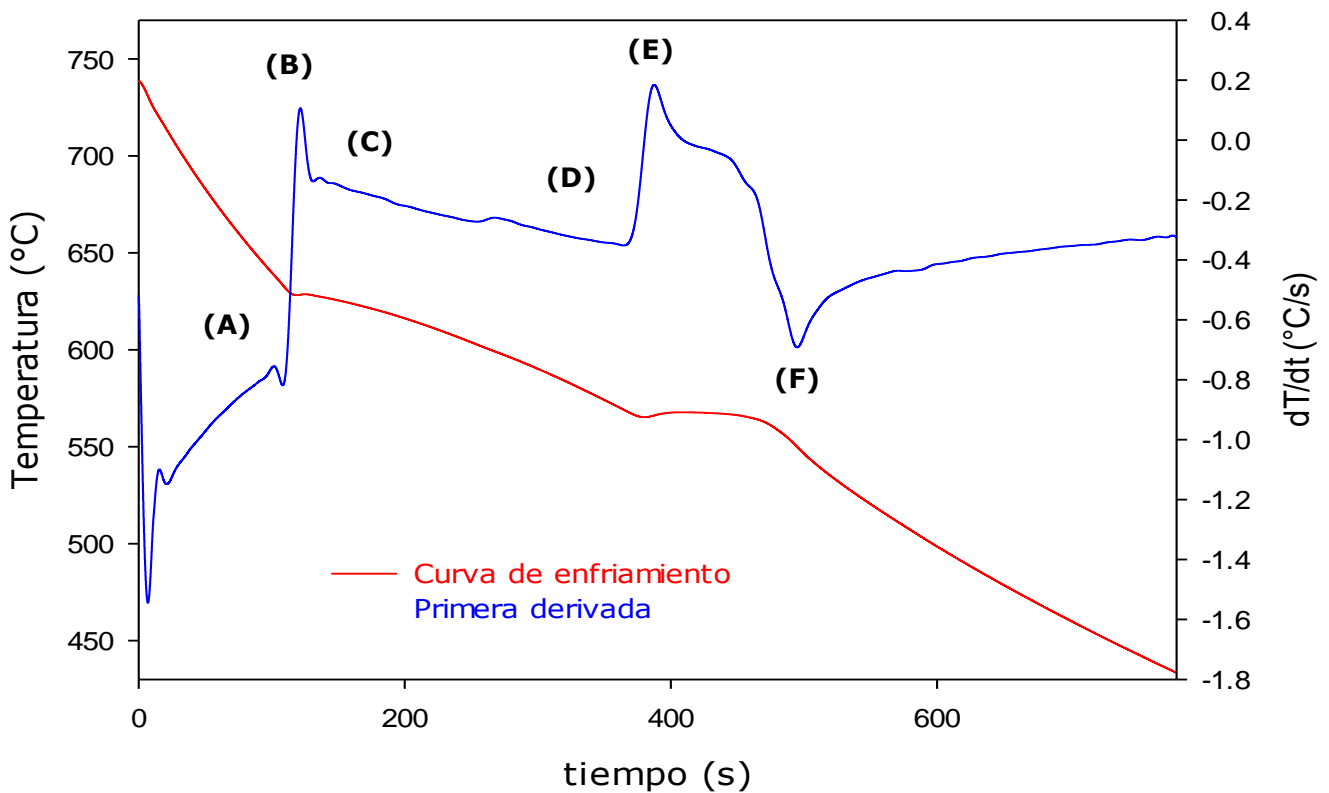


Figura 2.3.2: Primera derivada de la curva de enfriamiento experimental Al-7.5%Si

En un gráfico donde se traslapen la curva de enfriamiento y su primera derivada, es posible determinar los tiempos de inicio de solidificación, formación del eutéctico y final de solidificación (figura 2.3.3). Con ayuda de un software de manipulación de curvas como *TableCurve 2D*, se puede aplicar un *zoom* en ciertas zonas de la gráfica para encontrar de manera simple éstos eventos térmicos.

El cambio de inflexión en la tendencia de la primera derivada en la región (A), es el **tis**. Mientras que el repentino cambio de valores negativos a positivos en la región (D), es el **teu**. Para encontrar el tiempo final de solidificación (**tfs**), se intersectan dos líneas rectas en la región (F), donde se traza una línea anterior y posterior a la depresión de la curva.

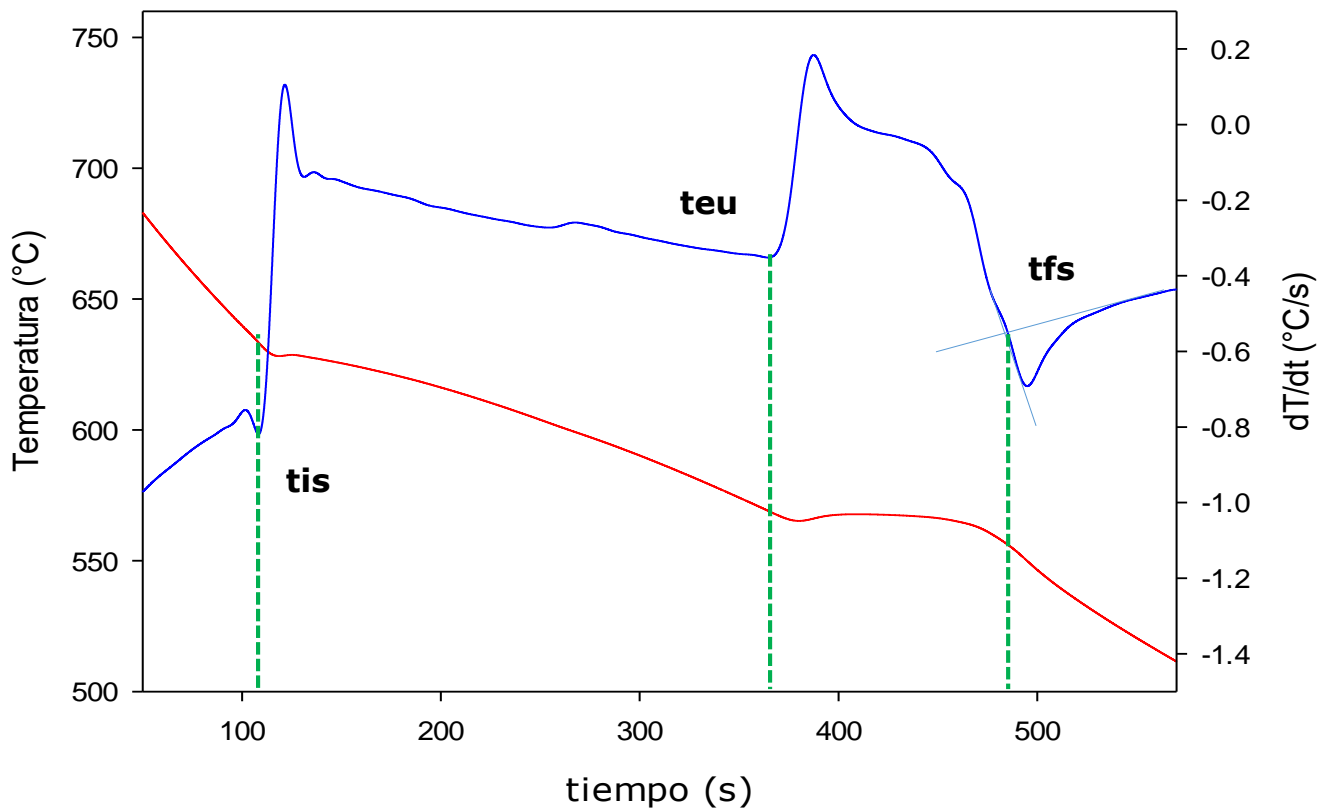


Figura 2.3.3: Determinación de tis, teu y tfs

*Las líneas punteadas en verde son interpoladas al eje del tiempo

La tabla 2.3.1 muestra el registro de los eventos térmicos de la aleación Al-7.5% Si (muestra 1) obtenidos con la primera derivada, con ello ya se puede *alimentar* de datos el programa de cómputo de NTA, a reserva de introducir el valor experimental de Cp.

Tabla 2.3.1: Eventos térmicos

Eventos térmicos (s)	
Tiempo inicio de solidificación (tis)	108
Tiempo inicio de eutéctico (tie)	368
Tiempo final de solidificación (tfs)	486

Con todos parámetros necesarios, se puede construir la curva cero de Newton, ocupando las ecuaciones (XIII) y (XIV), para obtener la figura 2.3.4

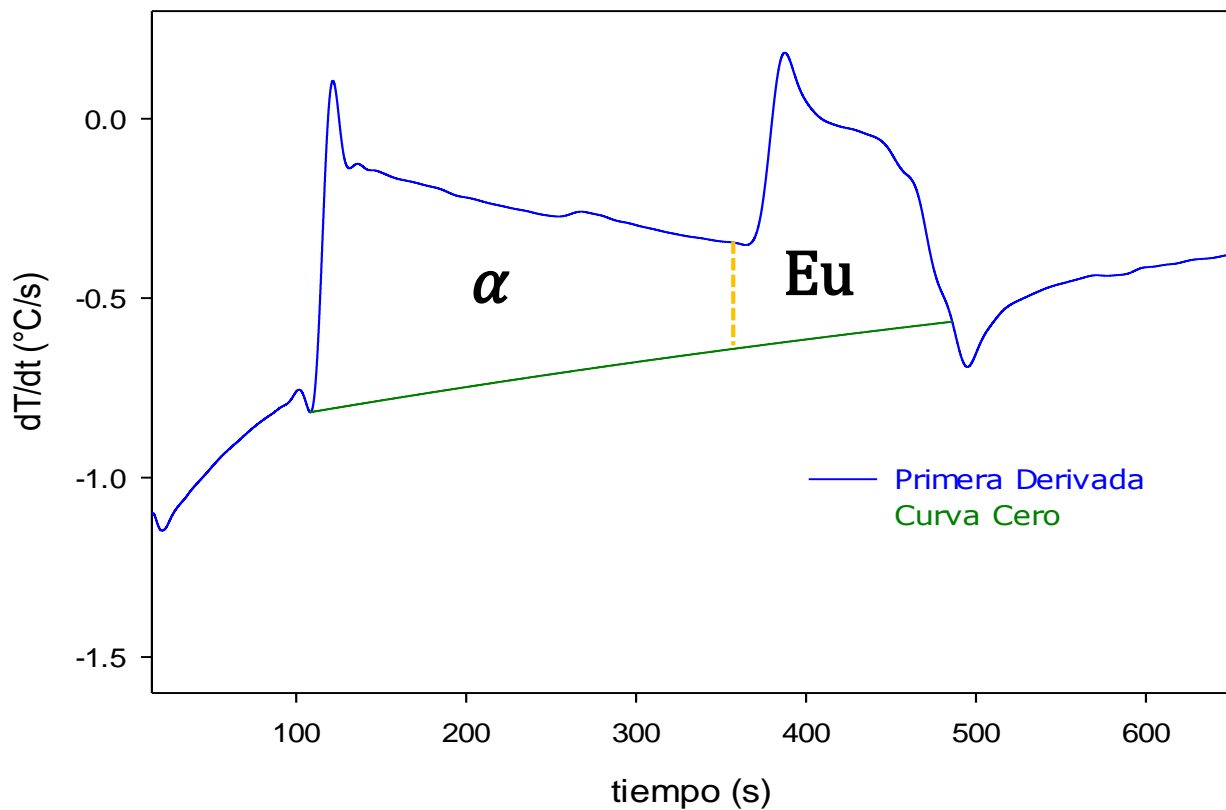


Figura 2.3.4: Curva cero de Newton

La figura 2.3.4 muestra el área que se forma entre la derivada y la curva cero, esta es proporcional al porcentaje de fases y microconstituyentes en la aleación a temperatura ambiente. Desde el t_{is} a t_{eu} , es el área que corresponde a la fase α , mientras que de t_{eu} a t_{fs} , el microconstituyente eutéctico (Eu).

El NTA proporciona información cinética del proceso de solidificación, y para cada instante es posible conocer la fracción sólida, dando como resultado curva de fracción sólida en función del tiempo o bien de la temperatura, usando la ecuación (IX).

La forma de las curvas y por lo tanto del área formada, es característica de cada aleación; por ejemplo, al aumentar el porcentaje en peso en silicio y la aleación tenderá a una composición eutéctica o hipereutéctica, provocando que se prolongue la meseta de transformación eutéctica y se abata la T_{liq} , con ello se modifica la forma de la primera derivada y de la curva cero, reduciendo el área de la fase alfa y engrosando el área del microconstituyente.

NTA es capaz también de predecir el calor de solidificación, que gráficamente, corresponde a toda el área entre curvas, es decir, desde t_{is} hasta t_{fs} .

CAPÍTULO III: MÉTODO DE NEWTON BASADO EN ECUACIÓN

3.1 FUNDAMENTO MATEMÁTICO DEL EBN

El método EBN está basado en una ecuación de balance de calor, donde el cambio de entalpía de la muestra metálica es igualado al calor perdido por convección; esta ecuación es manipulada para relacionar la información de la fracción sólida transformada con datos de temperatura por medio de un ajuste numérico e información teórica termodinámica. [18]

Este método no necesita del cálculo de la línea base o curva cero como el NTA, y ha demostrado obtener mejores resultados. Con ello el EBN tiene una justificación física en el planteamiento del método, evitando la naturaleza arbitraria de la curva cero, ya que no considera la diferencia en los valores de C_p del líquido y del sólido. [19]

EBN se basa en el modelo de *lumped heat capacitance*, por lo tanto se asume un enfriamiento Newtoniano, donde los gradientes térmicos a través de la muestra son despreciables y la transferencia de calor que toma lugar es la convección metal-molde a temperatura constante. [20]

Este método al igual que el NTA solo ocupa un termopar ubicado en el centro geométrico de la muestra en estudio, pero lo hace único en el hecho de que una ecuación diferencial es la que calcula la fracción sólida por medio de un proceso iterativo.

El CA-CCA presentado en este trabajo tiene la premisa de experimentar un enfriamiento newtoniano y considera al coeficiente general de transferencia de calor constante (independiente de la temperatura). Experimentalmente es posible si las paredes del molde son aislantes y delgadas, minimizando los efectos de un flujo de calor transitorio, evitando así que se formen gradientes

térmicos internos. ^[21] Bajo estas condiciones a ecuación de balance de calor queda como:

$$mf_s C_{p_s} dT + mf_l C_{p_l} dT - mLdf_s = -JA(T - T_o)dt \quad \text{(XVIII)}$$

Donde:

m: Es la masa de la aleación en estudio (kg)

fs y fl: Son la fracción másica del sólido (kg/kg) y del líquido remanente (kg/kg) respectivamente.

Cps y Cpl: Son el calor específico para el sólido y líquido (J/kg K)

L: Es el calor latente de fusión (J/kg)

J: Es el coeficiente general de transferencia de calor (J/kg)

A: Es el área superficial de la muestra (m²)

T: Es la temperatura (°C)

To: Es la temperatura ambiente para este caso 25°C.

El lado izquierdo de la ecuación (XVIII) considera el calor sensible desprendido por el sólido y el líquido mientras la muestra se enfría así como la evolución de calor latente debido al cambio de fase de líquido a sólido. El lado derecho representa la pérdida de calor del metal hacia los alrededores; en este término, el coeficiente de transferencia de calor (J) involucra las contribuciones convectivas, de conducción y radiación a través de las paredes. Este coeficiente se vuelve constante porque en el rango de solidificación hay pocas variaciones en las propiedades de transferencia de calor.

Al reordenar la ecuación (XVIII) de tal forma que la masa, el área superficial, las capacidades específicas del sólido y del líquido, la entalpía de solidificación y el coeficiente general de transferencia de calor se agrupen en

términos que puedan ser determinados por métodos gráficos. Al reemplazar fl por $1 - fs$ en el nuevo arreglo de la ecuación (XIX):

$$\left[\frac{mL}{JA}\right] dfs = fs \left[\frac{mCps}{JA}\right] dT + (1 - fs) \left[\frac{mCps}{JA}\right] dT \quad (\text{XIX})$$

Para simplificar la ecuación (XVII), tres nuevas variables son introducidas:

$$CL = \frac{mL}{JA}, \quad gs = \frac{mCps}{JA}, \quad gl = \frac{mCpl}{JA}$$

La primera variable CL, es una constante positiva que representa el calor latente isotérmico de la transformación de líquido a sólido. Las siguientes dos variables, gs y gl son funciones de la temperatura y representan las características térmicas del sistema antes (líquido) y después (sólido) de la transformación de fase y son calculadas con la información de la curva de enfriamiento. Al sustituir estas variables en la ecuación (XIX) se llega a:

$$CL dfs = fs gs dT + (1 - fs) gl dT + (T - To) dt \quad (\text{XX})$$

Usando la notación de integración explícita de Euler la ecuación diferencial (XX) se representa con la siguiente expresión:

$$fs^i = fs^{i-1} + \frac{1}{CL} [fs^{i-1} gs (T^i - T^{i-1}) + (1 - fs^{i-1}) gl (T^i - T^{i-1}) + (T^i - To) (t^i - t^{i-1})] \quad (\text{XXI})$$

Ya que gs y gl relacionan propiedades del sólido y del líquido, es necesario considerar los casos cuando el sistema está completamente líquido o completamente sólido para encontrar una expresión apropiada que relacione datos de curva de enfriamiento con éstas funciones. Cuando la muestra está completamente líquida, $fs = 0$ y $dfs = 0$ la ecuación (XX) se convierte en:

$$0 = 0 + gl dT + (T - To) dt$$

Ordenando las variables se llega a:

$$-\frac{1}{gl} = \frac{d[\ln(T-T_0)]}{dt} \quad (\text{XXII})$$

El lado derecho de la ecuación (XXII) puede ser calculado con los datos de la curva de enfriamiento, realizando una regresión lineal en la región donde el sistema es completamente líquido, se obtiene gl . Un procedimiento similar es aplicado cuando el sistema es completamente sólido, evaluando en la ecuación (XX) a una temperatura menor que solidus para gs .

CL tiene un valor constante a temperatura por debajo de solidus, cuando el sistema es completamente sólido y $fs = 100\%$, en el caso de las dos ecuaciones hipoeutécticas se fija esta temperatura como la Teu .

Ya que el método EBN es iterativo necesita de condiciones iniciales, una de ellas es un valor estimado para CL (promedio entre el líquido y el sólido), el cual es calculado usando los resultados del DSC experimentales como la entalpia de fusión y calores específicos de las aleaciones en estado líquido y sólida, junto con los valores evaluados de gs y gl , para ello se usan las siguientes ecuaciones.

$$CL_{sólido} = \frac{L}{c_{ps}} gs \quad \text{y} \quad CL_{líquido} = \frac{L}{c_{pl}} gl, \quad CL_{promedio} = \frac{CL_{sólido} + CL_{líquido}}{2} \quad (\text{XXIII})$$

Con un valor inicial de CL promedio, se puede determinar la fracción sólida (fs^i) usando la ecuación (XXI) a partir de un valor de $fs^{i-1} = 0$ y por medio de un proceso iterativo donde $CL^i = CL^{i-1} * fs$ (máx) hasta que se cumpla fs (máx) = 1. De esta manera y conociendo el tiempo y temperatura de formación de una fase o microconstituyente, es posible determinar el porcentaje en volumen presente en la aleación a temperatura ambiente.

Para obtener el valor de entalpía de fusión en EBN, es necesario hacer el cálculo del coeficiente de transferencia de calor a partir del balance de la ecuación (XXIV), tras evaluar en una temperatura antes y después de la solidificación, para posteriormente ser promediado.

A partir del balance de energía:

$$mCp \frac{dT}{dt} = -hA(T - T_o) \quad (\text{XXIV})$$

Al despejar el coeficiente de h (W/m^2) de la expresión anterior:

$$h = - \frac{mCp \frac{dT}{dt}}{A(T - T_o)} \quad (\text{XXV})$$

Con el valor promedio calculado de h , se recurre a la ecuación (XXI) donde una vez iterado el EBN, se conoce el CL:

$$CL (\text{convergado}) = \frac{mL_{exp}}{hA}$$

Al despejar L_{exp} tengo:

$$L_{exp} = \frac{CL (\text{convergado})hA}{m}$$

De esta manera la entalpía de fusión se calcula para cada muestra, ya que la masa y el rango de temperaturas tiene variación propia del error experimental.

3.2 IMPLEMENTACIÓN DEL EBN

El primer paso del EBN es el cálculo de la derivada numérica de la curva de enfriamiento, seguido a ello, se elabora un gráfico donde la variable independiente sea la temperatura y en las abscisas la derivada del logaritmo natural con respecto al tiempo de la diferencia entre la temperatura de la curva de enfriamiento y la temperatura ambiente (25 °C) para obtener el inverso de los parámetros g_l y g_s , como en la figura 3.2.1

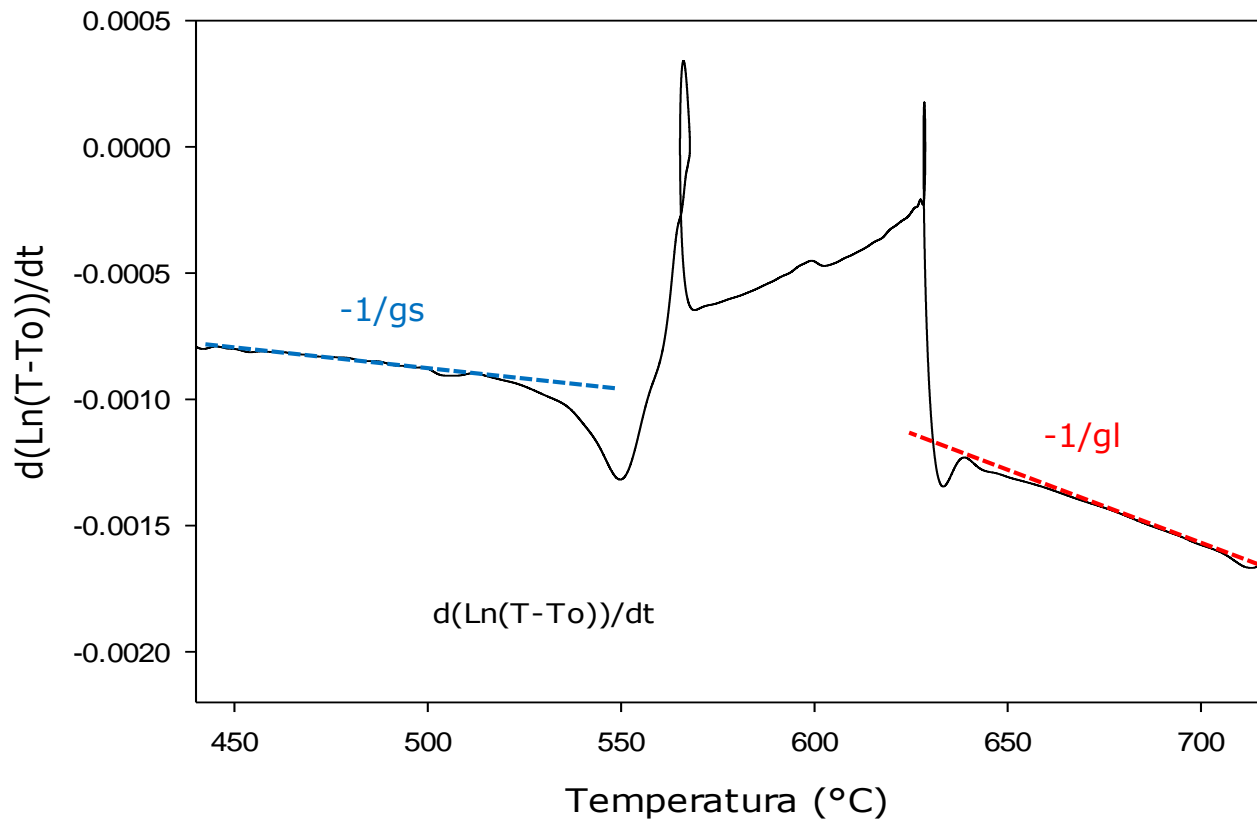


Figura 3.2.1: Derivada del logaritmo natural de la curva de enfriamiento

*Se hace un ajuste lineal de las *cuasilíneas*, que son funciones de la temperatura del sistema antes ($-1/g_s$) y después ($-1/g_l$) de la solidificación, el bucle sin tendencia entre las rectas es el periodo de la solidificación total.

Aplicando una región lineal a la zona antes y después de la solidificación, obtenemos la ecuación que describe el comportamiento térmico del sistema. En la figura 3.2.2 se obtiene el parámetro $-1/g_l$. Este se obtuvo tomando la pareja de datos de derivada de la curva de enfriamiento en función de la temperatura que forzarán a una mejor linealización (en rojo y punteada).

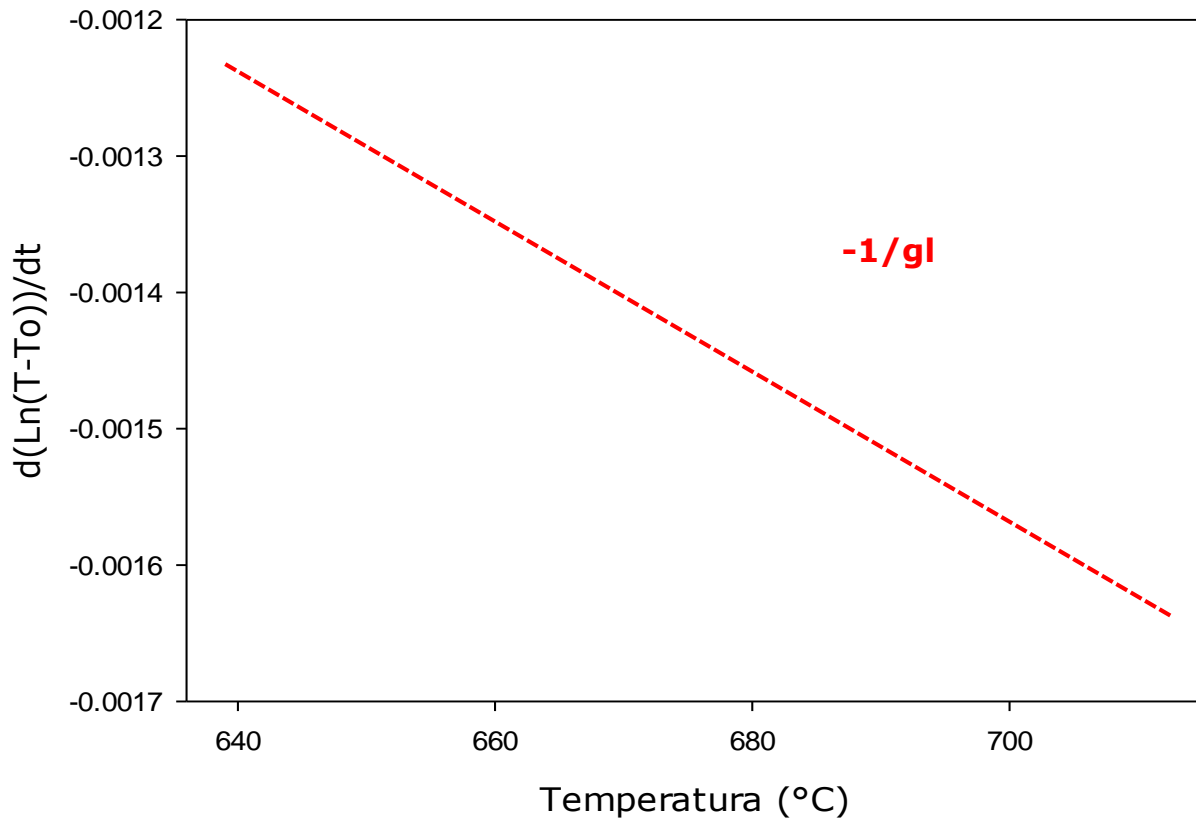


Figura 3.2.2: Ajuste numérico para g_l

*Un ajuste de la forma $g_l = a + bT$, donde a ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$) y b ($1/\text{s}$)

De la misma manera se hizo la regresión lineal para g_s , como ilustra la figura 3.2.3. Dicho ajuste numérico se puede hacer con una hoja de cálculo o alimentando de datos a un programa cómputo, las ecuaciones resultantes se muestran el capítulo V de resultado y discusión.

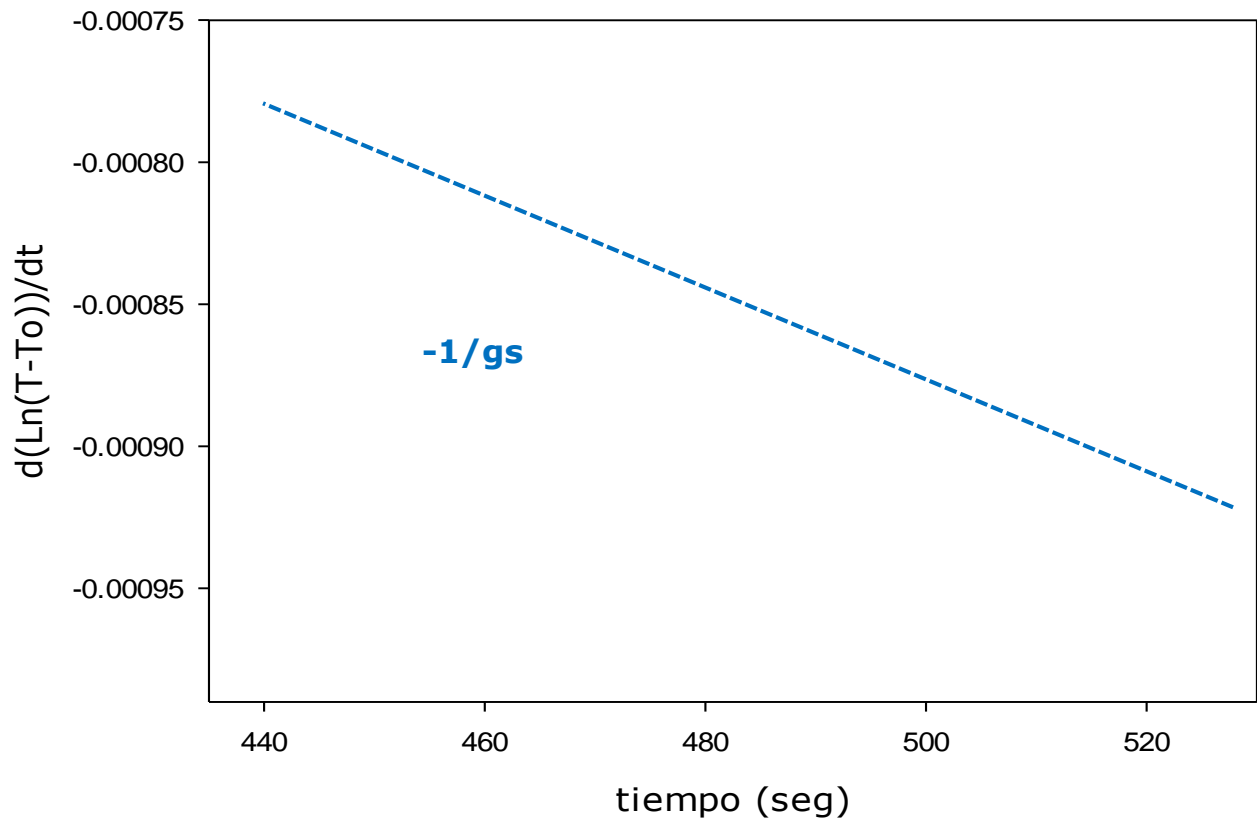


Figura 3.2.3: Ajuste numérico para g_s

El siguiente paso es el proceso iterativo a partir de la ecuación (XIX), usando los valores experimentales de la tabla 5.2.1 se calcula el CL inicial, empezando con las condiciones de tiempo y temperatura al inicio de la solidificación hasta que se cumpla la condición de paro antes mencionadas.

CAPÍTULO IV: DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAL Y EQUIPO

La experimentación realizada en este trabajo de tesis fue dividida en tres etapas; en la primera, se elaboró la materia prima, es decir, las dos aleaciones y los termopares. En la segunda parte del experimento, se efectuó el análisis térmico que posteriormente se detallará, finalmente en la última etapa, con fin de validar el método se realizó el análisis metalográfico.

A continuación se enlista el material y equipo usados en las tres etapas de la experimentación:

- Lingote de aluminio de pureza comercial.
- Silicio metálico (granulometría 2 pulgadas).
- Aleación maestra Al-10%Sr para modificación.
- Horno eléctrico de resistencia con rango de temperaturas de 0 a 1200 °C de atmosfera controlada y sistema de desgasificado.
- Crisoles de acero de 5 cm de alto y 3 cm de diámetro.
- Pintura refractaria en aerosol de nitruro de boro.
- Material común de fundición: guantes de alta temperatura, caretas y herramental.
- Sistema de adquisición *National Instruments modelo 9213* y software de colección de datos *Lab VIEW*.
- Termopares tipo k (hembra y macho).
- Multímetro (para medir temperatura)
- Sistema de aislamiento térmico, para contener a los moldes, asegurando condiciones similares de enfriamiento en cada caso bajo estudio.
- Microscopio metalográfico *Olympus PME 3*, cámara *DinoCapture 2.0* y software de análisis de imágenes *Image J*.
- Equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido *Mettler-Toledo*.
- Material de preparación metalográfica: Lijas de desbaste (240-1000), paño para pulido fino (alúmina 1 μm) y reactivo Keller (ver tabla 4.4.1).

4.2 ELABORACIÓN MATERIA PRIMA

Antes de realizar el análisis térmico es necesario fabricar las dos aleaciones, partiendo de lingotes de aluminio de pureza comercial y como elemento de aleación el silicio metálico. A continuación se muestra la memoria de cálculo usada para la preparación de las cargas a fundir.

Al tomar una base de cálculo de 2.8 kg que corresponde a la capacidad másica del crisol, la siguiente secuencia de cálculo corresponde a la aleación Al-7.5 % Si y el peso de silicio y aleación maestra por agregar.

$$\left(\frac{7.5 \text{ g Si}}{100 \text{ g Aleación}} \right) (2800 \text{ g Aleación}) = 210 \text{ g de Si}$$

Por lo tanto se debe agregar esa cantidad de silicio para una masa restante de aluminio de 2590 g. El lingote de aluminio es cortado y precalentado, una vez que el horno alcanza la temperatura de trabajo o fusión (~ 660 °C) es colocado en el horno. El silicio metálico se agrega envuelto con una hoja de *papel aluminio* e inmediatamente se agita el baño metálico por un minuto para evitar merma por el óxido de silicio. Al cabo de unos minutos y con la temperatura adecuada de colada, se vació el metal en lingoteras. Este procedimiento se aplicó para ambas aleaciones.

Con el objetivo de tener bien diferenciadas las fases y microconstituyentes de las aleaciones en la cuantificación por medio del software de análisis de imágenes (figura 4.2.1), fue necesario modificar al 0.04% en peso de Sr, con una aleación maestra Al-10%Sr, a continuación el cálculo realizado.

Masa total= 2800 g

Grado modificación= 0.04 %

$$2800 \text{ g} \times \frac{\left(\frac{0.04}{100} \right)}{\left(\frac{98}{100} \right) \times \left(\frac{10}{100} \right)} = 11.428 \text{ g Al} - 10\% \text{Sr}$$

Eficiencia= 98%

% Sr en aleación maestra= 10%

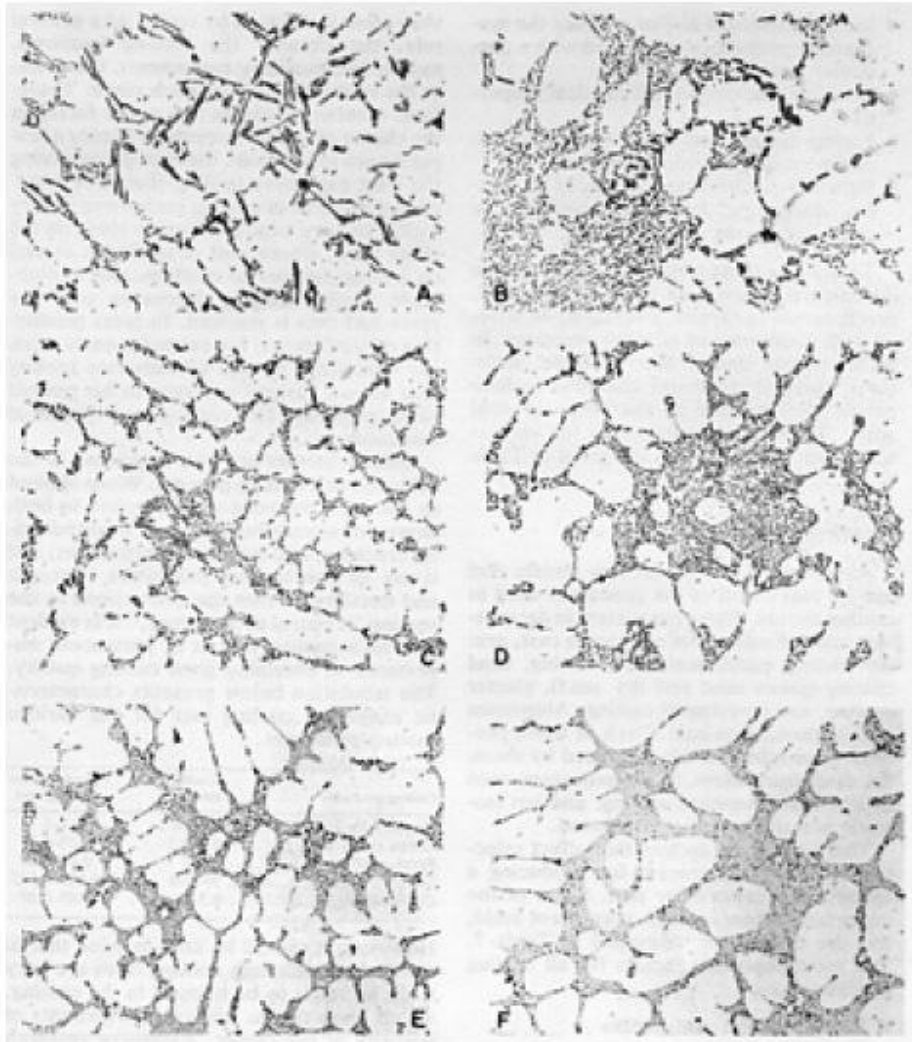


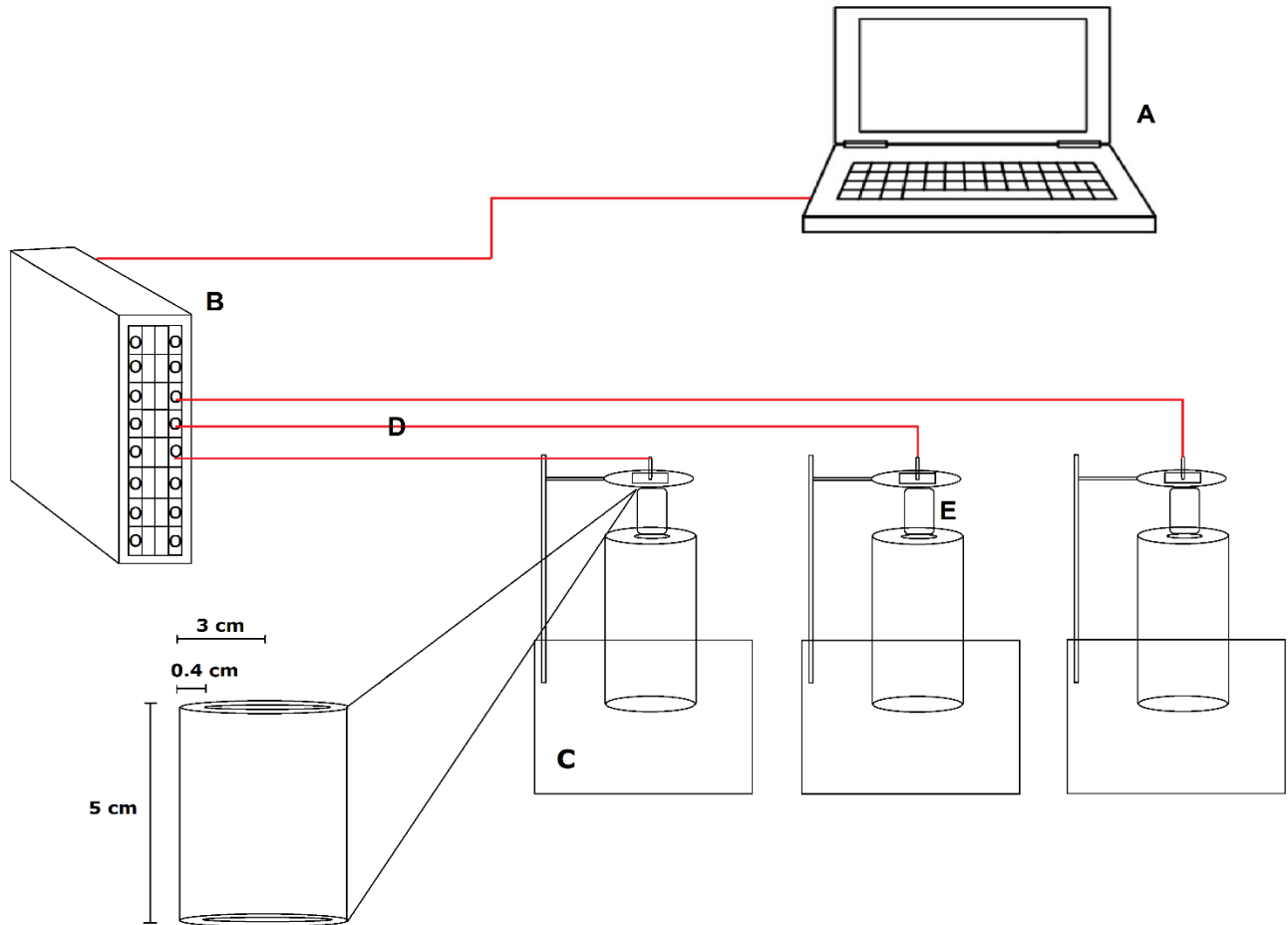
Figura 4.2.1: Grados de modificación en aleaciones de colada Al-Si

*La variación de modificación va de una estructura sin modificar (A), hasta una estructura bien modificada (F), fase clara es α y zonas oscuras el eutéctico [12]

La intención de la modificación en este trabajo fue promover una estructura del eutéctico Al-Si semejante a la imagen E. Al agregar los gramos de aleación maestra a la aleación líquida, se agitó durante dos minutos para incorporar de manera óptima al modificador. Solo dos tratamientos al metal líquido fueron realizados, modificación y desgasificación, el refinamiento de grano no tenía relevancia para este trabajo, ya que se enfoca en la cuantificación de fases y microconstituyentes.

4.3 ANÁLISIS TÉRMICO

La experimentación de esta etapa, se siguió el esquema de la figura 4.3.1:



*(A) software *Lab VIEW*, (B) sistema de adquisidor de datos *NI 9213*, (D) termopares tipo k, (E) molde metálico y (C) soporte del sistema de aislamiento térmico por triplicado.

Como ilustra la figura anterior, éste fue el esquema que se usó para el análisis térmico. Se ocupó un triplicado de muestras con el objetivo de generar información con un intervalo de confianza al 95%.

Ocupando el mismo horno para la fabricación de las aleaciones, se precalentaron los lingotes de la aleación con el porcentaje más bajo de silicio (para evitar contaminación del crisol) para acelerar la fusión. Una vez fundidos se le

agregó el modificador y posteriormente la desgasificación con argón se realizó, con una lanza precalentada durante 15 minutos.

Para asegurar la reproducibilidad del experimento se fijó una misma temperatura de colada fue de 850 °C (~100 °C de sobre calentamiento) para ambas aleaciones. Con una frecuencia de adquisición de 2 Hz (0.5 s), se recolectó la información de las curvas de enfriamiento de las tres muestras para las dos aleaciones en estudio.

Con los crisoles de acero previamente pintados con el aerosol y precalentados, se sumergieron ocupando una pinza dentro del baño líquido y se mantuvieron por un momento para que el crisol de acero y la muestra tuvieran la misma temperatura, para tomar una muestra (misma cantidad para el triplicado), inmediatamente se sujetaron al sistema de aislamiento para empezar a tomar los datos de temperatura contra tiempo y con ayuda de un multímetro se fijó una temperatura inicial de adquisición de aproximadamente 40°C arriba de liquidus.

El termopar fue colocado en el centro geométrico del crisol. El final de la adquisición de datos fue cuando la muestra estaba totalmente sólida y se tenían alrededor de 1600 parejas de datos de temperatura y tiempo. Una vez *frías* se desmontaron y se cortaron para realizar análisis metalográfico y para la caracterización calorimétrica con el DSC.

En la Tabla 4.3.1 se presenta el análisis químico (emisión atómica) de las aleaciones en estudio:

Tabla 4.3.1: Composición química de las aleaciones en estudio

Elemento	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Pb
%wt	7.512	0.307	0.0087	0.0063	0.0010	0.0016	0.0064	0.012	0.034	0.00078
	4.744	0.321	0.0074	0.0060	<0.0010	0.0013	0.0058	0.014	0.034	0.00094

4.4 ANÁLISIS METALOGRAFICO

La metalografía fue realizada transversalmente en la zona media de la muestra cilíndrica. Sin montar en resina o baquelita se efectuó la preparación metalográfica empezando con un desbaste grueso (lija 240) para eliminar los planos y biselar las orillas, posteriormente se hizo un desbaste fino hasta lija 1000. El pulido fino se hizo con alúmina como abrasivo de un tamaño de partícula de 1 μm hasta alcanzar un considerable *brillo espejo*.

Para el ataque químico, se empleó reactivo *Keller* vía *goteo*, en la tabla 4.4.1 se presenta la preparación del mismo. [22] Con la superficie opacada y con las fases claramente diferenciables se realizó la cuantificación de las fases usando el microscopio óptico y el software analizados de imágenes.

Por separado el técnico especializado realizó las pruebas calorimétricas para obtener el C_p y la entalpia de solidificación de las muestras, información que valida y se emplea en las metodologías NTA y EBN. Con todos datos del análisis térmico, micrografías metalográficas y valores del DSC, se programó el código para cálculo en lenguaje *Python*.

Tabla 4.4.1: Preparación de reactivo de microataque

Keller para un volumen de 100 mL	
Reactivo	Volumen (mL)
Ácido Nítrico	2.5
Ácido Clorhídrico	1.5
Ácido Fluorhídrico (Al 40%)	0.5
Agua destilada	Volumen restante

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 VALIDACIÓN DE CONDICIONES DE ENFRIAMIENTO NEWTONIANO

Con el objetivo de validar la suposición que justifica la aplicación de un balance global de energía (enfriamiento Newtoniano), base para ambos métodos NTA y EBN, se determinó el coeficiente h promedio para una muestra típica, y de esa manera calcular del número de Biot. A diferencia del capítulo III, h fue calculado usando valores extraídos de literatura para la conductividad térmica. En las tablas 5.1.1 y 5.1.2 se presentan los parámetros necesarios para el cálculo del Bi (ecuación 1).

Tabla 5.1.1: Número de Bi para Al-4.7 % Si

Muestra	h sólido (W/m ²)	h líquido (W/m ²)	h muestra (W/m ²)	h prom (W/m ²)	K (Wm ⁻¹ k ⁻¹) [23]	Biot
M1	25.157	43.182	34.169	35.500	97.881	0.00471
M2	26.020	48.353	37.186			
M3	27.568	42.722	35.145			

Tabla 5.1.1: Número Bi para Al-7.5 % Si

Muestra	h sólido (W/m ²)	h líquido (W/m ²)	h muestra (W/m ²)	h prom (W/m ²)	K (Wm ⁻¹ k ⁻¹) [23]	Biot
M1	41.115	45.943	43.529	42.900	88.831	0.00628
M2	46.687	48.098	47.392			
M3	36.173	39.387	37.780			

De las dos anteriores tablas se demuestra que el Bi está en un margen de dos órdenes de magnitud por debajo de la condición para enfriamiento Newtoniano ($Bi < 0.1$).

5.2 RESULTADOS NTA

Con el Cp evaluado durante el tiempo de solidificación se pudo calcular la entalpía de solidificación y la fracción sólida, desde la tabla 5.2.1 se muestran los resultados obtenidos. Más adelante se presenta un resumen de resultados de todos los métodos comparados con los experimentales metalográficos y valores teóricos.

Tabla 5.2.1: Resultados de entalpía para Al-4.7% Si

Muestra	Lf exp (J/kg)	Lf exp promedio (J/kg)
M1	154882.850	160283.991 ± 5297
M2	163169.274	
M3	162799.848	

Tabla 5.2.2: Resultados de entalpía para Al-7.5 %Si

Muestra	Lf exp (J/kg)	Lf exp promedio (J/kg)
M1	380689.433	369322.514 ± 11882
M2	359984.625	
M3	367293.483	

Al resolver la integral del área entre curvas de cada aleación, el valor devuelto a un intervalo del 95% de confianza se muestra a continuación.

Tabla 5.2.3: Resultados de porcentaje de fases para Al-4.7% Si

Muestra	%α	%α promedio	%Eu	%Eu promedio
M1	68.697	69.756 \mp 2.619	31.303	30.244 \mp 2.619
M2	72.411		27.589	
M3	68.161		31.839	

Tabla 5.2.4: Resultados de porcentaje de fases para Al-7.5% Si

Muestra	%α	%α promedio	%Eu	%Eu promedio
M1	53.199	55.997 \mp 2.894	46.801	44.003 \mp 2.894
M2	58.213		41.787	
M3	56.580		43.420	

Al analizar el valor promedio de entalpía de fusión se aprecia que la desviación del triplicado no representa más del 3% del valor promedio, dando la certeza de que el error experimental desde el registro de la historia térmica no hasta la aplicación del método no representa ningún problema. Lo mismo sucede para la información obtenida del porcentaje de fases.

5.3 RESULTADOS EBN

A diferencia del NTA en este procedimiento se usan valores de Cp constantes, tanto de la aleación sólida y líquida. En la tabla 5.3.1 se presentan los datos termodinámicos y de funciones gs y gl de cada aleación, empleados en EBN.

Tabla 5.3.1: Variables termodinámicas empleadas en EBN

Aleación (% Si)		Teu (°C)	Cp liq (J/kgK)	Cp sol (J/kgK)	gs	gl
4.744	M1	565.90	1165.36	935.807	$-1/(-2E^{-6}T+4E^{-5})$	$-1/(-6E^{-6}T+0.0023)$
	M2	565.56			$-1/(-3E^{-6}T+4E^{-4})$	$-1/(-4E^{-6}T+0.0013)$
	M3	566.15			$-1/(-5E^{-6}T+1.5E^{-3})$	$-1/(-6E^{-6}T+0.0028)$
7.512	M1	565.61	1157.72	1322.377	$-1/(-2E^{-6}T+1E^{-4})$	$-1/(-6E^{-6}T+0.0023)$
	M2	567.33			$-1/(-3E^{-6}T+4E^{-4})$	$-1/(-7E^{-6}T+0.0028)$
	M3	567.90			$-1/(-4E^{-6}T+1.1E^{-3})$	$-1/(-6E^{-6}T+0.0026)$

Con los datos presentados en la tabla anterior se obtuvieron valores de entalpía de fusión y de fracción sólida, como se muestra a partir de la tabla 5.3.2

Tabla 5.3.2: Resultados de entalpía para Al-4.7% Si

Muestra	Lf exp (J/kg)	Lf exp promedio (J/kg)
M1	318035.950	337614.786 ± 24133
M2	334468.487	
M3	360339.992	

Tabla 5.3.3: Resultados de entalpía para Al-7.5% Si

Muestra	Lf exp (J/kg)	Lf exp promedio (J/kg)
M1	380689.433	369322.514 ± 11882
M2	359984.625	
M3	367293.483	

El EBN no entrega un valor neto de fase alfa o microconstituyente eutéctico, en su lugar, por medio de una curva de fracción sólida en función del tiempo o temperatura es posible conocer esta información, a continuación a partir de la tabla 5.3.4 se muestran los valores de porcentaje de fases experimental.

Tabla 5.3.4: Resultados de porcentaje de fases para Al-4.7% Si

Muestra	%α	%α promedio	%Eu	%Eu promedio
M1	73.914	75.049 ± 1.134	26.086	24.951 ± 1.134
M2	75.810		24.190	
M3	75.424		26.576	

Tabla 5.3.5: Resultados de porcentaje de fases para Al-7.5% Si

Muestra	%α	%α promedio	%Eu	%Eu promedio
M1	53.199	55.997 ± 2.894	46.801	44.003 ± 2.894
M2	58.213		41.787	
M3	56.580		43.420	

5.4 RESULTADOS METALGRÁFICOS

Para la toma de las micrografías se realizó un barrido de forma aleatoria para obtener 6 imágenes, evitando capturar alguna porosidad o filamento del termopar. Con ello se filtraron las micrografías con el software analizador de imágenes transformándolas a un formato de 32 bits y contabilizando las fases y microconstituyentes.

Cabe resaltar que los resultados arrojados por el software son porcentaje de área y para poder comparar realmente con los resultados del NTA y EBN es necesario convertir de porcentaje de área a porcentaje en masa, posteriormente se tratará dicha conversión. A continuación se muestran las metalografías de cada aleación junto a su imagen filtrada con el software a 50x .

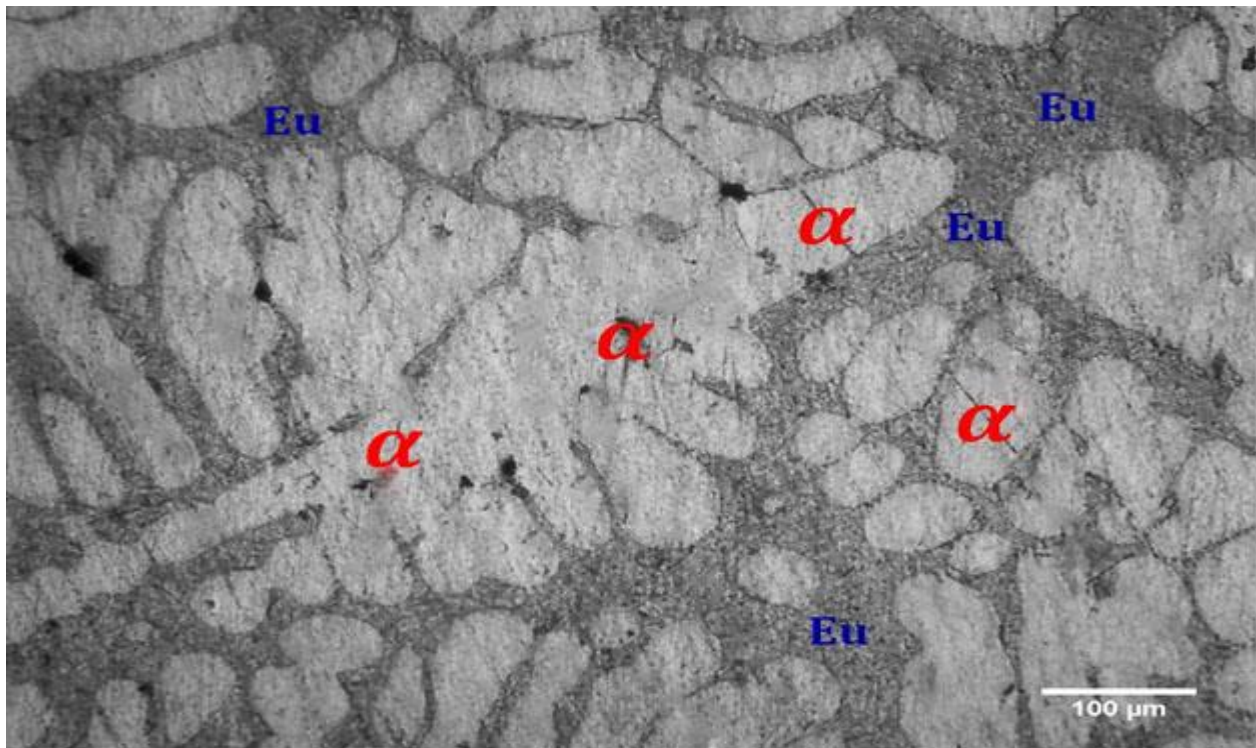


Figura 5.4.1: Microestructura 4.7% Si

*fase clara es α y **Eu** (eutéctico) en oscuro, modificada y atacada con Keller.

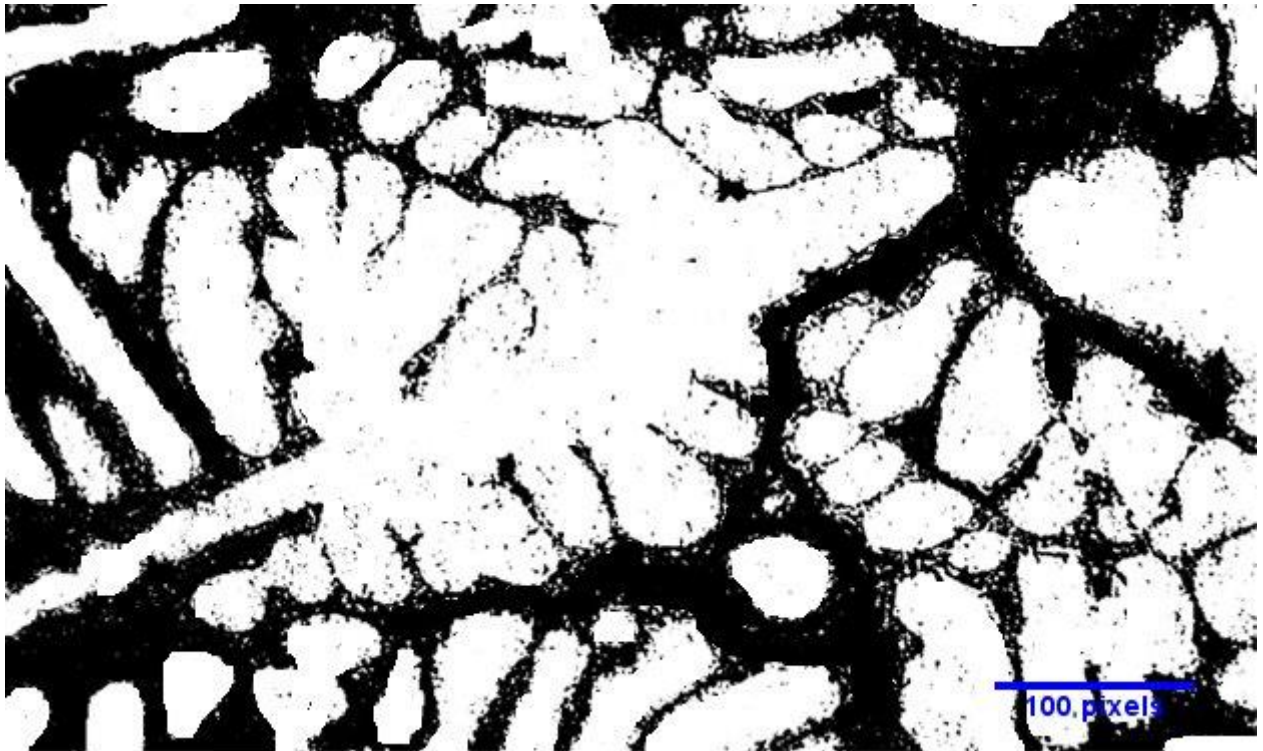


Figura 5.4.2: Microestructura filtrada 4.7% Si

*Imagen en 32 bits, crea dos colores fácilmente cuantificable.

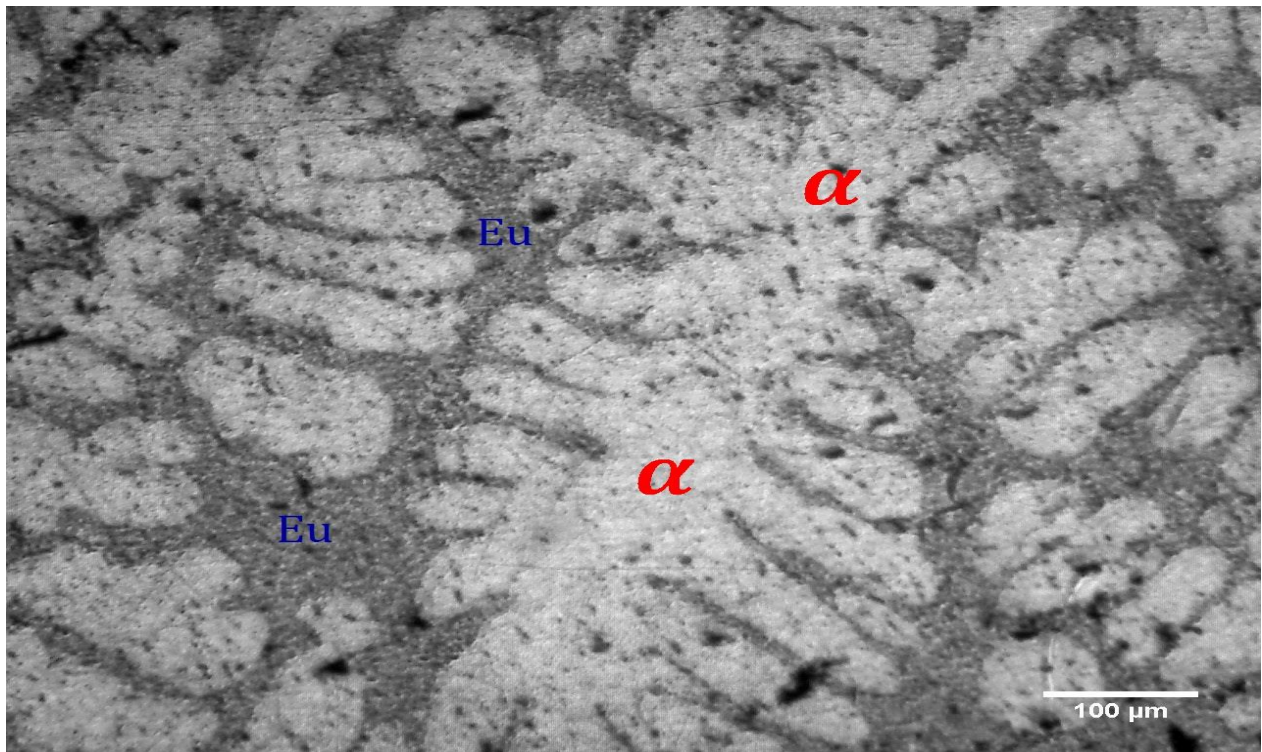


Figura 5.4.3: Microestructura 7.5 % Si

*fase clara es α y **Eu** (eutéctico) en oscuro, modificada y atacada con Keller.

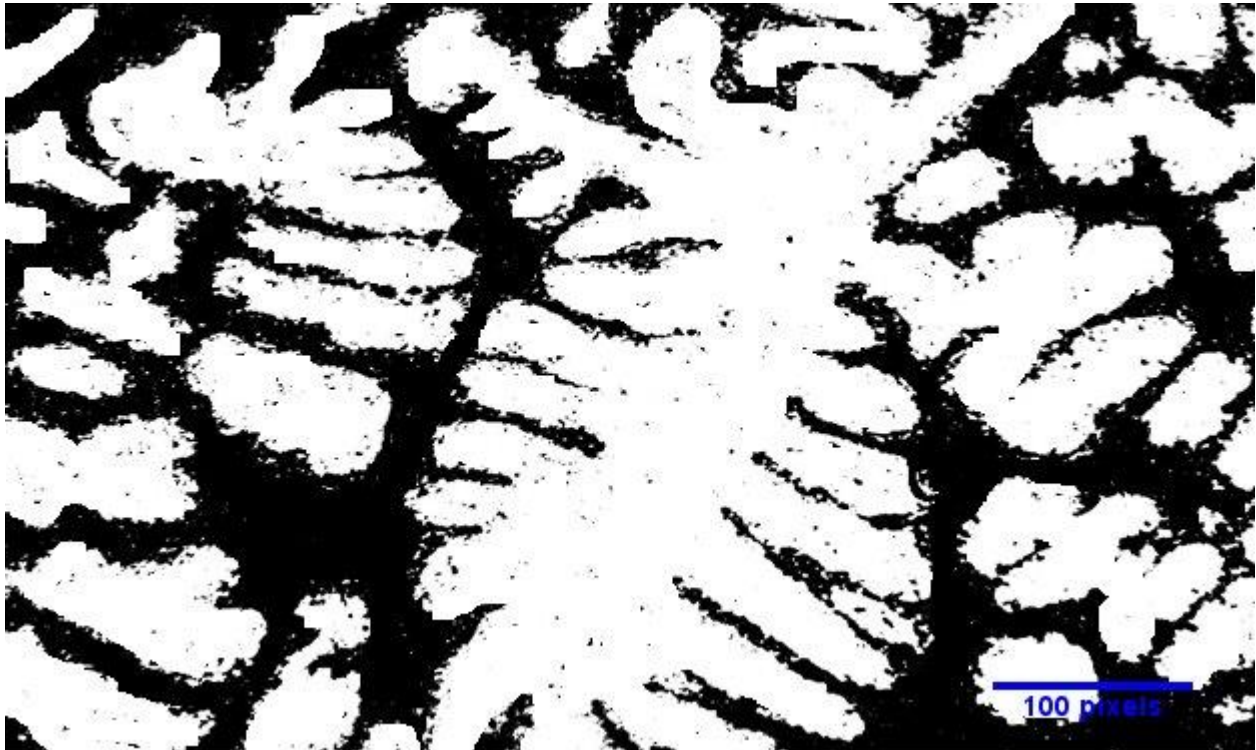


Figura 5.4.4: Microestructura filtrada 7.51% Si

*Imagen en 32 bits.

De la imagen 5.4.1 a la 5.4.4 las cuantificaciones fueron hechas en porcentaje de área, para convertir a porcentaje en masa es necesario usar a la densidad de los microconstituyentes, como enseguida se muestra.

Usando un diagrama de fases como el de la figura 1.4.1 se determinaron las siguientes densidades:

$$\rho (\text{fase } \alpha) = 2.69 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho (\text{Eutético Al-Si}) = 2.65 \text{ g/cm}^3$$

Tomando el ejemplo de la muestra 1 de la aleación 4.744% Si se hará la conversión. El porcentaje de área experimental promedio del barrido fue de 30.213% para el eutético y de 69.787% para α . Asumiendo que el porcentaje en área es equivalente al porcentaje en volumen, se multiplica por la densidad de cada fase para determinar la cantidad en gramos:

$$\text{gramos Eu} = (30.213 \text{ cm}^3) \times \left(2.65 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) = 80.163 \text{ g}$$

$$\text{gramos } \alpha = (69.787 \text{ cm}^3) \times \left(2.69 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) = 188.383 \text{ g}$$

Para obtener la fracción en masa se debe calcular la masa total del sistema en estudio:

$$\text{gramos totales} = \text{gramos Eu} + \text{gramos } \alpha = 80.163 \text{ g} + 188.383 \text{ g} = 268.54 \text{ g}$$

$$\% fs \text{ Eu} = \frac{80.163 \text{ g}}{268.54 \text{ g}} = 29.851$$

$$\% fs \alpha = \frac{188.383 \text{ g}}{268.54 \text{ g}} = 70.149$$

Este procedimiento se empleó en todas las muestras, de tal forma, los resultados experimentales al 95 % de intervalo de confianza se presentan a partir de la tabla 5.4.2. Para tener un idea del rango de valores experimental, se calculó el porcentaje de fases al equilibrio usando la *regla de la palanca* (ejemplo con aleación 4.7% Si), en tabla 5.4.1 los resultados ideales. Cabe recordar que este sistema experimenta condiciones de no equilibrio y por ello este estudio ocupa fenómenos de transportes para su análisis.

$$\% \text{ Eu} = \frac{4.74 - 1.65}{12.6 - 1.65} \times 100 = 28.25 \%$$

$$\% \alpha = \frac{12.6 - 4.74}{12.6 - 1.65} \times 100 = 71.75 \%$$

Tabla 5.4.1: Resultados al equilibrio con regla de la palanca

%Si	4.7	7.5
% Alfa Equilibrio	71.744	46.466
% Eu Equilibrio	28.256	53.534

Tabla 5.4.2: Resultados experimentales del triplicado Al-4.7% Si

	M1		M2		M3	
	Eu	Alfa	Eu	Alfa	Eu	Alfa
% área	30.213	69.787	29.626	70.374	30.119	69.881
gramos	80.163	188.383	78.604	189.969	79.912	188.639
% fs	29.851	70.149	29.267	70.733	29.757	70.243

Tabla 5.4.3: Resultados experimentales Al-4.7% Si

	fs (%m/m)
Fase α	70.375 \mp 0.354
Microconstituyente Eu	29.625 \mp 0.354

Tabla 5.4.4: Resultados experimentales del triplicado Al-7.5% Si

	M1		M2		M3	
	Eu	Alfa	Eu	Alfa	Eu	Alfa
% área	47.895	52.105	48.660	51.340	48.350	51.650
gramos	129.556	138.131	129.107	138.588	128.285	139.424
% fs	48.398	51.602	48.229	51.771	47.919	52.081

Tabla 5.4.5: Resultados experimentales Al-7.5% Si

	fs (%m/m)
Fase α	48.182 \mp 0.003
Microconstituyente Eu	51.818 \mp 0.003

Al aumentar el porcentaje de silicio se promueve la formación de microconstituyente eutéctico, por lo tanto, disminuye la cantidad de fase alfa presente en la aleación sólida; esto lo podemos apreciar en las figuras 5.4.1 y 5.4.3 donde hay un incremento de la *fase oscura*, respectivamente. En las tablas 5.4.1 y 5.4.2, se puede estimar que la adición del 3% en peso de silicio promueve aproximadamente un aumento del 20% de formación del eutéctico Al-Si.

Algo importante a recalcar es que en la manufactura de la materia prima solo se usó aluminio de pureza comercial y silicio metálico, por lo que impurezas como intermetálicos complejos con hierro están descartadas, además de no aparecer en las micrografías, esto hubiese provocado que el software analizador de imágenes lo contabilizará como otra fase, dando como resultado falsos positivos.

La conversión de porcentaje en área a masa es fundamental para la equivalencia de datos, ésta no modifica en gran medida los valores obtenidos, simplemente aproxima físicamente la información generada en el análisis metalográfico.

Observando las tablas 5.4.1 y 5.4.2 podemos notar que el intervalo de confianza al 95% es un valor cercano a cero, es decir, no hay una marcada dispersión en la cuantificación de los porcentajes de microconstituyentes obtenidos por el software y realmente estos valores podrán validar a los obtenidos por NTA y EBN.

Otro detalle a destacar es que la desviación del barrido reflejado en la cuantificación del porcentaje de fases equivale menos del 0.3% del valor promedio, es decir, los valores presentados son representativos del todo el volumen de la muestra.

5.5 COMPARATIVO DE RESULTADOS

El error relativo experimental de los resultados calculados con respecto a los resultados experimentales metalográficos y obtenido por DSC son presentados con continuación. El error se calcula como muestra la ecuación (XXVI).

Tomando el ejemplo para la entalpía obtenida mediante el método NTA (tabla 5.5.1) el error relativo se calcula de la siguiente manera:

$$\%Error = \left| \frac{Lf_{calculado} - Lf_{reportado}}{Lf_{teórico}} \right| \times 100 = \left| \frac{160283.991 - 420379.458}{420379.458} \right| \times 100 = 61.872\%$$

Para el caso de los valores de porcentaje de fases y microconstituyentes el valor experimental el obtenido metalográficamente.

Tabla 5.5.1: Error relativo para entalpía de fusión calculada con NTA para aleación Al-4.7% Si

Lf exp (J/kg)	Lf teo (J/kg)	% Error
160283.991 ± 5297	420379.458	61.872

Tabla 5.5.2: Error relativo para entalpía de fusión calculada con EBN para aleación Al-4.7% Si

Lf exp (J/kg)	Lf teo (J/kg)	% Error
337614.786 ± 24133	420379.458	19.688

Al graficar la dispersión del triplicado con su respectivo intervalo de confianza al 95% por cada método, se tiene la figura 5.5.1

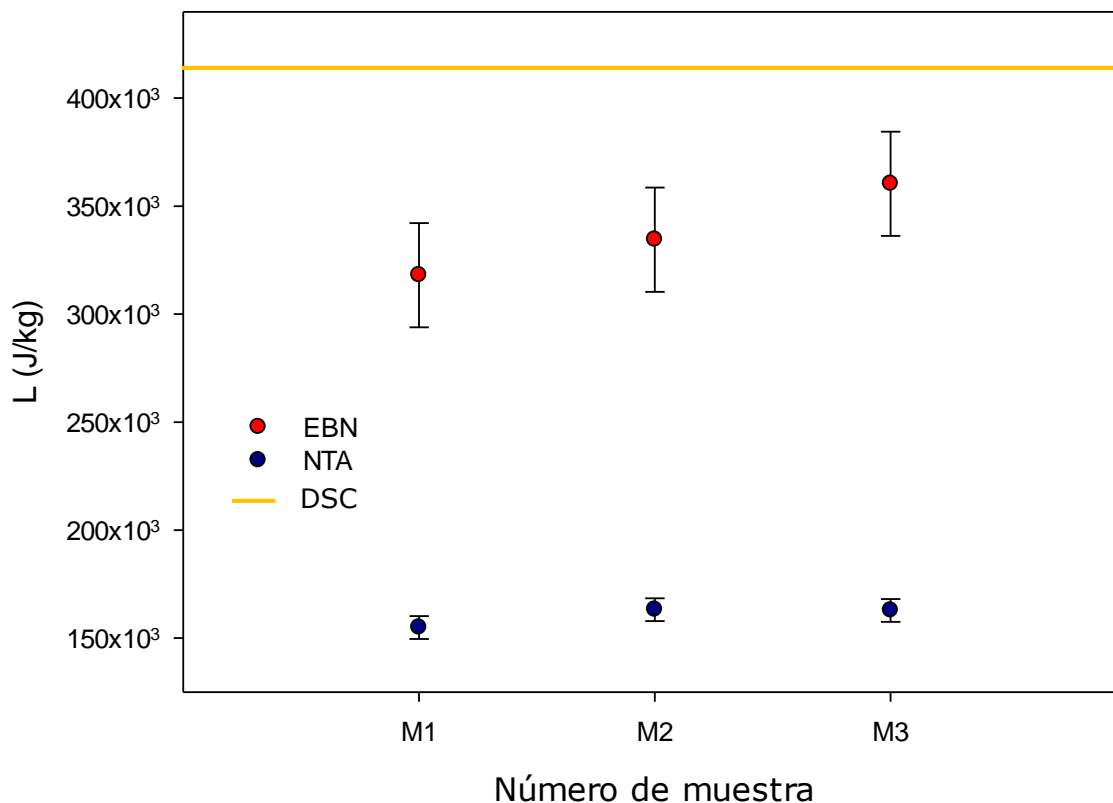


Figura 5.5.1: Dispersión de resultados Al-4.7% para entalpía

De la figura 5.5.1 se hace evidente que ambos métodos están muy lejos del valor reportado por la literatura, a pesar de ello la predicción del valor de entalpía coincide en el orden de magnitud, una de las posibles razones por las cuales este valor está muy errado es la gran cantidad de factores en cada método. En EBN el cálculo del coeficiente de transferencia arrastra errores asociados a la naturaleza propia del método y al numérico, mientras que en NTA la constante presencia de consideraciones sin sentido físico hacen que los resultados finales tengan errores superiores al 50%.

Tabla 5.5.3: Error relativo para entalpía de fusión calculada con NTA para aleación Al-7.5% Si

Lf exp (J/kg)	Lf teo (J/kg)	% Error
215709.277 \mp 4308.602	446131.193	51.649

Tabla 5.5.4: Error relativo para entalpía de fusión calculada con EBN para aleación Al-7.5% Si

Lf exp (J/kg)	Lf teo (J/kg)	% Error
369322.514 \mp 11882.189	446131.193	17.217

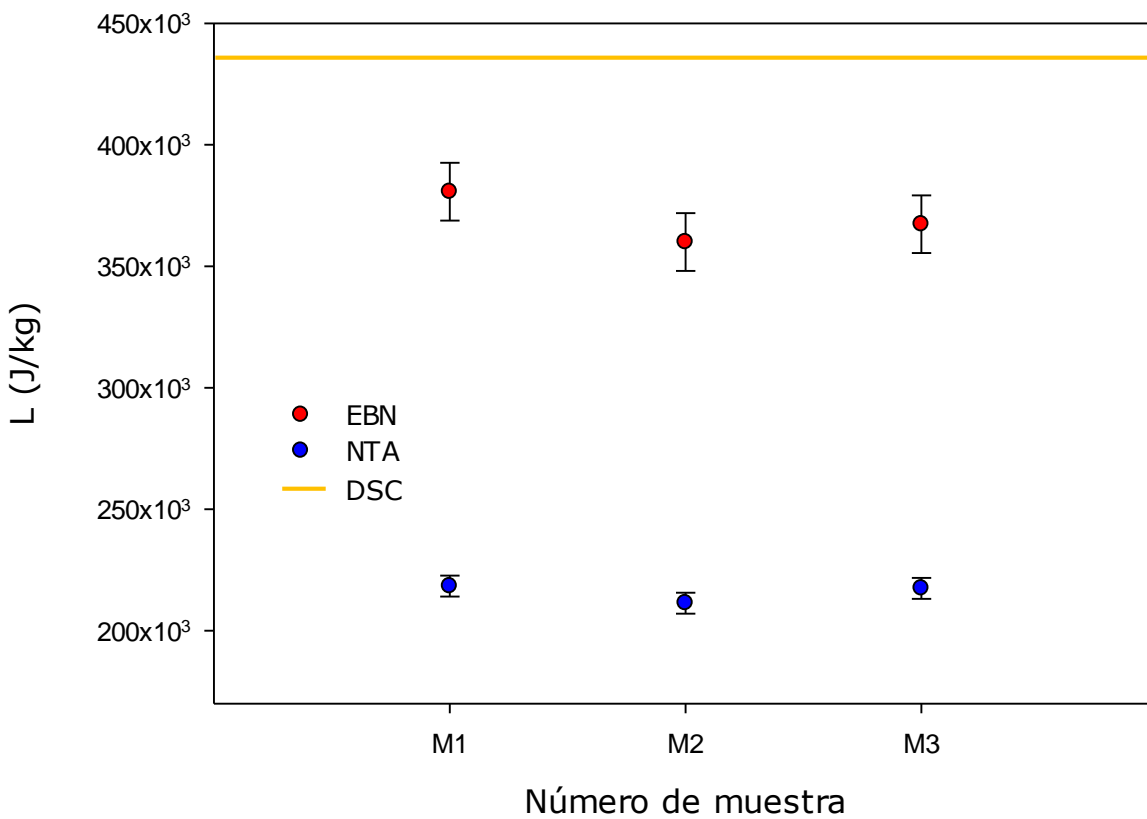


Figura 5.5.2: Dispersión de resultados Al-7.5% para entalpía

Los mejores resultados obtenidos son los del EBN, con un error menor al 20% pero con una dispersión de más de 20,000 J/kg con respecto al promedio.

Tabla 5.5.5: Error relativo de porcentaje de fases de 4.7%Si

Metodología	% Fase alfa calculado	% Eutéctico calculado	% Fase alfa experimental	% Eutéctico experimental	% Error
NTA	69.756 ± 2.619	30.244 ± 2.619	70.350 ± 0.354	29.625 ± 0.354	0.880
EBN	75.049 ± 1.134	24.951 ± 1.134			6.642

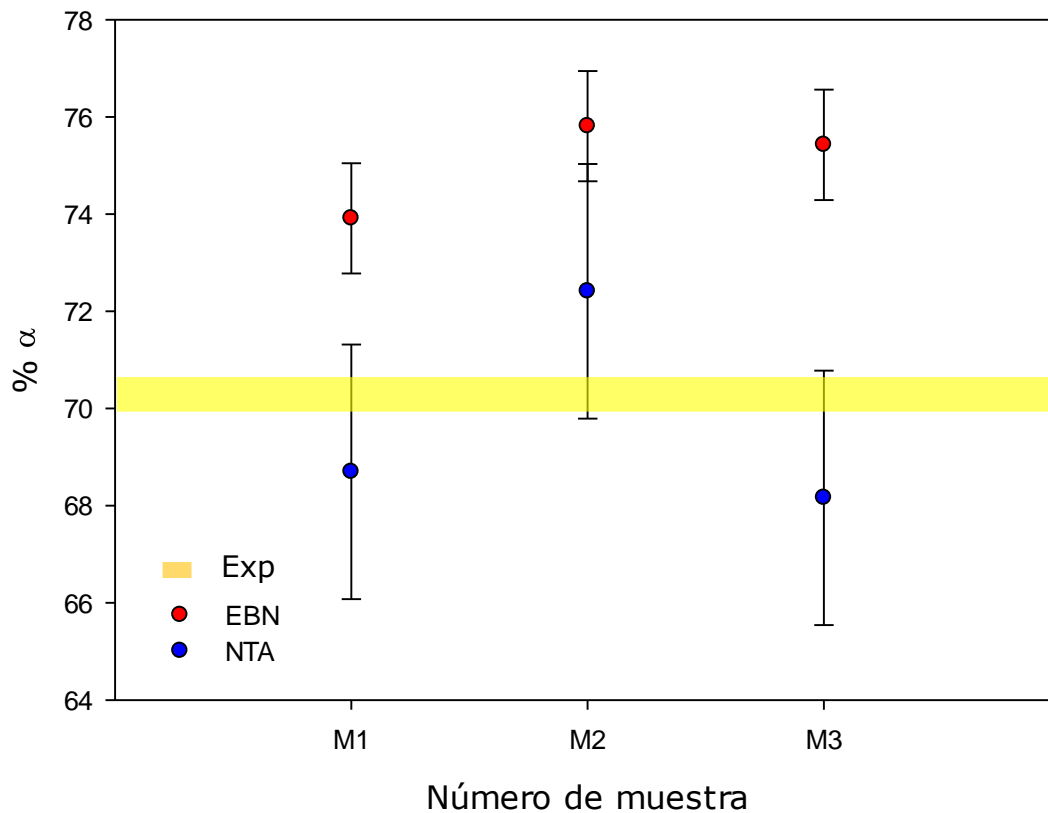


Figura 5.5.3: Dispersión de resultados para porcentaje alfa de Al-4.7%Si

La naturaleza arbitraria de la curva cero de Newton en NTA ha sido la responsable de resultados pobres en trabajos previos, pero la implementación de un valor dinámico para el C_p en función de la fracción sólida tiene una relevante aproximación a los valores experimentales, esto se ve reflejado en la figura 5.5.3 donde la dispersión del triplicado está más cerca del valor real que los resultados del EBN.

Tabla 5.5.6: Error relativo de porcentaje de fases de 7.5% Si

Metodología	% Fase alfa calculado	% Eutéctico calculado	% Fase alfa experimental	% Eutéctico experimental	% Error
NTA	48.665 ± 1.940	51.335 ± 1.940	51.818 ± 0.003	48.182 ± 0.003	6.085
EBN	56.997 ± 1.211	43.003 ± 1.211			9.996

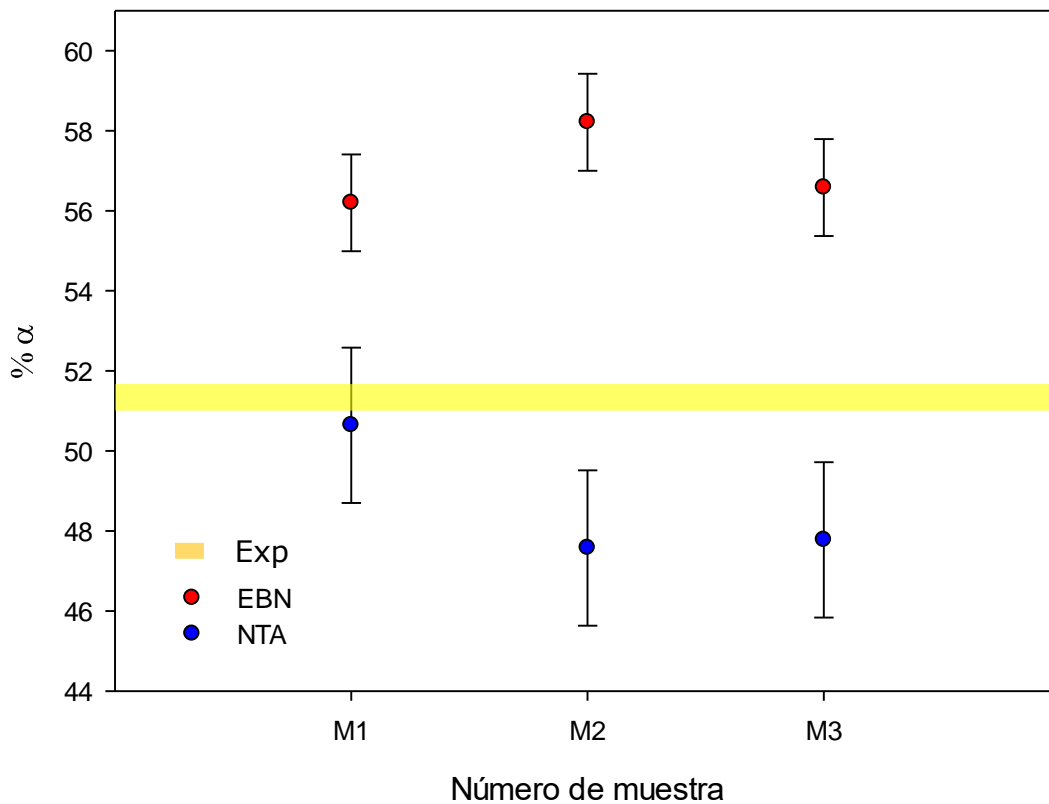


Figura 5.5.4: Dispersión de resultados para porcentaje alfa de Al-7.5%Si

Ambos métodos en su predicción del porcentaje de fases y microconstituyentes tienen una marcada disminución en la desviación del valor promedio ($<1\%$) y errores relativos menores al 10%. Solo la muestra 1 de NTA obtuvo un valor exacto en la cantidad de alfa. Pese a ello ambos métodos muestran la tendencia que se esperaría con un decremento de fase alfa al aumentar el porcentaje de Si.

La información del tipo cinético puede presentarse en forma de gráfica, donde la evolución de la fracción sólida esta en función del tiempo o de la temperatura donde hay algunos aspectos interesantes, que a continuación se discuten.

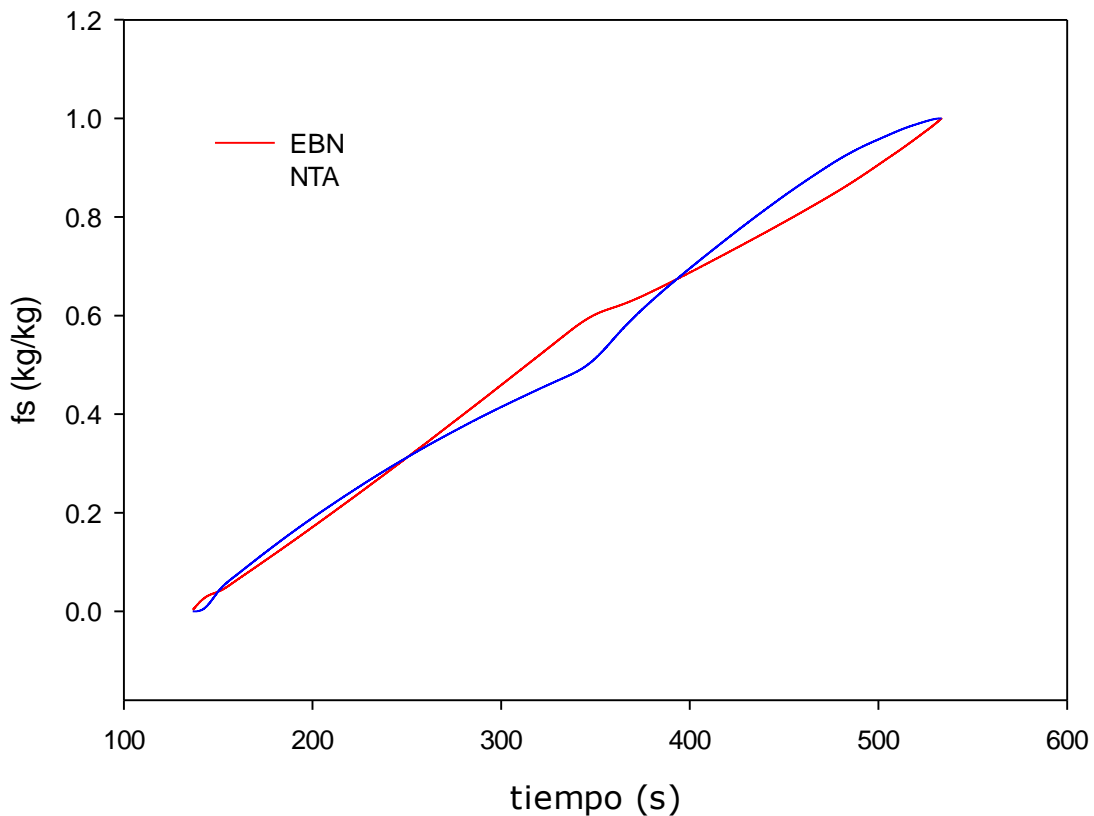


Figura 5.5.5: Evolución de f_s en función del tiempo para 7.5% Si

En la figura 5.5.5 se demuestra el comportamiento cuasilineal de la evolución de la fracción sólida en función del tiempo, en ambos métodos se aprecian dos perturbaciones; una al inicio de la formación de la fase alfa y cuando se forma el eutéctico, estos abruptos cambios en la cantidad de metal solidificado tienen características distinguibles en ambos métodos, el más claro se da en el tiempo de formación del eutéctico (~ 350 s) donde en EBN se registra más cantidad de fase alfa con respecto al NTA.

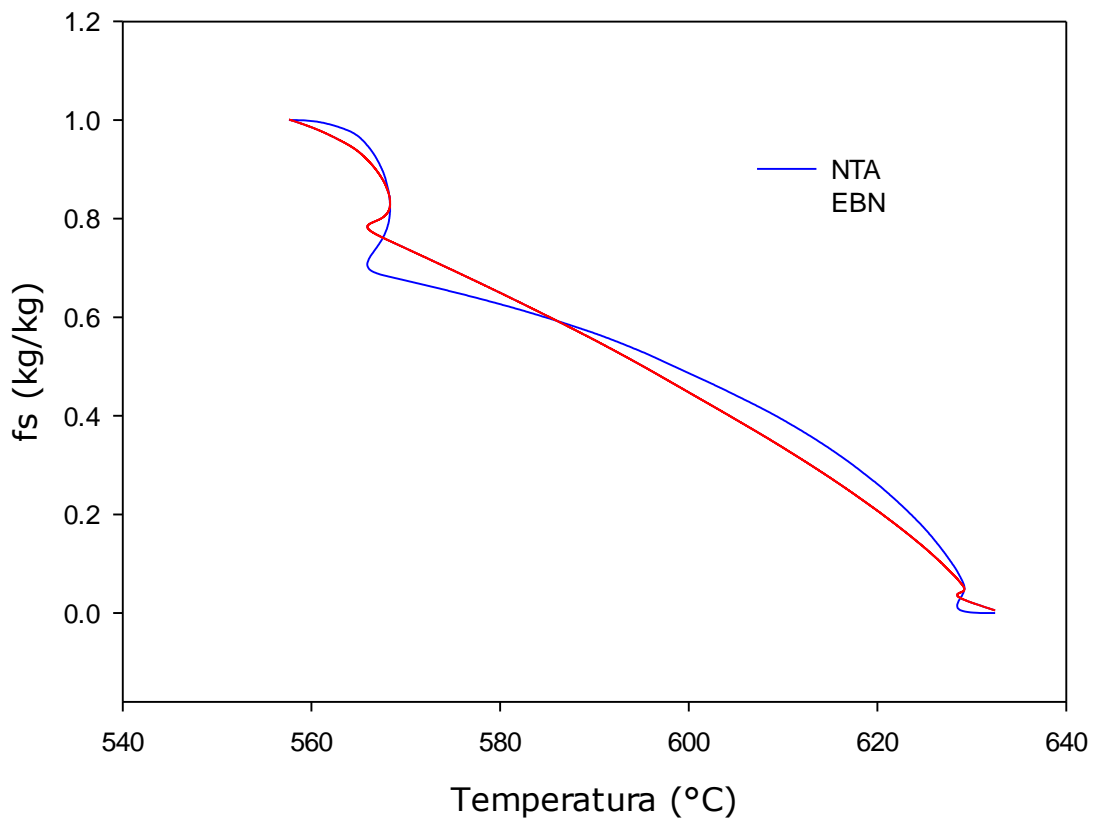


Figura 5.5.6: Evolución de f_s en función de la temperatura para 4.7%Si

La figura 5.5.6 tiene un aspecto peculiar similar a la figura anterior, ya que también presenta dos perturbaciones al inicio de la solidificación y en la formación del microconstituyente eutéctico, similares a un subenfriamiento pero rotado a 45° . De este empalme de curvas se destaca que el EBN a temperatura de transformación eutéctica ($\sim 577^{\circ}\text{C}$) resulta con mayor cantidad de fase alfa formada. La forma de esta curva es por el enfriamiento progresivo y el aumento lineal de la fracción sólida hasta llegar a la T_{eu} donde hay un cambio, a una forma cóncava debido a que la cinética y naturaleza de la nucleación del microconstituyente es diferente y se ve afectada por la modificación de la aleación maestra, ocasionando una recalcancia sin dejar de formarse el sólido.

CONCLUSIONES

- **Las predicciones de calor latente de fusión más cercanas a los valores reportados para ambas aleaciones son las predichas por el método EBN. Se piensa que esto sucede porque este método no depende de la definición de una línea base arbitraria. Sin embargo ambos métodos muestran errores muy grandes, cercanos a 60% para NTA y 20% para EBN, por lo que solo deben ser considerados para obtener ordenes de magnitud de los calores latentes.**

- **Las predicciones de porcentaje de microconstituyentes más cercana a las determinaciones metalográficas fueron las predichas por NTA. Este método muestra una mayor dispersión que el EBN lo cual le permite abarcar los valores de referencia. Dada la naturaleza arbitraria de la curva cero de Newton, sería necesario hacer más pruebas con otros sistemas de aleación y aleaciones para establecer si este resultado es generalmente aplicable o es fortuito en este estudio.**

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Hatakeyama, T. & Liu Zhenhai. (1998). *Handbook of Thermal Analysis*. Inglaterra. Wiley. p. 3
- 2 Wagner, M. (2013). *Thermal Analysis in Practice*. Suiza. Mettler Toledo. p. 8-11
- 3 Bhadeshia, H. (2002). *Thermal Analysis Techniques-Differential Thermal Analysis*. Inglaterra. University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy.
- 4 Solórzano, J. (2006). *Estudio comparativo de las diferentes metodologías de obtención de la curva cero de Newton durante el análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora*. (Tesis de maestría). UNAM FQ, México. p. 4
- 5 Fredriksson, H. & Akerlind, U. (2012). *Solidification and Crystallization Processing in Metals and Alloys*. Inglaterra. Willey. p. 42-44
- 6 Smallman, R. E. & Ngan, A.H.W. (2013). *Modern Physical Metallurgy 8th Edition*. Inglaterra. Butterworth Heinemann. p. 93-94
- 7 Stefanescu, D. (2009). *Science and Engineering of Casting Solidification, Second Edition*. USA. Springer. p. 233-237
- 8 Cortes, C. (2005). *Implementación del método de Newton y su aplicación al estudio de la Solidificación de metales y aleaciones*. (Tesis de licenciatura). UNAM FQ, México. p. 8-9
- 9 Cruz, H. (2005). *Análisis de la cinética de solidificación equiaxial a partir de los métodos de Newton y Fourier*. (Tesis de licenciatura). UNAM FQ, México. p. 57-58
- 10 Malekan, M & Shabestari, S.G. (2011). Computer-aided cooling curve thermal analysis used to predict the quality of aluminum alloys. Hungría. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 103. p. 453-454.
- 11 Djurdjević, B., Odanović, Z., & Pavlović-Krstić J. (2010). Melt quality control at aluminum casting plants. Serbia. *MJoM*, 16(1). p. 66-68
- 12 *ASM Metals Handbook, Volume 02 (1992).- Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. USA. ASM International. p. 485-488,517

- 13 Warmuzek, M. (2004). *Aluminum-Silicon Casting Alloys: Atlas of Microstructures*. USA. ASM International. p. 1-2
- 14 Cruz, H., Gonzalez, C., Juarez, A., Herrera, M. & Juarez, J. (2006). Quantification of the microconstituents formed during solidification. México. *Journal of Materials Processing Technology*, 178. 129-131
- 15 Vijeesh, V. & Narayan Prabhu, K. (2014). Computer-Aided Cooling Curve Analysis and Microstructure of Cerium Added Hipereutectic Al-Si (LM29) alloy. India. *Trans Indian Inst Met*, 67(4). p. 542-544
- 16 Upadhyaya, K. G., Stefanescu D. M., Lieu K. & Yeager D. P. (1989). Computer-Aided Cooling Curve Analysis, Principles and Applications in Metal Casting. USA. *AFS Transactions*, 97. p. 62
- 17 Ihsan-ul-haq, Je-Sik Shin & Zin-Hyoung Lee. (2004). Computer-aided cooling curve analysis of A356 aluminum alloy. Korea. *Metals and Materials International*, 10. p. 89-90
- 18 Gibbs, J., Kaufman, M., Hackenberg, R. & Mendez, P. (2010). Cooling Curve Analysis to Determinate Phase Fractions in Solid-State Precipitation Reactions. USA. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 41 A. p. 2216-2218
- 19 Morua, M., Ramírez, M. & González C. (2014). Determinación de la cinética de crecimiento de grano durante la solidificación de una aleación eutéctica Al-Cu. México. *Revista Mexicana de Física*, 60. p. 176-177
- 20 Marcano, D., Mendez, P., Gibbs J., & Kannengiesser Th. (2011). Martensite Fraction Determination Using Cooling Curve Analysis. USA. *Solid State Phenomena*, 172. p. 221-222
- 21 Gibbs, J. & Mendez, P. (2008). Solid fraction measurement using equation based cooling curve analysis. USA. *Scripta Materialia*, 58. p. 699-702
- 22 Smithells, C. (1992). *Smithells Metals Reference Book (Seventh Edition)*. Inglaterra. Butterworth-Heinemann. p. 327
- 23 Carvalho, D., Moreira A., Moutinho D., et al. (2014). The Columnar to Equiaxed Transition of Horizontal Unsteady-state Directionally Solidified Al-Si Alloys. Brasil. *Materials Research*, 17(2). p. 500

ANEXOS

A continuación se presenta el código *Python* empleado para el cálculo porcentaje de fases y entalpía de NTA.

```
@author: Francisco García Tena
"""

import csv
import matplotlib.pyplot as plt
import math
from pylab import *
import csv
import numpy as np
import matplotlib.patches as mpatches
import matplotlib.pyplot as plt
A=50000
N=1
Hf=300000.0
Ko=0.13
h=30.0
AT=0.015
masa=0.1080
Cp=900.0
ml=-6.1439
Co=7.5
Tinf=25.0
Tini=750.0
M1=2.40069E-6
dt=0.01
Tf=660.0
```

```

Teu=570.0
Nd=5.11E+9
Ne=5.11E+2
j=0
dfs=np.zeros((N))
fs=np.zeros((N,A))
fsd=np.zeros((N,A))
fse=np.zeros((N,A))
Rd=np.zeros((N,A))
Re=np.zeros((N,A))
Xd=np.zeros((N,A))
Xe=np.zeros((N,A))
T=np.ones((N,A))*Tini
Tiempo=np.arange(0,A*dt,dt)
Switch1=0
Switch2=0
Switch3=0
mu=4.1E-5
for i in range (A-1):
    if T[0,i]>Teu:
        if T[0,i] > Tf and Switch1==0:
            Rd[0,i+1]=0
            Re[0,i+1]=0
            Xd[0,i+1]=0
            Xe[0,i+1]=0
            dTdt=(-h*AT*(T[0,i]-Tinf))/(masa*Cp)
            T[0,i+1]=T[0,i] + dTdt*dt

        if T[0,i]< Tf and Switch1==0:
            CL1=(T[0,i]-Tf)/ml

```



```

CA1=Co*(1-fs[0,i])**2*(Ko-1)
dRdt=(M1/Co)*((CL1-CA1)**2)
Rd[0,i+1]=Rd[0,i] + dRdt*dt
Xd[0,i+1]=(4/3)*3.1416*Nd*((Rd[0,i+1])**3)
if Xd[0,i+1]<0.000006:
    fsd[0,i+1]=Xd[0,i+1]
else:
    fsd[0,i+1]= 1 - math.exp(-Xd[0,i+1])

fse[0,i+1]=0
fs[0,i+1]=fsd[0,i+1]+fse[0,i+1]
dfs=(fs[0,i+1]-fs[0,i])/dt
Switch1=1
dTdt=(-h*AT*(T[0,i]-Tinf))/(masa*Cp) + (Hf/Cp)*dfs
T[0,i+1]=T[0,i]+ dTdt*dt
if T[0,i]>Tf and Switch1==1:
    CL1=(T[0,i]-Tf)/-6.1416
    CA1= Co*((1-fs[0,i])**2*(Ko-1))
    dRdt=(M1/Co)*((CL1-CA1)**2)
    Rd[0,i+1]=Rd[0,i] + dRdt*dt
    Xd[0,i+1]=(4/3)*3.1416*Nd*((Rd[0,i+1])**3)
    if Xd[0,i+1]<0.000006:
        fsd[0,i+1]=Xd[0,i+1]
    else:
        fsd[0,i+1]= 1 - math.exp(-Xd[0,i+1])

fse[0,i+1]=0
fs[0,i+1]=fsd[0,i+1]+fse[0,i+1]
dfs=(fs[0,i+1]-fs[0,i])/dt
Switch1=1

```

```

dTdt=(-h*AT*(T[0,i]-Tinf))/(masa*Cp) + (Hf/Cp)*dfs
T[0,i+1]=T[0,i] + dTdt*dt
if T[0,i]<Tf and Switch1==1 and Switch2==0:
    CL1=(T[0,i]-Tf)/ml
    CA1=Co*((1-fs[0,i])**Ko-1))
    dRdt=(M1/Co)*((CL1-CA1)**2)
    Rd[0,i+1]=Rd[0,i] + dRdt*dt
    Xd[0,i+1]=(4/3)*3.1416*Nd*((Rd[0,i+1])**3)
    if Xd[0,i+1]<0.000006:
        fsd[0,i+1]=Xd[0,i+1]
    else:
        fsd[0,i+1]= 1 - math.exp(-Xd[0,i+1])
        print('kumayakawa')
    fse[0,i+1]=0
    fs[0,i+1]=fsd[0,i+1]+fse[0,i+1]
    dfs=(fs[0,i+1]-fs[0,i])/dt
    dTdt=(-h*AT*(T[0,i]-Tinf))/(masa*Cp) + (Hf/Cp)*dfs
    T[0,i+1]=T[0,i] + dTdt*dt

```

```

if T[0,i]<Teu and fs[0,i]<.999:
    print('epa')
    Xd[0,i+1]=Xd[0,i]
    fsd[0,i+1]=fsd[0,i]
    deltaT=T[0,i]-Teu
    dRedt=mu*((deltaT)**2)
    Re[0,i+1]=Re[0,i]+(dRedt*dt)
    print(dRedt)
    Xe[0,i+1]=(4/3)*3.1416*((Re[0,i+1])**3))*Ne
    fse[0,i+1]=1-math.exp(-Xe[0,i+1])
    fs[0,i+1]=fsd[0,i+1]+fse[0,i+1]

```

```
dfs=(fs[0,i+1]-fs[0,i])/dt
dTdt=(-h*AT*(T[0,i]-Tinf))/(masa*Cp) + (Hf/Cp)*dfs
T[0,i+1]=T[0,i] + dTdt*dt
```

```
if T[0,i]<Teu and fs[0,i]>.999:
```

```
fs[0,i+1]=1
```

```
dfs=(fs[0,i+1]-fs[0,i])/dt
```

```
dTdt=(-h*AT*(T[0,i]-Tinf))/(masa*Cp) + (Hf/Cp)*dfs
```

```
T[0,i+1]=T[0,i] + dTdt*dt
```

```
plt.plot(Tiempo,T[0,:])
```