

00574
2



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUIMICA

MODELADO DE LA SOLIDIFICACIÓN DE UN HIERRO
GRIS Y UNO NODULAR EUTÉCTICOS COLADOS EN
MOLDES DE ARENA

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN METALURGIA
PRESENTA:
I.Q.M. ROMUALDO OLVERA CORREA

Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM
A la Dirección en formato electrónico e impreso el
resultado de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Romualdo Olvera
Correa
CARRERA: 190503
CARRERA: _____
CARRERA: _____

MÉXICO, D.F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PAGINACIÓN DISCONTINUA

Jurado Asignado:

Presidente: Dr. José Bernardo Hernández Morales

Primer Vocal: M en C. Alberto Ingalls Cruz


Secretario: Dr. Julio Alberto Juárez Islas

Primer Suplente: Dr. Manuel Amaya Malpica

Segundo Suplente: Dr. José Luis Albarrán Gómez

Sitio donde se desarrolló el tema

Laboratorio de Fundición
Departamento de Metalurgia
Facultad de Química Edificio "D"
UNAM

Sustentante: 
I.Q.M. Romualdo Olvera Correa

Asesor: 
Dr. Carlos González Rivera

TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

B

Agradecimientos

A Dios:

A ti señor doy gracias por lo que me has dado y no merezco. Eres la columna vertebral de lo que soy y de lo que seré. No tengo con que pagar los buenos padres que tengo y que me has conservado. Por ello y por mas regalos hermosos que tengo gracias A ti dedico esta tesis y mi oración.

A mis padres

A ti papá, por tu apoyo incondicional y por el ejemplo de grandeza y humildad. Eres y siempre serás el héroe que a guiado mi camino y espero algún día seguir ese buen ejemplo.

A ti mamá, por tu apoyo, y amor de madre y por el calor humano que siempre recibí de ti. Modelo de amor y perseverancia que nunca pasa desapercibida. Eres y serás la estrella que iluminará el camino de mi corazón.

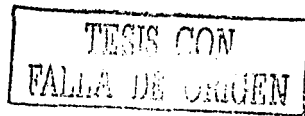
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Aúno un agradecimiento a buenas personas y amigos que durante mis estudios de maestría y la elaboración de mi tesis estuvieron respaldándome y motivando mi superación. Este grupo de maestros, amigos, compañeros de la UNAM y familiares; hicieron que mis estudios pudieran completarse satisfactoriamente. Es por lo anterior que este trabajo no estaría completo sin extender mi completa gratitud y dedicar este espacio a su trabajo y tiempo invertido en mi.

Agradezco enormemente a los profesores que me apoyaron en la realización de este trabajo escrito, en especial al Dr. Carlos González Rivera asesor y tutor de maestría, así también como al Ing. Adrián Amaro Villeda, Ing. Ignacio Beltrán Piña, M. en C. Sergio García Galán, Dr. Fidel Reyes y María Luisa Vázquez; por su apoyo siempre incondicional. Así como a mis sinodales que minuciosamente revisaron y ayudaron a elaborar un mejor trabajo.

A mis hermanos, familiares y amigos. Un agradecimiento especial a Gloria y Alice por su soporte a través de esta empresa que logramos juntos.

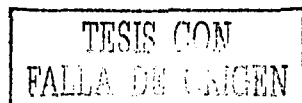
A todos, mil gracias



CONTENIDO

Lista de Figuras	i
Lista de Tablas	iii
Lista de Símbolos	iv
Introducción	
Objetivos	1
Alcances y Metodología	2
Capítulo I ANTECEDENTES	
Antecedentes	3
Crecimiento Eutéctico	4
Crecimiento Controlado por Difusión	8
Análisis Térmico Asistido por Computadora	10
Micro Macro Modelado de la Solidificación	11
Capítulo II MICRO-MACRO MODELADO DE LA SOLIDIFICACIÓN	
Micro-macro Modelado de la Solidificación	12
Consideraciones Generales del Modelo	14
Modelos de Solidificación de Hierro Gris y Nodular Eutécticos	15
Hierro Gris Eutéctico	18
Hierro Nodular Eutéctico	18
Diagrama de Flujo	20
Capítulo III MÉTODO DE NEWTON	
Método de Newton	24
Fundamentación Teórica	26
Implementación del Programa de Cómputo	28
Algoritmo de la Aplicación del Método de Newton	28
Capítulo IV PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
Características de las aleaciones empleadas	33
Análisis Metalográfico	35

E



Capítulo V RESULTADOS EXPERIMENTALES	36
Micrografía de un hierro gris eutéctico	39
Micrografía de un hierro nodular eutéctico	40
Capítulo VI ANÁLISIS DE RESULTADOS	
Análisis de Resultados	41
Conclusiones	52
Anexo I	
Calculo de la Curva Cero de Newton	53
Anexo II	
Molde Semiinfinito	55
Anexo III	
Datos Termodinámicos Encontrados en la Literatura	58
Anexo IV	
Desarrollo de la Ecuación que Describe la rapidez de Crecimiento del Nódulo de Grafito con una Capa de Austenita	59
Revisión Bibliográfica	63

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

F

Lista de Figuras

	Pag.
Figura I.1.- Hierro Gris Eutéctico a 200X sin atacar fundido en arena, donde se observan la hojuelas de grafito	4
Figura I.2.-Perfil de Concentraciones de Microconstituyentes de un eutéctico de crecimiento acoplado, en el cual cada constituyente se ve beneficiado por la difusión de elementos (A y B) durante la solidificación de las fases α y β .	5
Figura I.3.- Hierro Gris, donde se presenta la forma de medir los espaciamiento Inter. laminares mínimo y máximo.	7
Figura I.4.-Representación grafica del crecimiento eutéctico de un hierro gris durante una solidificación acoplada.	7
Figura I.5.-Esquema del perfil de concentración en las fronteras del modelo de Hierro Nodular.	8
Figura I.6.-Esquema de solidificación de un nódulo de grafito en el Hierro Nodular, donde se observa en negro el grafito y en claro el crecimiento del radio de austenita.	9
Figura I.7.-Hierro eutéctico nodular a 1000X vaciado en molde de arena atacado con nital 3% por 10 segundos, donde se muestra la capa envolvente de Ferrita (blanco) sobre el nódulo de grafito (negro)	10
Figura II.1.- Curva de enfriamiento típica de un hierro nodular eutéctico.	13
Diagrama de Flujo que representa la etapa 1 del programa de cómputo de ambos modelos mecanísticos.	21
Diagrama de Flujo que representa la etapa 2 del programa de cómputo de ambos modelos mecanísticos.	22
Diagrama de Flujo que representa la etapa 3 del programa de cómputo de ambos modelos mecanísticos.	23
Figura III.1 Ejemplo de resultados proporcionado por el programa elaborado, aplicados al procesamiento de una curva de enfriamiento simulada, asociados al enfriamiento y solidificación de una evolución de dT/dt y de la curva cero de Newton.	28
Figura III.2.-Curva de enfriamiento generada de los archivos de datos del programa, los datos corresponden a los datos teóricos del hierro eutéctico nodular.	29
Figura III.3.-Obtención primera derivada de la curva de enfriamiento, utilizando la técnica de diferencias finitas.	30
Figura III.4.-Identificación del punto de inicio de la solidificación en la primera derivada de la curva de enfriamiento generada por el programa.	30
Figura III.5.- Generación de la curva cero (ZC) a partir de los puntos de inicio y final de la solidificación respectivamente, considerando que no existe transformación de fase.	31
Figura III.6.-Cálculo del área total comprendida entre la curva cero y la curva de velocidad de enfriamiento.	31
Figura III.7.-Representación gráfica del cálculo de la fracción sólida.	32
Figura IV.1.- Representación esquemática del arreglo experimental empleado.	34
Figura IV.2.- Esquema de molde de silicato/CO ₂ , usado para el vaciado de probetas.	35
Figura V.1. Curvas de enfriamiento experimentales asociadas con hierro gris	36

eutéctico	
Figura V.2. Curvas de enfriamiento experimentales asociadas con hierro nodular eutéctico.	36
Figura V.3. Curvas de enfriamiento experimentales asociadas con hierro eutéctico gris y nodular.	37
Figura V.4. Micrografías típicas asociadas con las tres muestras de hierro gris eutéctico sin ataque, 100X.	39
Figura V.5. Micrografías típicas asociadas con las tres muestras de hierro nodular eutéctico con ataque, 100X.	40
Figura VI.1 Curvas de enfriamiento experimentales asociadas con hierro eutéctico gris y nodular	41
Figura VI.2.-Primera Derivada de la curva de enfriamiento (dT/dt) y su ajuste mediante el Método de Newton ZC para el hierro eutéctico nodular (izquierda) y gris (derecha).	42
Figura VI.3.-Fracción sólida (F_s) y su evolución (dF_s/dt) para un hierro eutéctico nodular (izquierda) y uno gris (derecha).	42
Figura VI.4.- Curvas de enfriamiento y Primeras derivadas aplicada a una curva de enfriamiento de un Hierro Gris Eutéctico experimental y simulada (izquierda y derecha respectivamente).	43
Figura VI.5.- Curvas de enfriamiento y Primeras derivadas aplicada a una curva de enfriamiento de un Hierro Nodular Eutéctico experimental y simulada (izquierda y derecha respectivamente).	43
Figura VI.6.- Fracción solidificada y velocidad de avance de la fracción de un Hierro Nodular Eutéctico experimental y simulada (izquierda y derecha respectivamente).	44
Figura VI.7.- Fracción solidificada y velocidad de avance de la fracción de un Hierro Nodular Eutéctico experimental y simulada (izquierda y derecha respectivamente).	44
Figuras VI.8.- Velocidades de solidificación asociada con el Hierro Eutéctico Gris y el Nodular (izquierda y derecha respectivamente).	45
Figuras VI.9.- Velocidad de solidificación asociada al modelo del Hierro Eutéctico Gris y Nodular obtenidas de manera experimental.	45
Figura VI.10.-Representación esquemática de la cinética de solidificación de un hierro eutéctico gris.	47
Figura VI.11.-Representación esquemática de la cinética de solidificación de un hierro eutéctico nodular.	48

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Lista de Tablas

Tabla IV.1.- Análisis químico resultante obtenido mediante el espectrómetro de emisión de chispa.	33
Tabla V.1.- Tiempos de inicio y fin de solidificación, y tiempo local de Solidificación para las muestras experimentales de hierro eutéctico gris y nodular.	37
Tabla V.2.- Entalpías de solidificación del hierro eutéctico gris y nodular.	38

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Lista de Símbolos

A	Área de transferencia	(m ²)
C.E.	Carbono equivalente	(%)
Co	Longitud de la línea eutéctica (Cs β -Cs α)	
c _{p arena}	Capacidad calorífica de la arena	(J/Kg °C)
C _{pi}	Capacidad calorífica(i)	(J/Kg °C)
C _{p_m}	Capacidad calorífica del metal	(J/Kg °C)
C _p	Capacidad calorífica	(J/Kg °C)
D _i ^s	Coefficiente de difusión del soluto en el líquido	(m ² /s)
D _c ^r	Difusividad del carbono en la austenita	(m ² /s)
df _s /dt	Rapidez de formación de sólido	(1/s)
dR/dt	Rapidez de crecimiento del radio promedio de la célula	(m/s)
f _s	Fracción sólida.	
f α	fracción volumen de la fase α	
f β	fracción volumen de la fase β	
h _o	Coefficiente de transferencia de calor por convección	(W/m ² °C)
i	subíndices íesimos metal (i=1) y molde (i=2).	
K	Conductividad térmica	(W/m °C)
k _{arena}	Conductividad térmica de la arena	(W/m °C)
L	Calor latente de solidificación por unidad de volumen	(J/m ³)
m α	Pendiente de la línea liquidus de la fase α	(°C/%)
m β	Pendiente de la línea liquidus de la fase β	(°C/%)

N	Número de núcleos creciendo	
Qa	Rapidez de cambio en la entalpía del metal por unidad de volumen	(W/m ³)
Qac	Flujo de calor acumulado en el metal	(W/m ³)
Qc	Flujo volumétrico de calor	(W/m ³)
Qext	Flujo de calor extraído del metal a través de la superficie	(J/m ² s)
Qtr	Calor generado en el metal debido a la transformación	(J)
Qsu	Flujo de Calor transferido del metal a los alrededores	(W/m ³)
R _{Gr}	Radio promedio de Gr	(m)
R _γ	Radio promedio de la fase γ	(m)
V	Velocidad a la cual la interfase sólido/líquido avanza	(m/s)
V _i	volumen	(m ³)
V _{m^{Gr}}	Volumen Molar del grafito en el Metal	(m ³ /mol)
V _{m^γ}	Volumen Molar de la austenita en el Metal	(m ³ /mol)
V _m	Volumen del metal	(m ³)
T	Temperatura	(°C)
t	Tiempo	(s)
T _i	Temperatura Eutéctica	(°C)
T _m	Temperatura de vaciado	(°C)
T _o	Temperatura ambiente	(°C)
t _o	tiempo cero	(s)
γ'	constante	
X	Constante	
% C	Porcentaje de carbono	

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

% Si	Porcentaje de silicio	
% P	Porcentaje de fósforo	
% Mn	Porcentaje de manganeso	
% S	Porcentaje de azufre	
% Mg	Porcentaje de magnesio	
ΔH_s	Entalpía asociada a la transformación	J/Kg
ΔT	Subenfriamiento	(°C)
$\delta Q/\delta t$	Flux de calor extraído (por unidad de área por unidad de tiempo)	(J/sm ²)
$\delta T/\delta t$	Rapidez de cambio de la temperatura por unidad de tiempo	(°C/s)
ϕ	Constante de regularidad	
λ	Espaciamiento laminar	(m)
ρ_{arena}	Densidad de la arena	(Kg/m ³)
ρ_i	Densidad	(Kg/m ³)
ρ_m	Densidad del metal	(Kg/m ³)
μ	Velocidad de avance del frente eutéctico	(m*s ⁻¹ *K ⁻²)

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Introducción

Actualmente las únicas técnicas experimentales disponibles para caracterizar la cinética de solidificación de aleaciones metálicas en condiciones de enfriamiento similares a las presentes durante la manufactura de piezas coladas en condiciones industriales son los métodos de Newton y Fourier. Dada la imposibilidad de corroborar los resultados arrojados por estos métodos mediante alguna técnica experimental alternativa (DSC y DTA operan bajo condiciones de velocidad de enfriamiento controlada) resulta interesante probar la sensibilidad del método de Newton en cuanto a distinguir las diferencias en cinética de solidificación que presentan dos aleaciones de composición química muy similar, pero con cinéticas de solidificación diferentes, coladas bajo condiciones similares.

Para tal efecto se ha seleccionado en este trabajo a los hierros gris y nodular eutécticos, dado que está ampliamente documentado en la literatura que existe una diferencia apreciable entre sus cinéticas de solidificación a pesar de mostrar una composición química similar. Lo anterior ha sido explicado como resultado de que el eutéctico asociado con el hierro gris crece como un eutéctico irregular de manera cooperativa, mientras que el crecimiento del eutéctico asociado con el hierro nodular, es gobernado por la difusión de carbono a través de la capa de austenita que envuelve al nódulo de grafito.

Por lo anteriormente expuesto, en este trabajo se pretende obtener bajo condiciones experimentales específicas, curvas de enfriamiento asociadas con hierro gris y nodular obtenidos con la misma materia prima, y se implementará al método de Newton en un programa de cómputo que permita procesar las curvas experimentales para extraer la información asociada con la cinética de solidificación correspondiente.

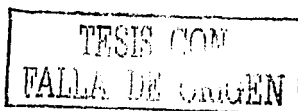
Así mismo, se elaborarán e implementarán en programas de computo dos modelos mecanísticos enfocados a simular las curvas de enfriamiento experimentales, de tal manera que incluyan las diferencias ya mencionadas en cinética de solidificación y permitan, mediante su procesamiento usando el método de Newton, interpretar las diferencias encontradas en las curvas de enfriamiento y cinéticas de solidificación experimentales. De acuerdo con lo anterior el objetivo y las metas que persigue este trabajo son los siguientes:

Objetivo

Explorar la sensibilidad del método de Newton para diferenciar entre las cinéticas de solidificación de dos hierros de composición eutéctica que solidifican mediante diferentes mecanismos de formación de sólido.

Elaborar e implementar en programas de cómputo dos modelos mecanísticos que permitan simular la evolución de parámetros térmicos y cinéticos asociados con el enfriamiento y solidificación de hierro gris y hierro nodular eutécticos.

Implementar y aplicar el método de Newton al procesamiento numérico de curvas de enfriamiento experimentales y simuladas, asociadas con las aleaciones bajo estudio para explorar la utilidad de este método en la detección de diferencias entre las cinéticas de



solidificación de dos aleaciones químicamente similares que presentan diferentes mecanismos de solidificación.

Analizar los resultados obtenidos experimentalmente y los generados por el modelo para explicar fenomenológicamente las diferencias encontradas

Aleaciones

a) Aplicar el Método de Newton para caracterizar las cinéticas de solidificación de hierro eutéctico gris y nodular obtenidos de la misma aleación base a partir del procesamiento numérico de curvas experimentales de enfriamiento.

b) Elaborar e implementar en programas de cómputo modelos mecánicos que permitan simular las curvas de enfriamiento asociadas con los casos analizados experimentalmente y procesar las curvas de enfriamiento simuladas mediante el método de Newton.

c) Analizar la información experimental y la obtenida de las curvas simuladas del modelo asociado para explicar las diferencias observadas de la cinética de solidificación del hierro gris con respecto a la observada en el hierro nodular.

Metodología

Para llevar a cabo las metas trazadas y con el fin de alcanzar el objetivo del presente trabajo se propuso la siguiente metodología:

1.- Construir dos modelos mecánicos que deberán acoplar la transferencia de calor con la cinética de solidificación asociada al enfriamiento y la solidificación de hierro gris y hierro nodular eutécticos, colados en moldes de arena.

2.- Elaborar mediante fusión, ajuste de composición y tratamiento del metal líquido dos aleaciones químicamente similares, la primera un hierro gris eutéctico y la segunda un hierro nodular eutéctico, a partir de la misma aleación base. Así mismo, bajo condiciones experimentales controladas y similares, curvas de enfriamiento asociadas al enfriamiento y solidificación de las aleaciones bajo estudio coladas en moldes de arena.

3.- Plantear e implementar en un programa de cómputo al método de Newton y aplicarlo al procesamiento numérico de curvas de enfriamiento experimentales y simuladas por el método a fin de establecer su capacidad para diferenciar la cinética de solidificación de las aleaciones bajo estudio.

4.- Analizar los resultados obtenidos experimentalmente y los generados por el modelo para explicar fenomenológicamente las diferencias encontradas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO I

ANTECEDENTES

Los hierros colados poseen una importancia tecnológica de primer orden para el desarrollo de la sociedad actual en vista de sus múltiples aplicaciones industriales. El hierro colado se emplea ampliamente para la fabricación de diferentes elementos de máquinas por medio de la fundición, tales como bancadas, bloques de cilindros, engranajes, aros de émbolo y otros que soportan elevadas cargas mecánicas, sin embargo sobre todo cargas dinámicas.⁽¹⁾

Así mismo su aparición marcó el inicio de una de las tres etapas más importantes de la historia de la humanidad, que se caracteriza por el conocimiento de la obtención y metalurgia del hierro. Durante esta etapa ocurren cambios fundamentales en la vida de los pueblos ya que con el tiempo se aprecia una difusión más amplia de los objetos de metal, a causa de la mayor abundancia de los yacimientos de mineral de hierro. Italia lo conoce por las aportaciones griegas o etruscas y constituye en el Norte la cultura Villanova (años: 1000 a 625 A.C.). Dos siglos después de conocerse en Italia, el hierro pasa al centro de Europa, originándose la cultura Hallstättica, que es la primera de la nueva edad en dicha zona, de donde se propaga a Occidente. En el siglo V A.C. los galos, después de elaborar nuevas formas, imponen en la mayoría de los países europeos su cultura de la Tène, que inaugura la segunda Edad del hierro europeo. La producción de hierros colados jugó un papel fundamental en la revolución industrial del siglo XIX.⁽²⁾

A raíz del descubrimiento realizado en 1941 por Spaks surgió la tecnología de hierros nodulares, la fundición de alta resistencia que se obtiene por la adición de metales alcalinos o alcalinotérreos en la fundición líquida. Generalmente para ello se usa de 0.03 a 0.07% de Mg. Por el contenido de otros elementos la fundición nodular no se diferencia de la fundición gris. Bajo la presencia del magnesio, el grafito en el proceso de cristalización toma forma globular en vez de laminar. El magnesio eleva la capacidad del hierro al sobreenfriamiento y por tanto, al blanqueado. Para evitar al temple al aire se realiza una doble inoculación, agregando magnesio para obtener grafito nodular e introduciendo ferrosilicio como gratificante. El grafito globular debilita menos la masa metálica fundamental, lo que garantiza altas propiedades mecánicas de la fundición.⁽¹⁾

Las piezas de fundición nodular de alta resistencia se emplean ampliamente en distintas ramas industriales. Así en la construcción de automóviles y de motores diesel la fundición se usa para cigüeñales, tapas de cilindros y otras piezas; en la industria de maquinaria pesada, para muchas piezas de trenes de laminadores; en las instalaciones de prensado y forjado, para la travesa de la prensa, rodillos laminadores; en la industria química y petrolera, para las bombas y válvulas, que trabajan en medios corrosivos, etc.⁽¹⁾

La principal diferencia entre los eutécticos del hierro gris y del nodular reside en sus mecanismos de solidificación. En el Hierro gris se presenta un eutéctico irregular que se forma mediante el crecimiento simultáneo de C y γ en diferentes direcciones de cristalización. En el caso del hierro nodular se presenta un crecimiento eutéctico limitado por la difusión de carbono a través de la capa de austenita que envuelve al nódulo de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

grafito, lo que nos lleva a suponer que al presentar estos dos casos de interés diferentes mecanismos de solidificación, presentarán diferentes cinéticas de solidificación.⁽³⁾

Crecimiento Eutéctico

Las aleaciones de composición eutéctica forman la mayoría del conjunto de metales fundidos en la industria. La razón de su extenso uso puede ser encontrada en su única combinación de buena colabilidad, relativo bajo punto de fusión (minimizando la energía requerida para producirlo) e interesantes desarrollos como metal de carácter compuesto. Las aleaciones eutécticas exhiben una amplia variedad de microestructuras, las cuales pueden ser clasificadas de acuerdo a dos criterios.⁽³⁾

- Morfología laminar o fibrosa de las fases
- Crecimiento regular o irregular

Eutécticos fibrosos o laminares. Cuando hay aproximadamente igual fracción volumen de las fases, las aleaciones eutécticas generalmente tienen una estructura laminar. Por otro lado, si una de las fases se presenta en una pequeña fracción volumen tenderá en la mayoría de los casos a formar fibras. En general, la microestructura obtenida será usualmente fibrosa cuando la fracción en volumen de la fase menor es mas pequeña que 0.25, y será laminar en caso contrario.⁽³⁾

Esto es por que la pequeña separación de las fases eutécticas (comúnmente de varios micrones) provoca una gran área interfacial existente entre las dos fases sólidas. Por lo que el sistema tenderá entonces a minimizar su área interfacial escogiendo la morfología de más baja área de tensión superficial. Para un espaciamiento dado (impuesto por las condiciones de crecimiento), el área interfacial es menor para fibras que para laminas en fracciones debajo de 0.25.



Figura 1.1.- Hierro Gris Eutéctico a 200X sin atacar fundido en arena, donde se observan la hojuelas de grafito.

Por otro lado, cuando la fase de menor volumen es del tipo facetada^{1*}, una microestructura laminar puede ser formada no obstante, a una muy baja fracción volumen, debido a que la tensión superficial es entonces considerablemente baja a lo largo de los planos específicos de crecimiento, a través de los cuales las laminas pueden ser alineadas. Este es el caso del hierro gris, donde la fracción volumen del grafito laminar es del orden de 0.074.⁽³⁾

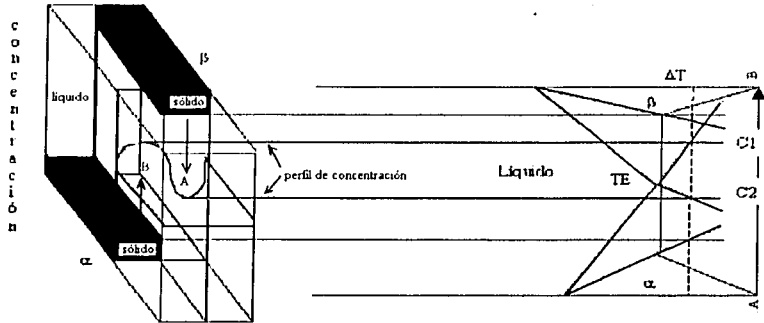


Figura 1.2.-Perfil de Concentraciones de Microconstituyentes de un eutéctico de crecimiento acoplado, en el cual cada constituyente se ve beneficiado por la difusión de elementos (A y B) durante la solidificación de las fases α y β .

Cuando un líquido de composición eutéctica es enfriado, las fases sólidas α y β solidifican simultáneamente cuando la temperatura cae por debajo de la temperatura eutéctica T_E , ver figura 1.2. Durante la solidificación eutéctica, el crecimiento de α rechaza átomos B dentro del líquido debido a su baja solubilidad respecto al líquido. Inversamente, la fase β rechaza átomos A. En el supuesto caso de que las fases α y β crecieran separadamente, el soluto rechazado avanzaría en una sola dirección. Esto involucra una distancia de difusión grande. Del mismo modo grandes diferencias de condiciones de fronteras podrían crearse en el líquido que tiene contacto con la frontera entre la interfase sólido/líquido.⁽³⁾

Durante la solidificación eutéctica, las fases α y β crecen una al lado de la otra de manera cooperativa; los átomos B rechazados por la fase α son necesarios para el crecimiento de la fase β , e inversamente. El soluto entonces solo requiere la difusión a través de la interfase sólido/líquido de una fase a otra (Figura 1.2) La concentración del soluto en el líquido delante de la interfase sólido/líquido es considerablemente más baja debido a la difusión conjunta de ambas fases. (difusión acoplada). Esta es la razón fundamental para que ocurra el crecimiento eutéctico. Mientras más pequeño sea el espaciamiento interlaminar λ , más pequeña será la concentración de soluto, considerando que las fuerzas de movimiento por difusión proveídas por el gradiente de concentración permanecen constantes.⁽³⁾

En la unión de las tres fases α/β /líquido, las tensiones superficiales deben ser balanceadas para lograr un equilibrio termodinámico. Esto impone arreglos entre ángulos de contacto dirigiendo a la curvatura de las interfases sólido/líquido. Esta curvatura es termodinámicamente desventajosa, debido a que los ángulos de contacto son constantes en los materiales. Esta curvatura es mayor cuando el espaciamiento laminar es pequeño. El tamaño del de la estructura eutéctica es entonces determinada por la conjugación entre dos factores opuestos:

- Difusión de soluto, el cual tiende a reducir el espaciamiento.
- Energía superficial (curvatura interfacial), el cual tiende a incrementar el espaciamiento.

El espaciamiento laminar λ y el subenfriamiento ΔT presentes durante el crecimiento (definido como la diferencia entre la temperatura eutéctica y la temperatura interfacial durante el crecimiento) están dados por:

$$\lambda = \phi * K1 / \sqrt{R} \quad (1.1)$$

$$\Delta T = ((\phi + (1/\phi))/2) * K2 \sqrt{R} \quad (1.2)$$

Donde R es la velocidad de solidificación (velocidad a la cual la interfase sólido/líquido avanza), K1 y K2 son constantes relacionadas con el material, y ϕ es la constante de regularidad el cual el valor es cercano a la unidad para eutécticos regulares. Como es mostrado en la figura 1.2, el crecimiento de fases eutécticas rechazan solutos (A ó B) dentro el líquido. Debido a esta concentración de soluto, la composición en la interfase parte de la concentración eutéctica. La figura 1.2 en este caso muestra la temperatura de equilibrio entre el líquido y las fases α y β es mas baja que la temperatura eutéctica TE. La composición química promedio subenfriada de la interfase ΔT_c es proporcional a la amplitud de la variación de composición en la interfase. El subenfriamiento es proporcional a la velocidad de rechazo de soluto y la distancia (espaciamiento laminar λ) sobre la cual la difusión debe ocurrir, de modo que :

$$\Delta T_c = K_c * \lambda * R \quad (1.3)$$

Donde K_c es una constante relacionada a las propiedades del material para los cuales los valores están dados por:

$$K_c = m * C_o * F(l) / D \quad (1.4)$$

Donde $m = m_\alpha * m_\beta / (m_\alpha + m_\beta)$ y m_α y m_β son las pendientes de la línea líquida de las fases α y β , respectivamente (definidos ambos positivos); C_o es la longitud de la línea eutéctica ajustada ($C_\beta - C_\alpha$) y D es el coeficiente de difusión del soluto en el líquido. Aquí $F(l)$ es un función de fracción volumen f_α y f_β de las fases y puede ser aproximado para un eutéctico laminar como:

$$F(l) = 0.335 * (f_\alpha * f_\beta)^{0.65} \quad (1.5)$$

Si ambas fases no son facetadas, el eutéctico exhibirá una morfología regular. La micro estructura es entonces formada de láminas o fibras teniendo un alto grado de regularidad y periodicidad, particularmente en solidificaciones unidireccionales.

Por otro lado, si una de las fases es facetada, la morfología eutéctica algunas veces llega a ser irregular. Esto es debido a que las fases facetadas crecen preferencialmente en una

TESIS CON
FALLA DE CALIFICACION

dirección determinada por planos atómicos específicos. Así también las varias láminas facetadas no tienen una orientación común cristalográfica, su dirección de crecimiento no es en paralelo, y la formación de una microestructura regular llega a ser imposible.

El crecimiento eutéctico irregular exhibe un rango grande de espaciamientos debido a que la dirección de crecimiento de un caso facetado (por ejemplo el grafito en el hierro) es determinado por las orientaciones atómicas específicas y no es necesariamente paralelo al flujo de calor. En este caso, el crecimiento involucra los siguientes mecanismos. Cuando dos láminas convergen, el crecimiento de una simplemente cesa cuando λ llega a ser más pequeña que un espaciamiento crítico $\lambda_{\text{mínimo}}$ debido a que la energía interfacial llega a ser muy grande. De ese modo, el espaciamiento es incrementado. Inversamente, laminas divergentes pueden crecer hasta que otro espaciamiento crítico, $\lambda_{\text{br.}}$ es alcanzado. Cuando esto ocurre, una de las laminas se divide en dos laminas, de esa manera reduce el espaciamiento. El crecimiento de un eutéctico irregular entonces ocurre dentro del rango de espaciamiento Interlaminares $\lambda_{\text{mínimo}}$ y $\lambda_{\text{br.}}$.

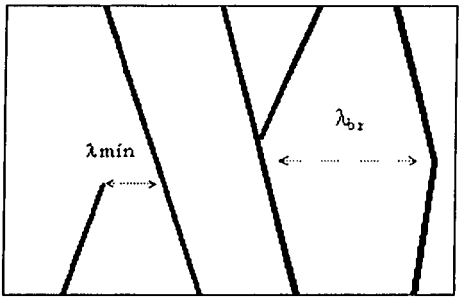


Figura 1.3.- Hierro Gris, donde se presenta la forma de medir los espaciamiento Inter. laminares mínimo y máximo.

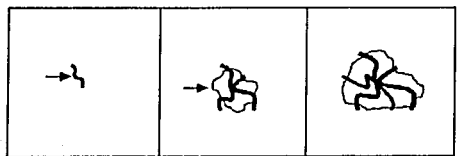


Figura 1.4.-Representación grafica del crecimiento eutéctico de un hierro gris durante una solidificación acoplada.

Por consiguiente el hierro gris eutéctico (Austenita-hojuelas de grafito) es un acoplado irregular eutéctico del facetado (grafito)/no-facetado (γ). Cabe señalar que muchas estructuras eutécticas pueden ser clasificadas como laminares o fibrosas, pero hay una

importante excepción, el hierro nodular (spheroidal graphite cast iron). En este caso, no hay crecimiento eutéctico cooperativo por ambas fases; en su lugar hay un crecimiento separado de partículas de grafito esférico como una fase primaria, junto con dendritas de austenita. El hierro nodular eutéctico (austenita-grafito nodular) es un divorciado eutéctico controlado por difusión, como se menciona a continuación.

Eutéctico con Crecimiento Controlado por Difusión

El crecimiento del eutéctico austenita-grafito esférico es más complicado que el hierro eutéctico gris, por lo que un gran número de teorías han sido propuestas. La más aceptada es la que propone la nucleación y crecimiento del grafito en el líquido, seguido por la encapsulación de estos esferoides de grafito por una capa de austenita envolvente. La nucleación y el crecimiento de grafito reducen la concentración de carbono en la vecindad del grafito; Esto crea condiciones para la nucleación de austenita y su crecimiento alrededor del esferoide de grafito. Una vez que la capa de austenita se forma, el crecimiento del grafito solo puede ocurrir por la difusión de carbono del líquido a través de la capa de austenita^(3, 4, 5, 6, 7).

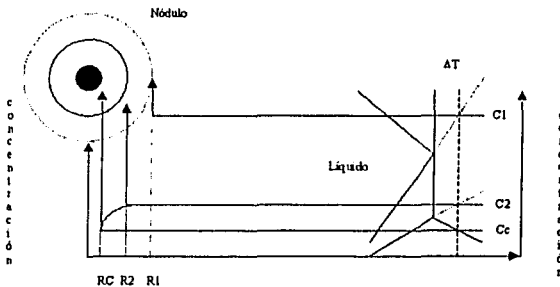


Figura 1.5.-Esquema del perfil concentración en las fronteras del Hierro Nodular.

Los cálculos de crecimiento controlado por difusión de grafito a través de la capa envolvente de austenita fueron originalmente basados en la ecuación de crecimiento de Zener para una partícula esférica aislada en una matriz de baja supersaturación. Para modelar la solidificación de un hierro nodular eutéctico donde el crecimiento está gobernado por difusión de carbono a través de la capa envolvente de austenita surgen ecuaciones de transferencia de materia que relacionan condiciones a la frontera derivadas de un subenfriamiento ΔT (ver figura 1.5) para resolver ecuaciones de crecimiento del radio del sólido. Para este trabajo usamos la definición de Wetterfal, Fredriksson y Hillert⁽⁴⁾ que resuelven el crecimiento del radio en función del tiempo como:

$$dR/dt = (D_c^T * (V_m^{gr}/V_m^T)) * \{(X_L^T - X_{gr}^T) / (0.243 * R * (X^{gr} - X^{T/gr}))\} \quad (1.6)$$

D_c^T = Coeficiente de difusividad del carbono en la austenita ($9 * 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)

V_m^{gr} = Volumen molar del grafito en el metal ($5.5 * 10^{-6} \text{ (m}^3/\text{mol)}$)

V_m^{γ} = Volumen Molar de la austenita en el Metal ($7.0 \cdot 10^{-6}$ (m³/mol)

$X_{L}^{\gamma} - X_{gr}^{\gamma} = 3.66e-4 \Delta T$

$X^{gr} - X^{gr} = 0.909$

En el anexo IV se muestra la deducción de la ecuación 1.6

Así mismo, se sugiere la siguiente la secuencia de solidificación: ⁽³⁾

- A la temperatura eutéctica, las dendritas de austenita y los esferoides de grafito nuclean independientemente en el líquido.
- En el líquido ocurre un crecimiento limitado de los esferoides.
- La flotación o convección entonces determina la colisión de esferoides de grafito con las dendritas de austenita.
- La encapsulación del grafito en austenita ocurre inmediatamente después del contacto entre el grafito y las dendritas de austenita. (figura 1.7)
- Después, el crecimiento del grafito ocurre por difusión de carbono a través de la capa de austenita. El tamaño del esferoide de grafito y de su capa envolvente de austenita aumenta de manera restringida por la difusión. (figura 1.6 y 1.7)

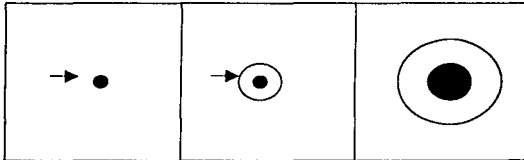


Figura 1.6.-Esquema de solidificación de un nódulo de grafito en el Hierro Nodular, donde se observa en negro el grafito y en claro el crecimiento del radio de austenita.



50 μm

Figura 1.7.-Hierro eutéctico nodular perlítico a 1000X vaciado en molde de arena, atacado con nital 3% por 10 segundos, mostrando la capa envolvente de Ferrita (blanco) sobre el nódulo de grafito (negro)⁽⁹⁾.

Análisis Térmico Asistido por Computadora

El análisis térmico, es una herramienta muy útil en la investigación de los eventos térmicos que toman lugar cuando el material es enfriado o calentado. Para el caso de solidificación de un metal con cambio de fase esta puede ser analizada y registrada en curvas de enfriamiento. Los métodos de análisis térmicos usados comúnmente son: Análisis Térmico Diferencial (DTA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis de Curvas de Enfriamiento Asistido por Computadora (CA-CCA)⁽⁹⁾.

El DTA y DSC han sido aplicados para determinar calores de transición, capacidades caloríficas, cinética de procesos químicos y físicos, etcétera. Para el campo metalúrgico la catálisis de nucleación y la determinación de fracciones sólidas. Sin embargo su aplicación en este campo es muy limitada por su alto costo, cuidados especiales, además las condiciones en que se aplican son totalmente diferentes a las presentes durante la solidificación de aleaciones en condiciones industriales. Por lo que su uso se ha limitado a la identificación de temperaturas y entalpías asociadas a cambios de fase.

La técnica DSC para el caso de Metales y aleaciones es poco aplicable debido a que el rango de utilización es limitado por una temperatura máxima en equipos convencionales de 600° C y la mayoría de las aleaciones y metales de interés industrial solidifican a temperaturas mayores. Las condiciones de aplicación para ambas técnicas presentan problemas de empleo en plantas industriales⁽⁹⁾.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El Análisis de Curvas de Enfriamientos Asistido por Computadora (CA-CCA) es un método que se basa en establecer una analogía al método DTA, lo cual implica una serie de suposiciones con el propósito de simular la referencia presente en este sistema, es decir un cuerpo inerte de referencia que no se encuentra sometido a la solidificación. Ese cuerpo neutro lo constituye el mismo metal considerando que no sufre transformación de fase alguna, lo que permite generar una línea base destinada a contabilizar las desviaciones por parte de la muestra por el efecto de la generación de calor⁽⁹⁾.

Recientemente han sido reportados dos métodos, el método de Newton y el de Fourier. Estos métodos permiten obtener información de forma cuantitativa de la cinética de solidificación de piezas fundidas en condiciones industriales mediante un análisis numérico y/o digital de las curvas de enfriamiento. La principal diferencia entre estas técnicas es que el método de Newton supone que no existen gradientes térmicos dentro de la pieza fundida durante el enfriamiento y solidificación, y emplea datos provenientes de un solo termopar. Además, asume que la transferencia de calor entre el metal y el medio circundante es por convección.

El método de Newton tiene mayor aplicación en el ámbito industrial, así como a nivel laboratorio debido a que requiere de un solo termopar colocado en el interior de la pieza, y también porque todos los cálculos son referidos a la primera derivada, por lo que los errores de calibración del termopar no afectan en el mismo grado que en el caso del método de Fourier.

El método de Fourier toma en cuenta la presencia de gradientes térmicos en el interior del metal y parte de la ecuación general de conducción para su planteamiento. Debido a que toma en cuenta los gradientes térmicos, este método debe utilizar dos termopares en el interior de la pieza a una distancia determinada para poder procesar numéricamente las curvas de enfriamiento obtenidas. Para la aplicación del método de Fourier se requiere determinar con anterioridad algunas propiedades termo físicas para la implementación experimental y su comparación. El método requiere de adquisidores de datos muy precisos. Por otro lado, los dos métodos se encuentran en desarrollo, los resultados arrojados por ellos son aceptables de modo que se trabaja en ellos para incrementar su exactitud.

Micro-macro Modelado de la Solidificación

El Micro-macro modelado del enfriamiento de un hierro eutéctico gris y nodular involucra el acoplamiento de la transferencia de calor existente entre el metal y el molde y la generación de calor latente producida por la solidificación que es un fenómeno de nucleación y crecimiento, para lo cual es importante tomar en consideración los diferentes mecanismos de crecimiento para ellos. (Crecimiento acoplado y crecimiento limitado por difusión de Carbono a través de la capa de γ , para el hierro gris y nodular respectivamente). Las anteriores consideraciones se desarrollan en el capítulo II⁽¹⁰⁾.

CAPITULO II

MICRO-MACRO MODELADO DE LA SOLIDIFICACIÓN

En el capítulo II se muestra el desarrollo y las consideraciones empleadas en los modelos mecanísticos generados como parte de este trabajo, los cuales tratan en esencia con el caso de una aleación inicialmente líquida, la cual es sometida a un proceso de enfriamiento durante el cual se presenta su solidificación. Lo anterior involucra la consideración de la transferencia de calor entre el molde y el metal durante su enfriamiento, así como la cinética de solidificación del metal.

El micro macro modelado de un hierro eutéctico gris y de uno nodular involucra el acoplamiento de los fenómenos de transferencia de calor entre el molde y el metal, y la cinética de solidificación característica de cada uno de ellos.

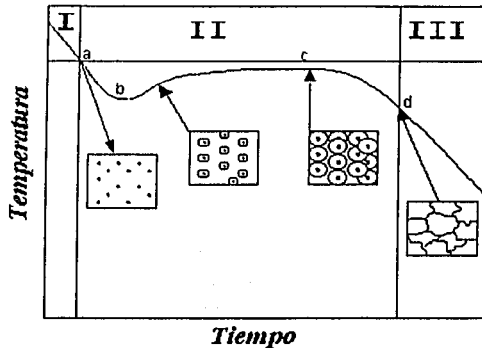


Figura II.1.- Curva de enfriamiento típica de un hierro nodular eutéctico.

Las curvas de enfriamiento representan la evolución de la temperatura del metal a través del tiempo, así mismo tienen puntos de inflexión característicos que manifiestan los fenómenos que ocurren dentro del sistema durante el proceso de enfriamiento y solidificación. Para efectos del planteamiento de los modelos, se supone que el proceso de enfriamiento y solidificación puede ser dividido en tres etapas, mostradas esquemáticamente en la Figura II.1, y que son^(10, 11):

- I.- Enfriamiento del Líquido
- II.- Solidificación de Metal
- III.- Enfriamiento del Sólido

y los puntos son:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- a.- Inicio de Solidificación
- b.- Subenfriamiento Máximo
- c.- Recalescencia Máxima
- d.- Fin de Solidificación

En la etapa I, el metal líquido pierde calor sensible a través del molde disminuyendo su temperatura hasta llegar a la temperatura eutéctica (punto a), en el cual inicia la etapa II y finaliza la etapa I (ver figura II.1)^(10, 11).

Posteriormente, el metal se subenfía mientras aparecen los embriones o centros de nucleación. Estos primeros núcleos de sólidos provocan una liberación de calor latente que es regulada por la rapidez de solidificación presente durante esta etapa. Las magnitudes relativas entre el calor liberado por la solidificación y el extraído por el molde provocan que la rapidez de enfriamiento disminuya al inicio de la solidificación hasta gradualmente hacerse cero, durante el subenfriamiento máximo y después positiva durante la recalescencia.

Esta energía liberada por la solidificación comenzará a sobrepasar la energía absorbida por el molde, lo que se refleja en un aumento de la temperatura durante la etapa II, mejor conocido como recalescencia, hasta llegar al punto de máxima recalescencia (punto c), donde el metal alcanza su máxima temperatura debido al calor acumulado por la energía latente del metal.

A partir de este momento el metal comienza a disminuir su temperatura al pasar por el punto c y debido al empalmamiento de los granos del metal. Este punto de Interbloqueo de fase sólida o granos solidificados y agotamiento de fase líquida darán fin a esta etapa II, donde se agota el líquido finalizando la solidificación punto d (ver figura II.1).

La extracción de calor del metal a través del molde continua con un metal completamente solidificado que disipa calor a través del molde hasta llegar en forma asintótica a la temperatura de equilibrio entre el molde y el metal (ver figura II.1).

Tomando en cuenta cada una de las etapas y puntos marcados anteriormente podremos construir una serie de expresiones matemáticas que sean capaces de representar la evolución de la temperatura de un hierro gris y nodular eutéctico en función del tiempo en un molde de arena. Como punto de partida, el balance de energía en el sistema; tomaremos en cuenta la ecuación general de conservación de energía, cuando el principal mecanismo de transferencia entre el metal y el molde es la conducción^(10, 11).

$$L \frac{\partial f_s}{\partial t} + \nabla(K_i \nabla T) = \rho_i C_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (II.1a)$$

Energía liberada por el cambio de fase	+ Energía transferida por el molde	= Rapidez de cambio de la entalpía
---	---------------------------------------	---------------------------------------

Donde T es la temperatura (°C), t es el tiempo (s), K es la conductividad térmica (W/m°C), ρ es la densidad (Kg/m³), Cp es la capacidad calorífica en (J/Kg °C), L es el calor latente asociado a la solidificación en (J/m³), fs es la fracción solidificada, y los subíndices íesimos indican la pertenencia al dominio del metal (i=1) o al molde (i=2).

Asumiendo que no existen gradientes térmicos dentro del dominio del metal y que, debido a su baja difusividad térmica, la principal resistencia al flujo de calor durante el proceso se ubica en el material de moldeo, se puede simular a la historia térmica de la aleación a partir de la ecuación diferencial que resulta de aplicar un balance global de energía aplicado al metal, considerando conjuntamente un modelo de transferencia de calor que describa la evolución del flux de calor extraído del metal por el molde circundante. Bajo estas suposiciones la ecuación II.1 se transforma en la ecuación II.2

$$L \frac{df_s}{dt} - A \frac{dQ}{dt} = \rho_n C_p V_m \frac{dT}{dt} \quad (II.1b)$$

$$\left| \begin{array}{l} \text{Flujo de calor liberado} \\ \text{por la solidificación} \end{array} \right| - \left| \begin{array}{l} \text{Flujo de calor extraído} \\ \text{por el molde} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{l} \text{Rapidez de cambio de} \\ \text{la entalpia} \end{array} \right|$$

Sin embargo, ésta expresión se simplifica en las etapas 1 y 3, donde no existe cambio de fase del metal. Para el caso particular de este trabajo, se acoplarán modelos propuestos en la literatura para el caso de un hierro gris eutéctico (de crecimiento irregular) y un hierro nodular eutéctico (de crecimiento controlado por difusión). También se ajustarán a consideraciones para el funcionamiento de las ecuaciones propuestas que limitan la complejidad de los modelos.

Consideraciones Generales del Modelo

1.- La transferencia de calor está gobernada por la baja difusividad térmica del molde, donde la rapidez de extracción calor del sistema para un molde de arena esta dada por^(10, 11):

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{(k * \rho * C_p)_{arena}}{\pi * t} (T - T_0) \quad (II.2)$$

Donde:

$\frac{\partial Q}{\partial t}$ = Flux de calor	J/sm ²
k _{arena} = Conductividad térmica	W/m°C
ρ_{arena} = Densidad	Kg/m ³
Cp _{arena} = Capacidad calorífica	J/Kg°C
t = Tiempo	s
T = Temperatura de la interfase	°K
To = Temperatura ambiente	°K

- 2.- No existen gradientes de temperatura dentro del metal.
- 3.- Las propiedades termo físicas del sistema son constantes
- 4.-El número de núcleos es constante

Modelos de Solidificación de Hierro Gris y Nodular Eutéctico.

En el presente trabajo se implementaron dos modelos mecanísticos que toman en consideración las diferencias de crecimiento entre el hierro eutéctico gris y nodular. La estrategia empleada consistió en aplicar un balance global de energía al metal, suponiendo que el proceso de enfriamiento y solidificación consiste de las 3 etapas mostradas en la figura II.1. Las ecuaciones resultantes son resueltas numéricamente de manera secuencial para obtener la evolución de T y fs en función del tiempo. No obstante, los modelos tienen la similitud de un comportamiento idéntico en la etapa 1 y 3 del enfriamiento del metal en donde no se presenta cambio de fase.

El balance global de energía fue planteado para cada una de las tres distintas etapas: Etapa 1 Dentro de la etapa 1, tomamos como referencia el tiempo cero como inicio de calculo para un metal líquido que se enfría dentro de un molde de arena hasta el momento en que la temperatura cae por debajo de la temperatura eutéctica (1153° C). En esta etapa la transferencia de calor se da a través del molde y esta controlada por las propiedades termofísicas de la arena, donde el balance de energía se reduce a^(10,11):

Energía extraída por = Cambio de entalpía del
unidad de tiempo metal por unidad de tiempo

$$-A \frac{\partial Q}{\partial t} = \rho_m C_{p_m} V_m \frac{\partial T}{\partial t} \quad (II.3)$$

Donde:

A = Área de transferencia

$\frac{\partial Q}{\partial t}$ = Flux de calor extraído por unidad de área por unidad de tiempo

ρ_m = Densidad del metal

C_{p_m} = Capacidad calorífica del metal

V_m = Volumen del metal

$\frac{\partial T}{\partial t}$ = Rapidez de cambio de la temperatura por unidad de tiempo

Donde, para un molde semi infinito:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{(k^* \rho^* C p_{\text{metal}})(T - T_0)}{\pi^* t} \quad (II.4)$$

Substituyendo II.3 en II.4

$$-A^* \frac{(k^* \rho^* C p_{\text{metal}})(T - T_0)}{\pi^* t} = \rho m^* C p m^* V m^* \frac{dT}{dt} \quad (II.5)$$

Separando variables

$$-A^* \frac{(k^* \rho^* C p_{\text{metal}})}{\pi} \left(\frac{dt}{t} \right) = \rho m^* C p m^* V m^* \frac{dT}{(T - T_0)} \quad (II.7)$$

Si,

$$K1 = - \frac{A}{\rho m^* C p m^* V m^*} \cdot \frac{(k^* \rho^* C p_{\text{metal}})}{\pi} \quad (II.8)$$

∴ Integrando ambas partes para las condiciones iniciales de la etapa 1 para las condiciones a la frontera aplicadas, al tiempo cero (t₀), la temperatura de vaciado es T_m, y al tiempo t la temperatura es T

$$K1^* \int_{t_0}^t \frac{dt}{t} = \int_{T_m}^T \frac{dT}{T - T_0} \quad (II.9)$$

$$K1^* 2^* t = \ln \frac{(T - T_0)}{(T_m - T_0)} \quad (II.10)$$

Arreglando para T queda:

$$T = T_0 + (T_m - T_0) \exp(-K1^* 2^* t) \quad (II.11)$$

La solución analítica de esta ecuación proporciona la siguiente expresión que describe la evolución de temperatura en el metal durante la primera etapa^(10, 11):

$$T = T_0 + (T_m - T_0) \exp\left(-\frac{2A}{\rho C p V} \sqrt{\frac{(k \rho C p)}{\pi}} \sqrt{t}\right) \quad (II.12)$$

Cuando la solución numérica aproximada obtenido por el método de Euler se planteo como

$$T' = T + \left(\frac{dT}{dt}\right) * \Delta t \quad (II.12^*)$$

Etapa 2 Solución

Una vez alcanzada la temperatura eutéctica al tiempo t₁, en el metal nuclean los primeros granos sólidos y crecen conforme transcurre la solidificación. Esta etapa se caracteriza por que mientras la fracción sólida deja de ser cero (F_s), el calor latente de la transformación es

liberado producto de la solidificación del metal; hasta que la fracción sólida es igual a la unidad. Sin embargo, el proceso de liberación es regulado por la velocidad de crecimiento de la fracción sólida y la ecuación general es descrita por^(4,7-12):

$$L \frac{\partial f_s}{\partial t} - A \frac{\partial Q}{\partial t} = \rho_m C_p m V_m \frac{\partial T}{\partial t} \quad (II.13)$$

Flujo de calor debido
al cambio de fase

Energía extraída por el molde por
unidad de tiempo

= velocidad de cambio de entalpia del metal
por unidad de tiempo

Donde:

L = El calor latente de solidificación (J),

(df_s/dt) = Es la rapidez de formación de sólido

Si durante el cambio de fase $\Delta T = T_E - T$,

$$\left(\frac{d\Delta T}{dt}\right) = \frac{dT_E}{dt} - \frac{dT}{dt}, \text{ donde } T_E = \text{constante, } dT_E = 0. \quad (II.14)$$

∴

$$\left(\frac{d\Delta T}{dt}\right) = - \frac{dT}{dt} \quad (II.15)$$

Sustituyendo II.15 en II.13, aplicando la definición de f_s , donde $f_s = 4/3\pi NR^3$ queda:

$$L \frac{df_s}{dt} - A * \frac{(k * \rho * C_p m m)}{\pi * t} (T - T_0) = -\rho_m * C_p m * V_m * \frac{\Delta T}{dt} \quad (II.16)$$

Mientras $f_s \rightarrow 1$, $df_s/dt \rightarrow 0$ debido al empalmamiento de los granos eutécticos; por lo que se usa un factor de empalmamiento (impingement) $1-f_s$. Derivando,

$$\left(\frac{\partial f_s}{\partial t}\right) = 4 * \pi * N * R^2 \frac{dR}{dt} * (1-f_s) \quad (II.17)$$

a un paso de tiempo dt

$$\partial f_s = 4 * \pi * N * R^2 dR * (1-f_s) \quad (II.18)$$

Integrando

$$\int_0^1 \frac{df_s}{(1-f_s)} = 4 * \pi * N * \int_0^{R_f} R^2 dR \quad (II.19)$$

Resolviendo

$$-\ln(1-f_s) = \frac{4}{3} * \pi * N * R^3 \quad \text{ó} \quad (1-f_s) = \exp\left(-\frac{4}{3} * \pi * N * R^3\right) \quad (11.20)$$

donde

$$f_s = 1 - \exp(-4/3 * \pi * N * R^3), \quad (\text{ecuación de Jonson-Mehl}) \quad (11.21)$$

Hierro Gris Eutéctico

Crecimiento Acoplado.- De acuerdo con lo señalado en el Capítulo I, el hierro gris eutéctico crece de una manera acoplada mostrando un comportamiento de eutéctico irregular. Para las velocidades de crecimiento comúnmente presentes durante la solidificación de este eutéctico en moldes de arena, se produce una interfase laminar aproximadamente planar. En la literatura se señala que bajo estas condiciones la velocidad de avance del frente eutéctico obedece la ecuación 11.22 donde, $\mu = 8.7 * 10^{-8} \text{ m} * \text{s}^{-1} * \text{K}^{-2}$. Durante la simulación, se calcula el subenfriamiento instantáneo presente, ΔT , y se calcula la velocidad de crecimiento de los granos equiaxiales empleando la ecuación 11.22. Esta información es empleada para calcular el nuevo radio promedio de los granos eutécticos usando la ecuación 11.23, así como la nueva fracción sólida mediante la ec. 11.21. Finalmente la velocidad de formación de sólido se calcula de acuerdo con la ec. 11.24^(3, 8, 12):

$$\frac{dR}{dt} = \mu * \Delta T^2, \quad (11.22)$$

Donde

$$R = R + \frac{dR}{dt} \Delta t, \quad (11.23)$$

$$\frac{df_s}{dt} = \frac{\Delta f_s}{\Delta t} \quad (11.24)$$

Una vez que se cuenta con la rapidez de formación de sólido, la nueva temperatura es calculada mediante la ec. 11.25:

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \frac{dT}{dt} * \Delta t \quad (11.25)$$

donde:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{(\rho_m * c_{pm} * V_m)} * \left[\left(L \frac{df_s}{dt} \right) - A * \sqrt{\frac{(k * \rho * c_p)_{\text{austenita}}}{\pi * t}} * (T - T_0) \right] \quad (11.26)$$

Hierro Eutéctico Nodular

Como se mencionó en el Capítulo I, el hierro eutéctico nodular muestra un crecimiento gobernado por la difusión de carbono a través de la capa envolvente de austenita (es un

eutéctico de crecimiento divorciado). Para conocer la velocidad de crecimiento del grano eutéctico en el caso de un hierro nodular donde el crecimiento de los nódulos está controlados por la difusión de carbono a través de la capa envolvente de austenita, se empleó al modelo de Wetterfal, Fredriksson y Hillert ⁽⁴⁾, quienes proponen la siguiente ecuación para describir cuantitativamente el crecimiento del radio de grano promedio en función del tiempo⁽³⁻⁷⁾:

$$\frac{dR}{dt} = D_c^{\gamma} \left(\frac{V_m^{\gamma\gamma}}{V_m^{\gamma\gamma}} \right) * (X_f^{\gamma} - X_{gr}^{\gamma}) \quad (11.27)$$

$$(0.243 * R * (X^{\gamma\gamma} - X^{\gamma\gamma\gamma}))$$

donde:

D_c^{γ} = Coeficiente de difusividad del carbono en la austenita ($9 * 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)

V_m^{gr} = Volumen Molar del grafito en el Metal ($5.5 * 10^{-6} \text{ (m}^3/\text{mol)}$)

V_m^{γ} = Volumen Molar de la austenita en el Metal ($7.0 * 10^{-6} \text{ (m}^3/\text{mol)}$)

$X_{l.}^{\gamma} - X_{gr}^{\gamma} = 3.66 * 10^{-4} \Delta T$

$X^{\text{gr}} - X^{\gamma\text{gr}} = 0.909$

Empleando la ec. 11.27 y 11. 28 se calcula el nuevo radio de grano, R:

$$R = R + \frac{dR}{dt} \Delta t \quad (11.28)$$

(La relación entre rapidez de crecimiento del grafito y de la austenita esta dada en el anexo IV)

Posteriormente, la nueva fracción sólida es calculada mediante la ec. 11.21. Finalmente la velocidad de formación de sólido se calcula de acuerdo con la ecuación 11.24. Una vez que se cuenta con la velocidad de formación de sólido, la nueva temperatura es calculada mediante la ecuación 11.25. Finalmente, cuando el metal está completamente solidificado, ($F_s = 1$) comienza la etapa 3, enfriamiento del sólido controlado por las propiedades termo físicas del material de moldeo desde el fin de solidificación, donde:

$$T = T_0 + (T_m - T_0) * \exp(-A * \frac{(k * \rho * c_p)_{\text{austenita}} \pi}{\rho_m * c_{pm} * V_m * 2 * (\dot{\gamma} t - t/s)}) \quad (11.29)$$

Donde la temperatura aproximada por el método de Euler está dada por:

$$T = T + \frac{dT}{dt} \Delta t$$

y para la etapa 3

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{h * (T_m - T_0)}{\rho * C_{pp} * m} + (\Delta H_f * C_{pp} * \Delta f_s * \Delta t) \quad (11.30)$$

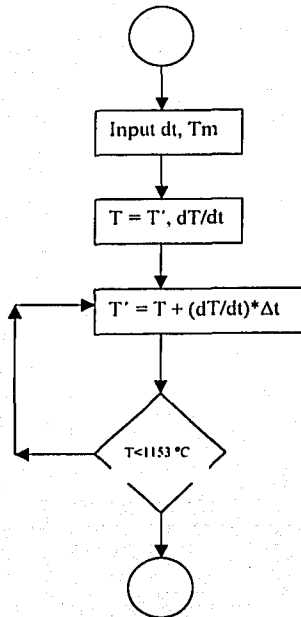
DIAGRAMA DE FLUJO PARA LOS PROGRAMAS DE CALCULO DE TEMPERATURA EN FUNCIÓN DE TIEMPO

Los modelos propuestos para calcular el enfriamiento del hierro gris y nodular eutéctico fueron escritos en lenguaje Qbasic y resueltos mediante el método de Euler (Euler-Cauchy) para generar una aproximación mediante la primera derivada extrapolada a un tamaño de paso dado (dt). El programa principal fue escrito en subrutinas (tres etapas) las cuales representan los pasos de descritos para el enfriamiento.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

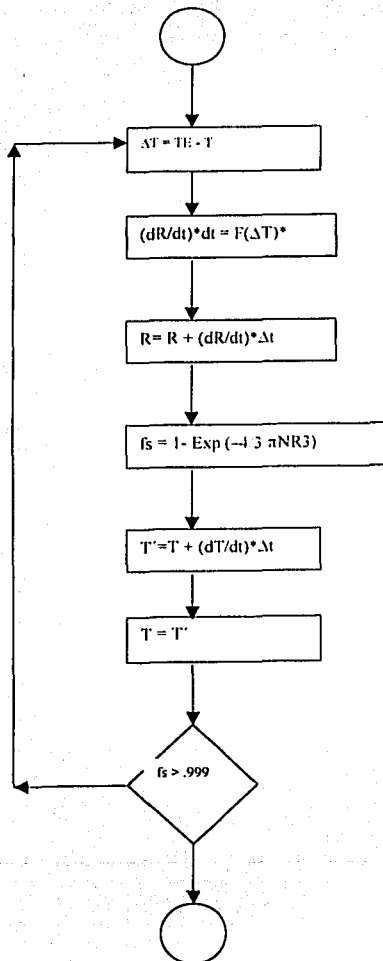
ETAPA 1

Diagrama de Flujo que representa la etapa 1 del programa de computo de ambos modelos mecanísticos



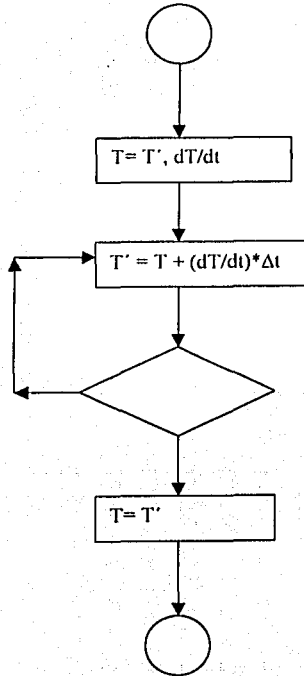
ETAPA 2 (R^* depende del modelo cinético)

Diagrama de Flujo que representa la etapa 2 del programa de computo de ambos modelos mecanísticos



ETAPA 3

Diagrama de Flujo que representa la etapa 3 del programa de computo de ambos modelos mecanísticos



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO III

MÉTODO DE NEWTON

En el capítulo III se presenta al Método de Newton como una herramienta auxiliar en el estudio de la solidificación. El análisis de las curvas asistido por computadora descrito a continuación será empleado para extraer información relativa a la cinética de solidificación a partir del procesamiento numérico de las curvas de enfriamiento asociadas con los casos bajo estudio, tanto experimentales como generados por los modelos correspondientes. Así mismo, en este capítulo, se explicará brevemente la metodología general del programa escrito, así como las bases matemáticas que fundamentan el método.

Método de Newton, Computer Aided Cooling Curve Analysis (CACCA).

El análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora, (CCA) aplicado a aleaciones y en particular el método de Newton, proporciona información acerca del calor latente de solidificación, la evolución de la fracción sólida, las cantidades y tipos de fases que solidifican y también la coherencia dendrítica. También se utilizan para determinar el espaciamiento dendrítico secundario, el grado de modificación y refinación, en aleaciones de aluminio, así como la composición química, la morfología del grafito y el grado de nodularidad en los hierros colados⁽¹³⁾.

El método de Newton permite obtener información termodinámica y cinética asociadas con la solidificación de una aleación a partir del procesamiento numérico de la curva de enfriamiento (Temperatura / tiempo). El análisis se basa en la suposición de que el metal sigue un enfriamiento Newtoniano, para obtener mediante el procesamiento de datos la cinética de solidificación, el calor latente de solidificación y el porcentaje de micro constituyentes formados^(13,14).

El Método de Newton parte como base de la información de la evolución térmica asociada con el enfriamiento y solidificación de una aleación, proporcionada por un termopar situado en todas las zonas del metal durante su enfriamiento y solidificación. Dada la anterior suposición, se puede conocer la evolución térmica del metal mediante el balance general de energía expresada por^(9,13-15):

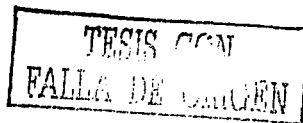
El método de Newton supone que el metal no presenta gradientes térmicos en su interior, por lo que el metal se considera que presenta una misma temperatura a un tiempo único en todas las zonas del metal durante su enfriamiento y solidificación. Dada la anterior suposición, se puede conocer la evolución térmica del metal mediante el balance general de energía expresada por^(9,13-15):

$$Q_{su} = Q_{ac} - Q_{tr} \quad (III.1)$$

Q_{su} = Flujo de Calor transferido del metal a los alrededores

Q_{ac} = Es el Flujo de calor acumulado en el metal

Q_{tr} = Es el Flujo generado en el metal debido a la transformación



Si se asume que la convección es el mecanismo controlante de transferencia de calor entre el sistema metal-molde a través del área superficial del modelo, la ecuación III.1 queda de la siguiente forma:

$$-ho * A(T - T_o) + \frac{d(Qtr)}{dt} = V * \rho * Cp * \frac{dT}{dt} \quad (III.2)$$

Donde: ho es el coeficiente de transferencia de calor por convección (W/m²°C), A es el área de transferencia (m²), T es la temperatura (°C), T_o es la temperatura ambiente (°C), V es el volumen en (m³), ρ es la densidad (Kg/m³) y Cp es el calor específico (J/Kg°C). La cual reorganizando la ecuación en su primera derivada queda:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho * Cp * V} * \left(\frac{dQtr}{dt} \right) - (ho * A * (T - T_o)) \quad (III.3)$$

La ecuación III.3 representa a la rapidez de enfriamiento del metal cuando se presenta cambio de fase, es decir el término de dQtr/dt es diferente de cero. Lo que es eliminado para la etapa inicial y final de enfriamiento del metal, y reorganizando queda:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{ho * A}{\rho * Cp * V} * (T - T_o) \quad (III.4)$$

Como se observa, las dos ecuaciones III.3 y III.4 presentan como diferencia el término de dQtr/dt, asociado a la solidificación del metal, lo que se denomina como curva cero (Zero curve). Así mismo si despejamos de la ecuación III.3 el término de generación de calor y usamos la expresión de la ecuación III.4 obtenemos el calor liberado durante la solidificación como:

$$\frac{dQtr}{dt} = \rho * cp * V * \left(\frac{dT}{dt_{cc}} - \frac{dT}{dt_{zc}} \right) \quad (III.5)$$

La cual es resuelta al integrar la ecuación con respecto al tiempo, desde el inicio hasta el fin de solidificación, (tis-tfs):

$$Qtr = \rho * cp * V * \int_{tis}^{tfs} \left(\frac{dT}{dt_{cc}} - \frac{dT}{dt_{zc}} \right) dt \quad (III.6)$$

Donde Qtr que es la energía liberada durante la solidificación en J, y la entalpía asociada a la transformación (J/Kg) se logra de la siguiente manera:

$$\Delta Hf = \frac{Qtr}{V * \rho} \quad (III.7)$$

La fracción sólida (fs) a un tiempo dado (t) durante el intervalo que comprende la solidificación, se calcula obteniendo el área instantánea ubicada entre la velocidad de enfriamiento y la curva cero por el área total calculada para determinar la entalpía de solidificación.

$$f_s(t) = \int_m^t \left(\frac{dT}{dt}_i - \frac{dT}{dt}_m \right) \quad (III.8)$$

Del mismo modo, con base a la información generada por el procesamiento matemático de la curva de enfriamiento es posible obtener información sobre la fracción sólida (T, t), para simular la cinética de solidificación en vez de leyes empíricas de nucleación y crecimiento. Así como el uso de ello para determinar la estimación de fases de un producto de fundición, cuyas evaluaciones metalograficas se tornan complejas.

Fundamentación teórica

Si, durante el enfriamiento y solidificación de una aleación metálica dentro de un molde de arena, se asume que el principal mecanismo de transferencia de calor es la conducción, el principio de conservación de energía en el medio compuesto molde-metal es descrito de manera general por la ecuación de conducción con cambio de fase^{9, 13-15)}

$$\rho_i C_{pi} \frac{dT}{dt} = \nabla(K_i \nabla T) + L_{fv} \frac{df_s}{dt} \quad (III.9)$$

Donde T es la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), t es el tiempo (s), ρ_i , C_{pi} y K_i son respectivamente la densidad (kg/m^3), la capacidad calorífica ($\text{J}/\text{kg}^{\circ}\text{C}$) y la conductividad térmica ($\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{C}$) y el subíndice i indica la pertenencia al dominio del molde ($i=1$) o del metal ($i=2$), f_s es la fracción sólida. L_{fv} es el calor latente de solidificación por unidad de volumen (J/m^3) y el término que involucra a la fracción sólida es no nulo exclusivamente en el dominio del metal y durante la solidificación. Cuando esta expresión se refiere al dominio del metal, puede ser dividida en dos partes, la primera de ellas que es independiente de la evolución de calor latente durante la solidificación y la segunda que es dependiente de dicha evolución. Si adicionalmente se asume la ausencia de gradiente térmico en el metal, la ecuación III.9 adopta la siguiente forma

$$\frac{dT}{dt}_{\text{real}} = \left\{ \frac{dT}{dt} \right\}_{T = \text{metal/mold}} + \left\{ \frac{dT}{dt} \right\}_{T = \text{metal/metal}} \quad (III.10)$$

$$\frac{dT}{dt}_{\text{real}} = A \frac{dq}{\rho C_p V dt} + \frac{\Delta H}{C_p} \frac{df_s}{dt}$$

Donde A es el área de contacto molde-metal (m^2), V es el volumen del metal (m^3), dq/dt es el flux de calor (W/m^2) que abandona al metal a través de la interfase de contacto, ΔH es el calor latente de fusión por unidad de masa (J/kg) y df_s/dt es la velocidad de solidificación ($1/\text{s}$). De lo anterior, la contribución al cambio de temperatura con respecto al tiempo asociada a la solidificación puede obtenerse de:

$$\left\{ \frac{dT}{dt} \right\}_{T_s, \text{ dependiente}} = \left\{ \frac{dT}{dt} \right\}_{T_s, \text{ independiente}} - \frac{dT}{dt}_{\text{metal}} = \Delta \left\{ \frac{dT}{dt} \right\} \quad (\text{III.11})$$

Donde $\Delta \left\{ \frac{dT}{dt} \right\}$ es la diferencia entre la velocidad de enfriamiento medida experimentalmente durante la solidificación del sistema y la velocidad de enfriamiento que presenta el sistema cuando no existe cambio de fase. Esta última velocidad de enfriamiento es conocida como curva cero newtoniana y resulta de suponer que durante el proceso de enfriamiento y solidificación, el metal sufre un enfriamiento newtoniano, el cual es descrito por la siguiente ecuación que representa al flujo de calor que abandona al metal:

$$\frac{dq}{dt} = -hA(T - T_o) \quad (\text{III.12})$$

El flujo de calor cedido por el metal, antes y después de la solidificación, puede ser expresado en los siguientes términos:

$$\rho C_p V \left\{ \frac{dT}{dt} \right\} = -hA(T - T_o) \quad (\text{III.13})$$

de donde:

$$\left\{ \frac{dT}{dt} \right\}_{T_s, \text{ independiente}} = - \frac{hA}{\rho C_p V} (T - T_o) \quad (\text{III.14})$$

Esta ecuación representa a la velocidad de enfriamiento del metal cuando no se presenta cambio de fase, es decir a la velocidad de enfriamiento de referencia. Resolviendo analíticamente esta ecuación y volviendo a derivar se obtiene:

$$\left\{ \frac{dT}{dt} \right\}_{T_s, \text{ independiente}} = -YX \exp(-Yt) \quad (\text{III.15})$$

En donde las constantes Y y X pueden calcularse a partir del tratamiento mediante mínimos cuadrados de los datos de la curva de enfriamiento experimental justo antes y justo después de la solidificación. Una vez establecidos estos valores es posible generar la curva cero de velocidad de enfriamiento y efectuar el tratamiento de datos experimentales para obtener información cuantitativa en relación con la cinética de solidificación de la aleación bajo estudio.

La información que puede extraerse de una curva de enfriamiento empleando lo anterior se puede inferir observando la ecuación III.10 de donde se desprende que:

-el calor latente de solidificación por unidad de masa se obtiene de:

$$\Delta H = C_p \left[\int \left(\Delta \left\{ \frac{dT}{dt} \right\} \right) dt \right] = \sum_{t_o}^{t_s} q_s(t) \Delta t \quad (\text{III.16})$$

donde q_s es el flujo instantáneo de calor latente de solidificación por unidad de masa

-La velocidad de solidificación, está dada por:

$$\frac{df_s}{dt} = \frac{C_p}{\Delta H} \Delta \left\{ \frac{dT}{dt} \right\} \quad (\text{III.17})$$

y la evolución de la fracción sólida se puede obtener de :

$$f_s(t) = \frac{1}{\Delta H} \int_0^t q_s(t) dt \quad (III.18)$$

Implementación del programa de computo

La metodología anteriormente descrita para el procesamiento de curvas de enfriamiento experimentales, fue traducida en un programa de computo, el cual, a través del almacenamiento en disco de los datos experimentales archivados y de los generados en cada etapa del tratamiento digital anteriormente mencionado, permite conocer información cuantitativa que describe a la cinética involucrada durante la solidificación de metales y aleaciones^(9, 13-15)

Este programa fue aplicado al procesamiento de las curvas de enfriamiento generadas por el modelo teórico elaborado y las curvas experimentales para el caso de un cilindro de hierro eutéctico gris y nodular, colado a una temperatura de alrededor 1350° C en moldes de arena, con un módulo de 1.25 cm (0.0125 m). Los resultados obtenidos se muestran en el capítulo V.

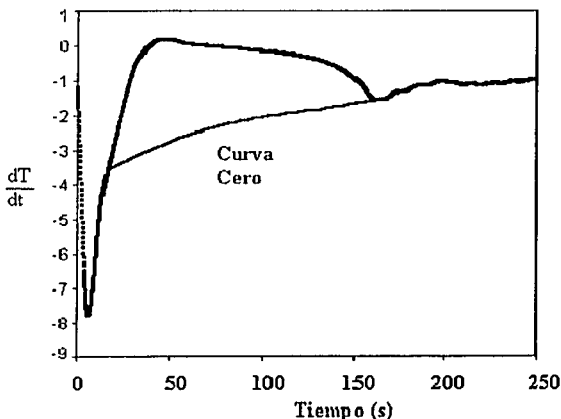


Figura III.1 Ejemplo de resultados proporcionado por el programa elaborado, aplicados al procesamiento de una curva de enfriamiento simulada, asociados al enfriamiento y solidificación de una Evolución de dT/dt y de la curva cero de Newton

Algoritmo de la aplicación del método de Newton

El algoritmo utilizado en el programa describe de manera secuencial las etapas requeridas para aplicar el método, las cuales se enlistan a continuación:

Lectura de la curva de enfriamiento bajo estudio, esto requirió la lectura de temperatura y tiempo a partir de archivos de datos, donde se registran las variables citadas durante la experimentación. Los datos de temperatura y tiempo se obtuvieron a partir de las curvas de enfriamiento experimentales del hierro eutéctico gris y nodular. después se realizó un proceso de "filtrado", con el fin de eliminar, lo más posible los puntos que no correspondían a la curva (ruido, corrientes parásitas, etc.) y así guardar estos datos en los archivos correspondientes del programa, para la generación de la curva de enfriamiento en dicho programa⁽⁹⁾.

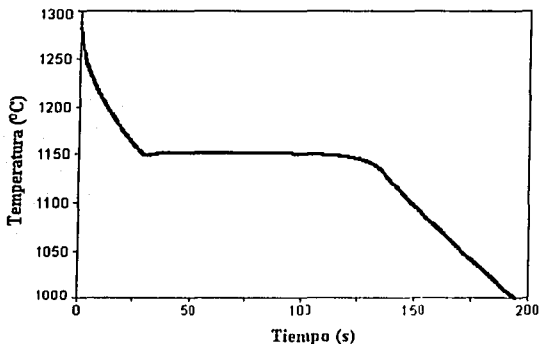


Figura III.2.-Curva de enfriamiento generada de los archivos de datos del programa, los datos corresponden a los datos teóricos del hierro eutéctico nodular.

Para obtener la primera derivada asociada a la curva de enfriamiento, se procesan los datos de Temperatura y tiempo que representan la curva de enfriamiento correspondiente a cada hierro eutéctico fundido. La derivada numérica para cada punto se calcula mediante el empleo de diferencias finitas.

Identificación del tiempo de inicio y final de la solidificación a partir de los puntos de inflexión de la derivada con respecto al tiempo, de la curva de enfriamiento. Para lograr esto se analiza la evolución de la primera derivada y el punto en que la curva cambia de curvatura es indicativo del inicio de la solidificación. En el caso del fin de la solidificación, la literatura señala que dicho fin se muestra mediante una pequeña depresión en la velocidad de enfriamiento, la cual es provocada por la homogeneización de la temperatura al terminar la solidificación. El punto donde la solidificación termina se define como la intersección entre las líneas posterior a la depresión con la línea anterior, como si dicha depresión no estuviera presente^(9, 13-15).

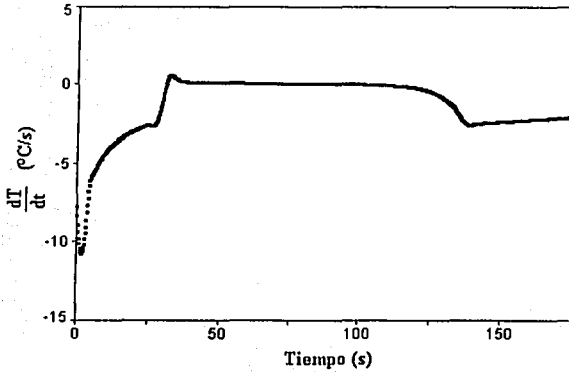


Figura III.3.-Obtención primera derivada de la curva de enfriamiento, utilizando la técnica de diferencias finitas

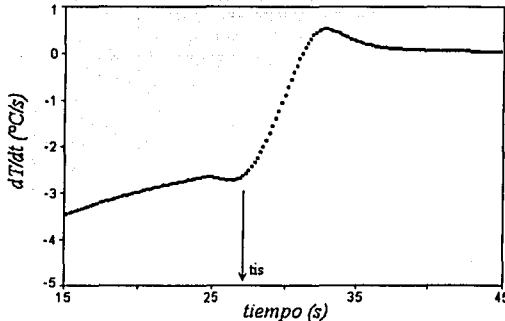


Figura III.4.-Identificación del punto de inicio de la solidificación en la primera derivada de la curva de enfriamiento generada por el programa.

Encontrar, por interpolación exponencial, una curva del tipo $dT/dt = -A \exp(Bt)$ entre los puntos de inicio y fin de solidificación. Esta ecuación corresponde a la curva cero de Newton. El procedimiento empleado en este trabajo para calcular a la curva cero se muestra en el Anexo I.

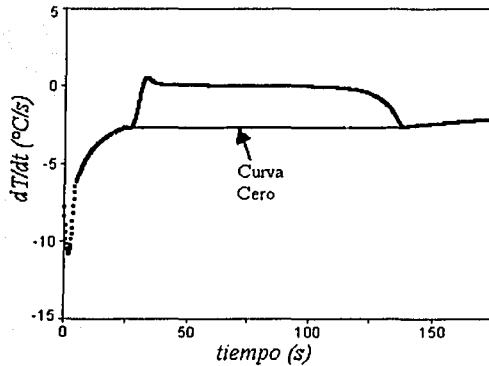


Figura III.5.- Generación de la curva cero (ZC) a partir de los puntos de inicio y final de la solidificación respectivamente, considerando que no existe transformación de fase.

Cálculo del área entre la curva cero y a la primera derivada obtenida experimentalmente, mediante integración numérica.

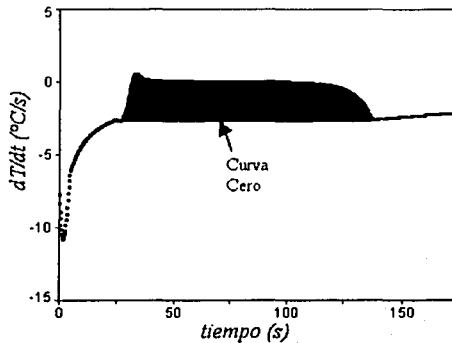


Figura III.6.-Cálculo del área total comprendida entre la curva cero y la curva de velocidad de enfriamiento.

Calcular el calor latente de solidificación, esto se realiza multiplicando el valor del área total entre la curva cero y la curva de velocidad de enfriamiento, por la capacidad calorífica del metal puro o aleación utilizados, la de la fracción sólida instantánea se obtiene al dividir el valor del área que existe entre la curva cero y la curva de velocidad de enfriamiento a un

tiempo t dado (Δt), Fig. III.7) entre el valor del área total entre las dos curvas mencionadas (ver Fig. III.6).

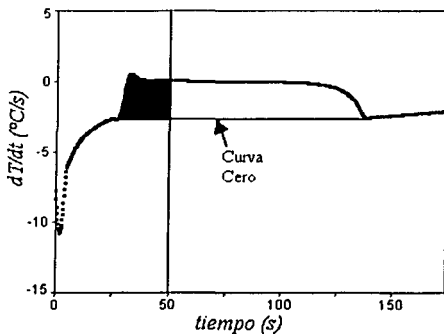


Figura III.7.-Representación gráfica del cálculo de la fracción sólida.

Cabe mencionar que el programa elaborado para la aplicación del método de Newton proporciona archivos de datos de la primera derivada de la curva de enfriamiento, de la curva cero de Newton, la evolución de la fracción sólida y de la velocidad de solidificación, todos ellos bajo la forma de archivos en donde la primera columna es el tiempo y la segunda es el parámetro de interés. Asimismo, el programa muestra en pantalla el valor del calor latente de fusión.

CAPITULO IV

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Características de las aleaciones empleadas

La experimentación fue realizada con dos Fundiciones del tipo comercial, un hierro gris eutéctico, y la segunda un hierro nodular eutéctico. La composición química de las aleaciones empleadas fue obtenida por espectrometría de emisión (Spectrolab Lavva 18B) y los resultados se muestran en la tabla IV.1

Tabla IV.1.- Análisis químico resultante obtenido mediante el espectrómetro de emisión de chispa.

%	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mg	Fe
Base	3.832	1.842	0.297	0.056	0.125	0.273	0.083	0.317	<0.005	93.1
Gris	4.269	2.138	0.367	0.047	0.180	0.246	0.070	0.292	<0.005	92.4
Nodular	4.175	2.179	0.511	0.032	0.060	0.118	0.059	0.185	0.0473	92.6

Procedimiento experimental

Inicialmente se fundieron 80 kilogramos de monobloque de motor automotriz de composición química desconocida en un horno de inducción sin núcleo. La muestra se analizó en un espectrometro de emisión de chispa revelando el análisis químico del metal base (ver tabla IV.1). El material denominado como Base fue vaciado en lingoteras de arena para ser seccionado posteriormente para fabricar el hierro eutéctico gris y nodular.

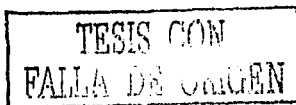
Una vez conocida la composición química de la aleación, se establecieron los parámetros y adiciones aproximadas para la fabricación del hierro eutéctico gris y nodular. Los cálculos de adición y los ajustes de la colada se realizaron con las siguientes ecuaciones y materias primas:

- Carbono: carbón coquizado (Coke) 98%
- Silicio: ferro-silicio 75%
- Inoculante: ferro-silicio 75%
- Nodulizante: ferro-silicio 64% (6%Mg)

Usando las ecuaciones de ajuste de Carbono equivalente (C.E.)⁽¹⁶⁾:

$$C.E. = \% C + 0.3\% Si + 0.33\% P - 0.027\% Mn + 0.4\% S$$

(IV.1)



El por ciento de nodulizante requerido se calculó empleando la ecuación IV.2⁽¹⁶⁾:

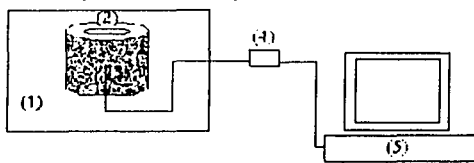
$$\%Mg = 0.75 (\% S) + 0.06 \quad (IV.2)$$

Las aleaciones que se fabricaron para realizar los experimentos fueron los hierros eutécticos gris y nodular, los cuales fueron fundidos, ajustados en su composición química y vaciados en dos sesiones que son descritas a continuación:

Para la fabricación de hierro gris eutéctico la técnica de fusión consistió en fundir 40 kilogramos del metal base ajustando a composición eutéctica (C.E.= 4.3). La aleación se llevó a una temperatura de 1550 °C en el horno. La aleación líquida presente en el horno fue vaciada dentro de una olla de transferencia previamente calentada. Posteriormente se procedió a llenar de aleación líquida cada uno de los moldes, mediante una cuchara de volumen constante. El proceso fue realizado para cuatro moldes provistos con un termopar en su centro térmico, conectado a un sistema de adquisición de datos, como se describe mas adelante.

Por otro lado, para elaborar el hierro nodular eutéctico se fundieron 40 kilogramos del metal base con 40 kilogramos de acero 1010. El metal fundido se ajustó a la composición eutéctica (C.E.= 4.3) tomando en cuenta el aporte del ferro silicio (64%Si, 6%Mg) del tratamiento de nodulización. Se elevó la temperatura a 1550° C y se vació a una olla para el tratamiento de nodulización usando el proceso tipo sándwich, la que contenía la cantidad calculada para elevar el Magnesio en el caldo a 0.06%.

Un minuto después de iniciado el tratamiento, se ajustó la temperatura igualando a la alcanzada en el hierro gris. Usando la misma cuchara de colada se llenaron los moldes de arena. El proceso fue realizado para cuatro moldes provistos con un termopar en su centro térmico, conectado a un sistema de adquisición de datos, como se describe mas adelante. El monitoreo de la temperatura de la aleación dentro del horno y de la temperatura de vaciado fue controlada empleando un termopar de inmersión tipo S conectado a la Unidad adquisidora provista de una junta fría de compensación.



- (1) Molde de Arena (4) Tarjeta de adquisición
(2) Probeta cilíndrica (5) Computadora personal
(3) Termopares

Figura IV.1.- Representación esquemática del arreglo experimental empleado

Las muestras experimentales se vaciaron dentro de un molde de arena-silicato de sodio curado con CO₂ de alta pureza por 25 segundos de las siguientes dimensiones:

- Diámetro interior 5 cm
- Diámetro exterior 7.5 cm
- Altura exterior 7.5 cm
- Altura interior 7 cm



Figura IV.2.- Esquema de molde de silicato/CO₂, usado para el vaciado de probetas

Se instalaron termopares de tipo "K" Cromel-Alumel de calibre 18 recubiertos por una funda bifilar de alúmina y ubicados en el centro geométrico de la cavidad del molde de arena, asegurando que las puntas tuvieran una soldadura efectiva y no presentaran oxidación ya que durante el experimento estuvieron en contacto directo con el metal líquido. En los extremos inferior y superior de la cavidad del molde se colocó una placa de asbesto de 1cm de espesor por 5 cm de diámetro; la placa inferior se posicionó durante el moldeo y la placa superior, inmediatamente después del llenado del molde. Los moldes se colocaron en una caja de fundición (usados para fabricar moldes de arena en verde) y rellenaron con arena en verde para dar soporte a los moldes fraguados (uno por caja/4 por colada)^(13, 14).

Los termopares de los moldes fueron conectados a un sistema adquirente de datos a IOTTECH TEMPSCAN 1100, donde se registraron en archivos de datos las señales provenientes del termopar empleando una frecuencia de adquisición de 10 hz. (o sea una lectura cada 0.1 segundos).

Las curvas de enfriamiento obtenidas experimentalmente fueron procesadas empleando los programas presentados en el Anexo I.

Análisis Metalográfico

Con el fin de comprobar la naturaleza del grafito en las muestras bajo estudio, se procedió a efectuar su preparación Metalográfica. De cada probeta se obtuvieron dos muestras realizando un corte en la sección transversal perpendicular al eje de simetría del cilindro. Las muestras fueron sometidas a observación sin ataque para verificar el grafito resultante y tratamiento de nodulización según corresponde, además se sometieron a microataque para determinar la matriz y otros microconstituyentes en las probetas. Las muestras obtenidas fueron preparadas para su observación en el microscopio óptico mediante técnicas convencionales de preparación de superficies hasta un pulido con alúmina de 0.05 μm .⁽¹⁷⁻¹⁹⁾

El micro ataque se realizó mediante inmersión alternada en una solución de nital al 3% (HNO₃ conc. 3% en etanol), enjuagando con agua destilada entre cada inmersión y repitiendo esta operación hasta obtener los resultados deseados.

CAPITULO V

RESULTADOS EXPERIMENTALES

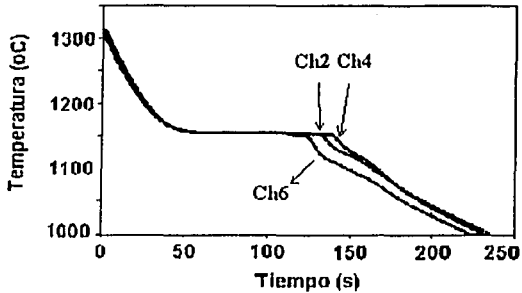


Figura V.1.- Curvas de enfriamiento experimentales asociadas con hierro gris eutéctico

La experimentación antes descrita fue utilizada para obtener las curvas de enfriamiento representativas de los experimentos para el hierro eutéctico gris y el nodular obtenidas mediante fundición y vaciado en moldes de arena. Para tal efecto se obtuvieron tres réplicas para cada caso de interés. En la Fig. V.1, se muestran las curvas de enfriamiento experimentales obtenidas para el Hierro Gris Eutéctico. En la Figura V.2 se muestran las curvas experimentales de enfriamiento asociadas con el Hierro Dúctil Eutéctico.

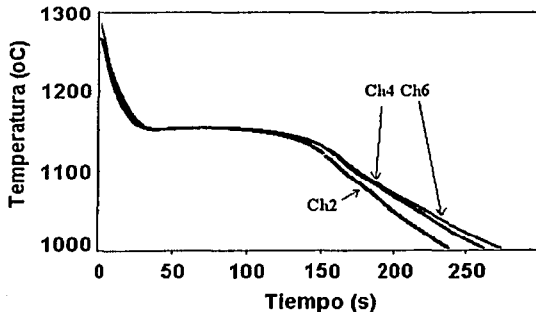


Figura V.2. Curvas de enfriamiento experimentales asociadas con hierro nodular eutéctico

Observando estas figuras se puede constatar que existen diferencias entre las curvas asociadas con cada caso bajo estudio. En la figura IV.5, se muestran superpuestas dos

curvas típicas asociadas con cada caso bajo estudio, con el fin de resaltar las diferencias encontradas.

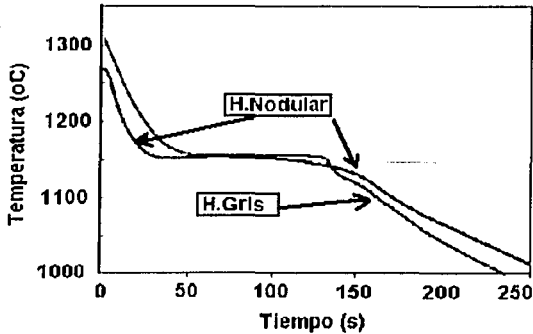


Figura V.3.- Curvas de enfriamiento experimentales asociadas con hierro eutéctico gris y nodular

En la Figura V.3 se observa que en el caso del hierro gris, la solidificación finaliza de una manera relativamente abrupta, como se desprende del cambio observado al final de la meseta eutéctica, mientras que para el hierro nodular se observa una transición relativamente suave entre el final de la solidificación y el inicio del enfriamiento del sólido. Se analizaron las curvas de enfriamiento para determinar los tiempos de inicio y fin de solidificación siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 3 y analizando su primera derivada.

La tabla V. 1 muestra los tiempos de inicio y fin de solidificación extraídos de las curvas de enfriamiento experimentales, así como los tiempos locales de solidificación asociados.

Tabla V.1.- Tiempos de Inicio y fin de solidificación, y tiempo local de Solidificación para las muestras experimentales de hierro eutéctico gris y nodular.

Muestra de Hierro	Tiempo de Inicio (segundos)	Tiempo de Fin (segundos)	Tiempo local de solidificación
Gris Eutéctico 1-Ch2	31.1	132.9	101.8
Gris Eutéctico 3-Ch4	35	140.1	105.1
Gris Eutéctico 4-Ch6	35.1	123.6	98.5
Nodular Eutéctico 1-Ch2	20.4	169.6	149.2
Nodular Eutéctico 2-Ch3	16.1	156.9	140.8
Nodular Eutéctico 4-Ch6	18.9	162.4	143.5

De la tabla V.1 se infiere que, a pesar de tener una composición química, una temperatura de colada y masas similares, las muestras de hierro nodular presentan un tiempo local de

solidificación mayor al asociado con las muestras de hierro gris, lo cual obviamente esta relacionado con las diferencias existentes entre las cinéticas de solidificación respectivas.

Tabla V.2.- Entalpías de solidificación del hierro eutéctico gris y nodular..

Muestra de Hierro	Entalpía (J/Kg)
Gris Eutéctico Teórico	-220,000
Gris Eutéctico 1-Ch2	-168,427
Gris Eutéctico 2-Ch3	-133,262
Gris Eutéctico 3-Ch4	-149,521
Gris Eutéctico 4-Ch6	-131,035
Promedio	-145,561
Nodular Eutéctico Teórico	-213,000
Nodular Eutéctico 1-Ch2	-183,347
Nodular Eutéctico 2-Ch3	-231,909
Nodular Eutéctico 3-Ch4	-126,102
Nodular Eutéctico 4-Ch6	-202,131
Promedio	-185,572

En la tabla V.2 se muestran que el hierro nodular tiene asociada una la entalpía de solidificación mayor que el hierro gris una vez aplicado el método de Newton a las curvas experimentales.

En el capítulo VI, lo anterior será analizado en mayor detalle empleando el método de Newton y los modelos mecanísticos elaborados.

Finalmente en las figuras. V.4 y V.5 se muestran las microestructuras típicamente asociadas con cada muestra analizada. A este respecto cabe señalar que el análisis metalográfico confirmó que se obtuvieron las microestructuras esperadas en cada uno de los dos casos bajo estudio. Lo anterior puede constatarse al observar estas figuras.

Hierro Gris Eutéctico

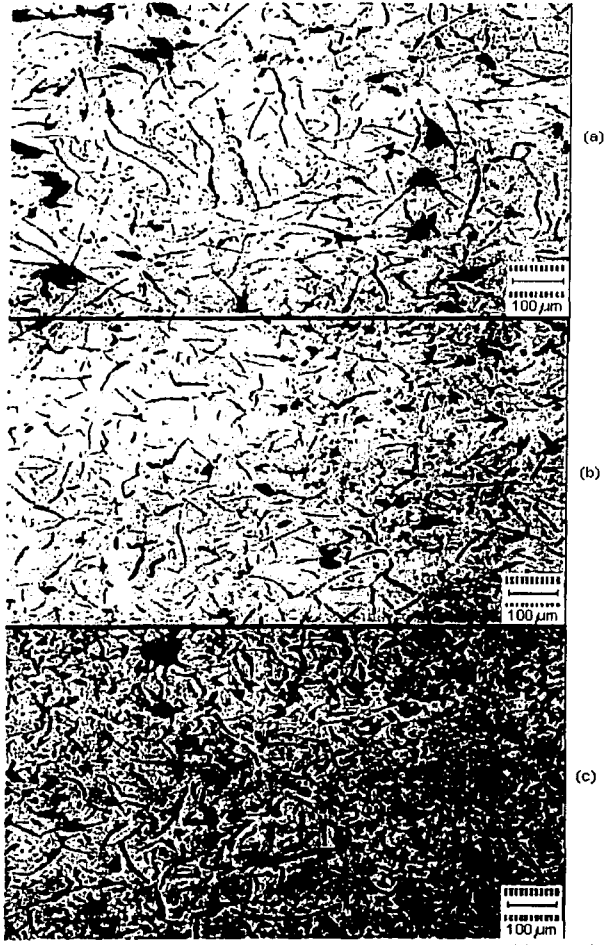


Figura V.4. Micrografías típicas asociadas con las tres muestras de hierro gris eutéctico sin ataque, 100X.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Hierro Nodular Eutéctico

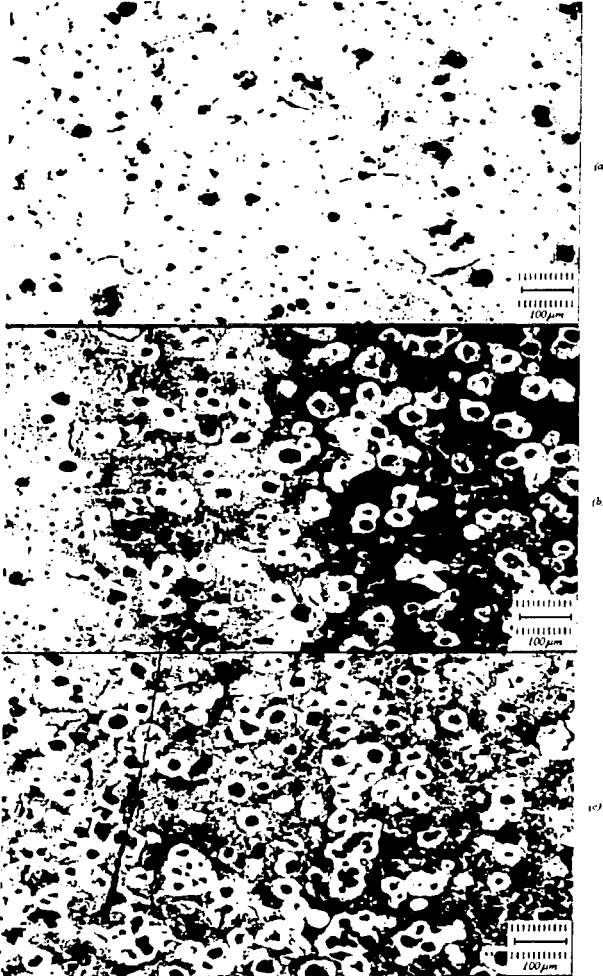


Figura V.5. Micrografías típicas asociadas con las tres muestras de hierro nodular eutéctico con ataque, 100X.

CAPITULO VI

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el capítulo anterior se mostraron las curvas de enfriamiento experimentales asociadas con los casos bajo estudio. Como ejemplo exponemos a la figura VI.1 donde se muestran dos curvas de enfriamiento típicas, una para cada caso de interés. Observando esta figura se puede constatar que existen diferencias entre las curvas asociadas con cada caso bajo estudio. En la figura VI.1 con el fin de resaltar las diferencias encontradas, se muestran superpuestas dos curvas típicas asociadas con cada caso bajo estudio.

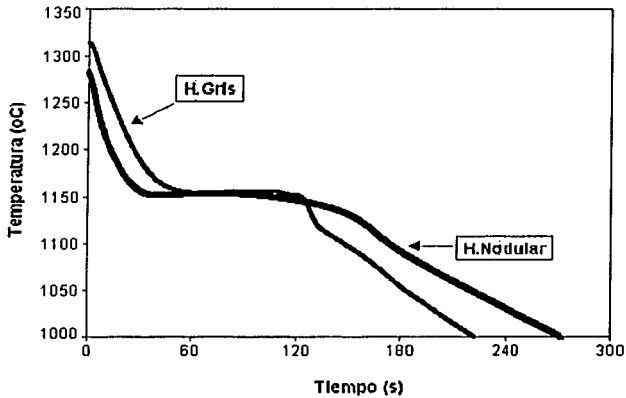


Figura VI.1 Curvas de enfriamiento experimentales asociadas con hierro eutéctico gris y nodular

En la Figura VI.1 se observa que en el caso del hierro gris, la solidificación finaliza de una manera relativamente abrupta, como se desprende del cambio observado al final de la meseta eutéctica, mientras que para el hierro nodular se observa una transición relativamente suave entre el final de la solidificación y el inicio del enfriamiento del sólido; además de observar un tiempo local de solidificación mayor para el hierro nodular que para el hierro gris (ver tabla V.1).

En el Capítulo V se encontró que, a pesar de tener una composición química, una temperatura de colada y masas similares, las muestras de hierro nodular presentan un tiempo local de solidificación mayor al asociado con las muestras de hierro gris, lo cual está relacionado con las diferencias existentes entre las cinéticas de solidificación respectivas.

De acuerdo con el objetivo principal de este trabajo se procedió a aplicar el Método de Newton para calcular las cinéticas de solidificación asociadas con los casos bajo estudio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

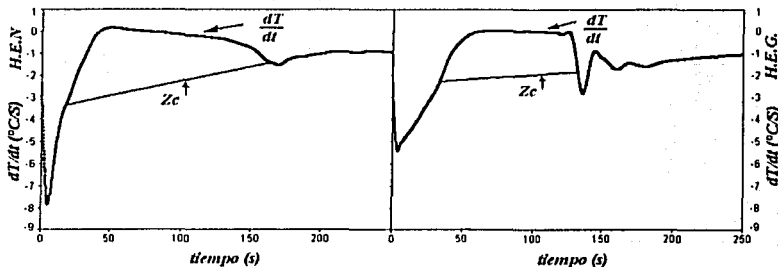


Figura VI.2.-Primera Derivada de la curva de enfriamiento (dT/dt) y su ajuste mediante el Método de Newton ZC para el hierro eutéctico nodular (izquierda) y gris (derecha).

De acuerdo con los resultados de este método, podemos observar en la figura VI.2 una diferencia marcada en las curvas asociadas con la primera derivada de la temperatura con respecto al tiempo. Este tipo de comportamiento mostrado en la figura VI.2 fue repetitivo en las demás muestras procesadas por el método de Newton. En la figura siguiente podemos ver la capacidad que tiene el método de Newton de distinguir los diferentes mecanismos de crecimiento eutéctico asociados con cada caso de interés. De acuerdo con la literatura especializada podemos inferir que el método de Newton muestra una concordancia lógica con los resultados arrojados (ver figura V.3).

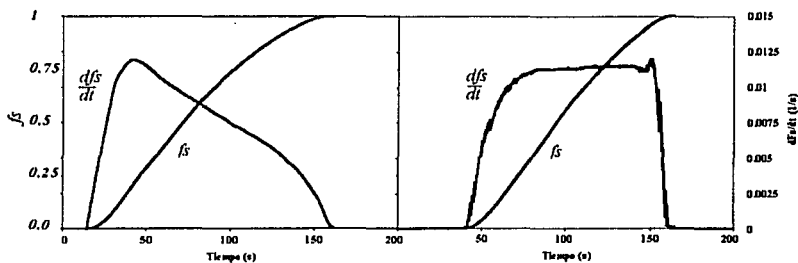


Figura V.3.-Fracción sólida (F_s) y su evolución (dF_s/dt) para un hierro eutéctico nodular (izquierda) y uno gris (derecha).

En la figura V.3 se observan la fracción sólida y velocidad de solidificación del metal asociado a un hierro eutéctico nodular y uno gris durante su enfriamiento. En la figura V.3 se puede apreciar claramente donde inician y finalizan las etapas de solidificación (etapa II), y se puede apreciar el hecho de que existe un tiempo local de solidificación mayor para el hierro eutéctico nodular que para el Hierro Eutéctico Gris, además de diferencias notables en la evolución de las velocidades de formación de sólido, donde los dos hierros muestran al inicio de la etapa II las mismas velocidades de solidificación. No obstante, El H.E.N. presenta una reducción de la velocidad de solidificación al avanzar la etapa II generando un tiempo mayor para finalizar dicha etapa; típica de un crecimiento eutéctico controlado por difusión. Por otro lado el H.E.G. mantiene

aparentemente la misma velocidad hasta agotar la fase líquida del metal para finalizar de manera abrupta, concordando con el crecimiento eutéctico irregular.

A continuación se muestran los resultados y las observaciones hechas de los gráficos y datos obtenidos, una vez que se procedió a aplicar el método de Newton para extraer la información relativa a la cinética de solidificación siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo III y descrito gráficamente en las siguientes figuras.

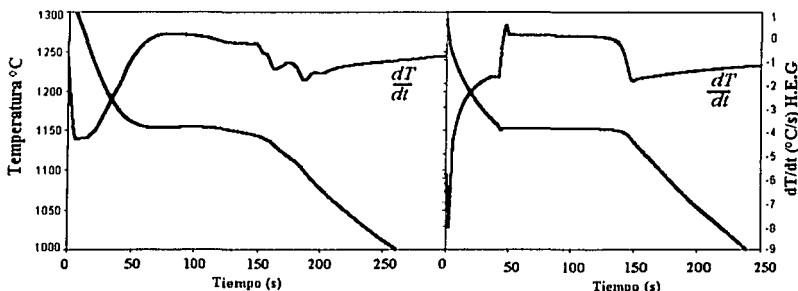


Figura VI.4.- Curvas de enfriamiento y primeras derivadas aplicada a una curva de enfriamiento de un hierro gris eutéctico experimental y simulada (izquierda y derecha respectivamente).

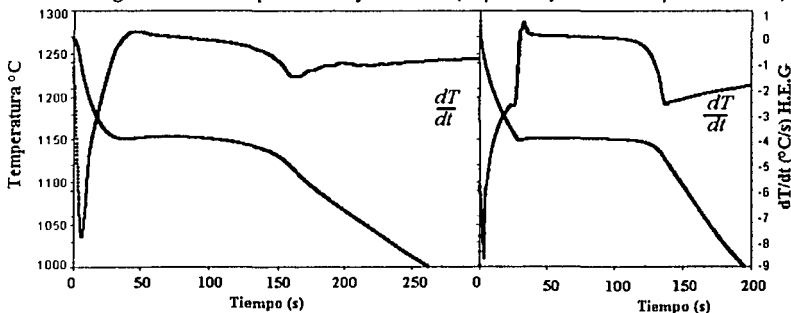


Figura VI.5.- Curvas de enfriamiento y primeras derivadas aplicada a una curva de enfriamiento de un hierro nodular eutéctico experimental y simulada (izquierda y derecha respectivamente).

Las figuras VI.4 y VI.5 se muestran las curvas de enfriamiento experimentales y su primera derivada con respecto al tiempo ($\frac{dT}{dt}$) típicas para el Hierro Eutéctico Gris y Hierro Eutéctico Nodular, las cuales contrastan con las curvas de enfriamiento simuladas por los micro macro modelos. Los cambios de pendientes mostrados por las curvas experimentales muestran un suavizado mayor que las predichas por el micro-macro modelado para las aleaciones bajo estudio volviendo evidente esta característica la curva representada por la derivada ($\frac{dT}{dt}$).

En las figuras VI.4 y VI.5, se muestran alternadamente las curvas de enfriamiento y la derivada de la temperatura con respecto al tiempo del hierro gris eutéctico y nodular eutéctico. Estos gráficos nos muestran la magnitud de la analogía alcanzada entre las curvas de enfriamiento simuladas con respecto a las encontradas de manera experimental, además las diferencias entre las mismas curvas simuladas. En las curvas modeladas se observa evolucionan diferente durante la etapa de solidificación, también se demuestra que no existe un subenfriamiento y recaescencia de la misma manera que en los casos teóricos. Por otro lado los casos experimentales tienen una forma suavizada que contrastan con la forma angular de los modelos simulados.

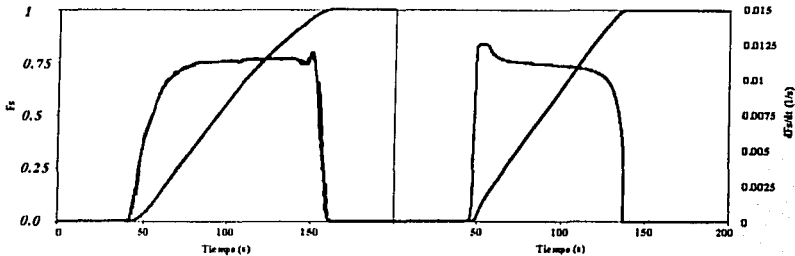


Figura VI.6.- Fracción solidificada y velocidad de avance de la fracción de un hierro nodular eutéctico experimental y simulada (izquierda y derecha respectivamente).

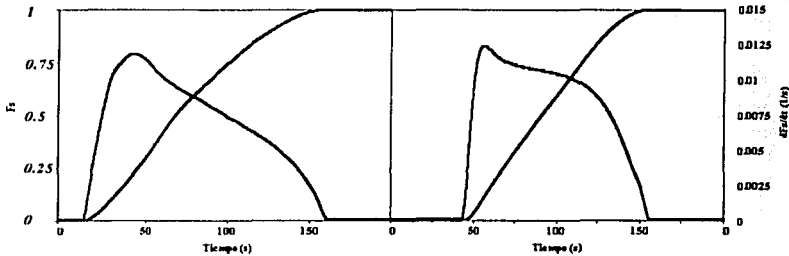
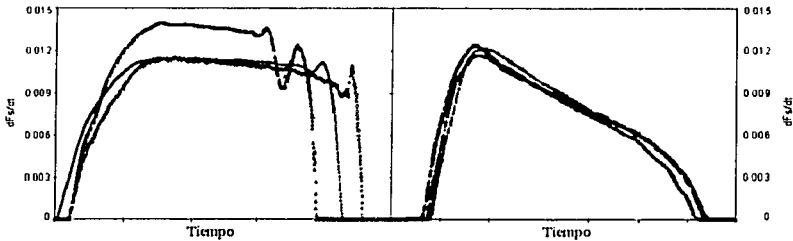


Figura VI.7.- Fracción solidificada y velocidad de avance de la fracción de un hierro nodular eutéctico experimental y simulada (izquierda y derecha respectivamente).

Las figuras VI.6 y VI.7 nos muestran para cada caso en particular la fracción solidificada durante el enfriamiento de los hierros, así como la velocidad formación de la fracción sólida. Las figuras presentadas muestran las similitudes cualitativas entre los resultados experimentales y los simulados para cada caso señalado. Además de que podemos comprobar la eficiencia del método de Newton para revelar el efecto que tienen los dos diferentes modelos de crecimiento eutéctico utilizados para el micro macro modelado (Capítulo II). Una característica importante que salta a la vista es la desaceleración presentada por el H.E.N. y su modelado, en contra parte con el propuesto y encontrado por el H.E.G donde la velocidad de formación de solido parece ser constante durante la solidificación para posteriormente culminar abruptamente. Esta característica modifica el flujo de calor generado por el cambio de fase con respecto al tiempo, el tiempo local de solidificación y la temperatura del metal en función del tiempo. Las figuras VI.6 y VI.7

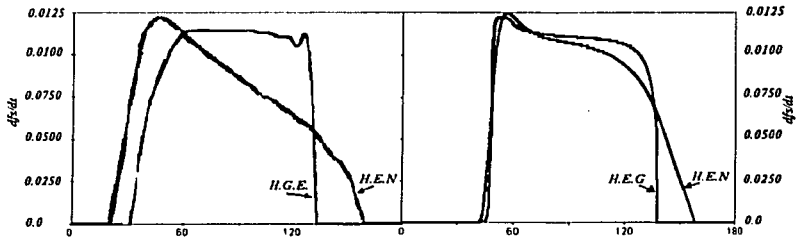
muestran curvas de forma similar para las fracciones solidificadas en función del tiempo, pero en el caso particular del H.E.G. modelado nos revela un pequeño segmento convexo ubicado al inicio de la etapa de solidificación (etapa II).

Comparando las cinéticas de solidificación experimentales de los hierros eutéctico gris y nodular de la figura VI.8 se puede evidenciar que el método de Newton exterioriza de manera eficaz las diferencias entre cinéticas de solidificación. Así también, se advierte que los resultados son reproducibles y al ser cualitativo el análisis en este documento, el error encontrado puede despreciarse y tratarse con mayor profundidad en siguientes estudios.



Figuras VI.8.- Velocidades de solidificación asociada con el hierro eutéctico gris y el nodular (izquierda y derecha respectivamente), de acuerdo con la aplicación del método de Newton a las curvas de enfriamiento experimentales.

Analizando la figura VI.8 se puede observar que la curva asociada con velocidad de formación de sólido en el Hierro Eutéctico Nodular existe una reducción paulatina de velocidad de formación del sólido conforme transcurre la solidificación, lo cual indica que la solidificación del hierro eutéctico nodular se ve sometida a restricciones cada vez más importantes conforme transcurre la solidificación; mientras que el hierro eutéctico gris mantiene una velocidad casi constante de formación de sólido hasta agotar la fase líquida.



Figuras VI.9.- Velocidad de solidificación asociadas con hierro eutéctico gris y nodular obtenidas de manera experimental y simuladas (izquierda y derecha respectivamente) procesadas mediante el método de Newton.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La explicación al comportamiento representado en la figura VI.9 se debe a que el hierro eutéctico nodular ve restringida la solidificación de manera progresiva al necesitar difundir carbono a través de una capa envolvente de austenita cada vez más grande. Para respaldar lo anterior en la figura VI.11 se muestra la evolución del radio del núcleo de grafito y de la esfera envolvente de austenita proporcionada por el micro macro modelo elaborado como parte de este trabajo. En la figura VI.11 podemos observar que el radio de nódulo presenta un rápido crecimiento al inicio y al final de la solidificación, sin embargo reduce su velocidad durante el periodo comprendido entre los 60 y los 120 segundos (etapa II).

El hierro nodular eutéctico solidifica de manera divorciada (no cooperativa) y presenta restricciones difusivas anteriormente señaladas y por ende observa una disminución tan marcada en la velocidad de formación de sólido al final de su solidificación. El análisis anterior muestra que el método de Newton es capaz de discernir diferencias en cinéticas de solidificación en aleaciones metálicas. Así como la gran utilidad del modelado mecanístico como una herramienta auxiliar en el estudio e interpretación de los resultados experimentales enfocados al estudio de la solidificación.

Finalmente y con el fin de complementar el análisis a continuación se presentan las propuestas fenomenológicas que se infieren de los modelos mecanísticos elaborados, con el fin de explicar los resultados obtenidos con relación a las diferentes cinéticas de solidificación reveladas por el análisis de Newton a las curvas de enfriamiento experimental. Para tal efecto se analizará de manera simultánea, la evolución de diferentes parámetros térmicos y cinéticos de solidificación extraídos de las simulaciones.

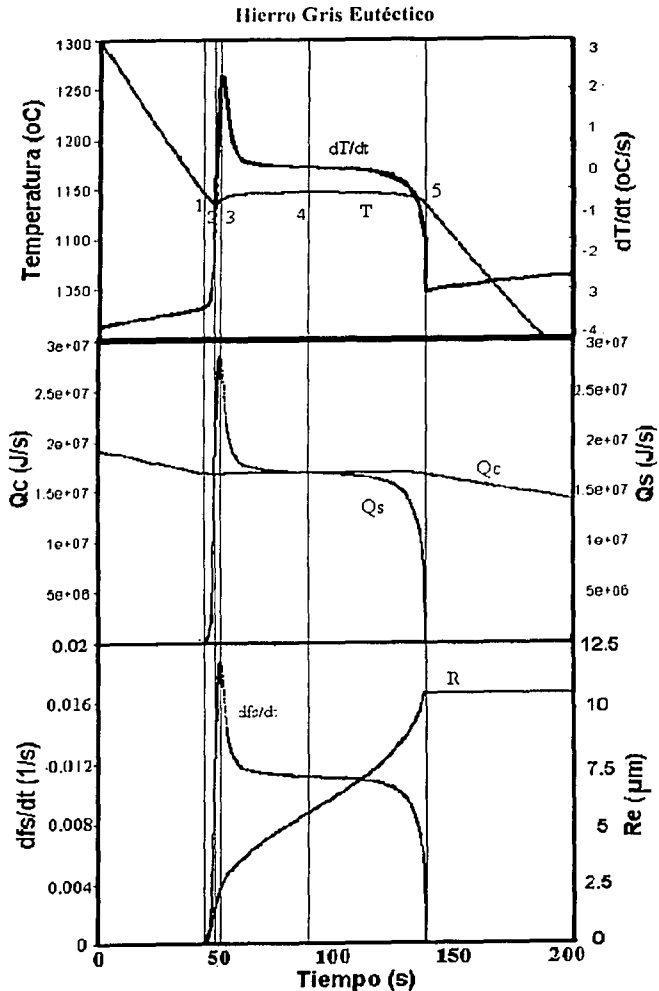


Figura VI.10.-Representación esquemática de la cinética de solidificación de un hierro eutéctico gris.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Hierro Nodular Eutéctico

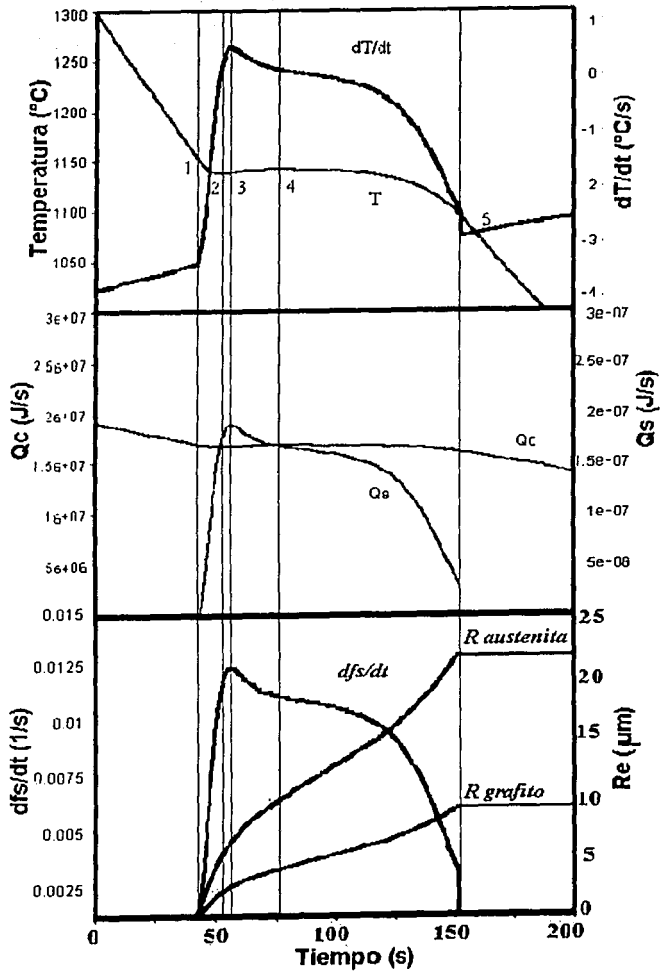


Figura VI.11.-Representación esquemática de la cinética de solidificación de un hierro eutéctico nodular.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La Figura VI.10 y VI.11 representan la evolución de los parámetros térmicos y cinéticos del hierro eutéctico gris y nodular calculados por los modelos elaborados, los cuales fueron utilizados para el estudio de cinéticas de solidificación en este trabajo. En los gráficos se ejemplifican el acoplamiento de transferencia de energía y con la cinética de solidificación eutéctica mostrada en el Capítulo I mediante las ecuaciones generadas a partir del balance general de energía mostrados en el Capítulo II. En ellas se muestran las curvas de enfriamiento (T) y sus derivadas (dT/dt) con respecto al tiempo, los flujos de calor extraídos por el molde Q_c , y generados debido al cambio de fase (solidificación) Q_s , las cinéticas de solidificación, representadas por la velocidad de formación de sólido, dfs/dt , para Hierro Gris, el radio de grano metálico eutéctico R y para hierro nodular el radio de la austenita y radio del grafito.

En la figura VI.10 y VI.11 se aprecia que, inmediatamente después de que el metal es vaciado en el molde, la temperatura cae rápidamente debido al choque térmico inicial ya que el molde, que se encuentra inicialmente a temperatura ambiente entra en contacto con el metal líquido a la temperatura de colada y extrae una cantidad considerable de calor. Sin embargo, a medida que transcurre el proceso, etapa I, la progresiva saturación térmica del molde provoca que el flujo de calor extraído sea cada vez menor (dQ/dt) y que la velocidad de enfriamiento sea cada vez menos negativa, tendencia que continúa hasta el final de esta etapa, cuando inicia la solidificación, ver punto 1, de las figuras, de interés, punto en el cual inicia la nucleación y el crecimiento granos eutécticos (1153°C).

Una vez nucleados estos embriones (figuras VI.10 y VI.11), se puede observar que la solidificación inicia y se realiza a una velocidad cada vez mayor (dfs/dt), provocando la liberación de cantidades progresivamente mayores de calor latente, Q_s hasta que, en el punto 2, el calor liberado por la solidificación iguala al calor extraído por el molde, lo cual corresponde al mínimo que muestra la curva de enfriamiento y también al instante en donde por primera vez la derivada de la temperatura con respecto al tiempo vale cero. Cabe señalar que en este momento el subenfriamiento que experimentan los granos en crecimiento es máximo, por lo cual la velocidad de formación de sólido sigue su tendencia creciente.

Sin embargo después de este punto, el calor liberado es mayor que el extraído por el molde lo cual produce la recalcificación y con esto la disminución progresiva del subenfriamiento. Lo anterior causa que la velocidad de formación de sólido crezca cada vez menos hasta que se alcanza un máximo en el punto 3, punto en el cual logra su máximo nivel y también el mas rápido crecimiento de los radios promedios de los granos eutécticos y corresponde al punto de inflexión en la curva de enfriamiento durante la recalcificación, cuando cambia su curvatura de positiva a negativa.

Sin embargo, conforme sigue avanzando la etapa II la energía generada por el cambio de fase se ve reducida por la reducción de la velocidad de solidificación asociada con la recalcificación, la cual continúa debido que el calor liberado Q_s sigue siendo mayor al extraído Q_c tendencia que continúa hasta el punto 4; punto en el cual se vuelven a igualar el flujo de calor que se extrae por el molde y el flujo de calor que se genera en el baño metálico ($Q_c = Q_s$), la pendiente de la derivada de la temperatura con respecto al tiempo es igual a cero de nuevo y esto se manifiesta con un máximo en la curva de enfriamiento, que corresponde con la temperatura de recalcificación máxima.

A partir de este momento Q_c es mayor que Q_s y el sistema vuelve a reducir su temperatura, sin embargo el efecto del interbloqueo de los granos eutécticos en crecimiento así como el gradual agotamiento del metal líquido remanente se traducen en una velocidad de solidificación y una energía liberada por el cambio de fase decrecientes lo cual se refleja en la caída de temperatura a partir del punto 4 y hasta el punto 5, punto en el cual la solidificación cesa debido a que el líquido solidificándose está exhausto y finaliza la solidificación con el radio máximo alcanzado al final de la etapa II.

Una vez que el sistema está completamente sólido y el calor generado por cambio de fase (Q_s) es igual con cero, el metal continuará su enfriamiento debido al flujo de calor extraído por el molde, el cual sigue disminuyendo debido a su saturación térmica y el enfriamiento continuará hasta que el metal sólido alcance la temperatura ambiente.

Ambos modelos, presentados anteriormente tienden a ser similares en las etapas I y III, etapas en las cuales el efecto que tiene la cinética de solidificación y la generación de calor debido al cambio de fase no afecta al sistema ya que es considerada de igual manera para ambos modelos, como se demuestra en las figuras VI.10 y VI.11, con la evolución de Q_c en estas etapas.

En las figuras VI.10 y VI.11 se puede observar que la solidificación correspondiente al H.E.G. alcanza una velocidad mayor que la lograda por el H.E.N. al inicio de la etapa II (punto 3), cabe señalar que el H.E.G. durante la etapa II mantiene una velocidad casi constante y finaliza de una manera abrupta (entre los 60 y 140 segundos); relacionada con el crecimiento eutéctico acoplado de dos fases que solidifican en forma cooperativa. Por otro lado, el H.E.N. una vez que alcanza su máxima velocidad de solidificación decrece de manera considerable conforme transcurre la solidificación en la etapa II, este efecto está relacionado a la aparición de una capa de austenita cada vez mayor que envuelve al nódulo de grafito, como se describe en el crecimiento eutéctico controlado por difusión.

La austenita creciendo alrededor del núcleo de grafito forma una resistencia que impide el paso del grafito hacia el nódulo como se puede ver en la figura V.11. Este comportamiento es manifestado de la misma manera al aplicar el método de Newton a las curvas experimentales como se muestra en el capítulo IV, en él las velocidades de solidificación hacen analogía a los modelos propuestos.

En las figuras VI.10 y VI.11 se puede ver que ambos modelos presentan diferentes temperaturas hacia el final de la solidificación (del punto 4 al 5) punto en el que se agota la fase líquida. Cabe resaltar que en el caso del H.E.N. presenta una temperatura de casi 1100 °C al final de la etapa II en contrapartida con el H.E.G. de casi 1150 °C. Comparando los flujos de calor extraídos y generados (segundo cuadro de la figura VI.10 y VI.11) para ambos modelos, podemos evidenciar la influencia ejercida por la velocidad de la fracción sólida para que el medio pueda llegar al equilibrio térmico (punto 2 y 4).

En las figuras VI.8 se muestran los valores de velocidades de solidificación, donde el valor inicial para todas las muestras es el mismo, 0.011 (1/s) de fracción sólida por segundo aproximadamente. Sin embargo las velocidades finales al término de la solidificación son de 0.011 (1/s) para el caso del hierro gris eutéctico y de 0.006 (1/s) para el hierro nodular eutéctico antes del empalmamiento celular.

El método de Newton proporcionó datos de Entalpía de Solidificación de los modelos experimentales para El Hierro Eutéctico Nodular de 185,816 J/Kg , valores de Entalpía más cercanos a los reportados por la literatura 220,000 J/Kg que los encontrados por el Hierro Eutéctico Gris de 145,561 J/Kg con un error del 16 y 34% respectivamente (ver Anexo III).

Los resultados encontrados en las curvas Experimentales y Teóricas fueron similares en cuanto a la recalcificación, los cuales mostraron 2 y 3 grados de recuperación, pero el subenfriamiento en el inicio de solidificación para las curvas teóricas muestran una forma angular, no suavizadas como lo muestran las curvas experimentales

Los valores de entalpías de fusión obtenidas revelan una diferencia de 40,314 Joules/Kg. (un 21% con respecto al hierro eutéctico nodular) donde el hierro eutéctico gris promedio -145.558 Joules/Kg, mientras que el hierro eutéctico nodular resultó -185.872 Joules/Kg

Los resultados del análisis arrojado por el espectrómetro de emisión de chispa Spectrolab (Lawra18B) muestra que el carbono equivalente sobrepasa al carbono eutéctico, por lo que se realizaron varios intentos para lograr la curva de enfriamiento real eutéctica. Esto es decir que, la línea trazada por las lecturas de tiempo/temperatura no tendrá que tener cambios de pendientes sino hasta que se alcance la temperatura eutéctica de 1153° C (temperatura eutéctica del diagrama de fases estable binario). La composición química para el hierro eutéctico gris y nodular dio el carbono equivalente resultante de 4.79 y 4.83 respectivamente. Los análisis químicos obtenidos resultaron semejantes en ambos casos por lo que se supuso que los hierros eran químicamente semejantes. (A excepción de Magnesio)

Las muestras analizadas por Metalografía revelaron una matriz perlítica influenciada por la concentración de Manganeso presente en las muestras. En las metalografías de las probetas vaciadas para un hierro eutéctico nodular se muestran los nódulos de grafito envueltos en una capa de ferrita. Además se observa que su diámetro aparente es de aproximadamente de 3 veces el diámetro de carbono.

Como se puede apreciar en las figuras VI.6, VI.7 y VI.8 existe una concordancia cuantitativa entre las velocidades de solidificación predicha para cada uno de los hierros teóricos y experimentales no mayor a 25 por ciento. El efecto derivado para cada crecimiento eutéctico es bien identificado por el método de Newton aplicado a las ecuaciones Teóricas. En el inicio de la etapa dos del enfriamiento del metal (solidificación) la nucleación propuesta es muy pronunciada lo que se refleja como un pico agudo en las figuras y es instantáneo, lo que en contrapunto no se observa para las muestras experimentales.

No obstante el alto contenido de Azufre en el hierro, la eficiencia del método de adición de Magnesio en el hierro eutéctico nodular fue efectiva. Además de que el se valoró de la misma manera el bajo porcentaje de eficiencia en el proceso (58.75 %). Del mismo modo, coeficiente de transferencia del molde para el modelo propuesto en este trabajo que se fundamenta en la transferencia de calor por conducción a través de las paredes del molde de arena ajustó las curvas teóricas modeladas en éste trabajo de forma satisfactoria, donde $b_2 = 1000 \text{ J/m}^2\text{s}^\circ\text{C}^{(4,8)}$

Conclusiones

El Método de Newton aplicado al procesamiento numérico de curvas de enfriamiento experimentales y simuladas asociadas con las aleaciones bajo estudio, es capaz de desprender información relacionada con la cinética de formación de dos diferentes modelos de crecimiento eutéctico. Además, el método de Newton mostró que fue capaz de diferenciar las cinéticas de solidificación y arrojar datos de velocidades de solidificación entre un hierro eutéctico gris y uno nodular de una composición química similar. Del mismo modo, demostró que las ecuaciones utilizadas para las aleaciones de interés muestran una aceptable aproximación con los resultados experimentales en relación a la velocidad de crecimiento eutéctico obtenida por el método de Newton.

Los modelos mecanísticos utilizados permiten simular la evolución térmica de dos metales químicamente similares mediante el acoplamiento de fenómenos térmicos y cinéticos asociados con el enfriamiento y solidificación de un hierro eutéctico gris y uno nodular, de los cuales se pudo obtener información relacionada con el Hierro Eutéctico Gris y el Nodular.

El análisis de resultados obtenidos experimentalmente y mediante los modelos generados permiten explicar los fenómenos de transferencia de calor en un sistema molde-metal, velocidades de enfriamiento y velocidades de solidificación ocurridos de una manera gráfica y cuantitativa. Del mismo modo, permite evaluar las diferencias entre las dos aleaciones propuestas.

El método usado permite tener información relacionada con la solidificación de aleaciones de interés comercial y muestra por primera vez datos cinéticos de dos hierros eutécticos con diferentes mecanismos de crecimiento.

Los resultados obtenidos sugieren que el hierro eutéctico nodular presenta una cinética de solidificación más restringida que la mostrada por el hierro eutéctico gris. La propuesta fenomenológica que se desprende del análisis de la evolución de parámetros térmicos y cinéticos indica que las restricciones mostradas por el hierro eutéctico nodular se deben que conforme transcurre su solidificación y ya que su crecimiento en este caso es controlado por la difusión de carbono en austenita, el carbono debe difundir a través de una capa de austenita con un espesor cada vez mayor, lo cual explica las diferencias observada entre el hierro gris y nodular.

Anexo I

Cálculo de la Curva Cero (Curva Cero de Newton)

Para el cálculo de la curva cero, se necesitan elegir 2 puntos sobre la primera derivada que indican el inicio y final de la solidificación, respectivamente y se recurre a una interpolación exponencial de la forma:

$$T = -A \exp(B \cdot t) \quad (1.1)$$

La forma tiene una justificación matemática a partir del balance de energía:

$$\frac{dT}{dt} = -A \exp(B \cdot t) \cdot (B) = -A \cdot B \exp(B \cdot t) = -C \exp(B \cdot t) \quad (1.2)$$

Procedimiento empleado:

(a) Obtener, sobre la curva de velocidad de enfriamiento, los valores asociados a los puntos de referencia de inicio (t_{is}) y fin (t_{fs}) de la solidificación:

$$\left(t_{is}; \left(\frac{dT}{dt} \right)_{is} \right) \quad (1.3)$$
$$\left(t_{fs}; \left(\frac{dT}{dt} \right)_{fs} \right)$$

a partir de estos dos puntos se tiene:

$$\frac{dT}{dt} \Big|_{t_{is}} = -C \exp(B \cdot t_{is}) \quad \text{correspondiente al tiempo de inicio de la solidificación.}$$

$$\frac{dT}{dt} \Big|_{t_{fs}} = -C \exp(B \cdot t_{fs}) \quad \text{correspondiente al tiempo final de la solidificación.}$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones simultáneas y despejando las constantes B y C, se tiene:

$$C = - \frac{\frac{dT}{dt} \Big|_{t_{is}}}{\exp(B \cdot t_{is})} \quad (1.4)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

sustituyendo a C en la ecuación del tiempo de inicio se tiene:

$$\frac{dT}{dt} \Big|_{t_{is}} = \left(\frac{dT}{dt} \Big|_{t_{is}} \right) \cdot \exp(B \cdot t_{is}), \quad (1.5)$$

igualando a cero esta expresión, se tiene la ecuación que representa a la curva cero, y se despejan las constantes B y C, respectivamente:

$$\frac{dT}{dt} \Big|_{t_{is}} - \left(\frac{dT}{dt} \Big|_{t_{is}} \right) \cdot \exp(B \cdot t_{is}) = 0; T'_{is} = \left(\frac{dT}{dt} \Big|_{t_{is}} \right); T'_i = \left(\frac{dT}{dt} \Big|_{t_{is}} \right) \cdot \exp(B \cdot t_{is})$$

$$T'_{is} - T'_i \cdot \exp(-B \cdot t_{is}) \cdot \exp(B \cdot t_{is}) = 0$$

$$B = \frac{1}{(t_{is} - t_{is})} \ln \left(\frac{T'_{is}}{T'_i} \right)$$

$$C = - \frac{T'_{is}}{\exp(B \cdot t_{is})}$$

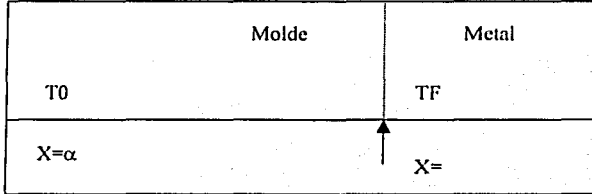
Los valores de estas constantes son empleados para generar la curva cero de Newton como parte del procesamiento numérico efectuado en el programa de cómputo implementado en este trabajo.

Anexo II

Molde semiinfinito

En la resolución de la ecuación de conducción de calor en el molde de arena se asume flujo de calor unidireccional, estado inestable, el molde se considera semi infinito y las propiedades termo físicas del material de molde son constantes.

Condiciones de frontera del modelo a procesar



$\Delta\rho\delta\alpha$

$$\Delta k \Delta T = \rho \delta (cpT) / \delta t$$

Donde:

$$K = \text{cte}; C_p = \text{cte}$$

$$k \Delta^2 T = \rho * cp (\delta T / \delta t)$$

Separando:

$$\Delta^2 T = (\rho * cp / k) (\delta T / \delta t)$$

$$\alpha = (k / \rho * cp)$$

$$\Delta^2 T = (1 / \alpha) (\delta T / \delta t)$$

$$\delta^2 T / \delta X^2 + \delta^2 T / \delta Y^2 + \delta^2 T / \delta Z^2 = (1 / \alpha) (\delta T / \delta t)$$

Para un flujo de calor unidireccional la ecuación se reduce a:

$$\delta^2 T / \delta X^2 = (1 / \alpha) (\delta T / \delta t) \quad \text{Ecuación A}$$

Retomando las condiciones de frontera del modelo, donde:

$$\text{En } X = 0, T = T_f, \text{ y } X = \alpha, T = T_0$$

Para resolver la ecuación, se emplea la función error donde:

$$T = A + B \operatorname{erfc}(x/2(\alpha t)^{1/2})$$

A continuación se comprueba que la función anterior es una solución de la ecuación A.

$$\operatorname{erfc}(f(y)) = (2/(\pi)^{1/2}) \int_0^{f(y)} e^{-m^2} dm$$

$$\operatorname{erfc}(f(y)) = 1 - \operatorname{erf}(f(y)) = (2/(\pi)^{1/2}) \int_{f(y)}^{\infty} e^{-m^2} dm$$

$$\operatorname{erf}(0) = 0; \operatorname{erfc}(0) = 1$$

$$\operatorname{erf}(\infty) = 1; \operatorname{erfc}(\infty) = 0$$

$$\operatorname{erfc}(f(y)) = -\operatorname{erf}(f(y))$$

$$\operatorname{erfc}(-f(y)) = 1 + \operatorname{erf}(f(y))$$

Donde se requieren las siguientes diferenciales:

$$\delta T / \delta t; \delta T / \delta X; \delta^2 T / \delta X^2 = \delta / \delta X (\delta T / \delta X)$$

Las funciones error pueden ser diferenciadas e integradas, para diferenciarlas podemos utilizar la regla de Leibnitz para la diferenciación de integrales:

$$\delta / \delta Y \left(\int_{f_2(Y)}^{f_1(Y)} e^{-m^2} dm \right) = \delta / \delta Y (f_1(Y)) e^{-f_1^2(Y)} - \delta / \delta Y (f_2(Y)) e^{-f_2^2(Y)}$$

Esto es, la derivada de una integral definida cuyos límites inferior y superior son representados por funciones, es igual a la derivada de el límite superior, multiplicada por el argumento de la integral evaluada en el límite superior, menos la derivada del límite inferior. Aplicando esta regla al segundo término a la derecha da la siguiente ecuación:

$$T = A + B \operatorname{erfc}(x/2(\alpha t)^{1/2}) \quad f(x) = x/2 (\alpha t)^{1/2}$$

$$\delta / \delta X (B \operatorname{erfc}(x/2(\alpha t)^{1/2})) = \delta / \delta X (B 2(\alpha t)^{1/2}) \int_{\sqrt{2\alpha t}(1/2)}^{\infty} 1/2 e^{-m^2} dm$$

$$B 2/(\pi)^{1/2} * \delta / \delta X (\alpha) e^{-\alpha} - \delta / \delta X (x/2(\alpha t)^{1/2}) * e^{-(X/2(\alpha t)^{1/2})^2}$$

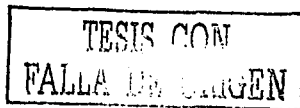
$$2B/(\pi)^{1/2} * \delta / \delta X \int_{y/2(\alpha t)}^{\infty} (1/2) e^{-m^2} dx = B/(\pi)^{1/2} (-1/(\alpha t)^{1/2}) e^{-X^2/4\alpha t}$$

$$\delta T / \delta X = -B / (\alpha \pi t)^{1/2} e^{-X^2/4\alpha t}$$

$$\delta^2 T / \delta X^2 = \delta / \delta X (-B / (\alpha \pi t)^{1/2} e^{-X^2/4\alpha t})$$

$$\delta^2 T / \delta X^2 = (-B / (\alpha \pi t)^{1/2}) \delta / \delta X e^{-X^2/4\alpha t}$$

$$= (-B / (\alpha \pi t)^{1/2}) * e^{-X^2/4\alpha t} * (-X/2\alpha t)$$



$$\delta^2 T / \delta X^2 = (-BX/2(\pi))^{1/2} \alpha^{2/3} \cdot t^{2/3} \cdot e^{-X/4\alpha t^2}$$

$$\delta T / \delta X = 2B/(\pi)^{1/2} \delta / \delta t \int_{X/2(\alpha t)}^{\infty} (1/2) e^{-m^2} dm$$

$$\begin{aligned} \delta T / \delta X &= -2B/(\pi)^{1/2} \delta / \delta t (\alpha) e^{-\alpha} - (\delta / \delta t (X/2(\alpha t))^{1/2} e^{-m^2/4\alpha t^2}) \\ &= -(BX/2(\pi))^{1/2} \cdot \alpha^{1/2} \cdot t^{3/2} e^{-m^2/4\alpha t^2} \end{aligned}$$

$$\delta T / \delta X = (BX/2(\pi))^{1/2} \cdot \alpha^{1/2} \cdot t^{3/2} e^{-m^2/4\alpha t^2}$$

Substituyendo los valores en la ecuación de conducción:

$$\alpha \delta^2 T / \delta X^2 = \delta T / \delta t$$

$$\alpha \delta^2 T / \delta X^2 = \alpha (BX/2(\pi))^{1/2} \alpha^{3/2} \cdot t^{3/2} \cdot e^{-X/4\alpha t^2}$$

$$\alpha \delta^2 T / \delta X^2 = BX/2(\pi\alpha)^{1/2} \cdot t^{3/2} \cdot e^{-X/4\alpha t^2}$$

$$BX/2(\pi\alpha)^{1/2} \cdot t^{3/2} \cdot e^{-X/4\alpha t^2} = BX/2(\pi\alpha)^{1/2} \cdot t^{3/2} \cdot e^{-X/4\alpha t^2}$$

Por tanto la función error es una solución de la ecuación diferencial de

$$\alpha \delta^2 T / \delta X^2 = \delta T / \delta t$$

La velocidad de flujo de calor de la intercara metal-molde está dada por:

$$(q/A)_{X=0} = -K_m (\delta T / \delta t)_{X=0}$$

$$T = T_m + (T_0 - T_m) \operatorname{erfc} X/2(\alpha t)^{1/2}$$

$$(q/A)_{X=0} = (K \cdot \rho \cdot C_p / \pi t)^{1/2} (T_m - T_0)$$

Anexo III

Datos Termodinámicos encontrados en la Literatura

Capacidad Calorífica	$C_p = 5.95 \text{ J/cm}^3\text{°C}$	Hierro Nodular ⁽⁶⁾
	$C_p = 0.837 \text{ J/g°K}$	Hierro Líquido ⁽⁷⁾
	$C_p = 0.754 \text{ J/g°K}$	Hierro Sólido ⁽⁷⁾
	$C_p = 0.166 \text{ Cal/g°C}$	Hierro Fundido ⁽⁸⁾
	$C_p = 0.85 \text{ J/g°C}$	Hierro Fundido ⁽⁵⁾
	$C_p = 0.17 \text{ Cal/g°C}^{(9)}$	
Densidad	$\rho = 6.7 \text{ g/cm}^3$	Hierro Fundido ⁽⁸⁾
	$\rho = 7.0 \text{ g/cm}^3$	Hierro Líquido ⁽⁵⁾
	$\rho = 6.9 \text{ g/cm}^3$	Hierro Sólido ⁽⁹⁾
Entalpía	$\Delta H \text{ Solidificación} = 58.8 \text{ cal/g}^{(9)}$	
	$\Delta H \text{ Solidificación} = 246.02 \text{ J/g}^{(9)}$	
	$\Delta H \text{ Solidificación} = 50 \text{ cal/g}^{(8)}$	
	$\Delta H \text{ Solidificación} = 209.2 \text{ J/g}^{(8)}$	
	$\Delta H \text{ Solidificación} = 234 \text{ J/g}^{(10)}$	Hierro Gris Eutéctico
	$\Delta H \text{ Solidificación} = 180-197 \text{ J/g}^{(10)}$	Hierro Hipoeutéctico Nodular

Anexo IV

Desarrollo de la ecuación que describe la rapidez de crecimiento del nódulo de grafito con una capa austenita.

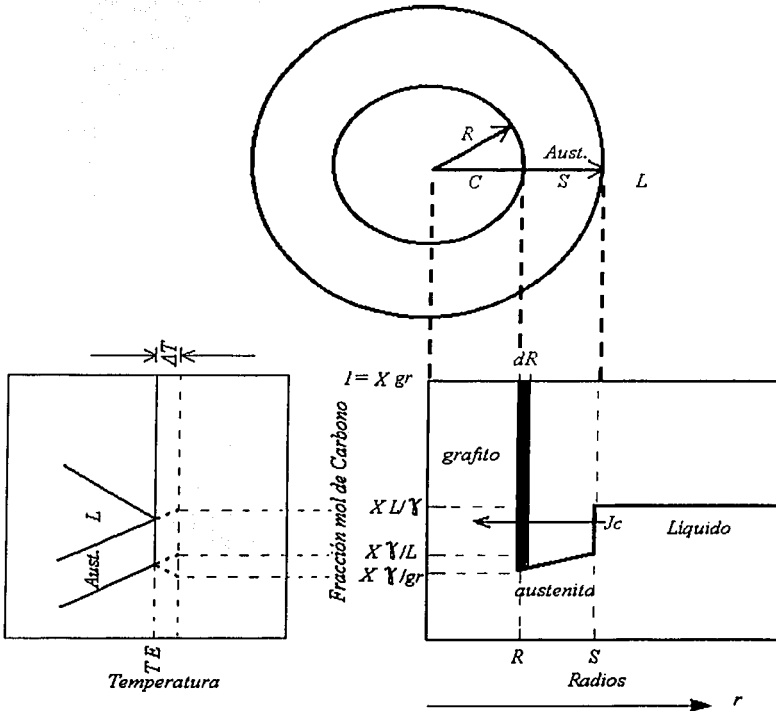


Figura IV.1.- Distribución de concentración de carbono para el crecimiento de un nódulo de grafito por difusión a través de una capa de austenita.

Considerando un perfil de concentraciones acorde con la figura anterior, la primera ley de Fick para el flujo de carbono del líquido que se integra al núcleo de grafito queda de la siguiente forma:

$$J_c = \frac{dm}{dt} = -A * D_c^r \frac{1}{Vm^r} * \left(\frac{dX^r}{dr} \right)_{r=R} \quad \text{1ª ley de Fick (mol/s)} \quad (IV.1)$$

donde el balance de materia para el sistema esta descrita como

$$\frac{dm}{dt} = A \frac{dR}{dt} * \left(X^{rR} - \frac{X^{rR}}{V_m^{rR}} \right) \quad (\text{mol/s}) \quad (\text{IV.2})$$

para calcular $\left(\frac{dX^r}{dr} \right)_{r=R}$ asumimos un estado cuasi-estable. La distribución de concentraciones de carbono en la austenita puede entonces ser descrita por la siguiente ecuación:

$$X^r = \frac{a}{r} + b \quad (\text{IV.3})$$

Las constantes a y b son definidas por las condiciones a la frontera expresadas en la figura IV.1, y $X^r \alpha \frac{1}{r}$.

B.C.

$$r = R, \quad X^r = X^{rR}$$

$$r = S, \quad X^r = X^{rL}$$

Substituyendo

$$X^{rR} = \frac{a}{R} + b, \quad X^{rL} = \frac{a}{S} + b,$$

$$b = X^{rR} - \frac{a}{R}, \quad X^{rL} = \frac{a}{S} + X^{rR} - \frac{a}{R}$$

$$X^{rR} - X^{rL} = a * \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{S} \right)$$

donde

$$a = \frac{X^{rR} - X^{rL}}{\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{S} \right)} \quad \text{y} \quad (\text{IV.4})$$

$$b = X^{rR} - \left(\frac{1}{R} \right) * \frac{X^{rR} - X^{rL}}{\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{S} \right)} \quad (\text{IV.5})$$

substituyendo IV.4 y IV.5 en IV.3 obtenemos el perfil de concentraciones en la capa de austenita:

$$X^{r'} = X^{r'_{kr}} - X^{r'_{li}} + X^{r'_{kr}} - \left(\frac{1}{R}\right) * X^{r'_{kr}} - X^{r'_{li}}, \text{ ó}$$

$$X^{r'} = \left(X^{r'_{kr}} - X^{r'_{li}}\right) * \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{R}\right] + X^{r'_{kr}} \quad (IV.6)$$

derivando la expresión IV.7 con respecto al radio para evaluar $\left(\frac{dX^{r'}}{dr}\right)_{r=R}$

$$\frac{dX^{r'}}{dr} = \frac{d}{dr} \left[CTE1 * \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{R}\right] + CTE2 \right]$$

$$\frac{dX^{r'}}{dr} = CTE \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r}\right),$$

$$\frac{dr^{-1}}{dr} = -r^{-2}$$

$$\left(\frac{dX^{r'}}{dr}\right)_{r=R} = -\frac{X^{r'_{kr}} - X^{r'_{li}}}{R^2 \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{S}\right)} = \frac{X^{r'_{li}} - X^{r'_{kr}}}{R^2 \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{S}\right)} \quad (IV.7)$$

Igualando IV.2 y IV.3 y despejando dR/dt obtenemos

$$A * D_c \frac{1}{Vm^{r'}} * \left(\frac{dX^{r'}}{dr}\right)_{r=R} = A \frac{dR}{dt} \left(\frac{X^{r'_{kr}} - X^{r'_{kr}}}{Vm^{kr}}\right) \quad (IV.8)$$

$$\frac{dR}{dt} = D_c \frac{Vm^{kr}}{Vm^{r'}} \left(\frac{1}{X^{r'_{kr}} - X^{r'_{kr}}}\right) * \left(\frac{dX^{r'}}{dr}\right)_{r=R} \quad (IV.9)$$

Sustituyendo IV.7 en IV.9

$$\frac{dR}{dt} = D_c \frac{Vm^{kr}}{Vm^{r'}} \left(\frac{X^{r'_{li}} - X^{r'_{kr}}}{X^{r'_{kr}} - X^{r'_{kr}}}\right) * \left(\frac{1}{R^2 \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{S}\right)}\right) \quad (IV.10)$$

*Se ha encontrado experimentalmente que el valor promedio de S/R≈2, sin embargo en este trabajo se utilizó la relación de S/R≈2.4

$$R^2 * \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{S} \right] = \left[R - \frac{R^2}{S} \right] \approx \left[R - \frac{R}{2} \right] \approx R \left[1 - \frac{1}{2} \right] \approx 0.5R \quad (\text{IV.12})$$

$$\frac{dR}{dt} = D_V^x \frac{V_{m^{R^x}}}{V_{m^y}} * \left(\frac{1}{0.5R} \right) \left(X^{y_L} - X^{y_{R^x}} \right) \quad (\text{IV.13})$$

Del diagrama de fases Fe-C

$$X^{y_L} - X^{y_{R^x}} = 3.66 * 10^{-4} \Delta T$$

$$X^{R^x} - X^{y_{R^x}} = 0.909$$

$$X^{R^x} = 1$$

$$\frac{dR}{dt} = 9 * 10^{-11} m^2 / s \frac{5.5 * 10^{-6} m^3 / mol}{7 * 10^{-6} m^3 / mol} * \left(\frac{1}{0.5R} \right) \left(\frac{3.66 * 10^{-4} \Delta T}{0.909} \right) \quad (\text{IV.14})$$

Revisión Bibliográfica

- 1.-Metalografía y tratamiento térmico de los metales, Yu. M. Lajtin, tercera edición, Editorial MIR Moscú. pp 361, 1973.
- 2.- Enciclopedia Salvat, Salvat editors, Tomo 6 "hierro", 1976.
- 3.- ASM, Principles of solidification, Solidification of eutectics, Cast iron, Metals Hand Book vol. 15 Casting, pp 119-180, 1985.
- 4.- Fredriksson H. and Svensson I.L.; Computer simulation of the structure formed during solidification of cast iron. 1984, The Physical Metallurgy of Cast Iron Ed. North Holland. 273-283.
- 5.- Bradley F.L. On micro-modeling of eutectic ductile iron solidification,1991, Scripta Metallurgica et Materialia. Vol. 25, 2091-2096.
- 6.- Lesoult G. Castro M. Lacaze J; Solidification of spheroidal graphite cast irons- I. 1998 Physical modeling. Acta Materiala vol.46 No.3, 983-995.
- 7.- Wetterfall S.E; Fredriksson H. and Hillert M. Solidification process of nodular cast iron. 1972 Journal of the Iron and Steel Institute. 323-333.
- 8.- ASM, Metallography and Microstructures, Metals Hand Book vol. 9, pp 242-255, 1985.
- 9.- Cortes Castillo C.A. Implementación del Método de Newton y su Aplicación al Estudio de la Solidificación de Metales y Aleaciones. Tesis de Licenciatura, Fac. de Química, UNAM, 2003.
- 10.- Luna G. M. Simulación e interpretación de una curva de enfriamiento asociada a la solidificación de un hierro nodular eutéctico. 1993. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM.
- 11.- Fras Edward., A Computer-aided simulation of the kinetics of solidification of the eutectic ductile cast Iron.1984, The Physical Metallurgy of Cast Iron Ed. North Holland. 191-199.
- 12.- C. Gonzalez-Rivera, B. Campillo, M. Castro, M Herrera, J. Juárez-Islas; On the local Microstructural Characteriaties Observed in Sand Cast, Materials Science & Engineering, pp 149-159, 1999.
- 13.- K.G. Upadhya, D.M. Stefanescu, K.Lieu, D.P. Yeager; Computer-aided cooling curve analysis: Principles and Applications in Metal Casting. AFS Transactions. pp. 61-66.

- 14.- J.O. Barlow, D.M. Stefanescu, Computer-aided cooling curve analysis revisited. AFS Transactions. pp. 349-354.
- 15.- E. Fras, W Kapturkiewicz, A.Burbielko, H. F. Lopez, A new concept in thermal analysis of castings. AFS Transactions. pp 505-511.
- 16.- ASM, Classification and Basic Metallurgy of Cast Iron, Cast iron, Metals Hand Book vol. 15 Casting, pp 3-35. 1985.
- 17.- Kehl G.L. The Principles of Metallographic Laboratory Practice, 1949, pp. 414-444.
- 22.- Richard Henry Greaves, URMO Edition 1979 pp. 156-165 Metalografía Microscópica Práctica 1979.
- 18.- Vander Voort, Metallography Principles and Practice, Material Science and Engineering Series. McGraw-Hill B.C. 1984, pp 212-216.
- 19.- Su C.K, Ohnaka I; Yamauchi I. and Fukusako T; Computer simulation of solidification of nodular cast iron. 1984, The Physical Metallurgy of Cast Iron Ed. North Holland. 181-189.
- 20.- Stefanescu D.M. Solidification of flake, compacted/vermicular and spheroidal graphite cast iron as revealed by thermal analysis and directional solidification experiments. 1984, The Physical Metallurgy of Cast Iron Ed. North Holland. 151-162
- 21.- Onsoien M.I. Grong O. Gundersen O. Skaland T; A process model for the microstructure evolution in ductile cast iron: Part I. The model, 1999, Metallurgical and Materials Transactions. Vol. 30A. 1053-1066.
- 22.- Chen Q. Langer E.W. and Hansen P.N. Influence of the process parameters on the volume change during the eutectic reaction of S.G. cast iron: a computer simulation, 1997, Journal of Material Science 32. 1239-1248.
- 23.-Su J.Y; Chow C.T. and Wallace J.F. Solidification behavior of compacted graphite. 1982. AFS Transactions, 565-574.
- 24.- Doru M. Stefanescu. Classification and basic metallurgy of Cast Iron. The University of Alabama, Metals Handbook. 3-35 pp. 1992.
- 25.- Ramírez Arguez M.A. Aplicación del micro macro modelado de la solidificación al análisis de las variables que afectan la tendencia al blanqueado de piezas de hierro gris eutéctico moldeadas en arena. Tesis de Licenciatura, Fac de Química. UNAM 1993
- 26.- Cruz Mejía H., Análisis de la Cinética de Solidificación Equiaxial a partir de los Métodos de Newton y Fourier, Tesis de Maestría, Fac. de Química, UNAM, 1997.
- 27.- Fras E. Micro-macro modeling, Minerals Metals and Materials, 1995 pp 679-686.

28.-Zou J. Experiment and Modeling of Gray Cast Iron, The minerals, Metals & Materials So. 1991, pp 335-348, 349-360.

29.- Skaland T. A model for the Graphite Formation in Ductile Iron Metallurgical Transactions A(USA) Vol. 24A, No. 10, pp 2347-2353, oct 1993.

30.- Chang S. Stefanescu D. M., Modeling of the Liquid/Solid and the Eutectoid Phase Transformation in Spheriodal Graphite Cast Iron. Metalurgical Transaction A (USA). Vol 23^a, No. 4, pp 1333-1346. 1992.