

MODELACIÓN Y VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DE LA SOLIDIFICACIÓN DEL COBRE CON EVOLUCIÓN MICROESTRUCTURAL

Jorge S. Romero^a, Marcela A. Cruchaga^b, y Diego J. Celentano^c

*^aDepartamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile USACH, Av. Libertador
Bernardo O'Higgins 3363, Santiago, Chile*

*^bDepartamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Santiago de Chile USACH, Av. Libertador
Bernardo O'Higgins 3363, Santiago, Chile, marcela.cruchaga@usach.cl*

*^cDepartamento de Ingeniería Mecánica – Metalúrgica, Pontificia Universidad Católica de Chile, Av.
Vicuña Mackenna 4860, Santiago, CHILE*

Palabras clave: cobre, microestructura, cambio de fase, análisis experimental.

Resumen. La fusión - solidificación corresponde quizás al proceso industrial más utilizado para obtener piezas metálicas, siendo indispensable estudiar y controlar la evolución de las variables involucradas. Se han establecido diversos tipos de modelos para simular la transferencia de calor y la formación y evolución de la microestructura, que van desde los modelos analíticos simples en equilibrio hasta modelos numéricos de alta complejidad que involucran gran número de parámetros. Sin embargo, estos modelos complejos se han formulado y aplicado especialmente al aluminio con sus aleaciones y a los aceros - fundiciones, dejando de lado al cobre. Este trabajo presenta la simulación numérica de la solidificación de cobre anódico (con pureza de 99.83%) colado en diferentes tipos de moldes, donde se estudió la transferencia de calor incluyendo cambio de fase y evolución microestructural. Se analizó además la influencia de la velocidad de extracción de calor (dada por el material del molde, los cuales fueron arena y grafito), sobre las curvas de enfriamiento y microestructura. Para la simulación numérica se desarrolló una formulación térmica-microestructural en el marco del método de elementos finitos, que tomó en cuenta transferencia de calor en el sistema para describir la evolución térmica y leyes de nucleación y crecimiento de fases para describir la evolución microestructural durante el enfriamiento. Los resultados obtenidos mediante esta metodología describieron satisfactoriamente el proceso de solidificación del cobre, mientras que las curvas de enfriamiento, densidad y tamaño de grano final tuvieron un buen ajuste con los valores obtenidos experimentalmente.

1 INTRODUCCIÓN

El estudio del proceso de fusión y solidificación de metales es relevante en diversas áreas productivas, desde la obtención y refinado de metales hasta la fundición de productos intermedios (alambres, lingotes y barras) y piezas mecánicas finales. En particular, el cobre es un material presente en variadas aplicaciones tecnológicas tales como cables eléctricos, componentes electrónicos, revestimientos anticorrosivos e intercambiadores de calor, debido a sus generosas propiedades eléctricas y termodinámicas. Este material es muy buen conductor eléctrico, al ser un metal noble presenta buena resistencia a la corrosión y finalmente es muy buen conductor de calor. Sin embargo, su mayor desventaja son sus pobres propiedades mecánicas, las cuales han retardado su uso en otras aplicaciones. Durante la fabricación de elementos y piezas de cobre se utilizan principalmente dos tipos: el cobre anódico, que posee una pureza de 99.6% aproximadamente y el cobre electrolítico, que posee una pureza de 99.99%. En ambos casos, la principal impureza corresponde al oxígeno y en menor proporción el azufre. El cobre anódico se obtiene mediante procesos pirometalúrgicos de sulfuros de cobre (Codelcoeduca.cl, 2009). En cambio, el cobre electrolítico se puede obtener mediante dos procesos (Codelcoeduca.cl, 2009): el primero de ellos corresponde a la refinación electrolítica del cobre anódico y el segundo, a la electrodeposición de soluciones de cobre (“electrowinning”). El proceso completo de obtención pirometalúrgica se describe en la Figura 1.

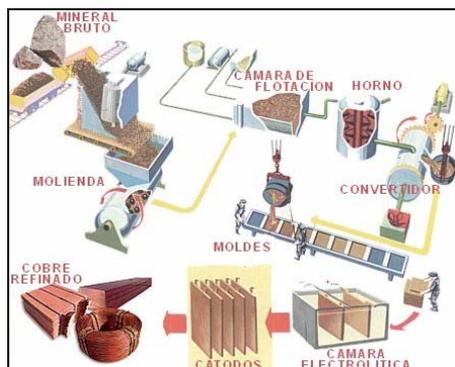


Figura 1: Proceso completo de obtención del cobre a partir de sulfuros (Codelcoeduca.cl, 2009).

El oxígeno presente en el cobre provoca una disminución en la conductividad eléctrica del cobre, teniendo como consecuencia una disminución en la eficiencia de corriente durante el proceso de electrorrefinación, lo que se traduce en un aumento de los costos operacionales. En el caso de la manufactura de cobre anódico para aplicaciones no conductoras, generalmente se le aplica temperatura o se funde; teniendo como consecuencia un aumento en el contenido de oxígeno y en la cantidad de eutéctico formado, (micro-constituyente formado por cobre secundario y óxido de cobre, cuprita Cu_2O), variando las propiedades mecánicas del material original. Debido a esto, es deseable mantener el contenido de oxígeno lo más bajo posible.

Según el diagrama de fases cobre-oxígeno (Figura 2), a bajas concentraciones de oxígeno (hasta 0.43% aproximadamente, punto eutéctico) se encuentran presentes las siguientes fases: una fase rica en cobre llamada “cobre primario, (Cu) y un eutéctico compuesto por una fase rica en cobre (Cu secundario) y cuprita (Cu_2O), teniendo como consecuencia que el cobre anódico se comporte prácticamente como una aleación hipoeutéctica de cobre-oxígeno. Se observa que la temperatura de fusión del cobre puro es 1356 K y la temperatura eutéctica es 1338 K. En la Figura 3, correspondiente a la microestructura de cobre anódico se observan

claramente los dos micro-constituyentes, la fase primaria rica en cobre (fase más clara y con apariencia dendrítica) y la mezcla de fases eutéctica (cobre + cuprita, microconstituyente más oscuro).

La modelación de la solidificación puede considerarse hoy en día como una técnica utilizada ampliamente en los procesos de colada de metales, para predecir el avance del proceso de cambio de fase y, en casos más complejos, la determinación y cuantificación de microconstituyentes y defectos. La simulación de la cinética de solidificación es una tarea muy difícil de realizar, debido principalmente a la gran diferencia existente entre las escalas de tiempo y temperatura involucradas en el proceso, junto con el acoplamiento existente entre la evolución microestructural, el cambio de fase y la tasa de enfriamiento.

Para analizar el proceso de solidificación de cobre colado, se desarrolla un modelo térmico microestructural que incluye nucleación y crecimiento de granos compuestos por una fase primaria rica en cobre, junto con un microconstituyente eutéctico. Aunque este modelo entrega sólo resultados medios para las variables microestructurales involucradas, estas predicciones se adaptan razonablemente con la cinética de solidificación; por ejemplo, elevadas velocidades de enfriamiento producen una alta densidad de núcleos de radio relativamente pequeño y viceversa.

En este trabajo se propone estudiar la transferencia de calor con formación microestructural, que ocurre durante la solidificación de cobre anódico. Para este fin, se propone un modelo descriptivo de la formación microestructural para dicho tipo de cobre. Los resultados de densidad y tamaño de grano finales obtenidos en la simulación, se contrastarán con valores experimentales obtenidos en el contexto de esta investigación.

El modelo propuesto para el análisis de la formación microestructural será brevemente descrito en la Sección 2, junto con las principales características de la formulación discreta correspondiente definida en el contexto de los elementos finitos. El procedimiento experimental para caracterizar el comportamiento del cobre anódico será detallado en la Sección 3. La simulación numérica de las dos pruebas experimentales de solidificación, realizadas con diferente tasa de extracción de calor (diferentes moldes) se presentan en la Sección 4. Finalmente, en la misma Sección 4 se presenta la validación experimental de los resultados numéricos correspondientes a los casos analizados. En particular, se analizará la evolución térmica y la evolución de densidad y tamaño de grano.

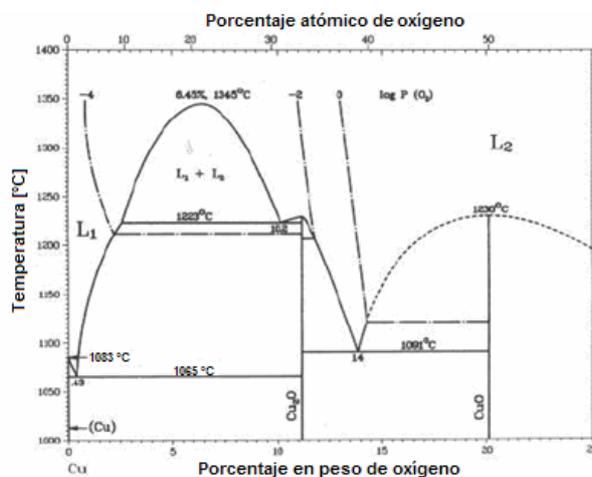


Figura 2: Diagrama de fases cobre – oxígeno.

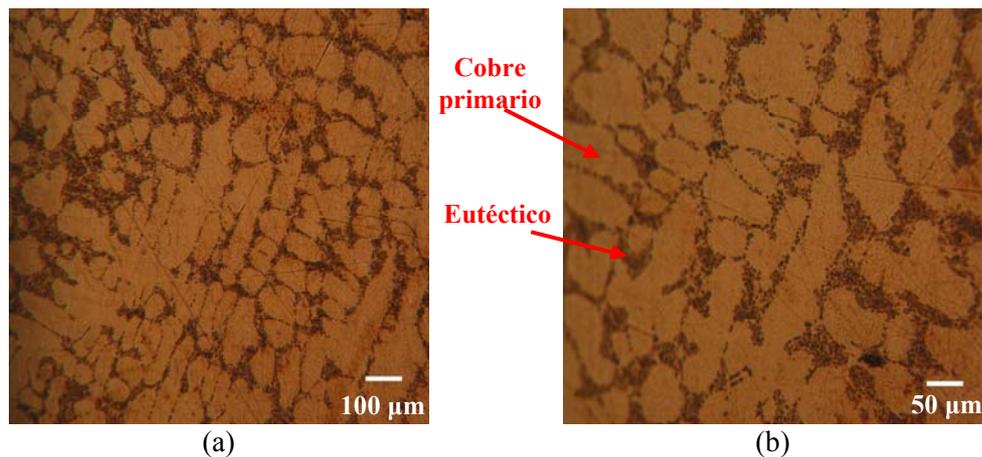


Figura 3: Microestructura de cobre anódico obtenidas en molde de cobre: (a) 100X, (b) 200X.

2 MODELO TÉRMICO MICROESTRUCTURAL

La transferencia de calor se encuentra regida por la ecuación de energía que puede escribirse como:

$$\rho \left(c + L \frac{\partial f_{pc}}{\partial T} \right) \dot{T} = \nabla \cdot (k \nabla T) \quad \text{en } \Omega \times Y \quad (1)$$

que retiene a la temperatura como variable única del problema. Donde: Ω es un dominio abierto rodeado por un contorno suavizado Γ , Y es el intervalo de tiempo de interés ($t \in Y$), el punto sobre la temperatura T indica derivada temporal, ∇ es el operador gradiente, ρ es la densidad del material, c es la capacidad calorífica, L es el calor latente de solidificación, k es la conductividad térmica y f_{pc} es la función de cambio de fase definida como:

$$f_{pc} = 1 - f_s \quad (2)$$

donde f_s es la fracción sólida compuesta por cobre primario y fase eutéctica, respectivamente. Las propiedades de los materiales tales como k y c dependen en general de la temperatura. Como es usual, los flujos normales de calor en los diferentes contornos son expresados en términos de los respectivos coeficientes de transferencia de calor efectivos, que consideran los fenómenos de conducción, convección y radiación. El flujo de calor normal a través de la interfase material-molde, contorno material-aire y contorno molde-aire están dados por $h_{material-molde} (T_{material} - T_{molde})$, $h_{material-aire} (T_{material} - T_{aire})$ y $h_{molde-aire} (T_{molde} - T_{aire})$, respectivamente. Siendo h los coeficientes de transferencia de calor en estos contornos y T_{aire} la temperatura del aire o ambiente. Se consideró un coeficiente h en el contorno molde-arena $h_{molde-arena} (T_{molde} - T_{arena})$ para el caso de solidificación en molde de grafito.

En el proceso de solidificación mismo, la distribución de temperaturas al final del vaciado de metal no es uniforme (Cruchaga et al, 2004); por lo tanto, por simplicidad se asume en este análisis un llenado instantáneo de la cavidad del molde considerando un material líquido estancado, con una distribución de temperaturas inicial uniforme. Esto es válido para el caso experimental de solidificación de cobre en molde de arena. Sin embargo, para el caso de solidificación de cobre en molde de grafito se establece que el líquido adyacente al molde presenta una temperatura menor al del centro, establecida por una termocupla localizada en la

pared de la cavidad del molde, esto debido a la excelente conductividad térmica del grafito en relación a la arena. Estas aproximaciones se justifican por los tiempos cortos de llenado que usualmente se encuentran en procesos de colada, teniendo como consecuencia diferencias pequeñas de temperaturas en el material. En este trabajo, se despreciará el efecto de la convección natural que ocurre en las fases líquida y pastosa. Aunque este fenómeno es particularmente relevante en problemas que presentan efectos significativos de las condiciones de contorno, algunos resultados muestran que el comportamiento térmico y microestructural no es afectado en gran proporción por la convección en los casos donde el número de Rayleigh $Ra \leq 10^5$ (Celentano y Cruchaga, 1999). Esta última condición es aproximadamente alcanzada en los problemas estudiados por los autores en moldes similares, pero utilizando fundición nodular.

En una primera instancia y de acuerdo a las observaciones experimentales comentadas en párrafos anteriores, se asumirá el crecimiento de granos solamente equiaxiales durante la solidificación del cobre. Por lo tanto, la modelación de granos con morfología columnar es excluida en el presente análisis.

El modelo térmico microestructural de cobre equiaxial define básicamente la evolución del cambio de fase líquido-sólido que ocurre en el material. Tal transformación asume que es gobernada por las variables microestructurales: fracción volumétrica de sólido y fracción volumétrica de líquido junto con densidad y tamaño de grano (radio).

La regla de la palanca ha sido tradicionalmente utilizada para calcular las fracciones de sólido en función de la temperatura, así la evolución de f_s dependería exclusivamente de la temperatura y composición inicial del material, ignorando la velocidad de enfriamiento. En consecuencia, la determinación de la fracción volumétrica de líquido está dada por la ecuación (2), mientras que la fracción sólida está dada por:

$$f_s = \frac{4}{3} \pi N_g R_g^3 \quad (3)$$

donde N_g y R_g corresponden a la densidad y radio de grano promedio, respectivamente. La evolución de la fracción sólida se divide en dos etapas: (i) una nucleación y crecimiento del cobre primario que ocurre entre las temperaturas liquidus y eutéctica y (ii) una nucleación y crecimiento del eutéctico a partir de la temperatura eutéctica. Sin embargo, por ahora el modelo asumirá ambas como un único sólido.

En este trabajo se asumirá una nucleación cuasi –instantánea heterogénea, en donde todos los granos de cobre nuclean en un rango comprendido entre la temperatura liquidus y el punto de máximo subenfriamiento, o sea, donde empieza la recalcificación. El crecimiento comienza cuando se presenta el primer núcleo sólido de cobre y finaliza cuando se alcanza la solidificación total de la fase líquida, considerando siempre un crecimiento en forma esférica (geometría más probable que ocurra, ya que posee la menor relación energía de superficie/energía de volumen). Este modelo no considera el efecto de la interacción entre granos, siendo las leyes de nucleación y crecimiento dadas por Oldfield (1966) y Pero Sanz (2000):

$$\dot{N}_g = A_g \langle T_{liquidus} - T \rangle^{n_g} \quad \text{en } \Omega_m \times Y \quad (4)$$

$$\dot{R}_g = B_g \frac{\langle T_{liquidus} - T \rangle}{T} \quad \text{en } \Omega_m \times Y \quad (5)$$

donde $T_{liquidus}$ es la temperatura liquidus, $\langle T_{liquidus} - T \rangle$ corresponde al subenfriamiento, A_g es el

parámetro de nucleación, B_g es el parámetro de crecimiento y n_g es el exponente de nucleación. $\langle \cdot \rangle$ corresponde a los paréntesis de Macauley ($\langle x \rangle = xH(x)$) donde $H(x)$ es la función escalón o “Heaviside”: $H(x) = 1$ si $x > 0$ y $H(x) = 0$ si $x \leq 0$, asumiendo como condición inicial una densidad y radio de grano igual a cero. Las expresiones (4) y (5) se resuelven solamente en el dominio del material que solidifica Ω_m . Estas leyes, que se encuentran gobernadas principalmente por el subenfriamiento local, han mostrado que son sensibles a variaciones en la velocidad de enfriamiento. La nucleación cuasi-instantánea heterogénea claramente indica que la densidad de granos espontáneamente aumenta a medida que aumenta el subenfriamiento, finalizando una vez que comienza la recalcificación. Para que la fracción volumétrica sólida sume en total 1, es necesario controlar el radio y densidad de núcleos cuando avanza la solidificación.

El modelo incluye además expresiones estándar para calcular la temperatura liquidus $T_{liquidus}$ y el coeficiente de partición de equilibrio k , en base a la composición química del cobre y diagrama de fases, respectivamente (ASM Handbook - Volumen 3, 1992).

$$T_{liquidus} = 1356 - 41.81 \cdot C_0 \quad 0.00 < C_0 \leq 0.43 \quad (6)$$

$$k = \frac{C_l}{C_s} \quad (7)$$

donde C_0 corresponde a la concentración inicial de oxígeno en el cobre, C_l y C_s son las pendientes de las rectas de la curva liquidus y solidus, respectivamente. Aunque la segregación de soluto puede influenciar la cinética de nucleación y crecimiento que se desarrolla durante la solidificación, los cambios en la composición que pueden producirse se desprecian debido a las extremadamente bajas concentraciones de oxígeno involucradas, las cuales hacen variar en mínima proporción la temperatura de solidificación del cobre ($T_{liquidus}$).

El modelo térmico-microestructural acoplado presentado anteriormente, es resuelto numéricamente dentro del contexto de una formulación discretizada que combina el método de los elementos finitos para la descripción espacial junto con un esquema en diferencias finitas para la integración temporal. Para preservar consistentemente el grado de acoplamiento macro-micro del problema, se considera el mismo paso de tiempo para resolver la ecuación de energía y las leyes de nucleación y crecimiento de la fase sólida. La definición del problema queda completa con las correspondientes condiciones iniciales y de contorno.

3 ENSAYOS EXPERIMENTALES DE SOLIDIFICACIÓN

En este apartado se presenta el estudio experimental realizado con el objetivo de estudiar la transferencia de calor durante el proceso de solidificación de piezas cónicas de cobre anódico coladas dentro de moldes de arena y grafito, analizando el efecto de la velocidad de transferencia de calor sobre el comportamiento térmico microestructural. El análisis del problema constó de dos montajes experimentales, los cuales están descritos en la Figura 4.

El molde de arena correspondió a una copa tipo “quick cup” que tiene incorporada una termocupla en el centro de gravedad de la cavidad, agregándose además otra en el interior del molde para controlar su respectiva temperatura (Figura 4.a). En el caso del molde de grafito se incorporaron tres termocuplas: en el centro de gravedad de la cavidad, en la pared de la cavidad y en la pared exterior del molde (termocupla de contacto, Figura 4.b). En la Tabla 1 se describen los ensayos experimentales de colada realizados en ambos moldes.

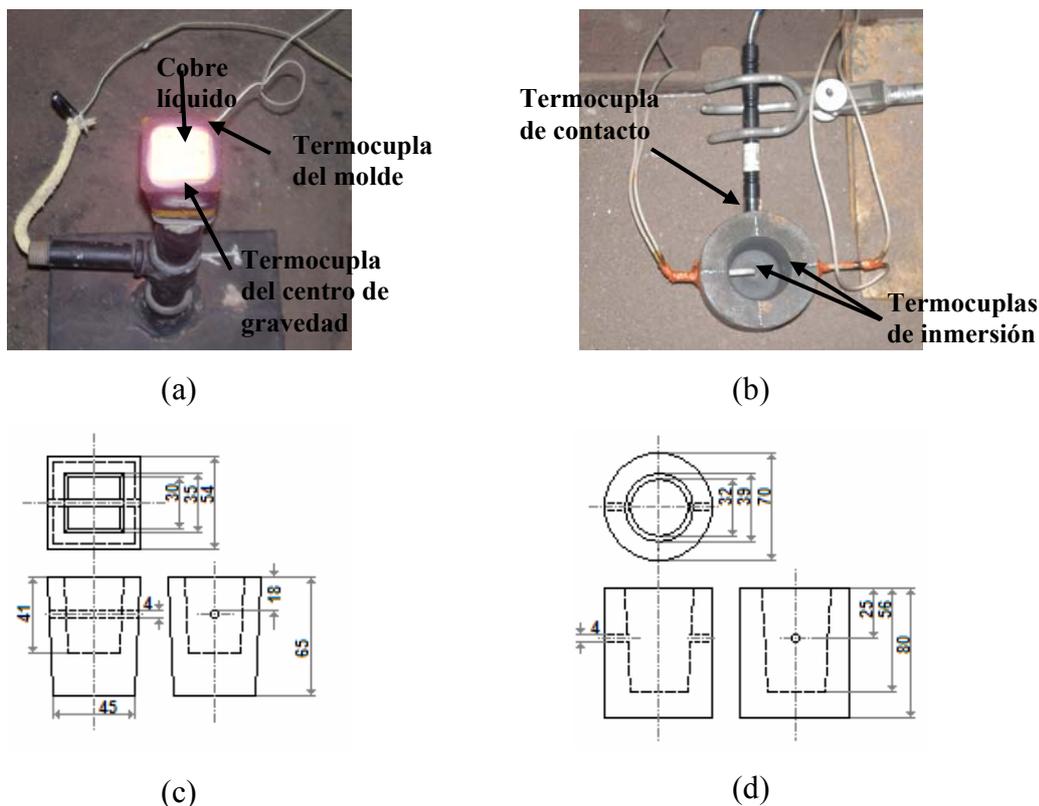


Figura 4: Montaje experimental para colada en molde de (a) arena y (b) grafito, junto con sus respectivas dimensiones (c) molde de arena y (d) molde de grafito en mm.

caso	tipo de molde	temperatura colada [K]	precalentamiento Molde
1	arena	1390	No
2	arena	1372	No
3	arena	1407	Si
4	arena	1392	Si
5	grafito	1383	Si
6	grafito	1383	Si

Tabla 1: Ensayos de colada experimentales.

Para la determinación experimental del tamaño de grano se realizaron metalografías de las piezas solidificadas de cobre, las cuales fueron atacadas mediante cloruro férrico ($FeCl_3$), quedando en evidencia la macro y microestructura. Una vez obtenidas las metalografías finales, se aplicaron dos metodologías para el cálculo de tamaño de grano: la primera de ellas utilizó una lupa MOTIC modelo SMZ – 140 SERIES, donde se empleó el método de las intersecciones descrito en la norma ASTM E112 (2004). La segunda medición se realizó a un nivel más preciso y pequeño (no promediado como en el primer caso), donde se utilizó el software IMAGE PRO-PLUS para realizar la medición directa y análisis estadístico del tamaño de grano en las zonas o puntos específicos de la pieza seleccionados para el análisis.

La densidad y tamaño de grano obtenidos experimentalmente en cada caso, se presentarán, discutirán y compararán con los obtenidos numéricamente en la Sección 4.

4 ENSAYOS DE SOLIDIFICACIÓN DE COBRE ANÓDICO: SIMULACIÓN Y VALIDACIÓN EXPERIMENTAL.

En este apartado se presenta la modelación de los ensayos o pruebas de solidificación de cobre anódico para evaluar el desempeño del modelo descrito. El análisis está enfocado en la validación de los resultados numéricos con los datos experimentales disponibles obtenidos en puntos o zonas específicas del material, tales como evolución térmica y valores finales de densidad y tamaño de grano.

La discretización espacial usada en la simulación numérica de ambos tipos de moldes se describe en la Figura 5. El mallado tridimensional isoparamétrico descrito en la Figura 5.a corresponde a la copa tipo “quick cup” de arena, el cual está compuesto por 3200 elementos (2800 de volumen y 400 superficiales de contacto) y 3317 nodos. En cambio, el mallado bidimensional isoparamétrico descrito en la Figura 5.b corresponde al molde de grafito, el cual está compuesto por 1904 elementos (1728 de superficie y 176 unidimensionales de contacto) y 1874 nodos. En ambos casos, los elementos verdes corresponden a la cavidad del molde y los azules al molde propio.

Las propiedades termodinámicas del cobre y de los moldes utilizados en las simulaciones están dadas en la Tabla 2, correspondientes a valores referidos por Kubaschewski (1983), Godfellow (1993,1994), Celentano et al (2005) y catálogo de electrodos de grafito SIGRI – Waldecker Chile.

Los valores de los parámetros microestructurales A_g , B_g y n_g son 10^{10} [núcleos/m³·K·s], 0.0035 [m/s] y 2, respectivamente. Estos valores fueron estimados a partir de los tamaños y radios finales de grano experimentales que se muestran a continuación, con el objetivo de obtener el mejor ajuste posible entre éstos y los resultados numéricos.

4.1 Simulación numérica del proceso de solidificación del cobre anódico en molde de arena

La simulación en molde de arena se realizó durante 500 s, utilizando un paso de tiempo de 0.1 s.

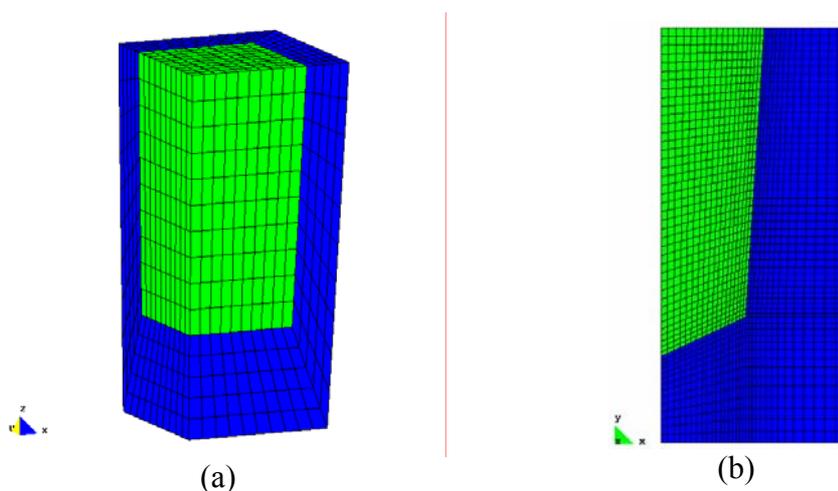


Figura 5: Mallados para (a) molde de arena y (b) molde de grafito.

Propiedades termodinámicas del cobre, arena Renault y grafito					
Cobre anódico y electrolítico		Arena Renault		Grafito	
Densidad		Densidad		Densidad	
Temperatura [K]	Valor [g/cm ³]	Temperatura [K]	Valor [g/cm ³]	Temperatura [K]	Valor [g/cm ³]
300	8920	300	1550	400	1698
1400	8920	1400	1550	1000	1698
Calor específico		Calor específico		Calor específico	
Temperatura [K]	Valor [J/Kg·K]	Temperatura [K]	Valor [J/Kg·K]	Temperatura [K]	Valor [J/Kg·K]
663	401	300	1145	473	1140
773	409	573	1145	673	1460
873	415	773	1145	873	1680
973	421	973	1145	1073	1820
1073	429	1073	1145		
1173	439	1173	1150		
1273	452	1373	1200		
1473	517	1573	1228		
		1673	1228		
Conductividad térmica		Conductividad térmica		Conductividad térmica	
Temperatura [K]	Valor [W/m·K]	Temperatura [K]	Valor [W/m·K]	Temperatura [K]	Valor [W/m·K]
400	393	300	0.30	473	111.6
500	387	573	0.35	673	83.7
600	379	773	0.40	873	65.1
700	373	973	0.75	1073	55.8
800	366	1073	1.59		
900	359	1373	1.59		
1000	352	1573	1.59		
1073	347	1673	1.59		
1200	339				
1500	318				
Calor latente de solidificación					
Temperatura [K]	Valor [J/Kg]				
1348	205350				
1338	205350				

Tabla 2: Propiedades termodinámicas del cobre, arena Renault y grafito.

Los resultados obtenidos en las cuatro simulaciones (casos 1 al 4 de la Tabla 1) son similares, por lo que solamente se describirán los obtenidos para el caso 3. Las condiciones iniciales y los resultados numéricos obtenidos transcurridos 450 s se describen en la Figura 6.a y 6.b, respectivamente. En la Figura 6.a se observa que el molde posee una temperatura de 78 °C, representando el precalentamiento previo realizado al molde para eliminar la humedad (sobre 100 °C se eliminó la humedad, sin embargo, al momento de realizar la colada el molde se enfrió hasta 78 °C). En la Figura 6.b se observan diferencias notables entre la temperatura del molde y del cobre, debido principalmente a la gran diferencia existente entre sus conductividades térmicas, generándose así gradientes térmicos difíciles de eliminar. También se observa que los extremos del molde de arena presentan las menores temperaturas, debido a su contacto directo con el medio exterior frío (zonas verdes y azules).

La Figura 7 muestra las curvas de enfriamiento obtenidas en forma experimental y numérica en el centro de la cavidad del molde, utilizando tanto un modelo puramente térmico como uno térmico - microestructural. En la Figura 7.a, se observan claramente las tres zonas de la curva de enfriamiento: a mayor temperatura se encuentra el enfriamiento del cobre líquido, luego viene el "plató" térmico y finalmente el enfriamiento del cobre completamente sólido. En general, se observa un buen ajuste de los resultados numéricos con los

experimentales; produciéndose mayores discrepancias en la zona de cambio de fase, debido principalmente a que el modelo numérico térmico toma al cobre anódico como material puro, con cambio de fase alrededor de los 1348 K. El modelo numérico térmico – microestructural considera que existe un cambio de fase no isotérmico, o sea, primero solidifica una fase primaria de cobre y luego un microcomponente eutéctico, en donde las temperaturas de cambio de fases vienen dadas por el diagrama de fases de la Figura 2. Se espera mejorar el ajuste de este último modelo considerando una solidificación normal, en donde las líneas del diagrama de fases Cu – O se desplazan hacia temperaturas menores, de acuerdo con la ecuación de Scheil.

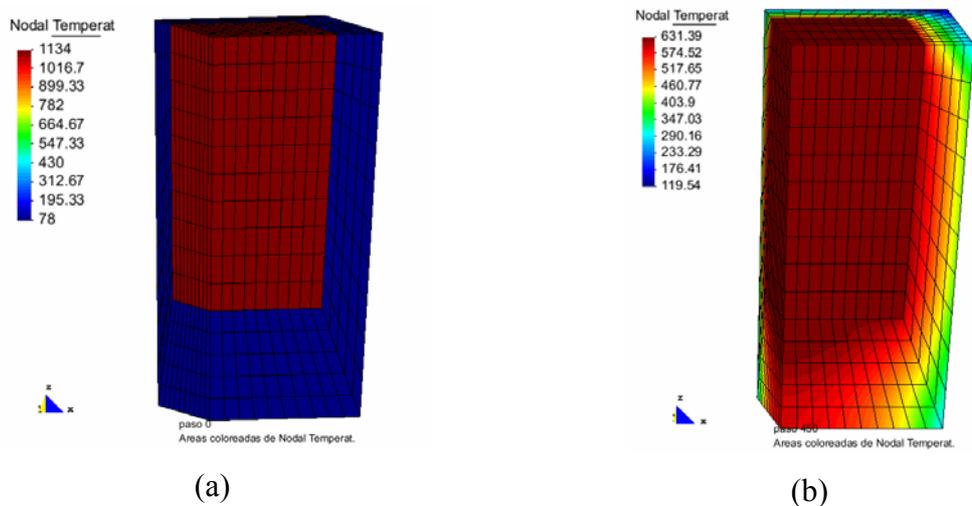
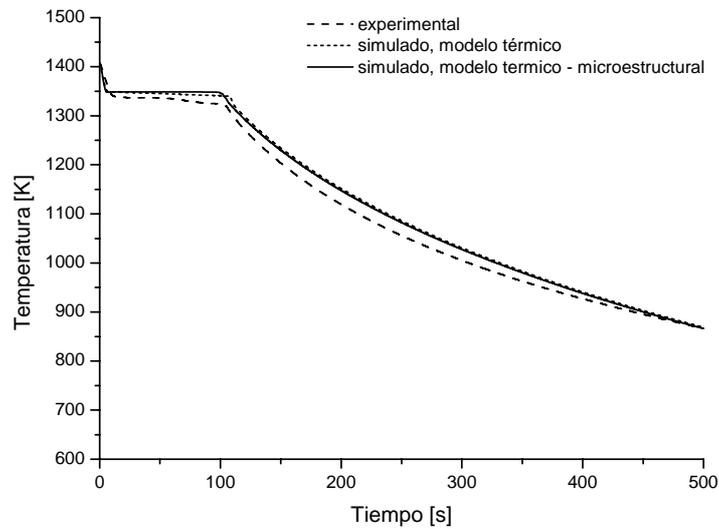


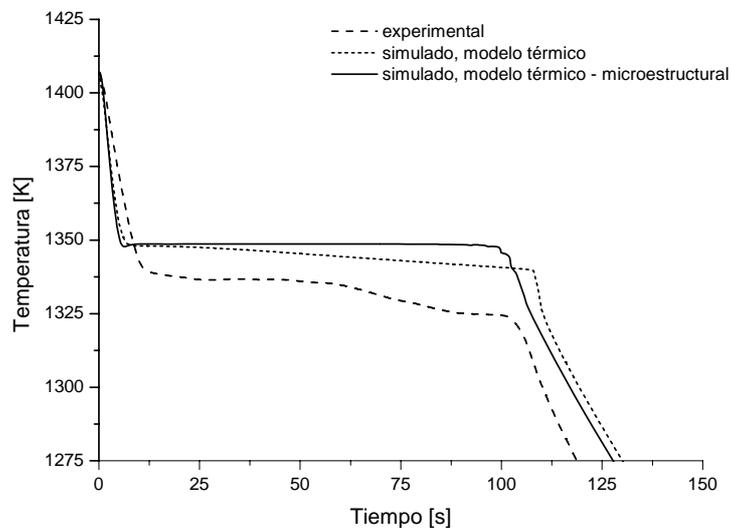
Figura 6: Resultados numéricos obtenidos en el caso 3 (°C): (a) condiciones iniciales y (b) transcurridos 450 s.

Los parámetros característicos obtenidos de las curvas de enfriamiento se detallan en la Tabla 3, donde se observa que en el caso experimental y numérico térmico no se produjo subenfriamiento, debido a la baja extracción calórica por parte del molde y al modelo que no considera aspectos microestructurales, respectivamente. Sin embargo, en el modelo numérico térmico – microestructural se produjo un pequeño subenfriamiento (menor a 1 K), el cual se debe a la nucleación cuasi-instantánea heterogénea establecida en el modelo. Los tiempos de cambio de fase (Δt) en las tres curvas de enfriamiento son similares, alcanzándose la mayor discrepancia con el modelo numérico térmico. La temperatura de cambio de fase utilizando el modelo numérico térmico es única, debido a su condición de cambio de fase isotérmica; mientras que en el modelo numérico térmico – microestructural se observan dos “plató” térmico; el primero a 1349 K, que corresponde a la solidificación del cobre primario y el segundo a 1345 K, que corresponde a la solidificación del eutéctico y que posee una duración notablemente menor.

En relación a la medición del tamaño de grano, se realizaron dos tipos de observaciones: la primera de ellas midió el tamaño de grano promedio a nivel macroscópico utilizando una lupa MOTIC modelo SMZ – 140 SERIES, mediante el método de las intersecciones descrito en la norma ASTM E112 (2004). Los puntos de observación de la muestra y los resultados obtenidos se describen en la Figura 8 y Tabla 4, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 7: Comparación entre resultados experimentales y numéricos obtenidos para cobre anódico colado en molde de arena; (a) curva total y (b) zona de cambio de fase.

En la Tabla 4 se observa que el tamaño de grano es uniforme a nivel macroscópico, debido a que se considera un área de análisis grande de acuerdo a la norma establecida. Se consideró el análisis de tamaño de grano con orientación vertical y horizontal de la muestra, debido a la presencia de granos columnares. Se observa además que los tamaños de grano mayores corresponden a la posición 3 de la Figura 8.a, que corresponde a la zona con crecimiento aún columnar, que solidifica más lenta y tardíamente que las otras por situarse lejos de las paredes

molde. El radio medio de grano fue 0.71 mm aproximadamente.

	Experimental	Modelo térmico	Modelo térmico - microestructural
Subenfriamiento máximo (ΔT), [K]	No se observa	No se observa	0.82 ± 0.10
Tiempo de cambio de fase (Δt), [s]	90.55 ± 0.50	100 ± 1.00	93.3 ± 0.10
Temperatura cambio de fase primario [K]	1336.74 ± 1.00	1344.37 ± 3.00	1348.68 ± 0.20
Temperatura cambio de fase eutéctico [K]	1324.71 ± 1.00	1344.37 ± 3.00	1344.75 ± 0.20

Tabla 3. Valores de subenfriamiento y tiempo de solidificación obtenidos en la colada de cobre anódico en molde de arena.

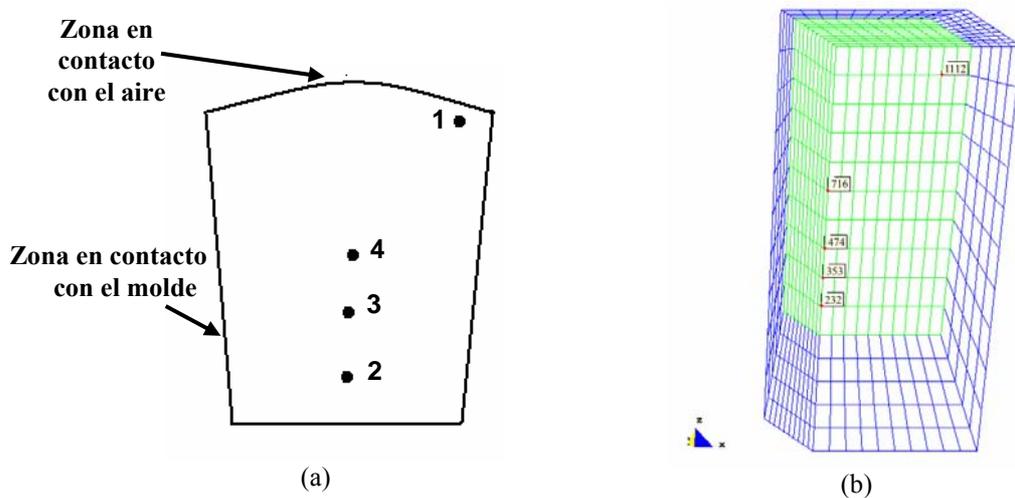


Figura 8: Puntos de determinación del tamaño de grano para cobre anódico colado en molde de arena: (a) experimentalmente y (b) numéricamente.

Característica	COBRE ANÓDICO – MOLDE ARENA							
	POS 1 - medición 1	POS 1 - medición 2	POS 2 - medición 1	POS 2 - medición 2	POS 3 - medición 1	POS 3 - medición 3	POS 4 - medición 1	POS 4 - medición 2
largo medio horizontal [m]	0.001379	0.001390	0.001394	0.001359	0.001419	0.001646	0.001597	0.001526
largo medio vertical [m]	0.001368	0.001281	0.001368	0.001263	0.001428	0.001834	0.001322	0.001273
diámetro medio [m]	0.001373	0.001335	0.001381	0.001310	0.001423	0.001737	0.001453	0.001394
radio medio * [m]	0.000687 ± 0.000147	0.000667 ± 0.000108	0.000691 ± 0.000117	0.000655 ± 0.000107	0.000712 ± 0.000135	0.000869 ± 0.000135	0.000726 ± 0.000103	0.000697 ± 0.000090

* El error considerado corresponde a la desviación estándar respecto al valor medio obtenido.

Tabla 4: Tamaños de grano promedio obtenidos en el cobre anódico colado en molde de arena mediante la norma ASTM E112.

La segunda medición de tamaño de grano se realizó a un nivel más preciso y pequeño, no promediado como en el primer caso. Esto, debido a que los resultados numéricos entregan resultados a nivel nodal, o sea, del orden de milímetros. Los puntos de medición son los

mismos que los descritos en la Figura 8.a. Se utilizó el software IMAGE PRO-PLUS para realizar la medición y análisis estadístico del tamaño de grano, obteniéndose los resultados de la Tabla 5.

COBRE ANÓDICO - MOLDE ARENA					
Posición experimental (Figura 8.a)	Nodo mallado simulación (Figura 8.b)	$R_{\text{experimental}}^*$ [m]	$R_{\text{numérico}}$ [m]	$N_{\text{experimental}}^*$ [núcleos/m ³]	$N_{\text{numérico}}$ [núcleos/m ³]
POS 1	1112	0.000574 ± 0.000188	0.000359	$1.26\text{E}+09 \pm 1.05\text{E}+09$	$5.40\text{E}+09$
POS 2 - 1	232	0.000586 ± 0.000200	0.000672	$1.19\text{E}+09 \pm 0.66\text{E}+09$	$2.43\text{E}+09$
POS 2 - 2	353	0.000828 ± 0.000308	0.000854	$0.42\text{E}+09 \pm 0.37\text{E}+09$	$0.40\text{E}+09$
POS 3	474	0.000936 ± 0.000261	0.000750	$0.29\text{E}+09 \pm 0.14\text{E}+09$	$0.56\text{E}+09$
POS 4	716	0.000552 ± 0.000195	0.000639	$1.42\text{E}+09 \pm 0.81\text{E}+09$	$0.92\text{E}+09$

* El error considerado corresponde a la desviación estándar respecto al valor medio obtenido.

Tabla 5: Tamaños de grano obtenidos en el cobre anódico colado en molde de arena mediante el software IMAGE PRO-PLUS.

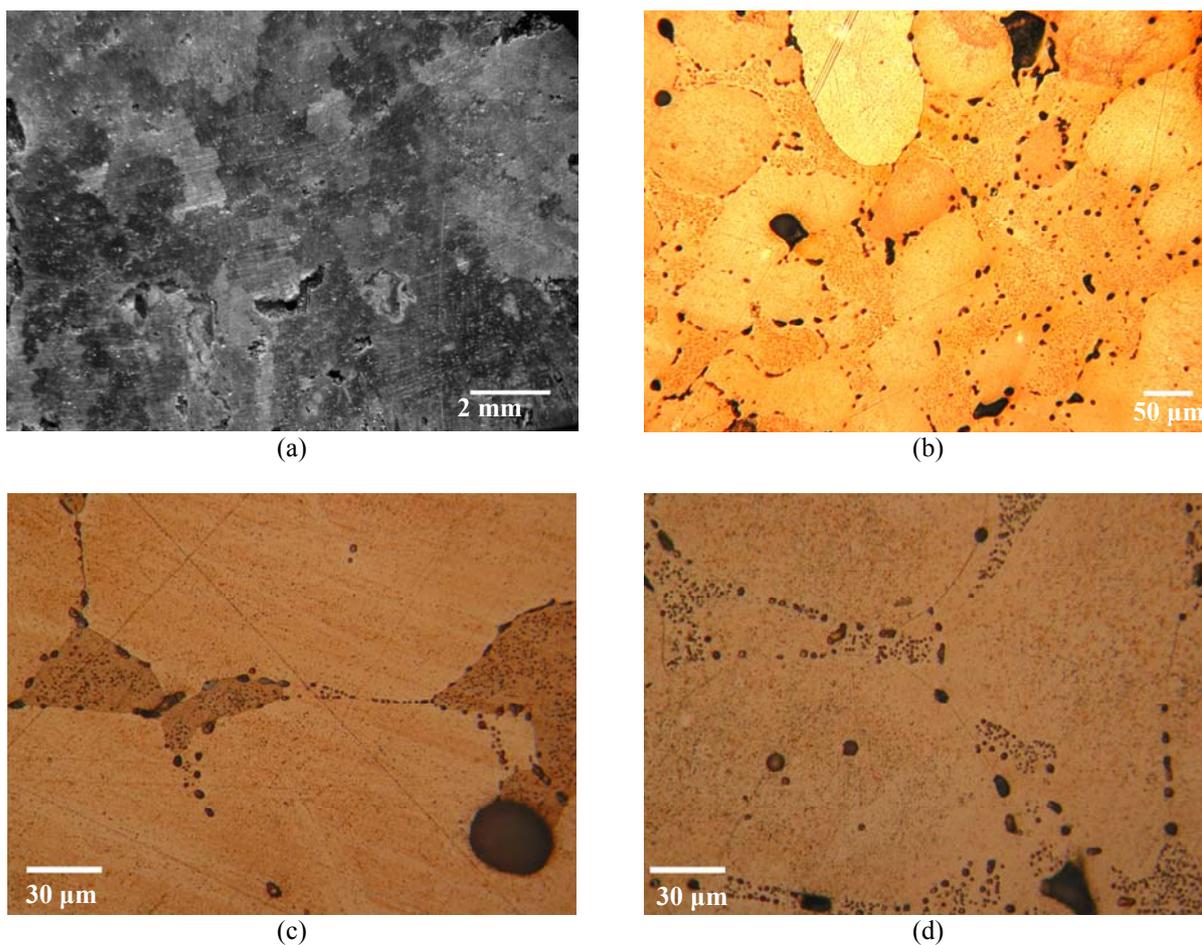


Figura 9: Metalografías realizadas en la pieza de cobre anódico colado en molde de arena.

En la Tabla 5 se observa un buen ajuste entre los radios de grano obtenidos numérica y

experimentalmente, teniendo un valor medio cercano también a los 0.70 mm. Se observa además que los mayores valores corresponden a las posiciones 2 y 3 de la Figura 8.a, que corresponden a zonas con crecimiento aún columnar y que se encuentran en contacto con la base del molde de arena; por lo tanto, poseen un enfriamiento más lento que el resto, lo que permite un mayor crecimiento de ellos. Además, el ajuste entre los valores de densidad de núcleos obtenidos experimental y numéricamente fue bueno, manteniéndose en todos los casos el orden de magnitud.

En la Figura 9 se describen algunas metalografías realizadas a las piezas obtenidas de la colada. La Figura 9.a representa una macrografía obtenida en la posición 3 de la determinación del tamaño de grano; la Figura 9.b a una micrografía obtenida a 200X en la misma posición 3; la Figura 9.c a una micrografía obtenida a 500X en la posición 4 y la Figura 9.d a una micrografía obtenida a 500X en la posición 2, las cuales fueron obtenidas utilizando un microscopio metalográfico LEICA DM LM/P B2-03. En las micrografías se puede observar que existen marcadamente dos microcomponentes, uno primario de tono claro correspondiente a cobre primario y un segundo más oscuro correspondiente a un eutéctico, donde se encuentran presentes cobre secundario con cuprita. Se observa también la presencia de poros principalmente entre los bordes de grano y la interfase dendrita - eutéctico, los cuales se produjeron debido a la saturación de gases disueltos en el líquido intergranular o interdendrítico durante la solidificación. Esto se explica debido a la forma irregular de ellos, los cuales adoptan la forma del borde de grano o borde de dendrita.

4.2 Simulación numérica del proceso de solidificación del cobre anódico en molde de grafito

Los resultados obtenidos en las dos simulaciones para este apartado (casos 5 y 6 de la Tabla 1) son similares, por lo que solamente se describirán los obtenidos para el caso 5.

Las condiciones iniciales y los resultados numéricos transcurridos 450 s se describen en la Figura 10.a y 10.b, respectivamente. En la Figura 10.a se observa que el molde posee una temperatura de 466 K, representando el precalentamiento previo realizado al molde para eliminar la humedad. En la Figura 10.b no se observan diferencias notables entre la temperatura del molde y del cobre, debido principalmente a la gran conductividad térmica del grafito, permitiendo así la eliminación de cualquier gradiente térmico generado en el sistema.

La Figura 11 muestra la comparación existente entre la curva de enfriamiento obtenida en forma experimental y numérica utilizando tanto un modelo puramente térmico como uno térmico - microestructural. Se observa claramente en la curva de la Figura 11.a y 11.b sus tres zonas características de enfriamiento, sin embargo, en este caso el "plató" térmico posee una duración muy corta, debido a la rápida extracción de calor por parte del molde grafito. En general, se observa un buen ajuste de los resultados numéricos con los experimentales; produciéndose mayores discrepancias en la zona de cambio de fase, debido a las mismas razones mencionadas anteriormente para la solidificación en molde de arena.

Los parámetros característicos obtenidos de las curvas de enfriamiento se detallan en la Tabla 6, donde se observa que en el caso numérico térmico no se produjo subenfriamiento, debido a que este modelo no considera aspectos microestructurales. Sin embargo, en el caso experimental y numérico térmico - microestructural se produjeron pequeños subenfriamientos (menores a 2 K), los cuales coinciden de buena manera. Los tiempos de cambio de fase (Δt) en las tres curvas de enfriamiento son similares, despreciándose las diferencias existentes. La temperatura de cambio de fase utilizando el modelo numérico

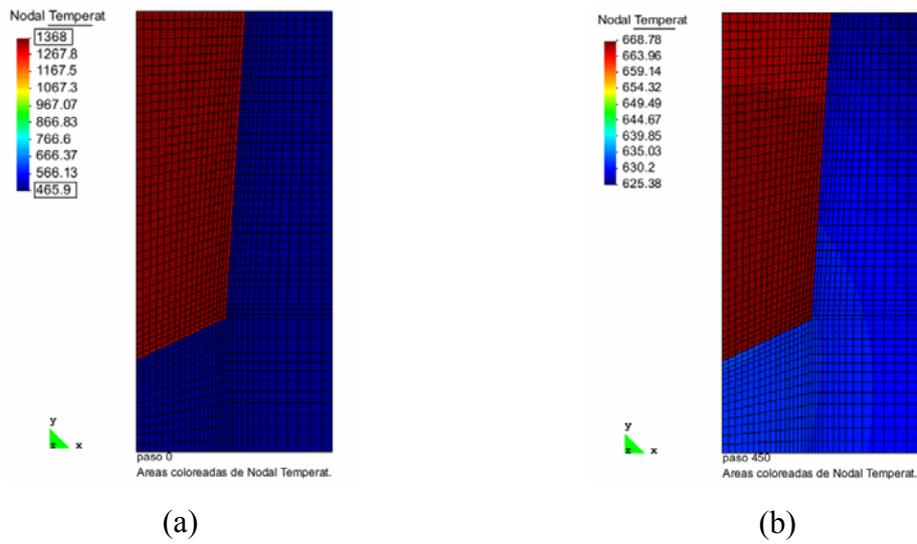


Figura 10: Resultados numéricos obtenidos en el caso 5 (K): (a) condiciones iniciales y (b) transcurridos 450 s.

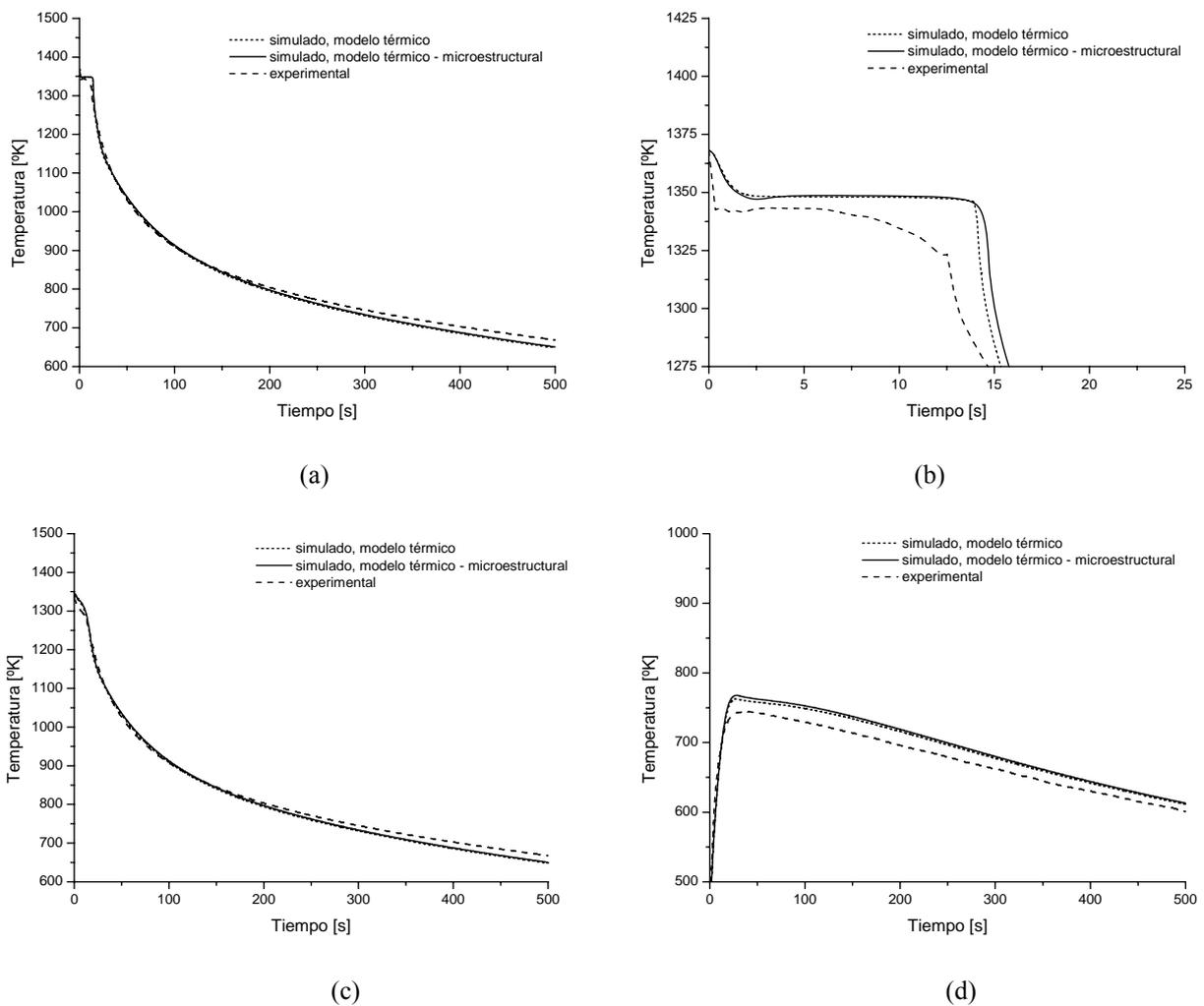


Figura 11: Comparación entre resultados experimentales y numéricos obtenidos para cobre anódico colado en molde de grafito; (a) centro molde; (b) zona de cambio de fase centro molde; (c) pared interior molde y (d) pared exterior molde.

térmico es única, debido a su condición de cambio de fase isotérmica; mientras que en el modelo numérico térmico – microestructural se observan dos “plató” térmico; el primero a 1349 K, que corresponde a la solidificación del cobre primario y el segundo a 1345 K, el cual es casi imperceptible y corresponde a la solidificación del eutéctico.

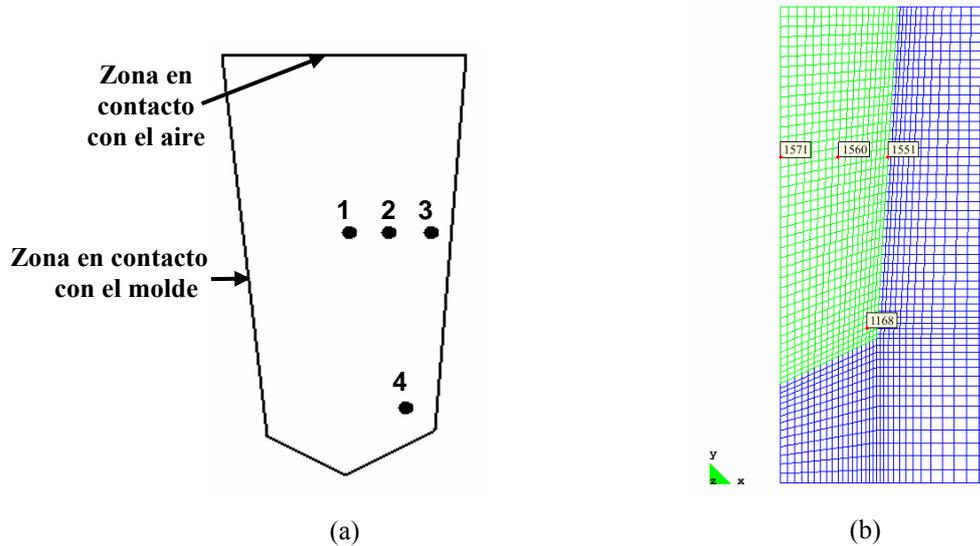


Figura 12: Puntos de determinación del tamaño de grano para cobre anódico colado en molde de grafito: (a) experimentalmente y (b) numéricamente.

Se realizaron nuevamente dos tipos de observaciones para determinar el tamaño de grano de las piezas solidificadas, los cuales fueron mencionados anteriormente para la solidificación en molde de arena. Los puntos de observación de la muestra y los resultados obtenidos se describen en la Figura 12 y Tabla 7, respectivamente.

En la Tabla 7 se observan los tamaños de grano obtenidos mediante la norma ASTM E112, en donde los tamaños mayores corresponden a la posición 1 de la Figura 12.a, que corresponde a la zona que posee granos equiaxiales de tamaño intermedio, mientras que la posición 2 posee una mezcla de granos muy pequeños correspondientes a la “chill zone” junto con granos columnares grandes orientados hacia el centro de la pieza. El radio medio de grano fue 0.59 mm aproximadamente.

Los puntos de medición utilizados para la determinación del tamaño de grano mediante el software IMAGE PRO-PLUS, son los mismos que los descritos en la Figura 12.a. Los resultados obtenidos se describen en la Tabla 8.

	Experimental	Modelo térmico	Modelo térmico - microestructural
Subenfriamiento máximo (ΔT), [K]	1.76 ± 0.20	No se observa	1.58 ± 0.20
Tiempo de cambio de fase (Δt_s), [s]	12.18 ± 0.40	12.00 ± 0.10	11.50 ± 0.10
Temperatura cambio de fase primario [K]	1343.24 ± 1.00	1347.31 ± 1.00	1348.60 ± 1.00
Temperatura cambio de fase eutéctico [K]	1323.18 ± 1.00	1347.31 ± 1.00	1344.41 ± 1.00

Tabla 6. Valores de subenfriamiento y tiempo de solidificación obtenidos en la colada de cobre anódico en molde de grafito.

Característica	COBRE ANÓDICO – MOLDE GRAFITO			
	POS 1 – medición 1	POS 1 – medición 2	POS 2 – medición 1	POS 2 – medición 2
largo medio horizontal [m]	0.001371	0.001415	0.001462	0.001484
largo medio vertical [m]	0.001026	0.001047	0.000905	0.000862
diámetro medio [m]	0.001186	0.001217	0.001150	0.001131
radio medio * [m]	0.000593 ± 0.000143	0.000609 ± 0.000175	0.000575 ± 0.000102	0.000566 ± 0.000130

* El error considerado corresponde a la desviación estándar respecto al valor medio obtenido.

Tabla 7: Tamaños de grano promedios obtenidos en el cobre anódico colado en molde de grafito mediante la norma ASTM E112.

COBRE ANÓDICO - MOLDE GRAFITO					
Posición experimental (Figura 12.a)	Nodo mallado simulación (Figura 12.b)	R _{experimental} * [m]	R _{numérico} [m]	N _{experimental} * [núcleos/m ³]	N _{numérico} [núcleos/m ³]
POS 3	1551	0.000086 ± 0.000028	0.000135	373.36E+09 ± 254.42E+09	97.91E+09
POS 1	1571	0.000553 ± 0.000141	0.000553	1.42E+09 ± 0.78E+09	4.43E+09
POS 2 – 1	1560	0.000409 ± 0.000139	0.000367	3.48E+09 ± 1.39E+09	4.83E+09
POS 2 - 2	1560	0.000453 ± 0.000131	0.000367	2.57E+09 ± 0.85E+09	4.83E+09
POS 4	1168	0.000140 ± 0.000022	0.000187	86.13E+09 ± 14.40E+09	36.89E+09

* El error considerado corresponde a la desviación estándar respecto al valor medio obtenido.

Tabla 8: Tamaños de grano obtenidos en el cobre anódico colado en molde de grafito mediante el software IMAGE PRO-PLUS.

En la Tabla 8 se observa un buen ajuste entre los radios de grano obtenidos numérica y experimentalmente, teniendo un valor medio cercano a los 0.33 mm. Se observa además que los mayores valores corresponden a las posiciones 1 y 2 de la Figura 12.a, que corresponden a las zonas que poseen un enfriamiento más lento (por situarse lejos de las paredes del molde), permitiendo un mayor crecimiento de ellos. Además, el ajuste entre los valores de densidad de núcleos obtenidos experimental y numéricamente fue bueno, manteniéndose en todos los casos el orden de magnitud.

En la Figura 13 se describen algunas metalografías realizadas a las piezas obtenidas de la colada. La Figura 13.a representa una macrografía obtenida en la posición 1 de la determinación del tamaño de grano; la Figura 13.b a una micrografía obtenida a 100X en la posición 3; la Figura 13.c a una micrografía obtenida a 500X también en la posición 3 y la Figura 13.d a una micrografía obtenida a 500X en la posición 4.

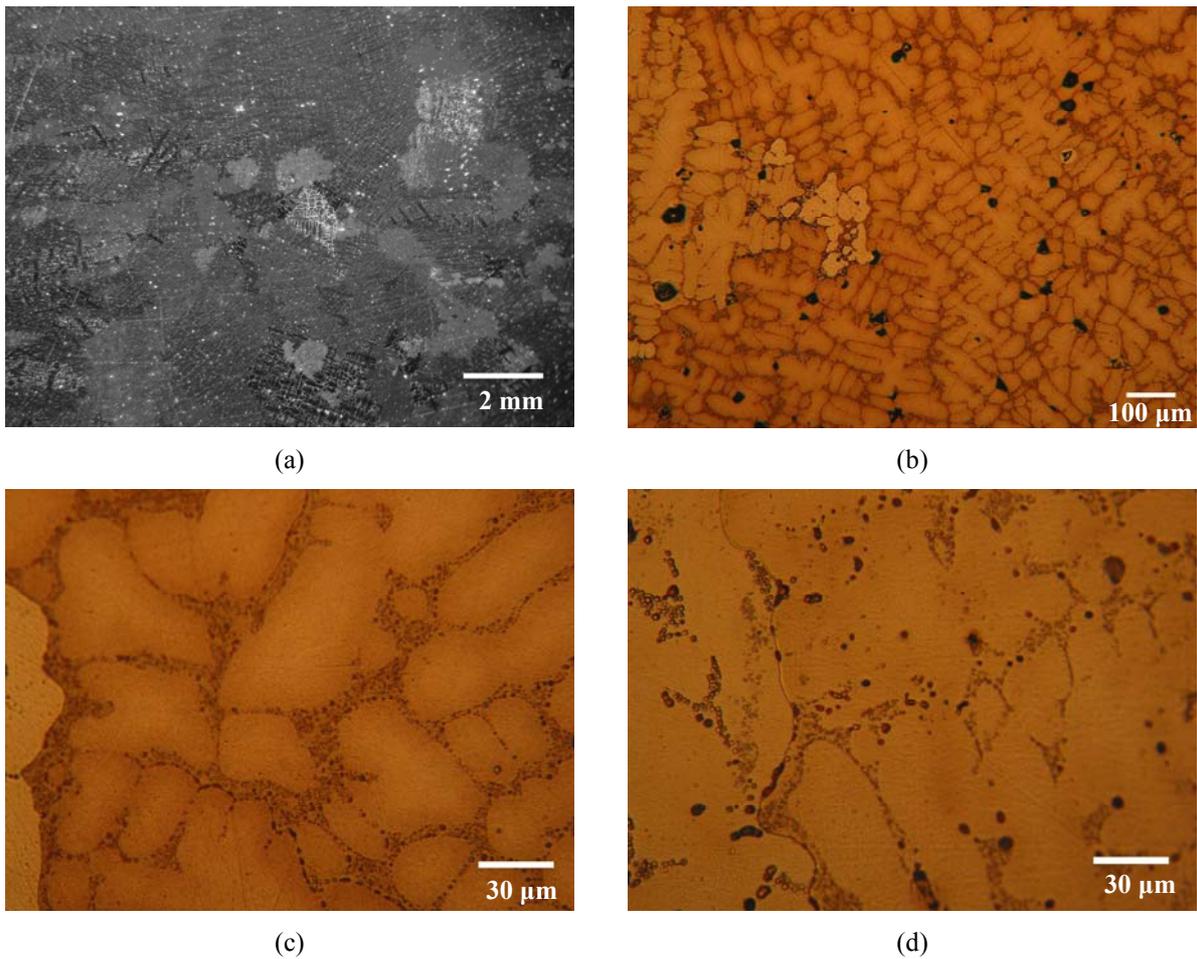


Figura 13: Metalografías realizadas en la pieza de cobre anódico colado en molde de grafito.

5 CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió la transferencia de calor y evolución microestructural de cobre anódico colado en moldes de distinto material. Se realizaron experiencias físicas para determinar la evolución térmica y microestructural del cobre anódico, en puntos característicos de las piezas coladas analizadas. El análisis numérico se realizó mediante una formulación de elementos finitos basada en la temperatura, que incluye cambio de fase y leyes de nucleación y crecimiento microestructural. Los resultados numéricos obtenidos utilizando este modelo térmico - microestructural, describieron satisfactoriamente la transferencia de calor junto con el proceso de cambio de fase (solidificación), evolución de la fracción sólida, tamaño de grano y densidad de núcleos, en los dos tipos de casos analizados (colada en molde de arena y en molde de grafito). Las curvas de enfriamiento, junto con el tamaño de grano y densidad de núcleos final obtenidas numéricamente, poseen un buen ajuste en relación a las obtenidas experimentalmente para ambos casos, por lo cual el modelo aplicado es válido para la solidificación con evolución microestructural de cobre colado en molde.

Agradecimientos. Este trabajo se realiza dentro del marco del proyecto Fondecyt 1095028 y beca de postgrado CONICYT.

REFERENCIAS

- ASM Handbook, Volume 3: Alloys Phase Diagrams, ASM International, 1992.
- ASTM International, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, Designation: E 112 – 96 (Reapproved 2004).
- Catálogo electrodos de grafito para hornos eléctricos SIGRI, Comercial Waldecker Limitada, Chile.
- Celentano D. y Cruchaga M., *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30A:2147-2158, 1999.
- Celentano D., Cruchaga M. y Schulz B., Thermal microstructural analysis of grey cast iron solidification: simulation and experimental validation, *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 18, 4:1-12, 2005.
- Codelcoeduca.cl, <http://www.codelcoeduca.cl/proceso/fundicion/fundicion.asp>.
- Cruchaga M., Celentano D. y Lewis R. W., *International Journal of Numerical Methods for Heat and Fluid Flow*, 14:167-186, 2004.
- Godfellow. Metals, Alloys, Compound, Polymers, Composites. Catalogue 1993/94.
- Kubaschewski O., *Metallurgical Thermochemistry*, 5° edición, Pergamon Press, 1983.
- Oldfield, W., A quantitative approach to casting solidification: freezing of cast iron, *ASM Transactions*, Vol. 59, 945-961, 1966.
- Pero Sanz J. A., *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 4° edición, CIE Inversiones, Editoriales Dossat, España, 2000.