



00522
2

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LAS VARIABLES QUE
PROMUEVEN LA FORMACIÓN DE LEDEBURITA EN EL HIERRO GRIS
HIPOEUTÉCTICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A :

OSCAR CABRERA GARAY



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F.

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

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Cabrera Guay Oscar

FECHA: 21-NOV-2003

FIRMA: [Firma]

Jurado asignado:

Presidente

Prof. Eusebio Cándido Atlatenco Tlapanco.

Vocal

Prof. José Alejandro García Hinojosa.

Secretario

Prof. Carlos González Rivera.

1 er. Suplente

Prof. Ignacio Beltrán Piña.

2 do. Suplente

Prof. Sergio García Galán.

Sitio donde se desarrollo el tema: Facultad de Química, UNAM

Asesor del tema:

Dr. Carlos González Rivera.

Supervisor técnico:

I.Q.M. Adrián M. Amaro Villeda

Sustentante:

Oscar Cabrera Guay

Índice

Posición del Problema.....	1
Objetivos.....	4
Metodología.....	4
Introducción.....	6

Capítulo 1. Antecedentes

1.1	Principios Termodinámicos de la Solidificación.....	8
1.2	Nucleación Heterogénea.....	10
1.3	Nucleación en Hierros Grises.....	14
1.4	Creecimiento en Hierros Grises.....	16
1.5	Mecanismos de Solidificación.....	17
1.6	El diagrama Fe-Fe ₃ C-C.....	21
1.7	Solidificación del Hierro Gris.....	21
1.7.1	Grafito Eutéctico (hojuela laminar).....	22
1.8	Solidificación del Hierro Blanco.....	24
1.9	El Eutéctico Austenita-Fe ₃ C.....	26
1.10	Propiedades del Hierro Blanco.....	28
1.11	Solidificación de Hierros Grises Hipoeutécticos e Hipereutécticos.....	28
1.12	Análisis de las Curvas de Enfriamiento.....	30
1.13	Métodos de Análisis Térmico.....	32
1.13.1	Análisis Térmico Diferencial (DTA).....	33
1.13.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	33
1.13.3	Análisis de Curvas de Enfriamiento Asistido por Computadora (CA-CCA).....	34
1.14	Macro-micro Modelado de la Solidificación de Aleaciones Metálicas.....	36
1.15	Macromodelo de la Transferencia de Calor con Cambio de Fase (MT).....	39

1.16	Micromodelado de la Solidificación de la Cinética de Transformación de Fase (KT).....	41
1.17	Nucleación.....	43
1.18	Crecimiento.....	45

Capítulo 2. Macro-micro modelo de la Solidificación Propuesto

2.1	Desarrollo del Modelo.....	47
2.2	Desarrollo del Macro modelo.....	52
2.3	Desarrollo del Micro modelo.....	56
2.3.1	Cinética de la Solidificación Equiaxial Dendrítica.....	56
2.3.2	Cinética de la Solidificación Simultánea de Solidificación Equiaxial Dendrítica y Equiaxial Eutéctica.....	59
2.3.3	Cinética de la Solidificación Equiaxial Eutéctica.....	60
2.4	Parámetros y Propiedades Termofísicas.....	61

Capítulo 3. Desarrollo Experimental

3.1	Diseño Experimental Factorial a dos Niveles.....	63
3.2	Materiales.....	64
3.3	Instrumentación y Equipo.....	66
3.4	Dispositivo Experimental.....	67
3.5	Determinación de Microestructuras.....	68

Capítulo 4. Análisis y Discusión de Resultados.

4.1	Análisis de Resultados.....	69
4.2	Eutéctico Estable (hierro gris).....	73
4.3	Eutéctico Estable-Metaestable (hierro moteado).....	76
4.4	Eutéctico Metaestable (hierro blanco).....	80
4.5	Análisis de la Tabla de Estimaciones.....	82

Capítulo 5. Conclusiones.....86

Bibliografía.....88

Posición del Problema

Durante el proceso de solidificación del hierro gris se pueden formar dos eutécticos: uno correspondiente a la ruta estable y el otro a la ruta metaestable cuya representación se muestra en la figura 1.

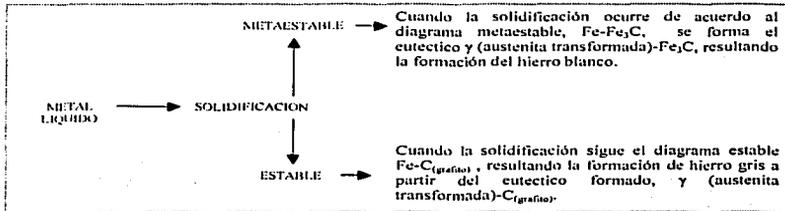


Figura 1. Representación de las rutas de solidificación de un hierro gris.

De acuerdo a parámetros cinéticos y termodinámicos la velocidad de crecimiento del microconstituyente ledeburita (γ -Fe₃C) es de $V=2.5 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta T^2$ m/ s⁽¹⁾ y la velocidad de crecimiento del eutéctico estable (γ -C_(grafito)) es de $V=8.65 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta T^2$ m/ s⁽¹⁾, donde ΔT representa el subenfriamiento en °C.

Las velocidades de crecimiento previamente citadas nos indican que mientras se efectúa la solidificación del eutéctico del hierro gris existe una competencia entre la formación de los dos eutécticos, siendo el eutéctico metaestable el que presenta una mayor velocidad de crecimiento. Lo anterior provoca que en todo momento en que la solidificación de la pseudoledeburita sea termodinámicamente posible, esta se formará. Por lo tanto es necesario analizar los parámetros y variables que promueven la formación del microconstituyente pseudoledeburita, cuyas características microestructurales le proporcionan propiedades mecánicas desfavorables tales como resistencia a la tracción, ductilidad y dureza a la pieza final de fundición. Las variables de mayor importancia relacionadas con el fenómeno de la solidificación de tal microconstituyente son: la composición química de la aleación, la velocidad de enfriamiento (relacionada con la geometría de la pieza y la cantidad de materia) y el tratamiento del metal líquido. Una herramienta para llevar a

cabo este objetivo es el análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora, el cual nos proporciona la evolución térmica de la aleación hipoeutéctica. Una vez obtenida la información térmica del sistema se hace uso de las temperaturas de referencia las cuales se presentan a continuación:

$$TEE = 1155.4 - 6.5 * (\% Si)$$

$$TEM = 1148.19 * (\% Si) + 3 * (\% Mn) - 2.3 * (\% Cu)^{21}$$

En donde TEE corresponde a la Temperatura Eutéctica Estable y la TEM a la Temperatura Eutéctica Metaestable. Estas temperaturas de referencia en función de la composición química de la aleación nos son de gran utilidad para determinar el dominio de las zonas de interés de la curva de enfriamiento clasificadas como TSM (temperatura de máximo subenfriamiento), TEU (temperatura eutéctica) y TFS (temperatura final de la solidificación del eutéctico) como se observa en las figuras 2, 3 y 4 y de esta forma de acuerdo a su posición relativa con respecto a las temperaturas eutécticas estable y metaestable de referencia en el gráfico, saber si se blanquea o no la aleación bajo estudio, lo que representa a nivel microestructural la aparición del microconstituyente pseudoledeburita en la pieza final de fundición.

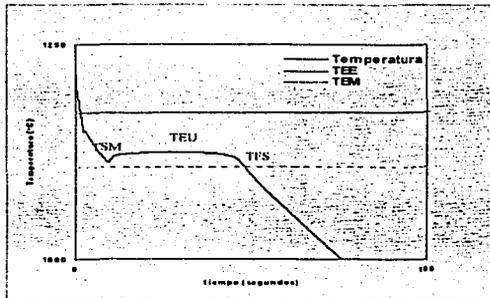


Figura 2. Curva de enfriamiento típica de una aleación hipoeutéctica la cual sigue la rma estable ya que todas las temperaturas de interés se encuentran por encima de la TEM y por lo tanto se obtiene el hierro gris.

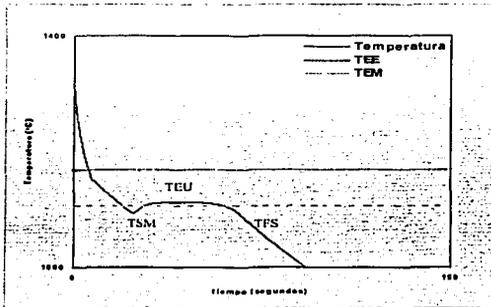


Figura 3. Curva de enfriamiento típica de una aleación hipocutética la cual sigue ambas rutas de solidificación (estable y metaestable) ya que existen temperaturas de interés por encima y por debajo de la TEM por lo que se obtiene el hierro moteado.

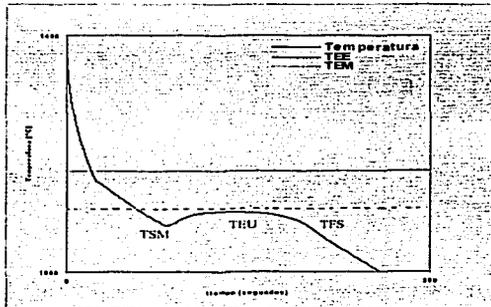


Figura 4. Curva de enfriamiento típica de una aleación hipocutética la cual sigue por completo la ruta metaestable de solidificación, ya que todas las temperaturas de interés se encuentran por debajo de la TEM, por lo que se obtiene el hierro blanco.

Para generar mayor información que nos permita comprender la fenomenología de la solidificación del eutéctico metaestable, en este trabajo se hace uso del macro-micro modelado para simular las curvas de enfriamiento de un hierro gris hipoeutéctico, las cuales son comparadas con curvas de enfriamiento experimentales. De acuerdo con lo anterior este trabajo tiene los siguientes objetivos:

Objetivos

- Establecer mediante un diseño experimental factorial los efectos del cambio en los parámetro de proceso: inoculación, diámetro de la pieza, y cantidad de manganeso en la aleación sobre la tendencia a la formación del microconstituyente pseudoledeburita en piezas cilíndricas de hierro gris hipoeutéctico.
- Elaborar un modelo mecanístico determinístico que acople la transferencia de calor con la cinética de solidificación de hierro gris hipoeutéctico que permita predecir los efectos de las variables mencionadas previamente sobre la tendencia a la aparición del microconstituyente pseudoledeburita en la aleación bajo estudio.
- Analizar los resultados experimentales y los simulados por el modelo mecanístico elaborado, con la finalidad de establecer una propuesta fenomenológica que explique las causas de los efectos que se generen a partir del control de las variables descritas previamente.

Metodología

- Elaborar un diseño estadístico de experimentos que permita establecer los efectos principales y las interacciones de las variables inoculación, diámetro de la pieza, y cantidad de manganeso en la aleación, empleando un diseño factorial a dos niveles y efectuar la experimentación en condiciones controladas. La presencia del microconstituyente ledeburita será examinada mediante la evaluación de la microestructura en las muestras obtenidas en la fase experimental.
- Elaborar un modelo mecanístico determinístico que acople la transferencia de calor con la cinética de solidificación de hierro gris hipoeutéctico e implementarlo en un programa de

cómputo que permita predecir los efectos de las variables mencionadas previamente sobre la tendencia a la aparición del microconstituyente pseudoledeburita en la aleación bajo estudio. Lo anterior se realizará través de la simulación de curvas de enfriamiento bajo diferentes condiciones de proceso y la comparación de la posición de su meseta eutéctica con relación a las temperaturas eutécticas de referencia estable y metaestable.

- Analizar los resultados obtenidos con la finalidad de establecer una propuesta fenomenológica que explique los efectos encontrados.

Introducción

Las aleaciones de Fe-C-Si tienen gran importancia en la industria de la fundición debido a que su producción sigue siendo de gran interés para la elaboración de diversas piezas comerciales (automotriz, maquinaria, etc.). Por esto a lo largo de los años se han implementado metodologías para conocer de manera precisa la fenomenología del proceso de solidificación de las aleaciones Fe-C-Si, dando como resultado una disminución en el rechazo de piezas elaboradas por fundición a causa de la formación del micro constituyente eutéctico llamado pseudoledeburita.

La formación de este microconstituyente ocurre de acuerdo al diagrama metaestable Fe-Fe₃C, en el que se forma el eutéctico γ (austenita transformada)-Fe₃C, resultando la formación de hierro blanco (ledeburita y a temperatura ambiente pseudoledeburita), cuyas propiedades mecánicas tales como la resistencia a la tracción, ductilidad y dureza, difieren en gran medida con las de un hierro gris; el cual solidifica de acuerdo al diagrama estable Fe-C_(grafito) como resultado de la formación del eutéctico γ (austenita transformada)-C_(grafito).

La formación de estos dos eutécticos depende básicamente de la composición química del metal, la velocidad de enfriamiento y el tratamiento del metal líquido, estas son algunas variables que tienen influencia en la calidad del producto final, cuyos efectos pueden ser simulados mediante modelos matemáticos, lo cual resulta en una disminución de tiempo y costos. Es así como ha surgido el modelado de la solidificación de piezas coladas por fundición, cuyo propósito fundamental es generar una descripción espacial y temporal del movimiento del frente de solidificación o interfase líquido-sólido, ya que repercute directamente en la morfología estructural del producto final obtenido por métodos de fundición directa.

La descripción de los fenómenos que ocurren en el ámbito macroscópico y microscópico de fenómenos transporte, cinética de transformaciones de fase y mecánica del estado sólido que se desarrollan durante la solidificación de una aleación nos proporciona información para describir en su totalidad el proceso fenomenológico.

En esta tesis se utiliza un macro-micro modelo determinístico o modelo MT-TK el cual acopla al micro modelo de solidificación de la cinética de transformación de fase TK del hierro gris hipoeutéctico con el macromodelo de transferencia de calor con cambio de fase MT. La idea básica que se muestra en el desarrollo de este modelo determinístico radica en la incorporación de los

aspectos de la cinética de solidificación y de transferencia de calor, relacionados con la aleación Fe-C-Si y el sistema metal-molde bajo estudio, dentro de las ecuaciones obtenidas al aplicar el principio de conservación de energía, asumiendo que el principal mecanismo de transferencia de calor es la conducción. El acoplamiento entre el modelo macroscópico de transferencia de calor y el modelo microscópico de cinética de solidificación se realiza a través del término de generación de calor latente de solidificación, presente en la ecuación de conservación de energía. Esta incorporación se puede realizar una vez que se conoce la dependencia funcional de la fracción sólida con respecto a la posición y el tiempo, $f_s(x,t)$, la cual puede ser obtenida a partir de leyes de nucleación y crecimiento para hierros grises.

Mediante el trabajo experimental y la simulación matemática del proceso fenomenológico de la solidificación de hierro gris hipoeutéctico se tiene una herramienta para predecir la evolución térmica y microestructural de la aleación y por lo tanto establecer mediante el control de las variables que intervienen en el proceso si se forma ó no el microconstituyente eutéctico pseudoledeburita de acuerdo a la descripción.

CAPITULO I

Antecedentes

1.1 Principios Termodinámicos de la Solidificación.

Durante el proceso de solidificación de un metal existen siempre cambios de fase siendo el cambio de fase de líquido a sólido es una etapa inevitable. A grandes rasgos, la transformación de líquido a sólido en un metal se describe como el desarrollo de tres etapas:

1. Enfriamiento del metal en estado líquido.
2. Solidificación.
3. Enfriamiento del metal en estado sólido.

En el proceso de solidificación, los átomos y las moléculas de la fase en estado líquido pasan a formar parte de una fase en estado sólido (cristal). Es conveniente dividir el proceso de solidificación en dos etapas: la nucleación, que consiste en la formación de las partículas más pequeñas de la nueva fase que son estables y el crecimiento, que es el aumento de tamaño de los núcleos.

En el proceso de solidificación intervienen diversos factores siendo el más importante la temperatura de solidificación. Cuando se alcanza esta temperatura, la energía libre tanto de la fase líquida como de la fase sólida son iguales. Es importante mencionar que la temperatura de solidificación es característica del material que está solidificando y de la presión a la que dicho material este sujeto, además de que es función tanto del líquido como del sólido, es decir, dependiendo de la temperatura a la cual solidifique un material, este presentará un determinado tipo de estructura cristalina.

Los átomos en estado líquido, tienen mayor energía que en estado sólido a temperaturas inferiores a la de fusión. Al pasar del estado líquido al estado sólido, ceden esta energía en exceso, en forma de calor estableciéndose que durante el cambio de fase tiene lugar el desarrollo y flujo de un calor denominado calor latente de solidificación. Termodinámicamente hablando, existe una estrecha relación entre calor latente y la temperatura de solidificación, y para que la solidificación progrese, se debe extraer ese calor del sistema. Es importante mencionar que la velocidad de solidificación

está determinada por la velocidad de extracción de calor del sistema. La extracción de calor del sistema, cambia la energía de las fases sólida y líquida en dos formas:

1. Existe un decremento en la entalpía del líquido o del sólido debido al enfriamiento.
2. Existe un decremento en la entalpía del sistema debido a la transformación de líquido a sólido, el cual se conoce como calor latente de fusión⁽³⁾.

Cuando se alcanza la temperatura de solidificación, las energías libres de Gibbs tanto de la fase líquida (G_L) como de la fase sólida (G_S), se igualan y por lo tanto existe un equilibrio tal que:

$$G_L = G_S \quad (1)$$

Matemáticamente, la energía libre de Gibbs (G), se define como:

$$G = H - T \cdot S \quad (2)$$

En donde:

H= Entalpía o calor latente.

T_A = Temperatura absoluta.

S= Entropía o medida del desorden de la fase.

Sustituyendo la ecuación 2 en 1 para el líquido y el sólido, se llega a la expresión 3.

$$H_L - T_A S_L = H_S - T_A S_S \quad (3)$$

El calor latente L que se desarrolla durante el cambio de fase, es la diferencia de entalpías entre el líquido y el sólido. Partiendo de este razonamiento se puede manipular todavía más la ecuación 3 para llegar finalmente a las expresiones 4 y 5.

$$L = T_A(S_L - S_S) = T_A \Delta S \quad (4) \text{ y } (5)$$

$$\Delta S = \frac{L}{T_A}$$

La ecuación 5 se utiliza para calcular el cambio de orden o de entropía durante la solidificación.

1.2 Nucleación Heterogénea.

En condiciones ordinarias, los núcleos se forman en las paredes del recipiente en el que está contenido el líquido, o sobre partículas extrañas (impurezas) en el seno del metal fundido. Esto disminuye el grado de subenfriamiento necesario para formar los núcleos. Este tipo de nucleación se llama heterogénea. Ocurre nucleación heterogénea cuando los núcleos se forman en:

- Las paredes del molde.
- Inclusiones (en el seno del metal líquido).
- Óxidos del metal.
- Superficies sólidas.

Debe quedar claro que la razón de que no ocurra la nucleación inmediata al alcanzar la temperatura de transformación, es la barrera presentada por los requerimientos de energía libre superficial del núcleo. Consecuentemente, los sistemas en proceso de transformación de fase intentan reducir esta barrera de energía libre superficial, mediante la nucleación sobre una interfase preexistente. De esta manera, la interfase preexistente es "eliminada" y consecuentemente el cambio neto en la energía libre superficial puede de alguna manera ser reducido.

Considere la formación de una nueva fase, fuera de una fase "madre", en la pared del molde o contenedor. La figura 1.2.1 (a) muestra la nueva fase β formándose como un casquete esférico sobre el sustrato, esto es, la fase β es una porción de la esfera de radio $r_{n\beta}$. Una vista superior de la figura 1.2.1 (a) mostraría la fase β como un círculo con un radio proyectado R . El cambio en energía libre superficial producido por la formación de esta fase β se representa por la ecuación 6:

$$\Delta G_S = [A_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\beta} + A_{\beta\omega}\gamma_{\beta\omega}] - A_{\beta\omega}\gamma_{\omega\omega} \quad (6)$$

en donde $A_{\alpha\beta}$ es el área de la interfase α - β y $A_{\beta\omega}$ es el área de la interfase β - ω .

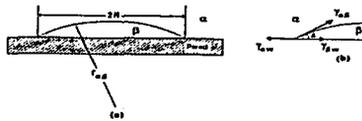


Figura 1.2.1 (a) Geometría de un casquete esférico. (b) Diagrama de tensión superficial en filo del casquete.

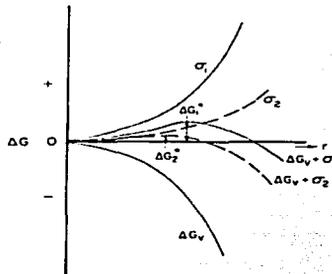


Figura 1.2.2 Cambio de energía libre durante la nucleación heterogénea en un sustrato. Como la energía interfacial σ tiende a cero, la energía libre crítica para la nucleación tiende a cero. σ_1 y σ_2 son diferentes valores de la energía interfacial; ΔG^*_1 y ΔG^*_2 son valores correspondientes de la energía de nucleación crítica.

Un balance de fuerzas de tensión superficial en el punto de intersección de las tres fases (filo) mostrado en la figura 1.2.1 (a) dará como resultado la ecuación 7:

$$\gamma_{sw} = \gamma_{sa} + \gamma_{sl} \cos \delta \quad (7)$$

Haciendo $N = \cos \delta$ y recordando que $A_{\beta\omega} = \pi R^2$, obtenemos mediante la combinación de las ecuaciones 6 y 7:

$$\Delta G_S = A_{\text{eff}} \gamma_{\text{eff}} - \pi R^2 (\gamma_{\text{eff}} S) \quad (8)$$

La expresión para el cambio total de energía libre en la formación del núcleo con forma de casquete esférico es escrita como:

$$\Delta G_f = \Delta G_v + \Delta G_S = V_{\rho} \Delta G_v + (A_{\text{eff}} - \pi R^2 S) \gamma_{\text{eff}} \quad (9)$$

en donde:

$$\begin{aligned} V_{\rho} &= \pi * r_{\text{eff}}^3 \left[\frac{2-3*S+S^3}{3} \right] \\ A_{\text{eff}} &= 2 * \pi * r_{\text{eff}}^2 [1-S] \\ R &= r_{\text{eff}} * \text{sen} \delta \end{aligned}$$

Sustituyendo estos términos en la ecuación 9, se obtiene la ecuación 10:

$$\Delta G_f = \pi * r_{\text{eff}}^3 \left[\frac{2-3*S+S^3}{3} \right] \Delta G_v + [2 * \pi * r_{\text{eff}}^2 (1-S) - \pi * r_{\text{eff}}^2 * (\text{sen}^2 \delta) * S] \gamma_{\text{eff}} \quad (10)$$

Reconociendo que $\text{sen}^2 \delta$ es $1-S^2$, se obtiene por álgebra:

$$\Delta G_f = \left[\frac{4}{3} \pi * r_{\text{eff}}^3 \Delta G_v + 4 \pi * r_{\text{eff}}^2 * \gamma_{\text{eff}} \right] * \left[\frac{2-3*S+S^3}{4} \right] \quad (11)$$

Para obtener el valor crítico para r_{eff} derivamos la expresión 11:

$$\begin{aligned} r_{\text{eff}}^* &= - \frac{2 * \gamma_{\text{eff}}}{\Delta G_v} \\ \Delta G_f^* (\text{heterogénea}) &= \Delta G^* (\text{homogénea}) \left[\frac{2-3*S+S^3}{4} \right] \end{aligned} \quad (12) \text{ y } (13)$$

El término entre corchetes varía desde 0 hasta 1 tanto como el ángulo dihedral de la figura 1.2.1 (b) varía desde 0 hasta 180°. Por lo tanto, $\Delta G^* (\text{het}) < \Delta G^* (\text{hom})$, lo cual indica que se requiere menos energía para la nucleación heterogénea y por lo tanto, esta debe ocurrir más fácilmente. Esta misma observación se puede hacer, notando que:

$$R^* = - \frac{2 * \gamma_{sl}}{\Delta G_v} * \text{sen} \delta = r^*_{\text{ap}} \text{sen} \delta \quad (14)$$

Si el valor de δ decrece el valor de R^* también decrece, lo cual indica que el volumen del núcleo heterogéneo tendrá que ser más pequeño y, por lo tanto requerirá solamente de algunos átomos para su formación. Cuando $\delta=0$ el volumen se hace cero, por lo que se puede esperar la nucleación sin que se requiera subenfriamiento.

Si un metal con sustancias extrañas, ya sean estas impurezas o procedentes del recipiente, es esencial que la superficie del sustrato (capa inferior) sea bañada por el líquido. Satisfecha ésta condición, el siguiente paso en la nucleación heterogénea es procurar que el líquido solidifique fácilmente en el sustrato. Por esta razón, el ángulo de contacto δ entre el sustrato y el metal sólido que está siendo depositado (Fig. 1.2.1), completa el ciclo de un importante concepto teórico de la nucleación, a pesar de que dicha teoría no sea usada ampliamente en la práctica.

Cuando el ángulo de contacto δ es más pequeño, la masa entre el sólido y el sustrato tiene una energía superficial baja. Bajo estas condiciones los átomos en el metal líquido, forman fácilmente sobre la superficie del sustrato con el metal sólido el embrión. Si δ esta a 180° , el metal líquido no solidificará fácilmente sobre el sustrato, puesto que la energía interfacial del metal sólido del sustrato es alta. La efectividad de cualquier partícula como la nucleación catalítica, es función del ángulo de contacto determinado por factores tales como el espacio en un arreglo de dos estructuras (sustrato y metal sólido) y de la naturaleza química de la superficie del mismo. Cuando el ángulo de contacto es pequeño, la nucleación ocurrirá a una baja cantidad de subenfriamiento; y si el ángulo de contacto es grande, una cantidad de igual proporción de subenfriamiento será necesaria.

La consideración de la nucleación y el nivel de subenfriamiento del líquido introduce un tipo de "desviación" del equilibrio total, que es conocido como equilibrio metaestable. Cuando se alcanza el equilibrio total, la termodinámica predice que no es posible la solidificación. Solo cuando existe una desviación del equilibrio total líquido-sólido será posible la solidificación. Para que ocurra la solidificación, ésta desviación debe incluir al líquido a un estado de subenfriamiento en el cual éste es metaestable debido a la ausencia de una o más fases sólidas estables. El cambio de un estado estable a uno metaestable ocurre de una manera continua sin un cambio abrupto en las propiedades físicas, tales como volumen molar o capacidad calorífica.

Lo anterior induce a concluir que: la nucleación es termodinámicamente posible solo a temperaturas por debajo de alguna temperatura de equilibrio T_E y que, la nucleación se produce frecuentemente sobre una sustancia extraña como en el caso de la colada en moldes en donde la nucleación ocurre en las paredes del mismo, más que directamente dentro de la fase inicial. Dicho de otra forma, la nucleación es, con frecuencia, heterogénea en vez de homogénea. La importancia práctica de este último factor puede juzgarse teniendo en cuenta el hecho de que los metales puros solidifican solamente unos pocos grados por debajo de sus puntos de fusión, mientras que la nucleación homogénea requeriría, aproximadamente, un centenar de grados de subenfriamiento.

Es importante considerar el nivel de subenfriamiento del metal líquido que se da en el comienzo de la solidificación, en el desarrollo de un entendimiento de la variedad de modificaciones estructurales y prácticas de refinamiento de grano, las cuales son comunes en las aleaciones de colada y es la base de las técnicas de solidificación más recientes, tales como los métodos de solidificación rápida.

1.3 Nucleación en Hierros Grises.

Siempre que por enfriamiento o por concentración se pasa del estado líquido al sólido, es necesaria la formación de un embrión que pueda crecer y dar lugar a un cristal. En la mayoría de los casos se inocula el líquido para que pueda formarse este embrión.

Si el embrión tiene el tamaño crítico, para que sobre de él, se produzca la nucleación dará lugar a un cristal. Este tamaño crítico es función del grado de subenfriamiento y, por tanto, de la velocidad de solidificación.

Cuando no hay vestigios de materia sólida presente el líquido tiene una dificultad para comenzar a cristalizar; pero si hay alguna partícula sólida en el líquido éste actúa como un núcleo sobre el cual los primeros cristales son depositados. El núcleo es más efectivo cuando es de la misma sustancia que los cristales. Esta exposición contiene la esencia de la teoría de nucleación de grafito por inoculación.

Por eso el líquido subenfriado baja considerablemente la temperatura de equilibrio y cuando la solidificación comienza se acelera la velocidad de avance de las interfases sólido-líquido de los alrededores de las hojuelas de grafito, esto físicamente es igual a incrementar la velocidad de enfriamiento. La velocidad de nucleación de las hojuelas de grafito individualmente es acelerada,

comparada con su velocidad de crecimiento y como resultado el tamaño de las hojuelas ha disminuido.

Si algún material inoculante ó material promotor de núcleos es agregado en el líquido activan la solidificación de acuerdo al sistema estable, el líquido eutéctico experimenta menor dificultad en comenzar a solidificar. El grado de subenfriamiento bajo la temperatura del líquido es menor, y consecuentemente, la velocidad de avance de la interfase sólido-líquido alrededor de cada colonia de grafito no es tan rápida. Las hojuelas de grafito tienen gran oportunidad de crecer y por consiguiente su tamaño promedio se ve incrementado.

Hay varias hipótesis o teorías, para describir el efecto de la inoculación, entre las cuales puede ser mencionada la teoría de la nucleación del grafito y la teoría de la acción inoculante de los gases.

Aun no se ha podido realizar observaciones directas sobre la naturaleza de los embriones que inician la cristalización del grafito eutéctico. Existen dos teorías; según una, los embriones son partículas sólidas muy finas (compuestos definidos como óxidos, especialmente el de silicio, sulfuros, carburos, etc.) en el caso de un baño inoculado por ferrosilicio industrial o con calcio, este podrá ser carburo de calcio según la otra teoría, los embriones serían partículas finas de grafito.

Estas podrían resultar de la disolución de los cristales de carburo de silicio, que se ha podido demostrar se forman local y transitoriamente en la inoculación con ferrosilicio.

Basado en los estudios de la influencia de los inoculantes con metales puros en la estructura de aleaciones de Fe-C y Fe-C-Si, ha sido posible establecer que una adición de elementos capaces de formar carburos "saltlike" (una estructura cristalina parecida a la de granos de sales) aumenta el número de núcleos para llevar a cabo la cristalización del grafito en el hierro gris.

La precipitación del grafito durante la cristalización eutéctica en el hierro fundido, depende de la presencia de núcleos heterogéneos.

Partiendo de ciertas consideraciones termodinámicas E. Scheil dedujo que la nucleación homogénea del grafito eutéctico era difícil de lograr, pues ésta consideraba grandes temperaturas de subenfriamiento durante la cristalización eutéctica. Basado en resultados experimentales y consideraciones teóricas, mostró como era el efecto de la inoculación en la nucleación del grafito eutéctico en hierro gris fundido y que podía ser explicado por medio de núcleos heterogéneos

apropiados que contengan agregados de carbono, la formación del grafito podría llevarse a cabo a partir de los átomos de carbono disueltos en el metal fundido.

1.4 Crecimiento en Hierros Grises.

El proceso de crecimiento es controlado por una serie de variables interdependientes las cuales se alteran con el estado de no-equilibrio. Muchos factores afectan el proceso de crecimiento en ambas fundiciones eutécticas estables y metaestables.

Los cambios en la morfología del eutéctico esta controlada por un número de variables incluyendo las temperaturas de las superficies de las fases, la forma y distribución del núcleo, el subenfriamiento del líquido, la velocidad de extracción del calor, la temperatura y gradientes de concentración en la interfase sólido-líquido, la difusión de impurezas en las fases que están creciendo, las energías interfaciales y el relativo subenfriamiento de las fases en el frente de crecimiento.

El crecimiento de las celdas eutécticas en hierros grises se presenta en dos frentes, el límite de la austenita y el líquido y aquél entre el grafito y la austenita. En el hierro gris hay una fuente de crecimiento adicional al límite entre el grafito y el líquido. La velocidad de crecimiento del grafito eutéctico es una función de la temperatura y la velocidad de enfriamiento a través de la temperatura eutéctica. El crecimiento real depende de la velocidad de difusión del carbono y hierro dentro de la celda eutéctica dentro del metal líquido.

El grafito tiene una estructura cristalográfica hexagonal con átomos de carbono en los vértices y rodeado de otros con los cuales se enlaza covalentemente. La microscopía electrónica ha revelado defectos en las hojuelas de grafito y demuestra que las fallas de rotación permite a la hojuela ramificarse dentro de un plano de deslizamiento.

Las variaciones en la forma del grafito que ocurren en la celda eutéctica están determinados por la velocidad a la cual ocurre el crecimiento. En general el grafito tipo "A" solidifica a un subenfriamiento muy limitado. El grado de subenfriamiento se incrementa para el tipo "B" y un aumento en el subenfriamiento produce el tipo "D".

Con un subenfriamiento limitado, el grafito tipo "A" crece relativamente lento. La velocidad de crecimiento es mucho más rápida para el grafito tipo "D", de aquí que el hierro gris líquido es suficientemente subenfriado debido a la extracción de calor de fusión absorbida por el líquido remanente. El grafito tipo "B" crece rápidamente como el grafito tipo "D", en la porción central de la celda pero el subenfriamiento es menor y el calor de fusión eleva la temperatura eutéctica en equilibrio.

Entonces el crecimiento procede más lentamente dándose un aumento del grafito tipo "A" en las porciones exteriores de las celdas del tipo "B".

El crecimiento puede estar influido por factores térmicos tales como la velocidad de enfriamiento, y todas las variables incluidas en el historial térmico, las cuales incluyen variables como temperatura de sobrecalentamiento, temperatura de estabilización e incremento y decremento de la temperatura de colada.

1.5 Mecanismos de Solidificación

Es sabido que la naturaleza del eutéctico y la forma del grafito determinan todas las propiedades de los diferentes tipos de hierros (excepto los que reciben tratamiento térmico). La forma del grafito puede variar de laminar, pasando por compactado / vermicular, hasta esferoidal o nodular; dependiendo en todos los casos de tres factores 1) composición química del metal, 2) condiciones térmicas de solidificación y 3) nucleación y crecimiento.

Para expresar la influencia cuantitativa de las variables de una fundición sobre la solidificación, es necesario evaluar los efectos del gradiente de temperatura (G), y velocidad de crecimiento (R), en la interfase sólido-líquido de una aleación.

La relación G/R , o el producto $G \cdot R$ (velocidad de enfriamiento), son parámetros significativos en los procesos de solidificación. Cuando la relación G/R es pequeña, o cuando el subenfriamiento se incrementa, la interfase de solidificación cambia de planar a celular y enseguida dendrítica. Eventualmente cuando la nucleación heterogénea ocurre delante de la interfase sólido-líquido (independiente de la nucleación), resulta una interfase irregular debido a una nueva nucleación y crecimiento de granos lejos de la interfase. Este último tipo de solidificación es característico de las aleaciones eutécticas (austenita-grafito).

Podemos decir que la forma del grafito está determinada por la estabilidad de la interfase sólido-líquido durante el proceso de solidificación, donde dicha estabilidad esta controlada por la presencia de algunos elementos que ejercen gran influencia sobre ella.

De los tres factores que afectan el tipo de estructura y forma de grafito que resultan de la solidificación de las aleaciones Fe-C-X, restan por analizar dos: nucleación y crecimiento y composición química.

En un proceso de nucleación, se crea o genera una región de una nueva fase dentro de otra fase. Asociada con tal evento se encuentra la formación de un límite que separa las dos fases. Por otro lado, hay siempre un tamaño de partícula crítico, sobre el que la nueva partícula se vuelve estable.

En aleaciones líquidas Fe-C-X con contenidos elevados de carbono (>3.5%), se dice que se tiene un sistema coloidal con microgrupos de carbono dispersos en el hierro líquido, y aunque la naturaleza de estos microgrupos no es clara, se puede explicar la presencia de estos agregados por el hecho de que la disolución total del carbono ocurre por arriba de los 4000 ° C.

Lo anterior sugiere que estas agrupaciones de carbono sin disolverse actúan como centros de nucleación para el grafito, siempre y cuando superen el tamaño crítico para hacerlo.

Un calentamiento elevado del líquido, aparentemente destruye los núcleos y simplemente evita su crecimiento por arriba del tamaño crítico, consecuentemente el número de celdas eutécticas disminuye.

La nucleación homogénea es improbable en aleaciones Fe-C-X, debido a que el subenfriamiento típico que se necesita en este caso es mucho menor que el requerido para que se active la nucleación homogénea teórica.

Adicionalmente la generación de centros de nucleación debido al subenfriamiento o a los microgrupos de partículas de carbono, se suma la aportación de ciertos compuestos tales como: óxidos, silicatos, sulfuros, nitruros, carburos y compuestos intermetálicos, que favorecen la formación de la nueva fase, es decir, actúan como centros de nucleación.

A continuación se explica el proceso de crecimiento para el grafito. El grafito es un cristal facetado, limitado por planos de bajos índices. La cristalización del grafito normalmente se observa que se presenta en los planos (0001) y (1010), la estructura cristalográfica es hexagonal y las posibles direcciones de crecimiento son a lo largo de los ejes A y C. El plano basal del prisma posee una alta

energía donde las impurezas se adsorben preferencialmente, mientras que la resistencia y la dureza son mayores sobre la dirección C del cristal.

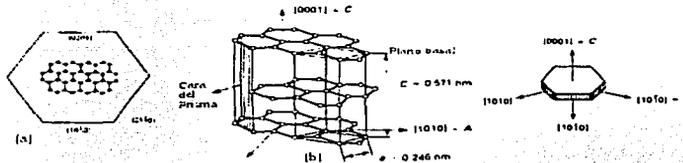


Figura 1.5.1 (a) Cristal de grafito limitado por las caras de tipo (0001) y $(10\bar{1}0)$. Se muestra el arreglo hexagonal de los átomos en el plano (0001) relacionado las caras límite (1010) . (b) La estructura hexagonal del grafito que muestra la célula unitaria (líneas gruesas).

La figura 1.5.1 muestra el cristal del grafito el cual está limitado por los planos (0001) y (1010) ; donde el arreglo hexagonal de los átomos dentro del plano (0001) se encuentra limitado por las caras (1010) .

Bajo condiciones de equilibrio el plano cristalográfico con la mayor densidad de átomos tiene una baja energía interfacial y una mínima velocidad de crecimiento en la dirección perpendicular al plano (según la ley de estado de Gibbs-Wulff-Curie), sin embargo bajo condiciones de no equilibrio que prevalecen durante la solidificación de las fundiciones son importantes las siguientes consideraciones cinéticas de crecimiento.

Asumiendo crecimiento bidimensional, la mayor velocidad de crecimiento la experimenta la fase con la mayor densidad de átomos, donde la probabilidad de nucleación es mayor. Por consiguiente en el líquido puro, la mayor velocidad de crecimiento se desarrolla en la dirección (0001) del cristal de grafito (figura 1.5.2), resultando en la formación de cristales individuales sin ramificaciones (grafito coral).

En un metal líquido contaminado con elementos que activan la superficie tales como el azufre u oxígeno y que son adsorbidos por el plano de más alta energía (1010), debido a esto, el plano alcanza una menor energía interfacial que la cara del plano (0001), predominando el crecimiento en la dirección (1010) y resultando la formación del grafito laminar.

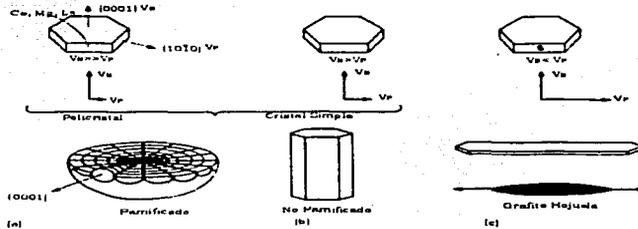


Figura 1.5.2 Esquema del cambio en la rapidez de crecimiento debido a la adsorción de átomos extraños en el grafito esferoidal eutéctico. Se presentan tres variaciones de aleaciones Fe-C-Si. (a) Con adición de nodularizante cuando con impurezas reactivas en el medio. (b) Medio puro. (c) Medio contaminado en el cual, elementos con superficie reactiva, como S y O, se adsorben dentro del sistema. Para (a) y (b) la densidad en el plano basal V_b es mayor que la densidad en la cara del prisma, V_l , y resultan: policristales ramificados o como cristales simples no ramificados. Para (c), $V_b < V_l$. La adsorción de azufre produce en las caras del prisma un mayor empaquetamiento de átomos, provocando la formación de hojuelas de grafito⁴¹.

La figura 1.5.2 muestra tres variaciones en la forma de crecimiento del grafito debido a la adsorción de átomos de elementos presentes en el hierro:

- con adición de un nodularizante como impureza reactiva.
- Medio puro.
- Medio contaminado, en el cual elementos aleantes que activan superficie (oxígeno y azufre), son adsorbidos dentro del sistema.

1.6 El Diagrama Fe-Fe₃C-C

Las aleaciones de Fe-C-X son aleaciones ricas en carbono, donde las dos principales estructuras eutécticas que se presentan en el estado sólido son:

1. Cuando la solidificación ocurre de acuerdo al diagrama metaestable, Fe-Fe₃C, se forma el eutéctico γ (austenita transformada)-Fe₃C, resultando la formación de hierro blanco (carburo de hierro o cementita).
2. Cuando la solidificación sigue el diagrama estable Fe-grafito (una significativa cantidad de silicio es necesaria y un enfriamiento lento de la aleación), resultando la formación de hierro gris a partir del eutéctico formado, γ (austenita transformada)-C_(grafito).

La formación de estos dos eutécticos depende básicamente de la composición del metal, la velocidad de enfriamiento y el tratamiento del metal líquido. Es posible la solidificación de una mezcla de estos dos tipos de hierros (blanco-gris). Estos dos tipos de hierros son muy diferentes entre sí respecto a sus propiedades mecánicas tales como resistencia a la tracción, ductilidad y dureza, variando en grandes intervalos los valores respectivos de cada hierro. Esta diferencia es debida básicamente al tipo y cantidad de eutéctico formado durante la solidificación.

1.7 Solidificación del Hierro Gris.

La característica distintiva de estos hierros es el grafito precipitado en forma libre. La aparición del grafito es debido a la formación directa a partir del líquido (centros de nucleación favorecen este evento).

El grafito precipita en forma laminar. En la mayoría de las fundiciones grises, parte de las transformaciones se realizan en el diagrama estable (a temperaturas superiores de 900 °C), y parte en el metaestable.

En los procesos de solidificación correspondiente al diagrama estable, la precipitación del grafito puede realizarse en zonas y a temperaturas parecidas a las correspondientes a la cementita precipitada según el diagrama metaestable. En aleaciones hipereutécticas se forma grafito primario según la línea C'D', luego se puede formar grafito a la temperatura eutéctica, al continuar el

enfriamiento, se precipita grafito según la línea E'S' y, finalmente, a la temperatura eutéctica la austenita se transforma en ferrita y grafito (las líneas C'D' y E'S' se observan en la figura 1.8.1).

La formación de constituyentes que corresponden a las transformaciones eutéctica y proeutectoide, son reguladas por procesos mas complicados que los que rigen las fundiciones blancas. En general podemos decir que la aparición de una estructura ferrítica ó perlítica ó una combinación de ambas en diferentes proporciones, depende directamente de la influencia de los elementos aleantes que favorecen la formación de tal o cual constituyente, así como la velocidad de enfriamiento de la aleación.

1.7.1 Grafito Eutéctico (hojuela laminar).

El eutéctico Austenita-Grafito Hojuela (γ -GII) solidifica con la formación de colonias eutécticas (celdas) que son de forma semejante a una esfera. Generalmente se piensa que cada celda eutéctica es el producto de un evento de nucleación. La celda eutéctica consta de placas de grafito interconectadas rodeadas por austenita. El grado de ramificación del grafito dentro de la celda depende del subenfriamiento, con subenfriamientos grandes se produce más grafito ramificado (Figura 1.7.1.1), la fase principal durante el crecimiento del eutéctico es el grafito. El espaciamiento del grafito es determinado por los mismos parámetros que el eutéctico regular, con presencia de ramificaciones como respuesta de la inestabilidad de la intercara. A su vez, la inestabilidad de la intercara está determinada por cambios localizados de composición, corrientes de convección, la diferente orientación cristalográfica debido a la dirección de extracción de calor, y un cambio en el gradiente de temperatura.

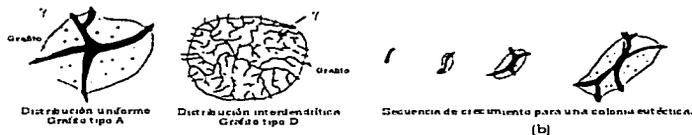


Figura 1.7.1.1 Esquema de solidificación de grafito hojuela (a) Colonias de eutéctico (celdas) (b) Secuencia de crecimiento para una colonia eutéctica.

Las diferentes estructuras de grafito tipo hojuela se han clasificado de acuerdo a su longitud, por normas que han sido utilizadas durante muchos años. Las hojuelas de grafito en el hierro gris se pueden designar como:

- Tipo A, distribución uniforme, orientación al azar,
- Tipo B, grupos de rosetas, orientación al azar,
- Tipo C, hojuela sobrepuesta, diferentes tamaños, orientación al azar
- Tipo D, segregación interdendrítica, orientación al azar,
- Tipo E, segregación interdendrítica, orientación preferencial.

La formación del eutéctico-grafito hojuela (Tipos A, B, C, D y E) esta influenciada por el tamaño del enfriamiento del metal líquido, por debajo de la temperatura de equilibrio para el eutéctico austenita-grafito antes de ocurra la solidificación. La fundición gris con grafito Tipo A sólo tiene pequeños subenfriamientos, mientras que el grafito Tipo D tiene subenfriamientos significativos por debajo de esta temperatura de equilibrio. El subenfriamiento que ocurre con el grafito Tipo C es intermedio entre los dos, produciendo grafito fino de hojuelas, el Tipo B se produce en el centro de las celdas eutécticas o rosetas y un tipo más toseco como el Tipo A se efectúa en los límites exteriores de las celdas. El grafito Tipo E se presenta bastante en hierros grises hipoeutécticos con carbón equivalente debajo de 4.3%.

La solidificación del eutéctico en una fundición con grafito en forma de hojuela inicia con la nucleación y crecimiento de una fase primaria que son dendritas de austenita para el hierro hipoeutéctico o placas de grafito primario para hierro hipereutéctico. Es razonable asumir que las fases primarias que intervienen en la nucleación del eutéctico, tienen como consecuencia que se genere un gran crecimiento del eutéctico sobre las fases primaria.

Tipo de hojuela. Su crecimiento es por un mecanismo de defecto. La inestabilidad se presenta sobre el plano (10 $\bar{1}$ 0) de la cara del grafito, permitiendo que se produzca un cristal ramificado esencialmente de carácter planar. El estudio de esta formación requiere el conocimiento del mecanismo de ramificación, nucleación y efectos por impurezas, particularmente del azufre, con crecimiento eutéctico. Sus propiedades se compararon con los sistemas tipo dúplex de una fase con distribución tipo laminar en una matriz. La fase tipo laminar es de ductilidad limitada. La estructura de la matriz y propiedades varían de acuerdo a los elementos aleantes o bien por tratamiento térmico. El modo de solidificación gris o blanco de una fundición depende de la posibilidad relativa

de nucleación y la rapidez de crecimiento de las fases grafito y Fe_3C . Esto depende de la composición química de la aleación y del crecimiento de la fase en las condiciones establecidas. La temperatura de equilibrio para grafito eutéctico es 1153°C y para la Fe_3C eutéctica es 1148°C . Entre estas temperaturas, sólo puede nuclearse y crecer el grafito eutéctico. Debajo de 1148°C , la Fe_3C eutéctica puede nuclearse y crecer. La rapidez de crecimiento de este eutéctico excede rápidamente la de la fundición gris eutéctica y a una temperatura de aproximadamente 1140°C debe haber un cambio de solidificación gris a blanca.

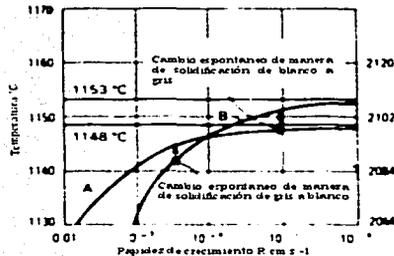


Figura 1.7.1.2 Rango de existencia de estructuras de fundiciones de fundición grises y blancas trazadas gráficamente como temperatura contra rapidez de crecimiento.

1.8 Solidificación de Hierro Blanco.

La solidificación de las fundiciones blancas sigue el diagrama metaestable ($\text{Fe-Fe}_3\text{C}$), de la figura 1.8.1 donde se aprecian las fases y estructuras de las aleaciones con contenidos de carbono que van desde 2.00% a 6.67%.

A la primera fase en cristalizar se le llama primaria y cristaliza directamente del líquido, iniciando su precipitación a partir de la línea $\text{B}'\text{C}'\text{D}$, llamada liquidus.

La solidificación o cristalización primaria se lleva a cabo dentro de la zona limitada por las líneas $\text{B}'\text{C}'\text{-E}'\text{C}$ para aleaciones hipoeutécticas ($2.0\% < \text{C} < 4.3$), formándose austenita primaria con composición variable a lo largo de la línea $\text{J}'\text{E}$.

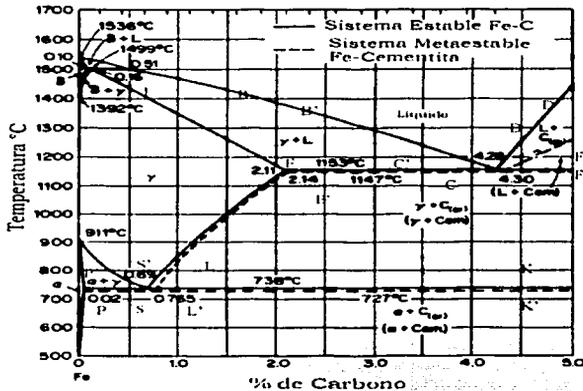


Figura 1.8.1 Diagrama de fases binario del sistema Fe-C.

La zona comprendida entre las líneas CD-CF corresponde a las aleaciones hipereutécticas (4.3% C < 6.67), formándose cementita primaria.

Con un contenido de 4.3% C y una temperatura de 1147 °C, tenemos una condición de equilibrio metaestable trifásico, donde todo el líquido se transforma a austenita y cementita formándose el eutéctico ledeburita.

La transformación secundaria es una transformación en el estado sólido que se inicia a partir de la línea ECF llamada solidus y termina en la línea P'K'.

Por debajo de la línea EGF y hasta LK, las fundiciones se encuentran en equilibrio metaestable bifásico y según su composición se obtienen estructuras diferentes.

Aleaciones hipoeutécticas: a consecuencia de la cristalización secundaria en la zona de temperaturas comprendida entre 1147°C - 723°C , la austenita disminuye su solubilidad de carbono de acuerdo a la línea ES, precipitando a partir de esta cementita secundaria. A 723°C toda la austenita restante se convierte a perlita (ferrita-cementita). Por debajo de los 723°C estas estructuras presentan ledeburita transformada, perlita y cementita secundaria.

Aleaciones hipereutécticas: por debajo de 1147°C y como consecuencia de la cristalización primaria se tienen cristales de cementita primaria y ledeburita. A partir de la cristalización secundaria y por debajo de 723°C , estas fundiciones tienen en su estructura cementita primaria y ledeburita transformada, que esta constituida de cementita secundaria, cementita eutéctica y perlita.

Aleación eutéctica: durante el enfriamiento desde la temperatura eutéctica (1147°C) y hasta la eutectoide (723°C), la austenita existente en la ledeburita forma cementita secundaria. En la línea PSK, como resultado de la transformación eutectoide, se forma perlita. Por debajo de la temperatura eutectoide la ledeburita transformada esta constituida por cementita eutéctica secundaria y perlita.

1.9 Eutéctico Austenita- Fe_3C .

El crecimiento del eutéctico γ - Fe_3C fue investigado por Benedicks. También fue reexaminado por Hillert y Steinhauser como parte de una investigación cuyo objetivo consistía en comparar la cinética de solidificación gris y blanca. Hultgren, Lindblom, y Rudberg observaron que la ledeburita eutéctica crece con una velocidad mucho más alta que el grafito eutéctico.

La estructura de Fe_3C es ortorrómbica, de esta forma Hillert notó que la solidificación del eutéctico comenzaba con placas planas de Fe_3C que crecían en el baño, ramificándose en el proceso. La fase austenita crece entonces de manera dendrítica sobre la placa de Fe_3C , esto inestabiliza la Fe_3C que crece a través de la austenita. Adicionalmente durante la solidificación se desarrollan dos tipos de estructuras eutécticas (Figura 1.9.1): un eutéctico de estructura laminar en la dirección de crecimiento de las placas planas de Fe_3C y una estructura como "barra" creciendo normal a las placas. La última se origina por crecimiento cooperativo de la Fe_3C a través de la fase austenita. La rapidez de crecimiento cooperativo de austenita y Fe_3C normal a la placa es más lento que la rapidez de crecimiento del eutéctico en la dirección de la placa. En la dirección de la placa, ocurren las relaciones siguientes entre las dos fases:

(104)Fe₃C || (101),

(010)Fe₃C || (310)

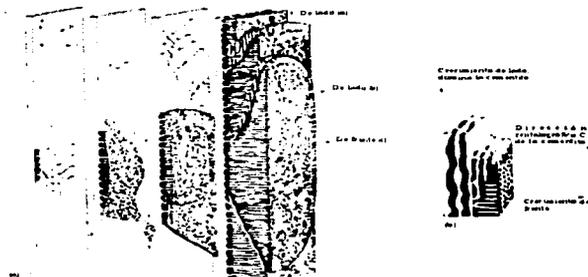


Figura 1.9.1 Crecimiento de ledeburita eutética de las observaciones realizadas por Hillert y Steinhauser. En (a) se muestran cuatro etapas del desarrollo del eutético. Inicialmente debe crecer una placa de Fe₃C y crecen dendritas de γ sobre la placa de Fe₃C. Esto inestabiliza la Fe₃C que crece a través de la γ . Se desarrollan dos tipos de estructura eutética, un eutético laminar en la dirección de crecimiento de Fe₃C y un eutético como "barra" normal a las placas. Esto se muestra con más detalle en (b).

Los elementos aleantes que entran en la fase del carburo afectan la tendencia a la solidificación blanca. Estabilizan el carburo y promueven el eutético γ -Fe₃C. Esto puede predecirse del coeficiente de distribución del elemento entre Fe₃C y γ .

$$\text{Si } k = M_{\text{Fe}_3\text{C}}/M_{\gamma} > 1$$

donde:

$M_{\text{Fe}_3\text{C}}$ = la solubilidad de elemento en Fe₃C

M_{γ} = la solubilidad de elemento en γ

entonces el elemento se introducirá y estabilizará la fase Fe₃C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.10 Propiedades del Hierro Blanco Hipoeutéctico.

Propiedades	-
Dureza (DPN)	410-520
Resistencia a la tensión (N/mm ²)	232-463
Modulo de elasticidad (GN/m ²)	207
Resistencia al corte* (N/mm ²)	371-618
Gravedad específica	7.6-7.8
Resistencia al impacto (BS 1349)-(J)	8-15
Resistencia a la compresión (N/mm ²)	1514-1730
Conductividad térmica (W/m °C)	15-32
Coefficiente térmico de expansión	
0-276 °C	10-11*10 ⁻⁶
276-648 °C	15.9-16.4*10 ⁻⁶

Tabla 1.10.1 Propiedades del hierro blanco.

Las propiedades mencionadas en esta tabla 1.10.1 corresponden a un hierro blanco cuyas pruebas se realizaron sobre barras cilíndricas de 30 mm de diámetro con la siguiente composición química⁽⁵⁾:

% C total	% Si	% Mn	% P
2.5-3.5	0.4-0.67	0.3-0.96	0.1-0.6

1.11 Solidificación de Hierros Grises Hipoeutécticos e Hipereutécticos.

La solidificación de esta clase de hierros presenta dos etapas: etapas de nucleación y crecimiento; de esta forma algunos investigadores han estudiado la solidificación progresiva de los hierros grises ordinarios, entre ellos, Howe y Hillert usando el concepto general de equilibrio estable y metaestable en la solidificación de las fases, describen con claridad la secuencia de los eventos que ocurren durante el enfriamiento de estas aleaciones. Estos describen la formación de dendritas de austenita primaria en aleaciones hipoeutécticas; seguidas de la solidificación del eutéctico en los

espacios intermedios, además de estudiar la estructura del hierro blanco formado. Las diferencias estructurales entre la fundición blanca y gris fueron interpretadas por Howe en términos del concepto de equilibrio estable y metaestable sin una explicación clara de la manera en que se forman las hojuelas de grafito.

Boyles estudio la solidificación de los hierros grises usando el método del temple, enfriando desde varias temperaturas. En un enfriamiento lento muestra que cuando la fundición de hierro es enfriada bajo la temperatura líquida, las dendritas de austenita primaria comienzan a nuclearse en el líquido y crecen continuamente conforme la temperatura decrece. Debido a que el contenido de carbono que poseen estas dendritas es mucho más bajo que el contenido de carbono en el líquido, su crecimiento esta acompañado por un enriquecimiento progresivo en carbono a partir del líquido remanente.

Cuando el metal es enfriado por debajo la temperatura de equilibrio eutéctica, la transformación o reacción eutéctica esta lista para comenzar, a este fenómeno se le llama subenfriamiento.

Ha sido establecido por muchos autores que la cantidad de subenfriamiento depende de las condiciones de nucleación del metal líquido y la velocidad de enfriamiento. De aquí que los hierros más comerciales sean los hipoeutécticos, con dendritas de austenita enfriadas o solidificadas antes del punto eutéctico (4.3% en el diagrama hierro-carbono). Aparte un hierro hipereutéctico es un hierro el cual lleva un porcentaje de carbono mayor que el 4.3% eutéctico.

Si un hierro excede del 2% de carbono, el carbono, no necesariamente tiene que nuclearse a partir de la descomposición de la austenita, este se puede formar directamente del metal líquido por medio de una reacción eutéctica.

En el enfriamiento rápido de una sección delgada de la pieza moldeada en arena, la aleación se enfría bajo la línea líquida, y las dendritas de austenita se forman y crecen hasta que la temperatura eutéctica es alcanzada. En el eutéctico la formación de grafito es suprimido, pero la austenita y cementita precipitan en forma de ledeburita la cual es una forma del eutéctico el cual consiste en esferas de austenita embebidas en cementita.

La ledeburita se forma en el sistema Fe-Fe₃C eutéctico (figura 1.8.1). Sobre la línea N-M a un enfriamiento adicional la cementita crece en cuanto la austenita decrece en el contenido de carbono

a través de la línea solidus N-O. En O la reacción eutéctode transforma la austenita remanente a perlita. A temperatura ambiente esta estructura es dura y quebradiza y comúnmente se le llama hierro blanco, por que la superficie de una pieza fracturada de este hierro es blanca y brillante.

En el caso de tener un enfriamiento lento, se forma primero la austenita a partir del líquido, pero el enfriamiento eutéctico es ahora mas lento, de tal forma que los productos de la reacción eutéctica son la austenita y grafito (la reacción se encuentra sobre la línea punteada N-M).

El grafito eutéctico tiende a formar hojuelas rodeadas por austenita eutéctica. Sobre el enfriamiento continuo la austenita decrece en el contenido de carbono a través de la línea punteada N-O y las hojuelas crecen. A la temperatura eutéctode O-P, la austenita se transforma a perlita como anteriormente se mencionó.

Los cambios de fase en un enfriamiento muy lento en una aleación serán exactamente como el caso anterior excepto que en el eutéctode el enfriamiento es suficientemente lento para permitir que el grafito precipite sobre algo de perlita o ferrita. Las hojuelas de grafito presentes incrementarán su tamaño, en este caso la estructura final será únicamente hojuelas de grafito embebidas en una matriz ferrítica, y este es el llamado hierro gris.

Algunas veces la velocidad de enfriamiento de porciones de alguna fundición puede ser intermedia entre hierro blanco y hierro gris, entonces la estructura contiene a la vez partes de hierro blanco y hierro gris, este se le llama hierro moteado o atruchado.

1.12 Análisis de las Curvas de Enfriamiento.

Una curva de enfriamiento se puede definir como la representación grafica que describe la evolución de la temperatura respecto al tiempo de cualquier aleación, su importancia radica en el hecho de que los cambios en la tendencia mostradas por las mismas coinciden con las transformaciones de fase, las cuales ocurren en puntos específicos de temperatura y composición, determinados por las condiciones de proceso. En una curva de enfriamiento típica de un hierro gris hipoeutéctico es posible distinguir cinco etapas:

1. Enfriamiento del líquido.
2. Solidificación de la fase primaria.
3. Solidificación simultánea de la fase primaria y el eutéctico.
4. Solidificación del eutéctico.
5. Enfriamiento del sólido.

De las cinco etapas participantes de la curva de enfriamiento es importante considerar y definir los siguientes puntos de interés de la curva de enfriamiento:

- a) Temperatura de solidificación al equilibrio (TIS) la cual es determinada por la composición de la aleación.
- b) Temperatura líquidus. (T_L).
- c) Temperatura correspondiente al subenfriamiento máximo (TSM): representa el máximo subenfriamiento que alcanza la aleación líquida antes de que se presente la recalescencia.
- d) Temperatura eutéctica T_E .
- e) Temperatura de recalescencia máxima (TRM): es la máxima temperatura que alcanza la aleación durante la solidificación, la cual nunca rebasa la temperatura de solidificación al equilibrio por consideraciones de conservación de energía.
- f) Temperatura de fin de solidificación (TFS): es la temperatura a la cual se agota el líquido remanente y finaliza la solidificación. Esta temperatura nos permite establecer el fin de la cuarta etapa y el inicio de la quinta, es decir nos indica que la totalidad del volumen de líquido ha sido transformado en sólido.

Los tiempos correspondientes a las temperaturas anteriores permitirán establecer la duración de cada etapa, mismos que son representados como:

- g) tiempo de inicio de solidificación (tis).
- h) tiempo inicial de la fase proeutéctica (tipe).
- i) tiempo final de la fase proeutéctica (tfpe)
- j) tiempo de recalescencia máximo (trm).
- k) tiempo final de solidificación (tfs).
- l) tiempo total de solidificación (tts) definido como $tts = tfs - tis$.
- m) tiempo total transcurrido (ttt) medido desde el tiempo cero hasta que el metal alcanza la temperatura ambiente.

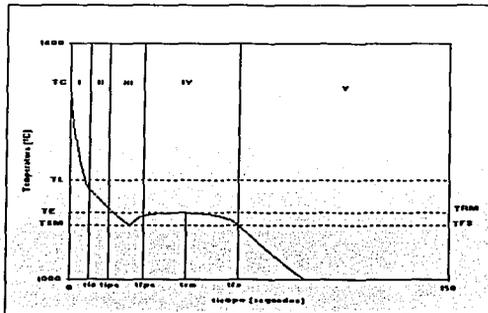


Figura 1.12.1 Temperaturas y tiempos característicos de un hierro gris hipoeutéctico.

1.13 Métodos de análisis térmico.

El análisis térmico es una herramienta muy útil en la investigación de los eventos térmicos que ocurren cuando un material es enfriado o calentado. En el caso de la solidificación de un material (cambio de fase del estado líquido a sólido) ésta puede ser analizada y registrada en curvas de enfriamiento, de tal forma que la información generada puede ser usada cualitativa o cuantitativamente para comprender el fenómeno de la solidificación. Los métodos de análisis térmico comúnmente usados son⁽⁶⁾:

- Análisis térmico diferencial (DTA por sus siglas en inglés).
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés).
- Análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora (CA-CCA por sus siglas en inglés).

1.13.1 Análisis Térmico Diferencial (DTA).

Es una técnica en donde la temperatura de la muestra de interés es comparada con la muestra de un material inerte de referencia durante un cambio programado de temperatura. La evolución de la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia es sumamente sensible a los fenómenos físicos (fusión, ebullición, etc.) y químicos (reacciones de deshidratación, calcinación, etc.) que sufre la muestra durante su enfriamiento o calentamiento. La temperatura de la muestra y de referencia son las mismas hasta que ocurre un evento térmico en la muestra, tal como la fusión, descomposición o cambio de una estructura cristalina, etc. Si la temperatura de la muestra con respecto a la de referencia sufre una disminución, el cambio es endotérmico, o si sufre un aumento, el cambio es exotérmico. Así, se obtiene un gráfico de diferencias de temperatura (muestra-referencia) vs. tiempo o temperatura de referencia.

1.13.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

El método DSC utiliza un principio similar al de DTA, éste también incluye una fuente de calor que es usado para balancear la temperatura de la muestra y de referencia. De esta manera, el calor liberado o absorbido por la muestra de interés puede ser determinado. La curva obtenida es un registro de flujo de calor vs. temperatura de referencia, donde se observan manifestaciones que producen cambios endotérmicos o exotérmicos, de igual manera que en DTA.

Dentro de las aplicaciones más comunes de DSC y DTA se tiene la determinación de calor de transición, capacidad calorífica, etc. La cinética de procesos químicos y físicos es otro de los problemas que es posible abordar mediante el uso de estas dos técnicas, en el caso de la solidificación de aleaciones es necesario un análisis que considere la transferencia de calor. Por otra parte, en el caso de la solidificación de metales y aleaciones, la técnica DSC es poco aplicable ya que el rango de operación de la mayoría de los equipos tiene como límite máximo una temperatura de aplicación de 600 ° C, mientras que el rango de estudio de las aleaciones comerciales más importantes se ubica entre los 550 a 1600 ° C. Las condiciones de aplicación de estas dos técnicas presentan el inconveniente de ser muy restringidas en aspectos de muestreo, instrumentación, etc., lo que reduce y limita su empleo en plantas industriales.

1.13.3 Análisis de Curvas de Enfriamiento Asistido por Computadora (CA-CCA).

A pesar de que el uso de las curvas de enfriamiento data de hace muchos años, hoy en día el uso de esta técnica ha cobrado auge debido al desarrollo y perfeccionamiento del equipo electrónico. Esta técnica consiste en registrar la temperatura de una muestra representativa de metal líquido, mientras se enfría desde un estado líquido, pasando por un proceso de solidificación, hasta llegar a un estado completamente sólido. La curva de enfriamiento obtenida es una gráfica de temperatura vs. tiempo, cuya forma dependerá de las fases que sean producidas durante el proceso de solidificación. Mediante el uso de la curva de enfriamiento y su primera derivada es posible la determinación de parámetro característicos que pueden ser correlacionados con la microestructura y, por ende, con las propiedades mecánicas de la pieza fabricada por fundición.

El análisis térmico es una técnica de rutina que se usa generalmente en la industria de la fundición de aluminio y fierros colados para evaluar la calidad del metal a colar. La evaluación se basa principalmente en correlacionar ciertos parámetros característicos de la curva de enfriamiento con la observación microscópica.

El tamaño de grano de un producto de fundición ha sido relacionado con la magnitud del subenfriamiento del metal líquido (ΔT_L) y el tiempo de subenfriamiento del líquido (t_L). Conforme la magnitud ΔT_L se incrementa, el nivel de nucleación en el líquido disminuye, favoreciendo que el tamaño de grano se incremente. Conforme t_L aumenta, el nivel de nucleación en el líquido disminuye.

La modificación del eutéctico puede ser relacionada con los parámetros de análisis térmico. Cuando una aleación es modificada, tres características de la curva de enfriamiento pueden cambiar: la temperatura (T_E), el subenfriamiento requerido para empezar la reacción eutéctica ΔT_L y el tiempo de duración del subenfriamiento del eutéctico (t_E). Mediante la modificación del eutéctico, la temperatura eutéctica (T_E) es abatida, el subenfriamiento para la nucleación del eutéctico es incrementado (ΔT_E) y el periodo de tiempo de este subenfriamiento (t_E) es prolongado. El tiempo total de solidificación (t_S) es definido como el intervalo de tiempo entre el inicio de la solidificación y el final de la reacción eutéctica. Frecuentemente, el tiempo inicial y final del proceso son determinados por la primera derivada de la curva de enfriamiento. La velocidad de enfriamiento ($T' = dT / dt$) es definida como la pendiente de la curva de enfriamiento justo en la zona pastosa, perteneciente a la solidificación de la fase primaria. La velocidad de enfriamiento (T') y el tiempo

de solidificación total (t_s) no son parámetros típicos de análisis térmico usados para relacionar algún tratamiento o propiedades, más bien son información vital, como datos de un sistema en particular, para la resolución de modelos de solidificación. Una indicación mucho más clara de los puntos de inflexión presentes en la curva de enfriamiento puede ser obtenida al tomar la primera derivada de la curva de enfriamiento. Un punto de inflexión o punto de cambio de pendiente, que aparece como un pico en la curva derivada, es identificado como la formación de una fase cristalina. El gráfico dT/dt vs. tiempo es una herramienta muy útil en el uso del análisis térmico, asimismo se pueden tener usos adicionales para obtener el tiempo de solidificación (t_s), además de que también provee información cualitativa de la refinación de grano y modificación del microconstituyente eutéctico. La primera derivada de la curva de enfriamiento típica del hierro gris hipoeutéctico se presenta en la figura 1.13.1

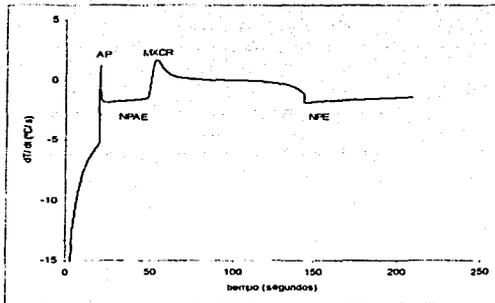


Figura 1.13.1 Primera derivada de la curva de enfriamiento de un hierro gris hipoeutéctico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Punto	Significado físico
AP	Pico austenítico, el área bajo el pico es representativo del calor latente generado durante la solidificación de la austenita (fase primaria)
NPAE	Pico negativo entre la solidificación de la austenita y el eutéctico; en este punto se da el cambio de austenita al eutéctico
MXCR	Máxima razón de recalentamiento
NPE	Pico negativo después de la reacción eutéctica, representa el fin de la solidificación eutéctica.

Figura 1.13.2 Puntos típicos de la primera derivada de la curva de enfriamiento de un hierro gris hipoeutéctico⁷¹.

La importancia que representa la obtención de un producto de calidad, ha hecho posible que parte de la investigación se enfoque en la búsqueda de herramientas de control de proceso, encontrando una alternativa en el desarrollo de modelos matemáticos. Este tipo de modelos tiene la característica de acoplar la cinética de solidificación con la transferencia de calor. Es así como se logró desarrollar la técnica CA-CCA, la cual se basa en hacer una analogía al método DTA, lo cual implica el planteamiento de una serie de suposiciones con el propósito de simular la referencia presente en el sistema, es decir un cuerpo inerte de referencia que no se encuentra sometido a la solidificación. Este cuerpo neutro lo constituye el metal mismo 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 efecto de la generación de calor.

1.14 Macro-micro modelado de la Solidificación de Aleaciones Metálicas.

El modelado de la solidificación ha surgido como una necesidad de desarrollar a través de la comprensión del fenómeno de solidificación, modelos matemáticos que simulen la influencia de parámetros de proceso sobre la calidad del producto de fundición, lo cual resulte en una disminución de costos y tiempo en la búsqueda de mejoras en la industria de la fundición. Es así como se han desarrollado y tenido gran aceptación una cantidad de software's de computadora para

la industria de la fundición, radicando su uso primordialmente en el diseño de proceso, control de calidad y predicción de propiedades.

El propósito del modelado de la solidificación de piezas coladas por fundición es generar una descripción espacial (posición) y temporal (tiempo) del movimiento del frente de solidificación o interfase sólido-líquido, ya que repercute directamente en las características estructurales del producto final obtenido por métodos de fundición directa. La descripción del frente de solidificación se puede realizar en tres niveles⁽³⁾:

- 1) Nivel macroscópico (macroestructural): comprende del orden de mm a m. Las características estructurales presentes a este nivel son la contracción del metal, la macrosegregación, las grietas, la porosidad, la calidad superficial, etc., las cuales influyen directamente en las propiedades y en la calidad del producto de fundición. Generalmente, es a este nivel donde se determina la aceptación o rechazo del producto final en la industria de la fundición.
- 2) Nivel microscópico (microestructural): comprende del orden de μm a mm. Las características estructurales presentes a este nivel son la microsegregación, el tamaño de grano, la morfología del grano (equiaxial o columnar), el espaciamiento dendrítico (primario y secundario), la cantidad de inclusiones, la microporosidad, etc., las cuales influyen principalmente en las propiedades mecánicas del producto de fundición.
- 3) Nivel atómico (nanoestructural): comprende del orden de nm. Las características estructurales presentes a este nivel son los defectos lineales, los puntuales y de superficie (vacancias, átomos intersticiales y sustitucionales, dislocaciones, límites de grano, maclas, etc.) los cuales influyen principalmente en propiedades eléctricas y mecánicas del producto de fundición.

Basándose en la anterior clasificación, los modelos que buscan simular la solidificación pueden ser ubicados dentro de tres generaciones, de acuerdo al estado pasado, actual y futuro del conocimiento. En la primera generación de los modelos de solidificación, la descripción cuantitativa del frente de solidificación se realiza a través de la solución numérica de los fenómenos macroscópicos de transporte. La mayor parte de los esfuerzos realizados en las últimas tres décadas pertenecen a ésta

generación. La segunda generación de modelos de solidificación esta constituida por los modelos que acoplan la descripción cuantitativa (a escala macroscópica) de los fenómenos de transporte, con la descripción microscópica de la solidificación mediante la introducción de la cinética de formación de los microconstituyentes. A este tipo de modelos se les ha denominado macro-micro modelos y su aparición se dió formalmente hasta mediados de la época de los ochenta. La tercera generación de modelos de solidificación son aquellos que además de considerar aspectos macroscópicos y microscópicos en la descripción del frente de solidificación, como en la segunda generación, toman en cuenta la evolución del sistema a escala atómica.

Actualmente, estos modelos son escasos como consecuencia de la necesidad tecnológica de punta en el ámbito de la computación, ya que para poder simular 1 mm^3 de metal se requieren de al menos 10^{11} átomos, por lo que se esperaría que en un futuro no muy lejano, considerando como ha avanzado la tecnología, aumente el desarrollo de este tipo de modelos.

Una vez mencionado lo anterior y tomando en cuenta el estado actual del conocimiento, un modelo que pretenda describir en su totalidad a la solidificación y al enfriamiento de una pieza colada por fundición directa, debe considerar lo que acontece en el sistema tanto a escala macroscópica como microscópica, es decir, contemplar tres aspectos fenomenológicos fundamentales: 1) Fenómenos de transporte, 2) Cinética de transformaciones de fase y 3) Mecánica del estado sólido. No obstante, la construcción de un modelo que acople los aspectos mencionados aún no es posible, dado que dicha implementación dista mucho de ser algo trivial, aunque es importante señalar que se han logrado notables avances en la simulación aislada o acoplada de estos aspectos, como es la elaboración de un macro-micro modelo de solidificación.

Un macro-micro modelo MT-TK de solidificación⁽⁹⁾, es aquel que acopla al micromodelo de solidificación de la cinética de transformación de fase (TK) con el macromodelo de transferencia de calor con cambio de fase (MT). Para la elaboración de macro-micro modelos de solidificación, la metodología que ha sido planteada en los últimos años puede ser clasificada en dos corrientes principales: macro-micro modelado determinístico y macro-micro modelado determinístico-probabilístico. La idea básica que se muestra en el desarrollo de los modelos determinísticos radica en la incorporación de los aspectos de la cinética de solidificación y de transferencia de calor, relacionados con la aleación y el sistema metal-molde bajo estudio, dentro de las ecuaciones obtenidas al aplicar el principio de conservación de energía, asumiendo que el principal mecanismo de transferencia de calor es la conducción. El acoplamiento entre el modelo macroscópico de

transferencia de calor y el modelo microscópico de cinética de solidificación se realiza a través del término de generación de calor latente de solidificación Q_{IR} , presente en la ecuación de conservación de energía. Esta incorporación se puede realizar una vez que se conoce la dependencia funcional de la fracción sólida con respecto a la posición y al tiempo, $f_s(x,t)$, la cual puede ser obtenida a partir del análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora o por leyes de nucleación y crecimiento. La principal limitación de los modelos determinísticos es que ignoran los aspectos discretos y cristalográficos asociados al crecimiento dendrítico. Otra ruta alternativa para predecir la evolución microestructural es a través de cálculos probabilísticos, aunque estos se han visto limitados a causa de la falta de capacidad de equipo de cómputo existente, ya que se requieren realizar cálculos a escala atómica para poder simular la solidificación. Los modelos probabilísticos tienen la ventaja de que los granos individuales están identificados y por ende la evolución de su forma y tamaño puede ser realizada a lo largo del proceso; asimismo, toda la información microestructural puede ser desplegada gráficamente como morfología de grano, dirección cristalográfica del crecimiento del grano, zona de transición columnar-equiaxial, etc. Sin embargo, aún los modelos probabilísticos presentan dificultades para proporcionar información precisa de la evolución, en el tiempo y el espacio, de la temperatura, de la fracción sólida y de la longitud de las diferentes características microestructurales de interés.

I.15 Macromodelo de la Transferencia de Calor con Cambio de Fase (MT).

En el ámbito macroscópico se requiere resolver la ecuación de transferencia de calor, y generalmente se asume que el mecanismo controlante es la conducción de calor y se incorpora el efecto de calor latente, siendo la expresión a resolver la siguiente:

$$\nabla[K(T)\nabla T(x,t)] + Q_{IR} = \rho C_p(T) \frac{\partial T}{\partial t}$$

con

$$Q_{IR} = L \frac{\partial f_s(x,t)}{\partial t}$$
(15)

Donde $T(x,t)$ es el perfil de temperaturas, t es el tiempo, $K(T)$ es la conductividad térmica, ρ es la densidad, $C_p(T)$ es la capacidad calorífica, Q_{IR} es el flujo de calor que se genera en el metal debido a la solidificación, L es el calor latente de fusión por unidad de volumen y $f_s(x,t)$ es la fracción

sólida. La ecuación 15 es válida cuando el metal sufre transformación de fase, en caso de que no exista esta, el término Q_{TR} es nulo.

Para resolver la ecuación 15 es necesario definir las condiciones de frontera e iniciales de interés, y además conocer la evolución de la fracción sólida como una función de la posición y el tiempo. Para conocer la historia térmica del sistema se recurre a la siguiente simplificación: $f_s(x,t) \rightarrow f_s(T)$ y, posteriormente se emplea un modelo de microsegregación, el cual describe la manera en que se efectúa la distribución de soluto entre las fases sólida y líquida conforme transcurre la solidificación. El modelo más simple es proporcionado por la regla de la palanca que resulta de asumir una difusión total de soluto en el sólido y un mezclado perfecto en el líquido remanente durante la solidificación. En orden de complejidad, el siguiente modelo de microsegregación es el modelo de Scheil, el cual considera una difusión nula de soluto en la fase sólida y un mezclado perfecto en el líquido. No obstante que se han desarrollado diversos modelos de microsegregación mucho más complejos, tal como el de Brody Flemings, Clyne y Kurz, Ogilvy y Kirkwood y Kobayashi, no es posible predecir adecuadamente la historia térmica del sistema, específicamente la recalcificación, ni aspectos microestructurales asociados a microestructuras equiaxiales, como el tamaño de grano, los espaciamientos dendrítico y eutéctico, las fracciones de volumen de cada fase o la morfología de los productos de solidificación.

Lo anterior se debe a que la cinética de solidificación juega un papel muy importante en la evolución térmica y microestructural de las fases presentes durante la solidificación de una aleación metálica, por lo cual, para mejorar la precisión de las predicciones de modelos enfocados a predecir lo que ocurre durante la transformación de fase, es necesario resolver la ecuación 15 a partir del conocimiento de la evolución de la fracción sólida en función del tiempo y la posición, $f_s(x,t)$.

Las técnicas numéricas más comúnmente usadas para resolver la ecuación de conducción de calor con cambio de fase son⁽¹⁰⁾: 1) el método de la intercara móvil, 2) el método del calor específico modificando y 3) el método de la entalpía.

- 1) Método de la intercara móvil. Este método resuelve en secuencia las ecuaciones de energía en la fase sólida y fase líquida, y posteriormente resuelve la condición de balance de energía en la interfase, punto en el cual se considera el calor latente para mover la interfase. Se recomienda su uso cuando se tiene una interfase sólido-líquido distinguible (metales puros), mientras que para la solidificación de aleaciones el método no es recomendable.

Además, este método es difícil de extender a problemas de solidificación multi-dimensional.

- 2) Método de calor específico. Este método ha sido muy popular para resolver la solidificación con cambio de fase usando métodos de diferencias finitas o elemento finito. A pesar de que este método usa fórmulas que involucran la temperatura únicamente se usa una ecuación de energía para ambas fases sólido y líquido. Este método modifica el calor específico en la ecuación de energía para tomar en cuenta el efecto de calor latente⁽¹¹⁾.
- 3) Método de la entalpía. Es la técnica más popular, solo se emplea una ecuación de energía, en términos de entalpía, para ambas fases sólido y líquido. El calor latente y calor sensible son combinados para llegar a ser el término de entalpía. Recientemente, este método ha extendido su uso para resolver ecuaciones que comprenden el fenómeno de solidificación con flujo de fluidos^(12,13).

1.16 Micromodelado de la Solidificación de la Cinética de Transformación de Fase (KT)

Como se habrá notado en el desarrollo del macromodelado de transferencia de calor con cambio de fase (MT), la fracción sólida (f_s), que es función de la posición y el tiempo, se asume que depende de la temperatura y se utiliza un modelo de microsegregación.

Basándose en una aproximación del micromodelado de la cinética de transformación de fase (KT), es posible determinar la fracción sólida en función del tiempo y la posición, $f_s(x,t)$. Al menos dos caminos son posibles⁽¹⁴⁾: 1) a partir del método de análisis térmico: Análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora (CA-CCA) y 2) a partir de leyes de nucleación y crecimiento.

- 1) Método de análisis térmico: Análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora (CA-CCA). Este método se apoya en el método de Newton y calcula la evolución de la f_s durante la solidificación a partir del procesamiento numérico de las curvas de enfriamiento obtenidas experimentalmente. Mediante este método de análisis térmico se obtiene la f_s como una función de la temperatura y el tiempo $f_s(T,t)$ y no solamente en función de la temperatura $f_s(T)$, como en el caso de los modelos de microsegregación, lo cual confiere

una solución mas precisa a la simulación de la solidificación. Mediante la interpolación de datos experimentales de la curva de enfriamiento, se puede obtener una expresión de la forma⁽¹³⁾:

$$\frac{dfs}{dt} = a * t + b \quad (16)$$

donde a y b son funciones de dt/dt y son constantes para una curva de enfriamiento dada. Es así como se obtiene una expresión de dfs/dt necesaria para la ecuación 15. La principal limitación de este método reside en que las características microestructurales del producto de fundición no pueden ser predichas directamente⁽¹⁴⁾.

- 2) Leyes de nucleación y crecimiento. La obtención de $f_s(x,t)$, a través de modelos determinísticos, se basa en la solución de la ecuación de continuidad sobre un elemento de volumen. Primero la pieza a solidificar es dividida en elementos de macrovolumen, dentro de los cuales se asume que la temperatura es uniforme. Cada uno de esos elementos es subdividido en microvolúmenes, típicamente esféricos, basándose en una ley de nucleación. Dentro de cada uno de esos elementos de microvolumen, se considera que un solo grano esférico esta creciendo a una velocidad determinada por consideraciones cinéticas⁽⁸⁾.

Para la simulación de la evolución de la fracción sólida durante la solidificación equiaxial dendrítica o eutéctica, se parte de tres suposiciones básicas 1) todos los granos que han nucleado permanecen hasta el final del proceso (se desprecia la coalescencia y la disolución de granos durante el crecimiento), 2) una vez nucleados, los granos permanecen en posiciones fijas (la velocidad de la fase sólida es nula), 3) los granos que crecen adoptan una geometría esférica. Bajo estas condiciones, en un elemento de macrovolumen dado, ubicado dentro de la pieza metálica y durante la solidificación, la fracción sólida local promedio es:

$$f_s(x,t) = N(x,t) \frac{4}{3} \pi * R^3(x,t) \quad (17)$$

donde $N(x,t)$ es el número de granos por unidad de volumen y $R(x,t)$ es el radio promedio de los granos presentes en ese elemento de macrovolumen.

La ecuación 17 es exclusivamente válida al inicio de la solidificación ya que a medida que la fracción sólida se incrementa, existe un efecto de retardo en el crecimiento de los granos a consecuencia de la interacción entre granos en crecimiento. Este efecto es conocido como interbloqueo entre granos en crecimiento ó empalmamiento. Uno de los tratamientos que con más frecuencia se incluye en los modelos microscópicos de cinética de solidificación reside en considerar que el área efectiva entre granos sólidos y el líquido remanente es ponderado por el término $(1-f_s)$.

Con lo anterior, la ecuación 15 se modifica y la fracción sólida promedio presente en dicho elemento de macrovolumen, tomando en cuenta el empalmamiento entre granos de crecimiento, esta dado por la ecuación de Johnson Mehl o Avrami⁽¹³⁾, ecuación 18:

$$f_s(x,t) = 1 - \exp \left[N(x,t) \frac{4}{3} \pi * R^3(x,t) \right] \quad (18)$$

El calculo de N y R se realiza empleando, respectivamente, modelos de nucleación y crecimiento.

1.17 Nucleación.

Dentro del micromodelado de la solidificación de la cinética de transformación de fase (KT), la evaluación de las leyes de nucleación para calcular la densidad de granos es el punto menos evolucionado. Se han desarrollado dos modelos basándose en la teoría de la nucleación heterogénea, nucleación continua e instantánea, aunque ellos son empíricos en esencia y recaen en la experimentación. El modelo de nucleación continua asume una dependencia continua de N, número de núcleos activos por unidad de volumen de metal, con respecto a la temperatura del líquido subenfriado. Adicionalmente, se supone que la nucleación termina en el momento en que el líquido remanente alcanza su máximo subenfriamiento. Por otra parte, el modelo de nucleación instantánea asume una saturación instantánea de sitios de nucleación, es decir, todos los núcleos se generan al momento en el que el líquido subenfriado alcanza la temperatura de nucleación, T_N . Se han propuesto diferentes relaciones matemáticas para describir esta dependencia que correlaciona la velocidad de nucleación, dN/dt , con el subenfriamiento, velocidad de enfriamiento o la temperatura. En la tabla 1.17.1 se presenta un resumen⁽⁴⁾ de las ecuaciones básicas y de los parámetros que tienen que ser experimentalmente evaluados o asumidos, obsérvese que todos los modelos poseen dos o tres parámetros de ajuste:

Modelo	Tipo	Ecuación básica	Parámetros de ajuste
Oldfield	Continuo	$\frac{\partial N}{\partial t} = nK_1(\Delta T)^{n-1} \frac{\partial T}{\partial t}$	N, K_1
Maxwell y Hellawell	Continuo	$\frac{dN}{dt} = (N_s - N_t)\mu_2 \exp\left[-\frac{f(\theta)}{\Delta T^2(T_s - \Delta T)}\right]$	N_s, θ
Thevoz et al.	Continuo (estadístico)	$\frac{\partial N}{\partial(\Delta T)} = \frac{N_s}{2\pi\Delta T_\sigma} \exp\left[-\frac{(\Delta T - \Delta T_N)^2}{2(\Delta T_\sigma)^2}\right]$	$N_s, \Delta T_N, \Delta T_\sigma$
Goetsch y Dantzig	Continuo (estadístico)	$N(r) = \frac{3N_s}{(R_{max} - R_{min})^3} * (R_{max} - r)^2$	N_s, R_{max}, R_{min}
Stefanescu et al.	Instantáneo	$\frac{dN}{dt} = (N_s - N_t)\mu_2 \exp\left[-\frac{\mu_3}{\Delta T^3}\right]$	$N_s(dT/dt)$
Fras	Continuo	$N = \psi\Delta T^n$	ψ, n

Tabla 1.17.1 Modelos de nucleación.

Todos los modelos mostrados en la tabla se ajustan adecuadamente con los datos experimentales obtenidos, ya que los parámetros de ajuste que presentan se calculan precisamente buscando una concordancia entre lo predicho y lo observado experimentalmente: considerando lo anterior y tomando como referencia al cociente de efectividad de predicción/ complejidad de cálculo, un primer parámetro de selección es la maximización de dicho cociente, lo cual inclina la balanza a favor de las aproximaciones que presenta dos parámetros de ajuste.

Para ambos modelos de nucleación, instantánea y continuo, el conteo de granos se lleva a cabo en muestras enfriadas a temperatura ambiente y se asume que los valores obtenidos corresponden al mismo número de granos al final de la solidificación. Sin embargo, se ha encontrado que la evaluación de las leyes de nucleación considerando lo anterior, puede resultar en datos inexactos porque la coalescencia de granos juega un papel muy importante.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En todos los modelos de nucleación se asume que el crecimiento de grano, por nucleación heterogénea, ocurre sobre sustratos previamente presentes en el baño metálico. Esto se puede justificar si se adiciona al baño metálico agentes nucleantes, de tal manera que se promueva una solidificación equiaxial. Sin embargo, en muchos casos no se adiciona tal refinador al metal líquido y aún la formación de grano equiaxial toma lugar a pequeños sobrecalentamientos. Para explicar lo anterior existen algunas propuestas. Resumiendo estas propuestas, se dice que dicha nucleación es el resultado de la introducción de fragmentos sólidos en el seno del metal líquido, los cuales, en función de su tamaño y del grado de sobrecalentamiento del metal circundante, pueden disolverse o actuar como agentes de nucleación. Es así como se ha buscado contemplar en los modelos de nucleación los núcleos inherentes, más sin embargo, la complejidad matemática de dicho planteamiento es considerable. Por esta y diversas razones, no ha sido logrado hasta la fecha ningún modelo que contemple tal fenómeno, o bien se encuentran en la etapa de planteamiento e implementación.

1.18 Crecimiento.

Cuando se intenta describir matemáticamente la evolución microestructural de aleaciones coladas por fundición, se tiene que modelar el crecimiento de la fase primaria, eutécticos regulares, irregulares, carburos, fases intermetálicas, etc., dependiendo de la aleación a solidificar. Se necesitan modelos de crecimiento dentro del componente microscópico para el macro-micro modelado. Debido a que gran cantidad de aleaciones solidifican bajo estructuras equiaxial dendrítica y equiaxial eutéctica.

Uno de los aspectos que caracteriza al crecimiento equiaxial eutéctico radica en que los granos de este microconstituyente son totalmente sólidos, mientras que para el crecimiento equiaxial dendrítico, los granos en crecimiento son parcialmente sólidos, esto conlleva a que el planteamiento de modelos que describan su evolución sean más complicados.

Para modelar el crecimiento equiaxial eutéctico se debe considerar que dicho crecimiento es controlado fundamentalmente por difusión solutal, ya que las fases que forman el eutéctico crecen de una manera cooperativa y por efectos capilares, además de que la interfase existente entre las dos soluciones sólidas y el líquido, las tensiones interfaciales deben ser balanceadas para alcanzar el equilibrio mecánico.

Para modelar el crecimiento equiaxial dendrítico se requieren de dos elementos básicos 1) El conocimiento de la velocidad a la que se desplaza la punta de la dendrita a partir de las relaciones que ligan a la velocidad de desplazamiento de la punta dendrítica con el subenfriamiento presente en el líquido en contacto con la punta y el radio de la punta bajo esas condiciones de crecimiento, y 2) Un modelo de microsegregación que permita establecer la evolución de la fracción sólida en el grano semisólido de crecimiento y que garantice la conservación de soluto dentro del sistema. El modelo de microsegregación, aunado al modelo de crecimiento es empleado para dos fines principales: 1) Establecer el reparto de soluto en el sistema, permitiendo con esto cuantificar el efecto de los cambios de concentración en el líquido remanente asociados al reparto de soluto entre las fases sólidas y líquida. Lo anterior se requiere para efectuar el seguimiento cuantitativo del avance de la punta dendrítica, y 2) Calcular la evolución de la fracción sólida en el grano durante el proceso de solidificación.

CAPITULO 2

Macro-micro modelo de la Solidificación Propuesto

2.1 Desarrollo del Modelo.

El macro-micro modelo de solidificación desarrollado en este trabajo para el hierro gris hipoeutéctico, considera el acoplamiento del micromodelo de solidificación de la cinética de transformación de fase con el macromodelo de transporte de energía con cambio de fase por medio del término de generación de calor latente de solidificación.

El sistema bajo estudio es una serie de piezas cilíndricas de hierro gris hipoeutéctico con composición química establecida, enfriadas en moldes de arena sílica aglutinada de $\text{Na}_2\text{SiO}_4\text{-CO}_2$. Para efectuar el desarrollo del modelo se separaron los especímenes para su estudio individual, en los cuales el hierro gris hipoeutéctico inicialmente está a la temperatura de colada definida, posteriormente se enfría hasta temperatura ambiente, pasando por un proceso de enfriamiento y solidificación.

Suposiciones generales para la formulación del modelo mecanístico:

1. No existen gradientes térmicos, lo que significa que a cualquier tiempo la temperatura es uniforme en todo el dominio del metal.
2. Durante el proceso de solidificación no hay cambios de volumen.
3. Las propiedades termofísicas del metal son independientes de la temperatura.
4. El metal y el molde se consideran como un medio continuo.

El modelo propuesto puede resolverse a partir de dos aproximaciones^(9,10) 1) aproximación global (no existen gradientes térmicos) y 2) Aproximación infinitesimal (considera gradientes térmicos).

En este trabajo se utiliza una aproximación global debido a que la información térmica y microestructural que nos da el modelo es la necesaria para cumplir con los objetivos propuestos.

El planteamiento macroscópico del sistema bajo estudio, resolviendo únicamente para transporte de energía, consiste en definir un balance global de energía aplicado al metal de volumen V (m^3), en contacto con el material de moldeado a través de la interfase molde-metal de área A (m^2). En ésta

aproximación se asume la ausencia de gradientes térmicos, como se define en la ecuación 19 lo que conduce a la obtención de una respuesta promedio desde el punto de vista térmico y microestructural.

$$A \frac{dq}{dt} + L \frac{df_s}{dt} = \rho_b C_p h' \frac{dT}{dt} \quad (19)$$

$$[Q_{su}] + [Q_{R}] = [Q_{Ac}]$$

donde:

Q_{su} = Flujo de calor que abandona el metal hacia los alrededores.

Q_{R} = Flujo de calor que se genera en el metal debido a la solidificación.

Q_{Ac} = Flujo de calor que se acumula en el metal.

El término de generación de calor latente de solidificación, Q_{R} , es proporcionado por el modelo microscópico de cinética de solidificación y se aplica exclusivamente cuando hay cambio de fase en la aleación durante el proceso de solidificación.

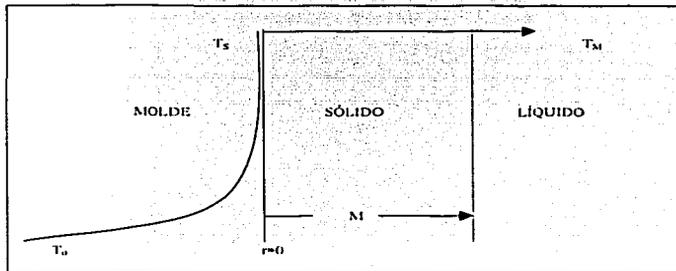


Figura 2.1.1 Distribución de temperaturas durante la solidificación de un metal en un molde arenoso.

El siguiente análisis se aplica a metales que solidifican en moldes de arena, en los cuales la principal resistencia al flujo de calor se presenta en el molde. Considere el vaciado de un metal puro en un molde con conductividad térmica muy baja. La figura 2.1.1 presenta la distribución de temperatura en el metal y el molde en algunos tiempos durante la solidificación. Debido a que casi toda la resistencia al flujo de calor se efectúa en el molde, la temperatura en la superficie T_s es igual a la temperatura de fusión del metal T_M . Esto significa que durante el enfriamiento la interfase metal-molde se mantiene a una temperatura constante $T_s = T_M$. Bajo estas condiciones la distribución de temperaturas en el molde esta dada por la ecuación 20 (solución de la ecuación de calor para un medio semi-infinito):

$$\frac{T - T_M}{T_0 - T_M} = \operatorname{erf} \frac{r}{2\sqrt{\alpha * t}} \quad (20)$$

Donde r es la distancia dentro del molde, α es la difusividad térmica y T_0 es la temperatura inicial (usualmente conocida como la temperatura del medio). El uso de la ecuación anterior implica que la pared del molde es bastante gruesa para satisfacer la condición de frontera de un medio semi-infinito:

$$T(\infty, t) = T_0 \quad (21)$$

Lo importante de este desarrollo es conocer que cantidad de calor extrae el molde durante la solidificación del metal. El flujo de calor en el molde esta dado por la ecuación 22:

$$\begin{aligned} q_{r=0} &= -k \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=0} = \frac{k(T_M - T_0)}{\sqrt{\pi * \alpha * t}} \\ \alpha &= \frac{k}{\rho C_p} \\ q_{r=0} &= \frac{\sqrt{k \rho C_p} * (T_M - T_0)}{\sqrt{\pi * t}} \end{aligned} \quad (22)$$

donde $k\rho C_p$ es la habilidad del molde para extraer calor del metal⁽¹⁷⁾.

Se hace la consideración para el micromodelo, que el hierro gris presenta solidificación equiaxial dendrítica y eutéctica.

El proceso de enfriamiento y solidificación se lleva a cabo en cinco etapas:

- I. Enfriamiento de la fase líquida. Esta es una etapa de enfriamiento en la cual no hay solidificación y el metal transfiere calor sensible hacia sus alrededores hasta alcanzar la temperatura líquida y comprende los siguientes intervalos de tiempo y temperatura $0 \leq t \leq t_{ls}, T_L \leq T \leq T_C$.
- II. Solidificación de la fase primaria proeutéctica. En esta etapa se desarrolla la solidificación de la fase primaria que constituye la nucleación y crecimiento de los granos equiaxiales dendríticos de fase γ . El crecimiento de dendritas continua hasta que ocupan la totalidad del metal, lo que constituye un punto de coherencia, definiéndose así el tamaño de grano. El interbloqueo de dendritas en la red repercute en la formación de microporosidad y problemas de contracción, provocando acumulación de esfuerzos que pueden ocasionar la ruptura de la pieza. Una vez que las dendritas han ocupado la totalidad del metal, su crecimiento solo puede ocurrir lateralmente, es decir las dendritas tienden a engrosarse. Esta etapa comprende los siguientes intervalos de tiempo y temperatura $t_{ls} \leq t \leq t_{lpe}, T_E \leq T \leq T_L$.
- III. Solidificación simultánea de γ y el eutéctico (ya sea como γ -carbón grafito ó γ -cementita). En esta etapa se desarrolla la solidificación simultánea de la fase primaria y del microconstituyente eutéctico, la cual finaliza cuando el sistema alcanza la temperatura de máximo subenfriamiento, T_{SM} . Cuando el metal alcanza la temperatura eutéctica T_E , inicia la nucleación del microconstituyente eutéctico, teniendo como sitios de nucleación a los brazos interdendríticos. Esta etapa comprende los intervalos de tiempo y temperatura $t_{lpe} \leq t \leq t_{fpe}, T_{SM} \leq T \leq T_E$.
- IV. Solidificación del eutéctico. En esta etapa ocurre la solidificación del microconstituyente eutéctico proveniente del líquido remanente la cual finaliza cuando la fracción sólida alcanza el valor unitario. Esta etapa comprende los siguientes intervalos de tiempo y temperatura $t_{fpe} \leq t \leq t_{fs}, T_{SM} \leq T \leq T_E$.

- V. Enfriamiento de la fase sólida. En esta etapa solo se efectúa el enfriamiento de la aleación hasta alcanzar la temperatura ambiente y comprende los siguientes intervalos de tiempo y temperatura $t_f \leq t \leq t_{ts}, T_0 \leq T \leq T_E$

De las cinco etapas participantes del proceso de solidificación es importante considerar y definir los siguientes puntos de interés de la curva de enfriamiento.

- a) Temperatura de solidificación al equilibrio (TIS) la cual es determinada por la composición de la aleación.
- b) Temperatura líquidus. (T_L).
- c) Temperatura de recalcencia máxima (TRM) es la máxima temperatura que alcanza la aleación durante la solidificación, la cual nunca rebasa la temperatura de solidificación al equilibrio por consideraciones de conservación de energía.
- d) Temperatura correspondiente al subenfriamiento máximo (TSM) representa el máximo subenfriamiento que alcanza la aleación líquida antes de que se presente la recalcencia.
- e) Temperatura eutéctica T_E .
- f) Temperatura de fin de solidificación (TFS) es la temperatura a la cual se agota el líquido remanente y finaliza la solidificación. Esta temperatura nos permite establecer el fin de la cuarta etapa y el inicio de la quinta, es decir nos indica que la totalidad del volumen de líquido ha sido transformado en sólido.

Los tiempos correspondientes a las temperaturas anteriores permitirán establecer la duración de cada etapa, mismos que son representados como:

- g) tiempo de inicio de solidificación (tis).
- h) tiempo inicial de la fase proeutéctica (tipe).
- i) tiempo final de la fase proeutéctica (tfpe)
- j) tiempo de recalcencia máximo (trm).
- k) tiempo final de solidificación (tfs).
- l) tiempo total de solidificación (tts) definido como $tts=tfs-tis$.
- m) tiempo total transcurrido (tt) medido desde el tiempo cero hasta que el metal alcanza la temperatura ambiente.

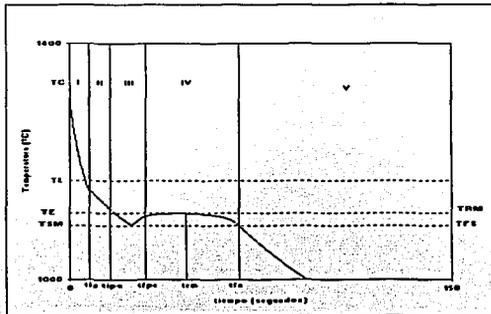


Figura 2.1.2 Curva típica en hierro gris hipoeutéctico.

2.2 Desarrollo del Macro modelo.

Etapa 1. Enfriamiento de la fase líquida.

El balance global de energía para esta etapa esta representada por la ecuación 23. Esta ecuación diferencial se aplica para las condiciones de tiempo y temperatura citadas anteriormente y para $f_s=0$.

$$-A \frac{dq}{dt} = \rho_m C p_m l' \frac{dT}{dt}$$

donde:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{k_f \tilde{C} p' (T_M - T_0)}{\pi * l} \quad (23)$$

$$-A * \frac{k_f \tilde{C} p' (T_M - T_0)}{\pi * l} = \rho_m C p_m l' \frac{dT}{dt}$$

la solución de la ecuación se realiza despejando (dT/dt) de la ecuación 23 y aplicando el método de Euler se obtiene la ecuación 24:

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{2}{\rho_m C P_m E} * \sqrt{\frac{k_S \rho_S C P_S}{\pi}} \frac{(T_M - T_0)}{\sqrt{t}}$$

(24)

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

donde $T^{t+\Delta t}$ representa la temperatura futura, T^t es la temperatura presente, (dT/dt) es la velocidad de enfriamiento definida por la ecuación y Δt representa el incremento de tiempo.

Etapa II. Solidificación de la fase primaria γ .

El balance global de energía para esta etapa esta representada por la ecuación 25. Esta ecuación diferencial se aplica para las condiciones de tiempo y temperatura especificadas previamente. En esta etapa se desarrolla la solidificación de la fase primaria γ , por lo que se considera el término de generación de calor latente de solidificación, Q_{SL} , donde f_{SP} es la fracción sólida de la fase proeutéctica.

$$-A \frac{dq}{dt} + L \frac{df_{SP}}{dt} = \rho_M C P_M V' \frac{dT}{dt}$$

$$Q_{SL} + Q_{IR} = Q_M$$

donde:

$$\frac{dq}{dt} = \sqrt{\frac{k_S \rho_S C P_S}{\pi}} \frac{(T_M - T_0)}{\sqrt{t}}$$

$$-A * \sqrt{\frac{k_S \rho_S C P_S}{\pi}} \frac{(T_M - T_0)}{\sqrt{t}} + L \frac{df_{SP}}{dt} = \rho_M C P_M V' \frac{dT}{dt}$$

despejando:

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{2}{\rho_M C P_M E} * \sqrt{\frac{k_S \rho_S C P_S}{\pi}} \frac{(T_M - T_0)}{\sqrt{t}} + \frac{\Delta H_f}{C_p} \frac{df_{SP}}{dt}$$

donde:

$$\frac{df_{SP}}{dt} = \frac{\Delta f_{SP}}{\Delta t} = \left[\frac{f_{SP}^{t+\Delta t} - f_{SP}^t}{\Delta t} \right]$$

(25)

Etapa III. Solidificación simultánea de γ y el eutéctico Fe-C.

Cuando el sistema bajo estudio alcanza la temperatura eutéctica, T_E , inicia la etapa III que corresponde a la solidificación simultánea de la fase proeutéctica γ y del microconstituyente eutéctico Fe-C, la cual finaliza cuando se llega a la temperatura de máximo subenfriamiento eutéctico, T_{SM} . El balance global de energía queda representado por la ecuación 26. En esta etapa ocurre cambio de fase, por lo que se considera el término de generación de calor latente de solidificación Q_{SR} , donde f_{SPE} es la suma de las contribuciones de la fracción sólida de la fase proeutéctica, f_{SP} , y fracción sólida del eutéctico f_{SE} .

$$-A \frac{dq}{dt} + L \frac{df_{SPE}}{dt} = \rho_L C p_R V \frac{dT}{dt}$$

$$Q_{SR} + Q_M = Q_A$$

donde:

$$(26)$$

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\sqrt{k \rho C p} * (T_M - T_0)}{\sqrt{\pi * t}}$$

$$-A * \frac{\sqrt{k \rho C p} * (T_M - T_0)}{\sqrt{\pi * t}} + L \frac{df_S}{dt} = \rho_k C p_R V \frac{dT}{dt}$$

despejando:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{2}{\rho_k C p_R E} * \frac{\sqrt{k_S \rho_S C p_S} (T_M - T_0)}{\pi \sqrt{t}} + \frac{\Delta H_E}{C p_R} \frac{df_S}{dt}$$

donde:

$$\frac{df_{SPE}}{dt} = \frac{\Delta f_{SPE}}{\Delta t} = \left[\frac{f_{SPE}^{i+1} - f_{SPE}^i}{\Delta t} \right]$$

$$T^{i+1} = T^i + \left(\frac{dT}{dt} \right) * \Delta t$$

Etapa IV. Solidificación del eutéctico.

Cuando la temperatura alcanza la temperatura de máximo subenfriamiento (TSN), inicia la etapa IV que corresponde a la solidificación del eutéctico, la cual finaliza cuando la fracción sólida alcanza el valor unitario. El balance global de energía para esta etapa queda representada por la ecuación 27. En esta etapa ocurre cambio de fase, por lo que se considera el término de generación de calor latente de solidificación donde Fs es la fracción sólida eutéctica.

$$-A \frac{dq}{dt} + L \frac{dfs}{dt} = \rho_m C p_m V \frac{dT}{dt}$$

$$Q_A + Q_n = Q_C$$

donde:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\sqrt{k \rho C p} * (T_M - T_0)}{\sqrt{\pi * t}}$$

$$-A * \frac{\sqrt{k \rho C p} * (T_M - T_0)}{\sqrt{\pi * t}} + L \frac{dfs}{dt} = \rho_m C p_m V \frac{dT}{dt}$$

despejando:

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{2}{\rho_m C p_m E} * \frac{\sqrt{k_S \rho_S C p_S} (T_M - T_0)}{\sqrt{t}} + \frac{\Delta H f}{C p} \frac{dfs}{dt}$$

donde:

$$\frac{dfs}{dt} = \frac{\Delta f_S}{\Delta t} = \left[\frac{F_S^{t+\Delta t} - F_S^t}{\Delta t} \right]$$

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left(\frac{dT}{dt} \right) * \Delta t \quad (27)$$

Para conocer la evolución térmica del sistema, se despeja (dT/dt) de la ecuación 27 y se utiliza el micromodelo de solidificación equiaxial eutéctica, para describir la evolución de la fracción sólida de la fase eutéctica fs. La información sobre el micromodelo se presenta mas adelante.

Etapa V. Enfriamiento del sólido.

Finalmente, el balance global de energía para esta etapa queda expresada por la ecuación 28. Esta ecuación diferencial se aplica para las condiciones de tiempo y temperatura establecidas previamente, y para fs=1.

$$-A \frac{dq}{dt} = \rho_m C p_m V' \frac{dT}{dt}$$

donde :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\sqrt{k_S C p_S} * (T_M - T_0)}{\sqrt{\pi} * t} \quad (28)$$

$$-A * \frac{\sqrt{k_S C p_S} * (T_M - T_0)}{\sqrt{\pi} * t} = \rho_m C p_m V' \frac{dT}{dt}$$

La solución de la ecuación se efectúa despejando (dT/dt) y empleando el método de Euler:

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{2}{\rho_m C p_m E} * \sqrt{\frac{k_S \rho_S C p_S}{\pi}} \frac{(T_M - T_0)}{\sqrt{t}} \quad (29)$$

$$T^{i+\Delta t} = T^i + \left(\frac{dT}{dt} \right) * \Delta t$$

2.3 Desarrollo del Micro modelo

Los modelos de nucleación y los modelos de crecimiento que contabilizan la interacción entre granos al final de la solidificación son los componentes principales de los modelos determinísticos los cuales nos son de gran utilidad para llevar a cabo una aproximación del micromodelado de la solidificación de la cinética de transformación que hace posible la simulación de la cinética de solidificación equiaxial dendrítica y eutéctica.

2.3.1 Cinética de la Solidificación Equiaxial Dendrítica.

En este trabajo se asume que la fase proeutéctica, participante en el macro-micro modelado durante las etapas II y III, solidifica bajo una estructura equiaxial dendrítica. Para tal efecto se considera un modelo de nucleación instantánea, cuya suposición es que la totalidad de sitios de nucleación presentes por unidad de volumen de metal líquido nuclean instantáneamente a la temperatura crítica de nucleación y posteriormente crecen adoptando una forma esférica.

La densidad de núcleos activos es un parámetro, cuyo valor depende del potencial de nucleación y de la velocidad de enfriamiento. Con respecto a este último aspecto, se reporta en la teoría⁽⁶⁾ valores experimentales de conteo de granos dendríticos como una función de la velocidad de enfriamiento, los cuales se pueden procesar en ecuaciones de la forma:

$$N_i = a * \left(\frac{dT}{dt} \right)^b \quad (30)$$

Donde N_i es el número de núcleos por unidad de volumen (m^{-3}) y (dT/dt) es la velocidad de enfriamiento del metal al inicio de la solidificación. Los valores a y b son parámetros de la aleación hipoeutéctica Fe-C-Si.

El modelo de crecimiento⁽¹⁸⁾ empleado en este trabajo que nos permite modelar la cinética de crecimiento de los granos equiaxiales dendríticos es el que a continuación se presenta junto con las suposiciones adoptadas.

- La dendrita crece dentro de una esfera de radio R_1 conocido y fijado por una ley de nucleación.
- Si bien, durante su desarrollo, la dendrita es parcialmente sólida y con radio instantáneo R_g , establecido por la suposición de la punta de la dendrita en crecimiento, esta dendrita es sustituida por una esfera sólida equivalente, de radio R_s que contiene la misma cantidad de sólido.
- El crecimiento de esta esfera equivalente se debe a la sobresaturación, indicada por el número de Peccet solutal, y su velocidad de crecimiento esta dada por la siguiente expresión:

$$\left(\frac{dR_s}{dt} \right)_i = M_d * (C^* - C\alpha)^2 \quad (31)$$

$$M_d = \frac{Dm_i}{\pi^2 l^2 * (k\alpha - 1) * C\alpha}$$

donde M_d es la constante de crecimiento ($m/s\%wt^2$), D es el coeficiente de difusión en el líquido (m^2/s), Γ es el coeficiente de Gibbs Thomson (mK), k_0 es el coeficiente de partición, C_0 es la concentración inicial de soluto en la aleación ($\% wt$), m_L es la pendiente de la línea del liquidus ($^{\circ}C/\% wt$), C^* es la concentración de soluto en la interfase sólido-líquido ($\% wt$) y C_a es la concentración de soluto promedio en el líquido remanente ($\% wt$).

- C^* se calcula basándose en el balance térmico dentro de la envoltura del volumen de grano. En esta tesis C^* se obtuvo empleando la ecuación lineal que describe a la línea del liquidus:

$$C^* = \frac{T_i - T_F}{m_L}$$

donde T_F es la temperatura de fusión del metal puro ($^{\circ}C$) y T_i es la temperatura calculada en el paso de cálculo anterior ($^{\circ}C$)

- La interfase sólido-líquido de la esfera equivalente es en todo momento una superficie de isoconcentración, que presenta precisamente la concentración de equilibrio C^* .
- Durante la solidificación de la esfera equivalente, se considera difusión nula de soluto en el sólido y mezclado perfecto en el líquido, de donde se calcula C_a partiendo de la fracción sólida previa y de la ecuación de Scheil-Gulliver⁽⁹⁾ como:

$$C_a = C_0 * (1 - f_s')^{(k_0-1)} \quad (32)$$

donde f_s' es la fracción sólida extendida calculada en el paso de cálculo anterior.

Para tomar en cuenta el efecto del interbloqueo entre granos en crecimiento, la nueva fracción sólida, asociada al nuevo radio de esfera sólida equivalente, se calcula utilizando la ecuación de Jonson Mehl⁽¹⁵⁾, definida como:

$$\begin{aligned}
 f_{SP}^{i+1} &= 1 - \exp(-f_{SD}^{iA}) \\
 f_{SD}^{iA} &= \frac{4}{3} \pi N_d (R_N^{i+1})^3 \\
 R_N^{i+1} &= R_N^i + \left(\frac{dR_N}{dt} \right) * \Delta t
 \end{aligned}
 \tag{33}$$

donde R_s es el radio de la esfera sólida equivalente (m) y f_{SD}^{iA} es la fracción sólida extendida, asociada al sólido de la fase primaria.

Durante la etapa II el sistema evoluciona disminuyendo su temperatura hasta alcanzar la temperatura eutéctica, T_E , momento en el cual es necesario contabilizar la fracción sólida del eutéctico, f_{SE} .

2.3.2 Cinética de la Solidificación Simultánea de Solidificación Equiaxial Dendrítica y Equiaxial Eutéctico.

Esta parte es de gran importancia para modelar la solidificación simultánea de la fase proeutéctica y del microconstituyente eutéctico, presentes durante la etapa III. Durante esta etapa, el sólido presente en el dominio del metal es representado por un conjunto de esferas sólidas de dos tipos diferentes a) esferas sólidas de fase primaria y b) esferas sólidas de eutéctico.

En esta etapa se considera que viene ocurriendo el crecimiento de la fase proeutéctica, adoptando un valor de fracción sólida extendida asociada al sólido de la fase primaria, f_{SP}^{iA} , cuando el sistema alcanza la temperatura eutéctica, T_E . Inmediatamente después ocurre la solidificación de la fase eutéctica, caracterizado por la aparición de la fracción sólida extendida asociada al sólido eutéctico, f_{SE}^{iA} . El cálculo de las fracciones sólidas extendidas se realiza de la misma manera como se vió previamente.

Para considerar el efecto del interbloqueo entre granos de crecimiento de la fase proeutéctica y del microconstituyente eutéctico, la nueva fracción sólida, f_{SPE} , asociada al nuevo radio de esfera sólida equivalente se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$f_{SPE} = 1 - \exp(-f_{SD}^{iA} - f_{SE}^{iA})
 \tag{34}$$

La etapa III finaliza cuando el sistema alcanza la temperatura de máximo subenfriamiento eutéctico, T_{SM} , dando inicio posteriormente la etapa IV, en donde el incremento de la fracción sólida se ve incrementada únicamente por el crecimiento de los granos del microconstituyente eutéctico, f_{SE} , finalizando la solidificación cuando la fracción sólida alcanza un valor de 0.999.

2.3.3 Cinética de la Solidificación Equiaxial Eutéctica.

En este trabajo se asume que el microconstituyente eutéctico, participante en el macro-micro modelado durante las etapas III y IV, solidifica bajo una estructura equiaxial. Para tal efecto se considera un modelo de nucleación instantánea, cuya suposición es que la totalidad de sitios de nucleación presentes por unidad de volumen de metal líquido nuclean instantáneamente a la temperatura crítica de nucleación y posteriormente crecen adoptando una forma esférica.

La densidad de granos eutécticos es una constante cuyo valor depende del potencial de nucleación y de la velocidad de enfriamiento. En la literatura⁽¹⁸⁾ se reporta la siguiente expresión en la cual se muestra una relación parabólica entre el número de núcleos activos y la velocidad de enfriamiento en el instante en que el volumen de control alcanza la temperatura eutéctica:

$$N_v = \left[a + b * \left(\frac{dT}{dt} \right)_{T_c} \right]^2$$
$$a = 628200$$
$$b = 3.814$$
(35)

Los parámetros a y b corresponden a los valores establecidos para el hierro gris hipoeutéctico donde N_v es el número de núcleos activos por unidad de área. El número de núcleos por unidad de volumen se obtiene de la siguiente expresión:

$$N_v = 0.87 * \left[(N_v) \right]^3$$
(36)

El modelo de crecimiento⁽¹⁸⁾ empleado en este trabajo que nos permite modelar la cinética de crecimiento de los granos equiaxiales eutécticos es expresada por la velocidad de crecimiento de la

esfera sólida equivalente $\frac{dR_c}{dt}$, dada por la siguiente ecuación:

$$\left[\frac{dR_e}{dt} \right] = \mu * (\Delta T'_e)^2 \quad (37)$$

$$\Delta T'_e = (T_e - T'_{M})$$

donde μ es el coeficiente de crecimiento del microconstituyente eutéctico ($m / s^{\circ}C^2$) y T'_{M} es la temperatura del líquido remanente calculada en el paso de cálculo inmediato anterior ($^{\circ}C$). El valor del coeficiente de crecimiento es de $\mu=8.37 \cdot 10^{-08} \text{ m} / s^{\circ}C^2$.

Para tomar en cuenta el efecto del interbloqueo entre granos en crecimiento, la nueva fracción sólida, asociada al nuevo radio de esfera sólida equivalente, se calcula utilizando la ecuación de Jhonson Mehl⁽¹³⁾, definida como:

$$f_{SE} = 1 - \exp(-f_{SE}^{Es})$$

$$f_{SE}^{Es} = \frac{4}{3} \pi * N_i * (R_i^{t+1})^3 \quad (38)$$

$$R_i^{t+1} = R_i + \left[\frac{dR_e}{dt} \right] * \Delta t$$

donde R_i es el radio de la esfera sólida equivalente (m) y f_{SE}^{Es} es la fracción sólida extendida, asociada al sólido del eutéctico.

Durante la etapa IV el sistema evoluciona incrementando la fracción sólida hasta alcanzar la unidad, momento en el cual se agota el líquido remanente y finaliza la solidificación.

2.4 Parámetros y Propiedades Termofísicas.

El macro-micro modelo de la solidificación de hierro gris hipoeutéctico previamente desarrollado en sus cinco etapas se tradujo en un programa de computo; utilizando lenguaje Q-BASIC. El sistema bajo estudio es un conjunto de piezas cilíndricas de hierro gris hipoeutéctico (C.E=4-4.2%) enfriados en moldes de arena aglutinada $Na_2SiO_3-CO_2$, cuyas dimensiones son de 2 y 3 cm de diámetro respectivamente y 12.5 cm de altura, según el orden factorial que se describe en el

desarrollo experimental. La tabla 2.4.1 muestra las propiedades termofísicas y parámetros utilizados en el macro-micro modelo de la solidificación para simular la curva de curva de enfriamiento del hierro gris hipoeutéctico. Las propiedades termofísicas del metal y el molde son independientes de la temperatura. Además durante la solidificación se asume un promedio ponderado de las propiedades termofísicas del hierro gris en estado líquido y sólido, siendo el término de ponderación la fracción sólida. De esta forma las propiedades termofísicas empleadas en el modelo están definidas como propiedades termofísicas efectivas.

Propiedades termofísicas y parámetros	Aleación Fe-C-Si		Arena Na ₂ SiO ₃ -CO ₂
	Líquido	Sólido	
K (J / m s °C)	18	37	1.03
Cp (J / Kg. °C)	750	830	1090
Densidad (Kg. / cm ³)	7100	7130	1730
ΔH _f (J / kg)	240000	-	-
a	628200	-	-
b	3.814	-	-
μ (m / s °C ²)	8.37*10 ⁻⁸	-	-
D (m / s ²)	5*10 ⁻⁹	-	-
Γ (mK)	1.7*10 ⁻⁷	-	-
Co (% wt)	4-4.2	-	-
mL (°C / % wt)	-94.383	-	-
ko	0.465	-	-
T _E (°C)	1130	-	-
T _f (°C)	1536	-	-
To (°C)	-	25	-
Δt (seg)	-	0.1	-

Tabla 2.4.1 Propiedades termofísicas y parámetros.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO 3

Desarrollo Experimental

3.1 Diseños factoriales Generales y Diseños a dos Niveles¹⁸⁹.

Para realizar un diseño factorial general, el investigador selecciona un número fijo de "niveles" (o "versiones") para cada una de un conjunto de variables (factores) y luego hace experimentos con todas las combinaciones posibles. Si hay I_1 niveles para la primera variable, I_2 para la segunda, ..., y I_k para la k-ésima, el conjunto de todas las $I_1 \times I_2 \times \dots \times I_k$ condiciones experimentales se llama diseño factorial. Estos diseños son importantes por varias razones.

1. Requieren relativamente pocos experimentos elementales por cada factor, y a pesar de que no permiten explorar exhaustivamente una amplia región del espacio de los factores, pueden indicar tendencias.
2. La interpretación de las observaciones producidas por estos diseños se puede realizar en gran parte a base de sentido común y aritmética elemental.

En este caso el diseño factorial propuesto la variable ocurre únicamente a dos niveles. Para variables cualitativas las dos versiones o "niveles" se pueden codificar también por signos menos y más. Una tabla de niveles a experimentar en un diseño, como el de la tabla 3.1.2, se llama *matriz de diseño*.

La tabla 3.1.2 representa un experimento factorial 2^3 , además representa los datos obtenidos con los niveles codificados de manera que las variables se representan con un signo menos para el nivel bajo y un mas para el nivel alto como se muestra en la tabla 3.1.1.

Variable-Nivel	-	+
1. Inoculación (%)	0	0.15
2. Diámetro de la pieza (cm)	2	3
3. Manganeso (%)	0.4	0.9

Tabla 3.1.1 Nivel de las variables.

Experimento	1	2	3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.1.2 Matriz de diseño.

3.2 Materiales.

- Elaboración de 8 moldes huecos cilíndricos de arena sílica aglutinada de $\text{Na}_2\text{SiO}_4\text{-CO}_2$ de 12.5 cm de altura y con los diámetros de la pieza (2 y 3 cm) establecidos de acuerdo al nivel de dicha variable (3) como se muestra en la tabla 3.1.1.
- Selección y fragmentación de chatarras de hierro y acero en forma de bloques. La tabla 3.2.1 muestra la composición química inicial de la materia prima que se utiliza para la fusión y fabricación del hierro gris hipoeutéctico requerido para la fase experimental.
- Arena reciclada con 6% de bentonita (40% es bentonita cálcica y 60% bentonita sódica) para la elaboración de moldes por el método de moldeo en verde.
- Ferro-silicio al 75% (Fe-75% Si).
- Ferro-manganeso 72-74 (Fe-73% Mn).
- Recarburante.
- Escorificante (Silicato de Sodio sólido).

- Cajas de moldeo.
- Cubiertas de asbesto como aislantes.
- "Falco" industrial como desmoldante.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Elemento	(1) %	(2) %	(3) %	(4) %
C	3.521	3.529	3.563	3.529
Si	2.203	2.295	2.087	2.295
Mn	0.4028	0.3986	0.3394	0.3986
P	0.0623	0.0857	0.0757	0.0857
S	0.0507	0.0495	0.1148	0.0495
Cr	0.1689	0.1385	0.1406	0.1385
Mo	<0.0500	<0.0500	<0.0500	<0.0050
Ni	0.0631	0.0602	0.0548	0.0602
Al	<0.0050	<0.0050	<0.0050	<0.0050
Co	0.0080	0.0080	0.0064	0.0080
Cu	0.1803	0.1986	0.1825	0.1986
Nb	0.0088	0.0051	0.0054	0.0051
Ti	0.0050	0.0046	0.0047	0.0046
V	0.0138	0.0106	0.00112	0.0106
Pb	0.0031	0.0027	0.0024	0.0027
Mg	<0.0050	<0.0050	<0.0050	<0.0050
Fe	93.3	93.2	93.4	93.2

Tabla 3.2.1 Composición química inicial de la aleación (1) y (2),(3) y (4) representan la composición química final del hierro vaciado en los moldes de arena según el nivel de manganeso establecido en el diseño factorial. El análisis químico se realizó por medio del espectrómetro de emisión Spectrolab (modelo MS-B).

3.3 Instrumentación y equipo.

- Preparación de cucharas de vaciado cubiertas con cerámico de fibra de vidrio y pintadas con pintura de zirconio.
- Molino Simpson.
- Pisoneta neumática.
- Banco de moldeo.
- Olla de colada.
- Quemador para precalentamiento de la olla.
- Adquisidor de datos con 15 canales de entrada cuyo software (Chart-View) registra la historia térmica del sistema bajo estudio.
- Termopares tipo K elaborados con alambre para termopar tipo K calibre No.20 (chromel-alumel) unidos en la punta con soldadura de Cu.
- Horno de inducción (potencia de 75 KW con una capacidad de 100 kilogramos de carga).
- Espectrómetro de emisión Spectrolab (modelo M8-B).
- Pirómetro de inmersión (Termopar tipo S).
- Adquisidor de imágenes (Global Lab. V. 3.2).

3.4 Dispositivo Experimental.

En la elaboración del dispositivo experimental, se requirió de los 8 moldes de arena de $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-CO}_2$, los cuales fueron ordenados como se presenta en la figura 3.4.1.

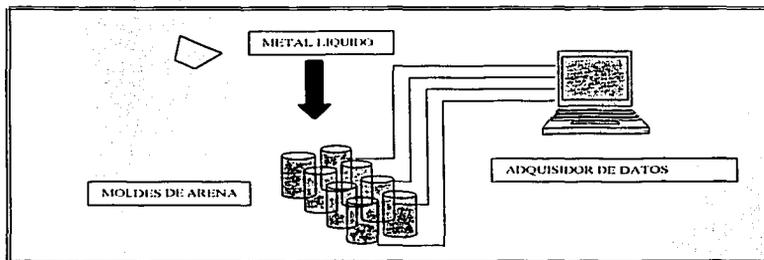


Figura 3.4.1. Arreglo experimental.

- En la parte inferior de cada molde cilíndrico se coloca un termopar tipo K (chromel-alumel) previamente armado y se sella con cerámico de fibra de vidrio para evitar que el metal líquido se derrame.
- Efectuar la conexión del termopar (negativo-magnético y positivo-paramagnético) al adquisidor de datos; cuya punta estará en contacto con el metal líquido efectuándose así el registro de la evolución térmica de la aleación, el termopar estará conectado a una de las terminales del adquisidor de datos para almacenar la temperatura en función del tiempo transcurrido con la ayuda del software instalado en la PC.
- Una vez efectuada la fusión vaciar el metal líquido con la composición química establecida (en este caso se saca una muestra de metal líquido y se enfría en un molde permanente, el espécimen es enviado a análisis químico al espectrómetro de emisión MS-B, en el cual se establece si se tiene la composición química que se desea a la olla (previamente

precalentada para evitar el choque térmico) y posteriormente vaciar a la cuchara de vaciado, y registrar la temperatura de colada con la ayuda del pirómetro de inmersión.

- Vaciar el metal líquido a los moldes de arena y cubrirlos con asbesto en la parte superior de acuerdo al orden del diseño experimental (ver tabla 3.1.2).

3.5 Determinación de la Microestructura.

1. Hacer un corte transversal a la muestra cilíndrica solidificada.
2. Desbastar y pulir la muestra.
3. Utilizar los reactivos químicos necesarios de la tabla 3.5.1 para llevar a cabo la metalografía.
4. Registro de imágenes.

Reactivo	Composición	Ataque
Pieral 4%	4% ácido pierico 96% etanol	Ataque profundo de 2 a 10 seg.
Nital 5%	5% ácido nítrico 95% etanol	Ataque profundo de 2 a 10 seg.
Persulfato de Amonio	10 g. Persulfato de amonio, 100 ml. de agua, Unas gotas de H_2SO_4	Inmersión y lavado.
Reactivo de Stend	10 g. cloruro cúprico, 40 g. cloruro de magnesio, 20 mL de ácido clorhídrico, 1000 mL de etanol	Inmersión por más de 3 hrs.

Tabla 3.5.1 Reactivos de ataque



CAPITULO 4

Análisis y Discusión de Resultados

4.1 Análisis de resultados.

Una vez simuladas las curvas de enfriamiento del hierro gris hipoeutéctico mediante el modelo mecanístico propuesto en el orden establecido en el diseño factorial según la matriz de diseño con las propiedades termofísicas y los parámetros descritos previamente en la tabla 2.4.1, se comparan las curvas de enfriamiento experimentales con las curvas de enfriamiento simuladas, cuya forma dependerá de las fases que sean producidas durante el proceso de solidificación. En este caso, en las curvas experimentales y en las simuladas se observa que al inicio del proceso de solidificación (Temperatura líquidas T_L) la curva de enfriamiento cambia de pendiente debido a la liberación de calor latente, producido por la formación de la fase sólida primaria, correspondiente a la solidificación dendrítica de la austenita y una fase eutéctica que se caracteriza por la aparición de una meseta.

Para efectuar la simulación de las variables en el programa de cómputo, de tal forma que cumplieran con los niveles de los factores descritos en la matriz de diseño se realizó lo siguiente: la variable 1, que representa la inoculación se simuló utilizando un factor de 1000 que multiplica el número de núcleos activos, en el caso de que el nivel de la variable fuera +, según la matriz de diseño. para el caso del nivel - de la variable 1 no se utilizó ningún factor que multiplicara el número de núcleos por unidad volumen.

La expresión gráfica de la variable 3 que corresponde al contenido de manganeso en la aleación se presenta como dos líneas horizontales las cuales representan la TEE y la TEM, cuya posición relativa se define en función del nivel de dicha variable (+ o -) incluyendo el contenido de silicio en la aleación. Las temperaturas citadas previamente son las siguientes:

$$TEE(^{\circ}C) = 1155.4 - 6.5 * (\% Si)$$

$$TEM(^{\circ}C) = 1148 - 19 * (\% Si) + 3 * (\% Mn) - 2.3 * (\% Cu)$$

En donde TEE corresponde a la temperatura eutéctica estable y la TEM a la temperatura eutéctica metaestable. Estas temperaturas de referencia nos son de gran utilidad para determinar en que zona de la curva de enfriamiento se encuentran las temperaturas críticas; como lo son la TSM

(temperatura de máximo subenfriamiento), TEU (temperatura eutéctica) y la TFS (temperatura final de solidificación de la fase eutéctica) y de esta forma de acuerdo a su posición relativa en el gráfico como se muestra en las curvas de enfriamiento citadas previamente, en las cuales se observa si la solidificación de la aleación bajo estudio sigue la ruta estable, la estable-metaestable, o sigue por completo la ruta metaestable, figuras (2,3,-4), saber si se presenta el microconstituyente eutéctico pseudoledeburita.

Los resultados del análisis factorial de la experimentación se encuentran resumidos en la tabla 4.1.1, donde la respuesta media de las variables del sistema es el ΔT (°C) que se define de la siguiente manera:

$$\Delta T(^{\circ}C) = TE_{teórica} - TE_{experimental}$$

donde la $TE_{teórica} = 1153$ °C, corresponde al valor teórico de la temperatura eutéctica para el hierro gris y la $TE_{experimental}$ representa el valor de la temperatura eutéctica medida en cada uno de los experimentos según el orden y las condiciones establecidas en el diseño factorial experimental. Cabe señalar que se selecciona la temperatura de 1153 °C para la formación del hierro gris, por que a partir de este valor podemos cuantificar en que medida la temperatura eutéctica experimental se aleja de las condiciones de estabilidad.

Es importante recordar que en cualquier efecto principal ó interacción la media siempre contiene la observación correspondiente al experimento elemental en que todas las variables están al nivel más alto, en este caso en un factorial 2^3 contienen el experimento elemental (+,+,+).

En este trabajo se aplica el algoritmo de Yates⁽¹⁹⁾ a las observaciones una vez que éstas se han puesto en orden estándar. Un diseño factorial esta en orden estándar cuando, como en la tabla 4.1.2, la primera columna de la matriz del diseño consta de signos (-) y (+) alternados; la segunda, de parejas de signos alternados; la tercera, de cuatro signos (-) seguidos de cuatro signos (+) y así sucesivamente. En general, la columna k-ésima consta de 2^{k-1} menos seguidos de 2^{k-1} mas.

Los cálculos efectuados utilizando el orden estándar con los datos de la fusión están en la tabla 4.1.1. En esta tabla la matriz del diseño de las condiciones experimentales esta en orden estándar. La columna y contiene las ΔT (diferencia de temperatura definida como $\Delta T(^{\circ}C) = TE_{teórica} - TE_{experimental}$) medias correspondientes a cada experimento elemental. (en este trabajo la experimentación no se replicó, por lo tanto las medias generadas (ΔT °C) son la única observación

registrada de esa condición experimental). Las medias son consideradas en pares sucesivos. En general, para un factorial 2^k , tanto si se trabaja con medias como con observaciones únicas, k columnas (1), (2),..., (k) se generan sumando y restando adecuadamente parejas de números. El primer divisor será 2^k y los restantes serán 2^{k-1} . A continuación se muestran en las tablas 4.1.1 y 4.1.2 dos procedimientos para evaluar las observaciones medidas en la experimentación.

Media	I	D	Mn	I x D	I x Mn	D x Mn	I x D x Mn	ΔT
								(°C)
+	-	-	+	+	+	-	-	43
+	+	-	-	+	+	+	+	29
+	-	+	-	+	-	+	+	17.8
+	+	+	+	+	-	-	+	33.9
+	-	+	+	-	-	-	+	44.6
+	+	+	-	+	-	-	-	24.8
+	-	+	-	-	+	-	-	56
+	+	+	+	+	+	+	+	22.9
8	4	4	4	4	4	4	4	Divisor

Tabla 4.1.1 Tabla de coeficientes de los contrastes

No.	I	D	Mn	ΔT	(1)	(2)	(3)	Media	Estimación	Identificación
				(°C)						
1	-	-	-	43	72	123.7	272	8	34	Media
2	+	-	-	29	51.7	148.3	-50.8	4	-12.7	I
3	+	+	-	17.8	69.4	2.1	-10.8	4	-2.7	D
4	+	+	+	33.9	78.9	-52.9	24.6	4	6.15	Mn
5	-	-	+	44.6	-14	-20.3	16.8	4	4.2	I x D
6	+	-	+	24.8	16.1	9.5	-55	4	-13.75	I x Mn
7	-	+	+	56	-19.8	30.1	29.8	4	7.45	D x Mn
8	+	+	+	22.9	-33.1	-13.3	-43.4	4	-10.85	I x D x Mn

Tabla 4.1.2 Algoritmo de Yates.

Para conocer las principales diferencias entre la información térmica simulada por el macro-micro modelo y la experimental se presentan en las siguientes tablas 4.1.3-6 los valores correspondientes a los puntos críticos de tiempo (s) y temperatura (°C), los cuales nos son de gran utilidad para correlacionar ciertos parámetros característicos de las curvas de enfriamiento con la observación microscópica. Es importante establecer que los valores fueron reportados de acuerdo al orden del diseño experimental de la tabla 4.1.1 y fueron clasificados de acuerdo a las características microestructurales que presentan las piezas finales de fundición, caso 1) eutéctico estable (fundición gris), caso 2) eutéctico estable-metaestable (fundición moteada) y caso 3) eutéctico metaestable (fundición blanca).

caso	(2)		(3)	
	Experimental	Simulado	Experimental	Simulado
TSM	1109.6	1093.1	1098.4	1076.9
TEU	1110	1112.1	1099.1	1103
TIFP	1190.1	1150.1	1148.6	1145.9
Tiempo (s)				
t _{sm}	37.444	23.805	27.06	14.433
t _{tm}	41.805	42.705	29.774	31.546
t _{ifp}	12.03	8.1128	8.797	1.2371

Tabla 4.1.3 Temperaturas y tiempos característicos de las curvas de enfriamiento de las figuras 4.3.1 y 4.4.2 correspondientes al caso 2 y 3 respectivamente.

caso	(3)		(2)	
	Experimental	Simulado	Experimental	Simulado
TSM	1071.4	1047.6	1118.2	1102.6
TEU	1073.7	1077.2	1119.1	1118
TIFP	1144.9	1149.1	1180.7	1152.3
Tiempo (s)				
t _{sm}	19.173	47.143	68.045	50.707
t _{tm}	66.541	83.91	86.09	95.842
t _{ifp}	9.7744	3.3835	22.18	20.211

Tabla 4.1.4 Temperaturas y tiempos característicos de las curvas de enfriamiento de las figuras 4.4.1 y 4.3.2 correspondientes al caso 3 y 2 respectivamente.

caso	(2)		(1)	
	Experimental	Simulado	Experimental	Simulado
Temperatura (°C)				
TSM	1108	1093.9	1125.4	1112.4
TEU	1108	1112.7	1126.5	1124
TIFP	1177.4	1149.6	1159.9	1148.8
Tiempo (s)				
t _{sm}	44.737	25.188	20.752	9.7053
t _{tm}	49.248	48.496	27.519	27.368
t _{ifp}	16.917	7.8947	8.5714	2.8045

Tabla 4.1.5 Temperaturas y tiempos característicos de las curvas de enfriamiento de las figuras 4.3.3 y 4.2.2 correspondientes al caso 2 y 1 respectivamente.

caso	(3)		(1)	
	Experimental	Simulado	Experimental	Simulado
Temperatura (°C)				
TSM	1091.4	1077.2	1128.5	1124.7
TEU	1097.9	1100.3	1129.9	1128.9
TIFP	1142.8	1152.4	1163.6	1151.2
Tiempo (s)				
t _{sm}	66.165	56.053	49.759	19.815
t _{tm}	86.09	97.368	61.398	63.053
t _{ifp}	29.699	17.105	15.053	7.8

Tabla 4.1.6 Temperaturas y tiempos característicos de las curvas de enfriamiento de las figuras 4.4.3 y 4.2.1 correspondientes al caso 3 y 1 respectivamente.

4.2 Eutéctico Estable (hierro gris).

Caso 1).

En la figura 4.2.1 se observa que la TSM y la TEU se encuentran 17 °C y 18 °C respectivamente por encima de la TEM, lo que significa que se presenta una fundición totalmente gris, esta situación se puede observar también en el caso de la figura 4.2.2 donde la TSM y la TEU se encuentra 5 °C y 17 °C respectivamente por encima de la TEM.

En este caso el proceso de solidificación de las piezas coladas sigue por completo la ruta estable γ -C_{grafito} por lo que el carbón grafito precipita en forma libre. Lo anterior se puede observar en las microestructuras de las figuras 4.2.3 y 4.2.4 en las cuales se muestra la precipitación del carbón grafito en forma de hojuelas. De acuerdo a las normas⁽⁴⁾ la distribución del carbón grafito en la figura 4.2.3 se encuentra completamente al azar (segregación interdendrítica), lo que corresponde a la hojuela tipo "D" y se observa en la figura 2.4.2 que el carbón grafito tiene una orientación preferencial, por lo tanto, el tipo de hojuela asociada con esta distribución corresponde al tipo "E". Es importante mencionar que el grado de subenfriamiento, que representa la fuerza motriz termodinámica para que de inicio el proceso de nucleación y crecimiento, asociado con la aparición del eutéctico estable para este caso, origina que la velocidad de avance de la intercara sólido-líquido alrededor de cada colonia de grafito no sea tan rápida y por lo tanto permita que las hojuelas de grafito aumenten sus posibilidades de crecer. La velocidad de crecimiento del grafito eutéctico es una función de la temperatura y la velocidad de enfriamiento, lo cual se relaciona directamente con el subenfriamiento.

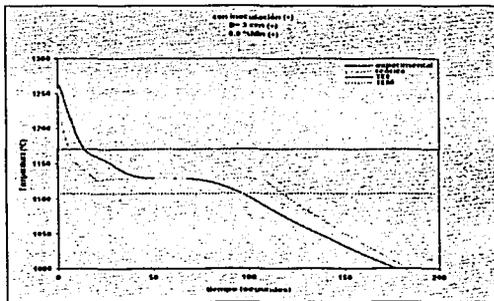


Figura 4.2.1 Comparación de los niveles (+, +) de las curvas de enfriamiento teórica vs. experimental.

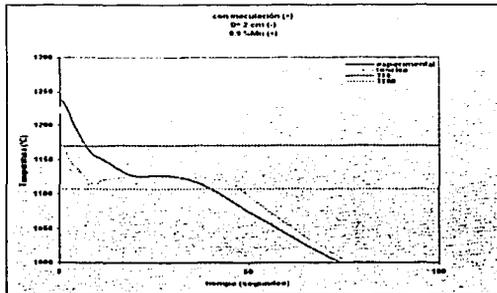


Figura 4.2.2 Comparación de los niveles (+, -, +) de las curvas de enfriamiento teórica vs. experimental



Figura 4.2.3 Microestructura del hierro gris tomada a 100X y atacada con nital al 2% en la que se observa carbón grafito precipitado en forma de hojuelas tipo "D" correspondiente a la muestra cuyos niveles de las variables son (+, -, +) como se observa en la figura 4.2.1.

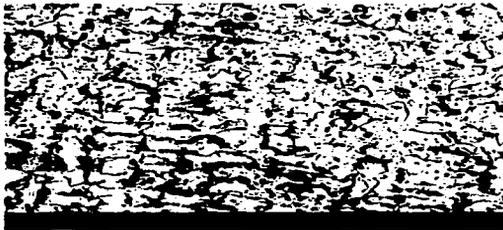


Figura 4.2.4 Microestructura del hierro gris tomada a 100X y atacada con nital al 2% en la que se observa carbón grafito precipitado en forma de hojuelas tipo "E" correspondiente a la muestra cuyos niveles de las variables son (+, -, +) como se observa en la figura 4.2.2

Las condiciones experimentales a las que fueron sujetas las probetas cilíndricas en este caso, muestran que antes de vaciar el metal líquido al molde arena fueron inoculadas con ferrosilicio (Fe-75%Si), lo que representa durante el proceso de solidificación un aumento en el número de núcleos activos los cuales liberan una mayor cantidad de calor latente, lo que se refleja en una disminución de la velocidad de enfriamiento de la pieza y por lo tanto se generen condiciones adversas para que se produzca la solidificación del microconstituyente eutéctico ledeburita que se caracteriza por ser extremadamente frágil, dura y difícil de maquinara.

4.3 Eutéctico Estable-Metaestable (hierro motado).

Caso 2).

En la figura 4.3.1 se presentan las curvas de enfriamiento bajo las condiciones descritas, se observa que la TSM (temperatura de subenfriamiento máximo) y la TIFP (temperatura de inicio de la fase primaria) en la curva simulada se da a un menor tiempo y a una mayor temperatura que en la curva experimental, pero en ambos casos el inicio de la reacción eutéctica es similar. En este caso la TSM como se observa en la figura 4.3.1 se encuentra 12 °C por debajo de la temperatura de referencia TEM, pero la TEU se ubica 7 °C por encima de la TEM y por debajo de la TEE. Por lo tanto de acuerdo a los gráficos presentados previamente (figura 3) en este tipo de proceso de solidificación

la pieza final de fundición presenta ambas morfologías eutécticas, es decir se encuentra en la pieza cilíndrica una porción constituida del eutéctico metaestable ledeburita $\gamma\text{-Fe}_3\text{C}$ y otra del eutéctico estable $\text{Fe-C}_{(\text{grafito})}$. La información microestructural se muestra en la figura 4.3.4, donde se observa en el lado derecho una distribución preferencial de carbón grafito precipitado en forma de hojuelas (tipo "E") y en el lado izquierdo se observa el microconstituyente metaestable de ledeburita precipitado en los brazos interdendríticos de la fase primaria austenítica. Esta condición se presenta también en la figura 4.3.2 donde la TSM se encuentra 2.4°C por debajo de la TEM, pero la TEU se encuentra 13°C por encima de la TEM. Para este caso como se reportó previamente se presenta en la pieza final de fundición los dos tipos de microconstituyentes uno correspondiente al eutéctico metaestable y otro al eutéctico estable, lo cual se puede observar en la microestructura de la figura 4.3.5 donde se presenta una distribución dendrítica de fase primaria en el centro junto con el eutéctico metaestable y en una esquina en el lado superior izquierdo se presenta ligeramente una distribución al azar de carbón grafito en forma de hojuelas. En la figura 4.3.3 también se presenta este comportamiento en donde la TSM simulada se encuentra 11°C por debajo de la TEM, pero la TEU se ubica 7°C por encima de la TEM por lo que como en los casos analizados previamente se presenta una fundición moteada.

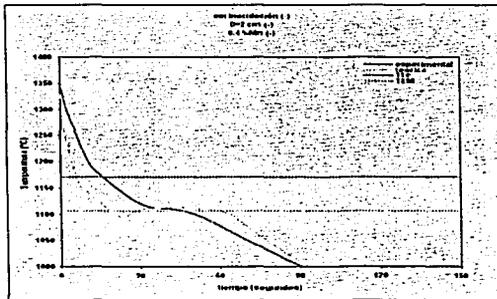


Figura 4.3.1 Comparación de los niveles (-,-) de las curvas de enfriamiento teórica vs. Experimental

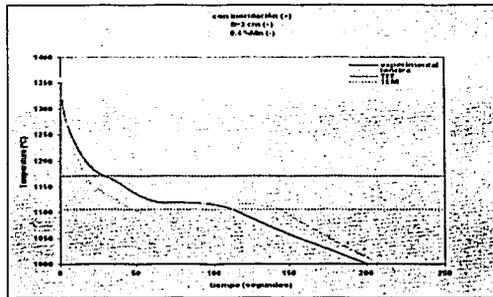
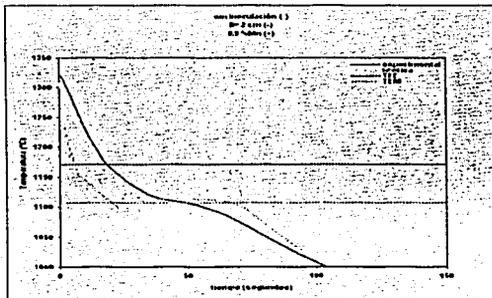


Figura 4.3.2 Comparación de los niveles (+, +, -) de las curvas de enfriamiento teórica vs. experimental



TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

Figura 4.3.3 Comparación de los niveles (-, -, +) de las curvas de enfriamiento teórica vs. experimental



Figura 4.3.4 Microestructura del Hierro moteado tomada a 100X y atacada con nital al 2% en la que se observa en el lado izquierdo de la figura el carbón grafito precipitado en forma de hojuelas tipo "D" y en la zona derecha se observa la precipitación del microconstituyente eutéctico pseudoldeburita correspondiente a la muestra cuyos niveles de las variables son (+, +,-) como se observa en la figura 4.3.2.

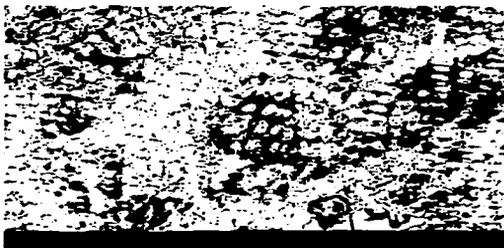


Figura 4.3.5 Microestructura del Hierro moteado tomada a 100X y atacada con nital al 2% en la que se observa una pequeña cantidad de carbón grafito precipitado en forma de hojuelas en la parte derecha superior y en el centro se observa el microconstituyente eutéctico pseudoldeburita correspondiente a la muestra cuyos niveles de las variables son (-,-,+) como se observa en la figura 4.3.3.

4.4 Eutéctico Metaestable (hierro blanco).

Caso 3).

En la figura 4.4.1 se observa un ligero defasamiento de inicio de la fase primaria entre la curva simulada y la experimental. En este caso la TSM y la TEU se encuentran 57.4 °C y 27.8 °C por debajo de la TEM por lo que se considera que la pieza final de fundición presenta el microconstituyente eutéctico pseudoledeburita siguiendo por completo la ruta metaestable de solidificación γ -Fe₃C. Lo anterior se observa en la figura 4.4.4 en la que se muestra una distribución dendrítica originada por la formación de la fase primaria austenítica y al eutéctico metaestable en pequeños grupos intercalados en los brazos interdendríticos, es importante notar que en este caso no aparece el carbón en forma de hojuelas grafito como sucedió en el caso de la solidificación del eutéctico estable-metaestable.

En la figura 4.4.2 la TEU y la TEM se encuentra 2 °C y 28 °C respectivamente por debajo de la TEM, por lo que como en el caso de la figura 4.4.1 se presenta en la pieza el blanqueado, en cuanto a los intervalos de tiempo en que ocurre la solidificación de la fase primaria austenítica no existe una diferencia significativa.

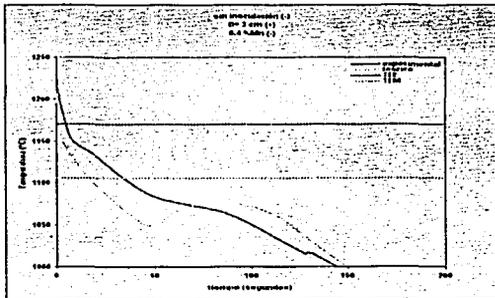


Figura 4.4.1 Comparación de los niveles (+, -) de las curvas de enfriamiento teórica vs. experimental

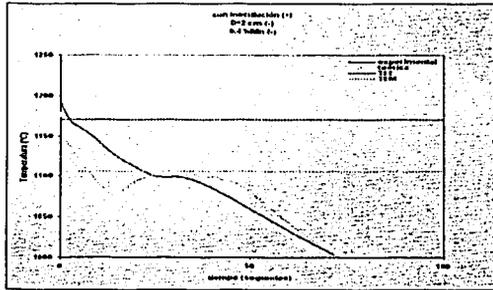


Figura 4.4.2 Comparación de los niveles (+, -) de las curvas de enfriamiento teórica vs. experimental

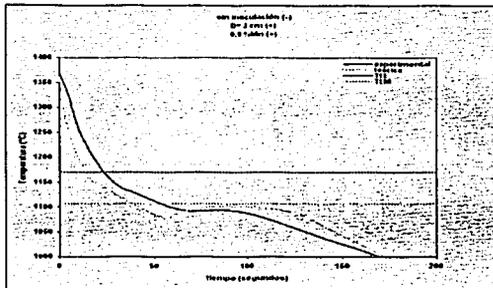


Figura 4.4.3 Comparación de los niveles (-, +) de las curvas de enfriamiento teórica vs. experimental



Figura 4.4.4 Microestructura del hierro blanco tomada a 100X y atacada con nital al 2% en la que se observa la precipitación del microconstituyente eutéctico pseudoledeburita en los brazos interdendríticos de la fase primaria austenítica correspondiente a la muestra cuyos niveles de las variables son (-,+,) como se observa en la figura 4.4.1.

4.5 Análisis de la Tabla de Estimaciones

Efecto	Estimación + Desviación típica
Media	34 ± 9.74
Efectos principales	
Inoculación I	-12.7 ± 9.74
Diámetro D	-2.7 ± 9.74
%Manganeso Mn	6.15 ± 9.74
Interacción de dos factores	
I x D	4.2 ± 9.74
I x Mn	-13.75 ± 9.74
D x Mn	7.45 ± 9.74
Interacción de tres factores	
I x D x Mn	-10.85 ± 9.74

Tabla 4.5.1

En las tablas 4.1.1, 4.1.2 y 4.5.1 se presenta el análisis estadístico aplicado a los resultados experimentales, en el cual por "efecto" de un factor se entiende el cambio en la respuesta de la variable al ir del nivel - al + de ese factor.

Si realizamos una interpretación individual del efecto principal de cada una de las variables del sistema se observa que el efecto de la inoculación al cambiar del nivel - al + (0-0.15%) disminuye 12.7 °C el ΔT (°C), lo que significa que al efectuar el tratamiento del metal líquido mediante la introducción de un inoculante como el ferrosilicio (Fe-75%Si), se reduce el subenfriamiento, el cual es la fuerza motriz para que se efectúe la nucleación y crecimiento y se define como la diferencia entre la temperatura de crecimiento eutéctico y la temperatura asociada al máximo subenfriamiento que se presenta al inicio de la solidificación del eutéctico, por lo que el subenfriamiento ésta en función del número de núcleos activos presentes durante la solidificación del eutéctico, lo que significa que cuando agregamos agentes que promuevan la formación de un mayor número de núcleos por unidad de volumen, se efectúa una reducción en la velocidad de enfriamiento (dT / dt) de la aleación hipoeutéctica debido a que se desprende una mayor cantidad de calor latente generado precisamente por el incremento en el número de núcleos activos. Además evita que las temperaturas de interés (TSM y TEU) se encuentren por debajo de la TEM y por lo tanto prevenir que la aleación hipoeutéctica presente en su microestructura al eutéctico metaestable pseudoledeburita.

El efecto principal individual del diámetro al cambiar del nivel - al +, es decir de 2 a 3 cm, disminuye 2.7 °C el ΔT (°C). Esta variable está relacionada directamente con la velocidad de enfriamiento de la pieza, ya que la masa (densidad y volumen) se encuentra explícita en la expresión del balance global de energía presentada previamente y por lo tanto en el flujo de calor que abandona el sistema. Lo anterior se puede comprobar al observar las figuras 4.2.1 y 4.2.2 donde la curva de enfriamiento para un diámetro de 2 cm presenta un tiempo de solidificación de 92.7 segundos hasta los 1000 °C y la curva de enfriamiento para un diámetro de 3 cm presenta un tiempo de solidificación mucho mayor de 190 segundos hasta los 1000 °C. Lo que significa que la pieza de 2 cm de diámetro tiene una velocidad de enfriamiento (dT / dt) mayor a la pieza de 3 cm, por lo que la de menor diámetro tiene más posibilidades de presentar el fenómeno del blanqueado. La información anterior nos muestra que para que el efecto del diámetro resulte de mayor magnitud se tendrían que tener piezas fundidas de mayor diferencia de diámetro para que la respuesta de este factor estuviera por encima de los 2.7 °C registradas para este nivel.

El efecto principal individual del contenido de manganeso en la aleación al cambiar del nivel – al +, es decir de 0.4 %Mn a 0.9 %Mn en la composición química de la aleación, aumenta 6.15 °C el ΔT (°C). Como se discutió anteriormente las temperaturas de referencia están en función de la composición química de la aleación y se definen de la siguiente forma:

$$TEE = 1155.4 - 6.5 * (\% Si)$$

$$TEM = 1148 - 19 * (\% Si) + 3 * (\% Mn) - 2.3 * (\% Cu)$$

Se observa que la TEM contiene en su expresión al contenido de manganeso, por lo que i) al incrementar el nivel de ésta variable la TEM aumentará y definirá su posición relativa en las curvas de enfriamiento a una temperatura de 1107 °C, y ii) si disminuye el contenido de manganeso el valor de la TEM decrece y define una nueva posición relativa en las curvas de enfriamiento a una temperatura de 1105.5 °C. Lo anterior se puede observar en las curvas de enfriamiento presentadas en las secciones 4.2.4.2 y 4.3. En el caso i, tenemos más posibilidad que se produzca la aparición del eutéctico metaestable ya que la TEM se encuentra ligeramente por encima de la TEM calculada para el caso ii. La descripción anterior depende en gran medida de la posición que tengan la TSM y la TEU durante el enfriamiento y solidificación de la aleación, por lo tanto el efecto del contenido de manganeso está en función del nivel de otras variables como se explica a continuación.

El efecto principal de una variable debe ser interpretado individualmente solo cuando no haya evidencia de que esa variable interacciona con otras. Cuando haya evidencia de una ó más interacciones, las variables que interaccionan se deben interpretar conjuntamente. En este caso se encuentra que existe una interacción de dos factores en los cuales están involucradas las variables 1 X Mn, como se muestra en la tabla 4.5.1, cuya estimación es de -13.75, este valor nos indica que la interacción de estos dos factores tiene como resultado en el sistema bajo estudio una disminución de 13.75 °C del ΔT (°C) definido previamente, lo que significa que la interacción de estos dos factores en las condiciones experimentales establecidas promueve el aumento de las temperaturas de interés (TSM y TEU) para evitar que se encuentren por debajo de la TEM y por lo tanto impedir la formación del microconstituyente eutéctico pseudoledeburita.

La interacción de los tres factores 1 X D X Mn como se muestra en la tabla 4.5.1 disminuye 10.85 °C el ΔT (°C), lo que significa que al cambiar del nivel – al + estas tres variables seleccionadas para

efectuar la descripción del desarrollo factorial experimental, se tiene una respuesta inmediata del sistema para establecer cuales variables de proceso en la fundición directa de piezas son las más relevantes para efectuar el estudio que permite comprender la fenomenología de la solidificación del hierro gris hipoeutéctico.

CAPITULO 5

Conclusiones

La comprensión de los fenómenos que ocurren durante el proceso de solidificación del hierro gris hipoeutéctico nos da una visión desde el punto de vista fenomenológico de lo que sucede si controlamos los parámetros que se involucran directamente con la aparición de los microconstituyentes de la pieza final de fundición. Por esta razón en este trabajo se llegan a las siguientes conclusiones:

- El efecto principal de cambiar del nivel – al + el inoculante consiste en disminuir la diferencia entre la temperatura eutéctica medida experimentalmente y la temperatura eutéctica de referencia, por lo que al introducir agentes nucleantes al metal líquido se abate el subenfriamiento, provocando que la TSM y la TEU se encuentren por encima de la TEM, lo que implica una disminución de la tendencia al blanqueado. Lo anterior se explica debido a que el subenfriamiento depende del número de núcleos activos presentes durante la solidificación del eutéctico, lo que significa que cuando agregamos agentes que promuevan la formación de un mayor número de núcleos por unidad de volumen se efectúa una rápida reducción de la velocidad de enfriamiento de la pieza debido a que se desprende una mayor cantidad de calor latente generado precisamente por el incremento en el número de núcleos activos.
- El efecto principal de cambiar del nivel – al + el diámetro consiste en la disminución de la diferencia entre la temperatura eutéctica experimental y la temperatura eutéctica de referencia, esto quiere decir que el incremento del diámetro disminuye la velocidad de enfriamiento de la pieza al inicio de la solidificación eutéctica, lo cual a la vez se traduce en una menor tendencia al blanqueado. Esta variable está relacionada directamente con la velocidad de enfriamiento de la pieza, ya que un aumento en diámetro a altura constante de las probetas experimentales implica un aumento en masa lo cual se contabiliza explícitamente en el factor geométrico $2/r$ incluido en la expresión del balance global de energía presentada previamente y por lo tanto en el flujo de calor que abandona el sistema.
- El efecto principal de cambiar del nivel – al + el contenido de manganeso en la aleación consiste en aumentar la diferencia entre la temperatura eutéctica estable y la metaestable, lo

que incrementa las posibilidades de presencia de blanqueado, lo cual era de esperarse dada la naturaleza formadora de carburos del manganeso.

- El macro-micro modelo determinístico elaborado en este trabajo fue capaz de reproducir la evolución térmica del hierro gris hipoeutéctico y por lo tanto predecir con gran similitud el comportamiento de las variables de proceso en la fase experimental.

Bibliografía

1. Mampaey, "Solidification Morphology of White Cast Iron", AFS Transactions, V. 68, 2001, p 1049-1058.
2. Upadhyaya K.G., Stefanescu D.M., Banerjee D.K. and Hill J.L., "Heat Transfer-Solidification Kinetics Modelling of Structural Transitions: Chill Formation in Gray Iron", AFS Transactions, V. 156, 1990, p 700.
3. Hillert, M., "Some Theoretical Considerations in Nucleation y Growth During Solidification of Graphitic y White Cast Irons", Recent Research on Cast Iron, pp 101-127, Gordon y Breach, New York (1968).
4. Metals Handbook "Casting", 9ª edición, V. 15, p 168-181.
5. Angus H.T., "Cast Iron: Physical y Engineering Properties", 2ª edición, Butterworth, p 244-245.
6. Fras E., Kapturkiewicz W., Burbielko A. y Lopez H.F., " A new Concept in Thermal Analysis of Castings", AFS Transactions, V. 101, 1993, p 505-510.
7. Labrecque C y Gagne M., " Interpretation of Cooling Curves of Cast Irons: A literature Review", AFS Transactions, V. 72, 1998, p 83-84.
8. Stefanescu D.M., "Methodologies for Modeling of Solidification Microstructure an Their Capabilities", ISIJ International, V. 35, 1995, p 637-650.
9. González R. C., "Simulación de la Transferencia de Calor y de la Cinética de Solidificación de Aleaciones Hipocutécticas y Eutéctica Al-Si Coladas en Moldes de Arena", Tesis de Doctorado, Facultad de Química, UNAM, 1998.
10. Chen J. H. y Tsai H.L., " An Efficient an Accurate Numerical Algorithm for Multi-Dimensionals Modeling of Casting Solidification, Part 1: Control Volume Method", AFS Transactions, V. 98, 1990, p 527-537.
11. Jong S.H. y Hwang W. S., " Study of Functional Relationship of Fraction of Solid With Temperature in Mushy Range A356 Al Alloy" , AFS Transactions, V. 100, 1992, p 939-946.
12. Swaminathan C.R., y Voller V.R., "A General Enthalpy Method for Modeling Solidification Processes", Metallurgical Transactions B., V. 23B, 1992, p 651-664.
13. Chen J.H. y Tsai H.L., "Comparison of Different Modes of Latent Heat Release for Modeling Casting Solidification", AFS Transactions, V. 98, 1990, p 539-546.

14. Stefanesco D.M., Upadhyay G. and Bandyopadhyay D., "Heat Transfer-Solidification Kinetics Modeling of Solidification of Castings", *Metallurgical Transactions A* V. 21A, 1990, p 997-1005.
15. Johnson W.A., Mehl F., *Trans AIME*, 135,1939,416.
16. Cruz M. H., "Análisis de la Cinética de Solidificación Equiaxial a partir de los Métodos de Newton y Fourier", Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, 1997.
17. Geiger G.H. y Poirier D.R., "Solidification Heat Transfer", Addison-Wesley, 1972, p 329-331.
18. Fras E., Kapturkiewicz W. y Lopez H.F., " Macro and Micro Modelling of the Solidification Kinetics of Castings", *AFS Transactions*, V. 48, 1992, p 586.
19. Box. G., P., "Estadística para Investigadores, Introducción al Diseño Experimental, Análisis de Datos y Construcción de Modelos", Editorial Reverté, 1988, p 317-335.