



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SIMULACIÓN Y ANÁLISIS DE LA CINÉTICA DE
SOLIDIFICACIÓN DE ALEACIONES Pb-Sn
MEDIANTE MODELADO MECANÍSTICO Y
PROCESAMIENTO NUMÉRICO DE CURVAS
DE ENFRIAMIENTO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA

ÁREA DE MATERIALES

M E T A L Ú R G I A

P R E S E N T A :

I.Q.M. LÁZARO ALEJANDRO LÓPEZ RAMÍREZ



MÉXICO, D.F.

2004



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.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Jurado asignado:

Presidente: DR. JOSÉ BERNARDO HERNÁNDEZ MORALES (FQ)

Vocal: DR. BERNARDO FABIÁN CAMPILLO ILLANES (FQ)

Secretario: DR. JOSÉ ANTONIO BARRERA GODÍNEZ (FQ)

1er. Sup. DR. JOSÉ LUIS ALBARRÁN GÓMEZ (CCF)

2do. Sup. DR. MANUEL GUADALUPE AMAYA MALPICA (IMP)

Sitio donde se desarrolló el tema:

Facultad de Química
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Edificio D, Ciudad Universitaria, México D.F.
UNAM

Asesor del tema:




DR. CARLOS GONZÁLEZ RIVERA

Sustentante:



LÁZARO ALEJANDRO LÓPEZ RAMÍREZ

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Lázaro Alejandro
López Ramírez
FECHA: 16/01/04
FIRMA: 

A LA MEMORIA DE MI MADRE

BERTHA RAMIREZ

Y

A MI PADRE

LAZARO LOPEZ

A RICARDO RAMIREZ Y A CLAUDIA LOBATO

POR SU TIEMPO Y AMOR

A RICARDO, ANA Y EDGAR

POR SER AUTENTICOS

A JUVENTINA GARCIA

POR SU PACIENCIA

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

A LA DIRECCION GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO

POR EL APOYO ECONÓMICO APORTADO PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA y TECNOLOGIA

POR EL SOPORTE ECONOMICO PARA LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO CON
No DE REGISTRO 166198

AL Dr. CARLOS GONZALEZ

POR SER ASESOR Y AMIGO

**A C. ATLATENCO, S. GARCÍA, G. ARAMBURO, A. GARCIA, I. BELTRAN,
A. AMARO, H. CRUZ, C. MARQUEZ**

POR SU INVALUABLE ASISTENCIA TECNICA

AL JURADO

POR SUS OPINIONES SOBRE ESTE TRABAJO

A CLAUDIA FLORES

POR TODO

AL Dr. ESPARZA

POR SU CALIDAD HUMANA

A MIS AMIGOS Y PROFESORES

CONTENIDO

RESUMEN	2
OBJETIVOS	3
CAPÍTULO I: GENERALIDADES	4
I.1. INTRODUCCIÓN	4
I.2. ANTECEDENTES	5
I.3. MODELADO A MICRO-ESCALA DE LA SOLIDIFICACIÓN	7
I.4. MACRO-MICRO MODELADO	8
I.4.1. MODELOS DETERMINÍSTICOS	8
I.4.1.1. CAMPO TÉRMICO	9
I.4.1.2. CAMPO SOLUTAL	9
I.4.2. MICRO-MODELADO	10
I.4.2.1. MODELOS DE NUCLEACIÓN	10
I.4.2.1.1. MODELO DE NUCLEACIÓN CONTÍNUA	10
I.4.2.1.2. MODELO DE NUCLEACIÓN INSTANTÁNEA	10
I.4.2.2. MODELOS DE CRECIMIENTO (DETERMINÍSTICO)	11
I.4.2.2.1. ALEACIONES EUTÉCTICAS	11
I.4.2.2.2. ALEACIONES DENDRÍTICAS	11
I.4.2.3. MODELOS DE CRECIMIENTO (ESTOCÁSTICO)	13
CAPÍTULO II: IMPLEMENTACIÓN DEL MACRO-MICRO MODELO DE SOLIDIFICACIÓN	15
II.1. MACRO-MODELO	15
II.2. MICRO-MODELO	18
II.2.1. NUCLEACIÓN INSTANTÁNEA	18
II.2.2. CRECIMIENTO	19
II.2.2.1. CRECIMIENTO EQUIAXIAL DENDRÍTICO	19
II.2.2.2. CRECIMIENTO EUTÉCTICO	21
CAPÍTULO III: EXPERIMENTACIÓN	23
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
CONCLUSIONES	48
APÉNDICE A: LEY DE NUCLEACIÓN	49
APÉNDICE B: DETERMINACIÓN DEL FLUJO DE CALOR Q_s	52
APÉNDICE C: PROGRAMA DE CÓMPUTO DEL MACRO-MICRO MODELO	54
APÉNDICE D: MÉTODO DE NEWTON	57
REFERENCIAS	60

RESUMEN

Se estudió el efecto de la presencia de dos fases primarias distintas sobre la cinética de solidificación y características microestructurales del eutéctico en el sistema binario Pb-Sn y se compararon los resultados experimentales con las predicciones obtenidas a partir del Análisis Térmico de Newton de curvas de enfriamiento generadas por un modelo convencional de Cinética de Solidificación-Transferencia de Calor. Tres aleaciones del sistema Pb-Sn fueron consideradas para explorar el comportamiento del microconstituyente eutéctico para aleaciones de composición hipoeutéctica, hipereutéctica y eutéctica. Los resultados experimentales indican que la morfología del microconstituyente eutéctico del sistema Pb-Sn depende de la naturaleza de la fase primaria preexistente durante la solidificación eutéctica. A partir de las discrepancias observadas entre los resultados experimentales y simulados se puede observar que para simular la cinética de solidificación del microconstituyente eutéctico es necesario que los modelos consideren la preexistencia de fases primarias.

OBJETIVOS

- Elaborar un modelo determinístico acoplado de transferencia de calor y cinética de solidificación enfocado a la simulación de curvas de enfriamiento de aleaciones Pb-Sn hipoeutécticas, eutécticas e hipereutécticas coladas en moldes de arena bajo diferentes condiciones.
- Establecer experimentalmente, mediante la aplicación de técnicas Análisis de Curvas de Enfriamiento Asistido por Computadora (CA-CCA por sus siglas en inglés) empleando el Análisis Térmico de Newton, el efecto de la presencia de una fase primaria preexistente sobre la cinética de solidificación del microconstituyente eutéctico para aleaciones de composición hipoeutéctica e hipereutéctica del sistema binario de aleaciones Pb-Sn.
- Analizar la información obtenida experimentalmente y la generada por el modelo para establecer una propuesta que intente explicar las discrepancias encontradas, así como, discutir las limitaciones del modelo empleado.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

I.1. INTRODUCCIÓN

El empleo del modelado en procesos que involucran solidificación, se ha estado incrementado en los últimos años debido a los grandes avances que ha aportado a la industria de la fundición. Por esta razón se siguen haciendo esfuerzos para el continuo desarrollo de este tipo de modelos. El modelado de solidificación[1-4] determinístico de Macro Transporte-Cinética de Transformación de aleaciones, generalmente se muestran dos productos principales de solidificación, que comprende una fase dendrítica primaria y un microconstituyente eutéctico. Este modelado, comúnmente asume que el microconstituyente eutéctico nuclea heterogéneamente y crece en los espacios interdendríticos, despreciando así, el papel que puede jugar la fase primaria preexistente en la cinética de solidificación eutéctica. La formación del microconstituyente eutéctico es usualmente la etapa final de solidificación y por lo tanto puede esperarse que tenga un impacto significativo sobre la formación de defectos de colada. Partiendo de esto, es interesante entender el efecto de la presencia de dos fases primarias diferentes sobre la cinética de solidificación y características microestructurales de un microconstituyente eutéctico. Esto requiere de la selección de un sistema de aleación binario que muestre un diagrama de fases con dos soluciones sólidas terminales y un microconstituyente eutéctico; donde éste último tendrá un comportamiento de solidificación distinto de acuerdo a la composición ya sean hipoeutécticas o hipereutécticas. Dependiendo de la naturaleza de la fase primaria previamente formada durante la solidificación, el microconstituyente eutéctico puede mostrar cambios en su cinética de solidificación y en su morfología. El sistema de aleaciones Pb-Sn presenta un diagrama de fases de este tipo para el microconstituyente eutéctico; algunos estudios mencionan que este sistema exhibe una nucleación no-recíproca[5], pero este aspecto está todavía bajo estudio[6].

Por otro lado, para estudiar la cinética de solidificación de diferentes aleaciones metalúrgicas de interés, recientemente han sido empleados los métodos de Análisis de Curvas de Enfriamiento Asistidos por Computadora (CA-CCA por sus siglas en inglés). El Análisis Térmico de Newton (NTA por sus siglas en inglés) es el método CA-CCA más simple y ha mostrado ser capaz de obtener información cuantitativa del calor latente y cinética de solidificación a partir del procesamiento numérico de una curva de enfriamiento obtenida de las lecturas de un termopar localizado en el

centro térmico de la pieza. Los principios, limitaciones e implementación de este método han sido discutidos por distintos autores[7,8]. El propósito de este trabajo es explorar el efecto de la presencia de dos fases primarias diferentes sobre las características microestructurales del producto final de fundición y mediante NTA obtener información experimental sobre la cinética de solidificación del microconstituyente eutéctico y compararla con las predicciones obtenidas a partir de un modelo de Cinética de Solidificación-Transferencia de Calor convencional.

I.2. ANTECEDENTES

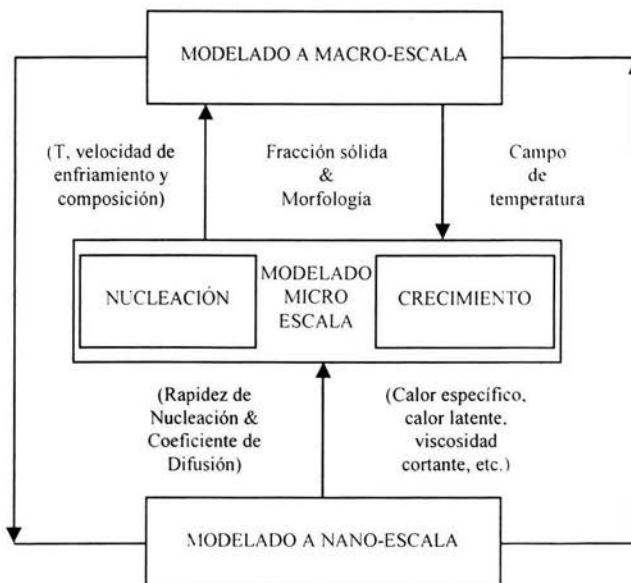
La solidificación es altamente compleja debido a que es un fenómeno de transición de fases que involucran operaciones combinadas de leyes de varias disciplinas, desde materias de la física, mecánica de sólidos, dinámica de fluidos y termodinámica. Por lo tanto, se trata de un fenómeno a multi-escala[9] que involucra varios aspectos tales como: tiempo y energía, etapas de nucleación a nivel atómico (nano-escala) que se originan dentro el estado líquido supersaturado debido a fluctuaciones estocásticas en densidades locales, continuando con la etapa de crecimiento en la cual se forman varios tipo de microestructuras (micro-escala) y finalmente permite que emerja el sólido (macro-escala), o la etapa de macro-segregación.

El fenómeno de solidificación esta vinculado en todos los niveles de estas escalas que se mencionaron en el párrafo anterior. La macro-escala para todo tipo de proceso esta típicamente en el rango de 10^{-2} – 1 m. En esta escala, los fenómenos físicos pertinentes que deben ser considerados son: la dinámica de fluidos, la transferencia de calor y la transferencia de masa por el mecanismo convectivo en la fase líquida. La micro-escala cubre el rango de 10^{-6} - 10^{-2} m. En esta escala intermedia se considera al grano, es decir, el crecimiento de las microestructuras. Este crecimiento esta influenciado por los procesos que tienen lugar en ambas escalas, la macro-escala y la nano-escala. Finalmente, el nivel más fino del fenómeno esta a escala nanoscópica donde la nucleación inicial y el crecimiento de un núcleo critico tienen lugar. Esta escala cubre el rango de 10^{-10} – 10^{-9} m [10].

El modelado de la solidificación ha formado un área activa de investigación en materia física y en relación al campo de la ciencia en materiales. Los estudios más recientes sobre el modelado de solidificación fueron los concernientes con los modelos a macro-escala, que proveen soluciones analíticas o numéricas de la ecuaciones de flujo de calor y de flujo de fluidos para varias geometrías

durante el cambio de fase. El modelado a micro-escala, es decir, el modelado de la cinética de solidificación, es un desarrollo relativamente reciente en el campo del modelado de solidificación. Este tipo de modelado, que acopla las escalas macro-micro, tiene básicamente involucradas la integración de varios tipos de modelos de nucleación y crecimiento correspondientes tanto a nano-escala como a macro-escala, dependiendo de la complejidad que involucre la microestructura. Por ejemplo: los modelos a micro-escala tratan con la formación del tipo de dendrita de la microestructura, siendo más complejos que aquellos que tratan con el tipo eutéctico[9].

Los modelos numéricos junto con el desarrollo en el campo computacional puede simular estructuras a escalas nanoscópicas, en cualquier forma de fase condensada; sin embargo, a este nivel el tiempo de cálculo es largo. A escalas atómicas es natural incorporar este campo en el modelado de la solidificación ya que este fenómeno es a nivel multi-escala.



Esquema de un modelo a multi-escala de solidificación acoplando las escalas nano-micro-macro[9].

I.3. MODELADO A MICRO-ESCALA DE LA SOLIDIFICACIÓN

La transición de un sistema metálico a partir de la fase líquida a la fase sólida requiere de una cierta cantidad de subenfriamiento, debido a la presencia de barreras potenciales. La formación de un núcleo sólido dentro de una fase líquida subenfriada y su crecimiento se debe a la transferencia de calor y de masa [1-4,9,11-12] que crea una red interconectada de regiones sólidas, dentro de la fase líquida la cual es referida como una microestructura. Debido a la coexistencia de regiones de líquido residual y sólidas durante la solidificación, es posible identificar una tercera fase, llamada zona pastosa, la cual es parcialmente líquida y parcialmente sólida. La aparición y expansión de esta zona, debido a parámetros físicos y de proceso, y su influencia sobre las propiedades termo-mecánicas del sólido final, han sido tema de largas investigaciones científicas e industriales.

Se ha discutido que varios tipos de micro-estructuras emergen a nivel micro-escala para etapas de solidificación de fases simples y aleaciones eutécticas[1-4]. Para llevar a cabo el modelado de la microestructura y debido a la complejidad de su formación, se requiere de una base de datos para determinar la influencia de la morfología de las microestructuras sobre las propiedades finales del estado sólido. Partiendo del hecho de que pocos parámetros pueden ser realmente monitoreados durante un experimento, para llegar a consideraciones más precisas y disminuir tiempos y costos durante los procedimientos experimentales surge la necesidad de modelar. Especialmente dentro de la zona de transición (pastosa).

Como se sabe los átomos se unen para formar embriones, que eventualmente crecerán en un núcleo sólido estable[13,14], lo cual involucra fluctuaciones estocásticas en la densidad local. Además, el crecimiento del núcleo existente, para un subenfriamiento total, es una combinación de procesos determinísticos y estocásticos debido al movimiento de la interfase que sufre fluctuaciones superficiales. Por lo tanto, hay que tomar en cuenta la nucleación y crecimiento al mismo tiempo. En adición a estos procesos la anisotropía cristalográfica también afectará el procedimiento de crecimiento. Los diferentes modelos que existen, se enfocan sobre diferentes aspectos del proceso de solidificación. Los métodos del modelado de la microestructura se pueden dividir en cuatro importantes categorías[9,15]:

- Modelos determinísticos (continuos).- emplean cálculos de principios termodinámicos sobre la nucleación y crecimiento del grano, que incorporan la difusión y segregación de soluto.

- Modelos probabilísticos (estocásticos).- emplean distribuciones estadísticas o estocásticas para la nucleación y crecimiento tomando en consideración la anisotropía cristalográfica y direcciones preferenciales de crecimiento.
- Modelos determinísticos y probabilísticos combinados para la nucleación y crecimiento.
- Modelos que acoplan las escalas micro y macro vinculando la evolución microestructural a nivel micro con las distribuciones de los campos de temperatura y fluidos a nivel macro.

Lo cual hace complejo al modelado de la microestructura por su combinación de nucleación estocástica, que se basa en el valor local del subenfriamiento y en el crecimiento de grano y toma en consideración la competencia debido a los efectos térmicos, solutales, cinéticos y de curvatura dentro de una estructura cristalina anisotrópica, bajo campos externos impuestos de calor y de flujo de fluidos. Por lo tanto, un modelo para la formación de una microestructura debe comprender todos los aspectos anteriores simultáneamente. Esto genera un problema complejo.

En el caso particular del macro-micro-modelado, los modelos determinísticos se basan en la solución de la ecuación de difusión de soluto y de su acoplamiento con las ecuaciones de conservación de masa, momento y temperatura[16]. El desarrollo en el estudio de la microestructura se logró al acoplar aspectos macroscópicos de transferencia de calor con aspectos microscópicos de cinética de solidificación durante la nucleación y el crecimiento, para obtener modelos que resulten mas precisos y congruentes con los resultados obtenidos experimentalmente.

I.4. Macro-Micro Modelado

I.4.1. Modelos determinísticos

En 1966 Oldfield[17] fue el primero en proponer que el término de generación de calor de la ecuación de transferencia de calor se podía denotar como una función de la nucleación y crecimiento, planteando las bases de la macro-solidificación, con la cual se podría predecir la estructura final de solidificación.

En la siguiente década, debido a que la macro-solidificación era solamente una etapa en desarrollo, no hubo avances significativos. Fue hasta ésta última década, que con el desarrollo de la micro-

solidificación, orientada hacia la cinética de solidificación, que el macro-micro modelado se convierte en el tema central para desarrollar modelos matemáticos para simular la microestructura de colada obteniendo gran concordancia con las observaciones experimentales.

I.4.1.1. Campo Térmico

La simulación numérica del campo de temperatura es uno de los aspectos más importantes en los procesos tecnológicos. El método de diferencias finitas (MDF), el método de elemento finito (MEF) y el método de elemento frontera (MEL) son empleados usualmente en los procesos de fundición. Con ellos es posible calcular: la distribución de temperaturas en la pieza de colada, posibles defectos por contracción, entre otros para emplearlos como una herramienta para optimizar el diseño de la tecnología de fundición. Para ello es necesario un programa de simulación eficiente y con el desarrollo de la ciencia en computación, estos métodos se han perfeccionado actualmente para proveer las bases del micro-modelado.

I.4.1.2. Campo Solotal

El campo solotal ha tenido su mayor efecto sobre el crecimiento dendrítico y su morfología, además la distribución de soluto en la punta de la dendrita y en la dendrita misma es el fundamento más importante sobre el cual se creó el modelo de crecimiento de grano. Por lo tanto el campo solotal es uno de los más importantes procedimientos para simular la microestructura. En el proceso de simulación, los investigadores han creado distintos modelos de distribución a partir de distintas consideraciones tales como: equilibrio absoluto del soluto en el transporte de masa; o mezclado perfecto del soluto en el líquido; o de difusión únicamente en el líquido; o de mezclado parcial de soluto en el líquido. Sin embargo, para adoptar uno o más de los diferentes tipos de modelos de transporte, se debe decidir de acuerdo a las condiciones de trabajo cual es el transporte de soluto correspondiente de acuerdo a las consideraciones que se definan, pero todos ellos tienen limitaciones.

Flood y Hunt[18] emplearon la ecuación de Scheil con el fin de calcular la distribución del soluto para investigar la transición columnar/equiaxial para la solidificación en una dimensión. El método es fácil de implementar para su simulación; pero el equilibrio del flux no se puede tratar.

Rappaz y Thevoz[3,23] propusieron un modelo para la solidificación dendrítica equiaxial en la cual el rechazo del soluto y la difusión del soluto se presenta a la escala de un grano haciendo las siguientes consideraciones: (i) existe mezclado perfecto en el líquido dendrítico; (ii) no hay difusión en el sólido; (iii) la difusión del soluto se da sobre una esfera formando una capa envolvente; (iv) la conservación del soluto dentro del volumen total de radio R_{tot} ; (v) se debe satisfacer el balance térmico y (vi) que la rapidez de crecimiento de la punta dendrítica esta gobernada por la ecuación cinética derivada para el caso de dendritas aisladas. En base a lo anterior se plantean dos ecuaciones, la de balance de energía y la de difusión de soluto, que se aplican para calcular: la capa envolvente del grano, los perfiles de concentración, la curva de enfriamiento, la evolución de la fracción sólida, las cuales son comparadas contra resultados experimentales.

I.4.2. Micro-Modelado

I.4.2.1. Modelos de Nucleación

I.4.2.1.1. Modelo de Nucleación Continua

Oldfield[17] planteó un modelo de nucleación continua considerando el efecto de nucleación a partir del subenfriamiento y de la rapidez de enfriamiento, de acuerdo a los resultados experimentales para el modelado de la microestructura para hierros grises de composición eutéctica. Este modelo refleja adecuadamente el proceso entero de nucleación y puede predecir la distribución del tamaño de grano. Esta implementación para simular la nucleación sugiere que el tamaño local del grano estará determinado solamente por el máximo subenfriamiento local alcanzado, lo cual concuerda en general con las observaciones experimentales.

I.4.2.1.2. Modelo de Nucleación Instantánea

Hunt[19] planteó un modelo de nucleación instantánea a principios de los 80's, el cual pertenece a los modelos determinísticos. Este modelo de nucleación instantánea simplificó el cálculo debido al planteamiento de que la nucleación ocurre por debajo de la temperatura crítica de nucleación, y no se presenta ninguna nucleación posterior. Este modelo se creó de acuerdo a la teoría de la solidificación clásica, y puede ser empleado para calcular fácilmente la fracción sólida en los procesos de micro-modelado, pero no predice adecuadamente el tamaño de grano.

Thevoz, et al.[20] avanzó con un modelo de nucleación cuasi-instantáneo basado en una distribución Gaussiana, considerando el cambio en la nucleación y en el subenfriamiento sobre una distribución de densidad estocástica. Este modelo ha sido empleado exitosamente para aleaciones dendríticas y eutécticas, pero no considera el empalmamiento entre granos en la fase eventual. Considerando las facilidades que ofrece la simulación, Thevoz et al.[20] introdujo dos tipos de distribución de núcleos para describir la nucleación heterogénea tanto en la superficie del molde como en el seno del líquido, el cual considera el mecanismo de transformación física de una microestructura equiaxial a una columnar.

I.4.2.2. Modelo de Crecimiento (Determinístico)

I.4.2.2.1. Aleaciones Eutécticas

En la etapa inicial del crecimiento de grano correspondiente a la composición eutéctica, un modelo cinético simplificado es comúnmente aplicado en el modelo numérico. La hipótesis para el crecimiento eutéctico es que los granos crecen como esferas; sin embargo, la hipótesis de esferas no es válida y el área efectiva también cambia, afectando la rapidez de crecimiento. Para resolver este problema, la fracción sólida puede ser calculada con la ecuación de Johnson-Mehl que toma en consideración el empalmamiento de granos.

La teoría del crecimiento eutéctico, se basa a la teoría de crecimiento acoplado. Aunque algunos autores han resuelto las ecuaciones de difusión e identificado los fenómenos más importantes el modelo de Jackson y Hunt fue el primero en generar una teoría coherente.

I.4.2.2.2. Aleaciones Dendríticas

Las aleaciones dendríticas son más complejas si se comparan con las aleaciones eutécticas. Los efectos de la redistribución de soluto y de difusión en el crecimiento dendrítico durante la solidificación, no sólo se ven afectados por el subenfriamiento, sino también por la composición; por lo que también se debe considerar la transición de columnar a equiaxial.

Como se menciona en la referencia [15] Dustin y Kurz propusieron que la punta de la dendrita es una esfera, para tratarla como dendrita equiaxial; pero la fracción del sólido, entonces no sería igual a la unidad, por lo que debe considerarse constante, e igual a 0.3 en la simulación.

Uno de los modelos de crecimiento más importantes se basan en la difusión del soluto-fase, propuesta por Kurz et al.[21] y se conoce como el modelo KGT. Este modelo describe el crecimiento de estructuras dendríticas, así como, también intercaras planas, cercanas al límite de estabilidad absoluto y para intercaras marginadas estables. Hunt et al.[19] propuso un método similar para la evolución de estructuras dendríticas y celulares. Este modelo describe el crecimiento celular en estado estable o en estado no estable de células axisimétricas o estructuras dendríticas. Esto resuelve la difusión soluto-fase en el líquido empleando el método de diferencias finitas. El flujo de calor también se ha incluido, asumiendo un campo de temperatura lineal.

Rappaz y Thevoz[3,23] consideraron que la formación dendrítica equiaxial durante la solidificación esta controlada principalmente por la difusión del soluto y que la intercara dendrítica es de isoconcentración en todo momento. De tal modo que para modelar un grano dendrítico, contemplaron los siguientes seis aspectos: (i) mezcla total del soluto dentro del líquido interdendrítico; (ii) no hay difusión en el sólido; (iii) difusión esférica del soluto en la capa envolvente del grano; (iv) balance total del soluto; (v) balance térmico total; (vi) velocidad de crecimiento de la punta dendrítica. Donde las condiciones del campo solutal están denotadas por la función del Peclet de la súper saturación y el número de Peclet térmico, donde la función de la rapidez de crecimiento de la dendrita se basa en el trabajo de Kurz[21], Rappaz y Thevoz[3,23] que propusieron un modelo de crecimiento controlado por difusión para la simulación de granos dendríticos equiaxiales, basadas principalmente en el modelo KGT. Las consideraciones principales de este modelo, son que el factor principal que influye en el crecimiento es el subenfriamiento constitucional y que la interfase dendrítica es una superficie de isoconcentración, siendo este el caso cercano a la estabilidad absoluta. Este modelo predice la evolución de la capa difusiva alrededor de la intercara dendrítica porque considera un mezclado total del soluto dentro de la fase líquida y no hay difusión en el sólido. La difusión alrededor de la envoltura del grano dendrítico se supuso esférica, es decir isotrópica. Así como con el modelo de Hunt, el método de diferencias finitas se empleó para discretizar la ecuación de difusión.

En la fundición, el subenfriamiento total en la punta de la dendrita, ΔT esta dada generalmente por la suma de cuatro contribuciones: (i) la térmica; (ii) la difusiva; (iii) la cinética y (iv) la curvatura de la punta dendrítica en la intercara sólido-líquido. Para la mayoría de las aleaciones metálicas bajo condiciones de solidificación normales, el desplazamiento de la punta dendrítica únicamente está controlado por la difusión de soluto, despreciando así las otras contribuciones y simplificando el

tratamiento del modelo. Entonces, la cinética de crecimiento de ambas morfologías columnar y equiaxial pueden calcularse empleando el modelo KGT.

El radio de la punta dendrítica, la rapidez de crecimiento y el subenfriamiento se pueden obtener para aleaciones binarias. Aplicando un método equivalente se puede extender para aleaciones múltiples. Dustin y Kurz (referencia [15]), Gandin y Rappaz[10] investigaron la cinética de crecimiento y crearon una función entre la velocidad de la punta dendrítica y subenfriamiento basando en el modelo KGT. Métodos similares fueron propuestos por Wang y Beckermann[15] y por Gandin et al.[10] para el crecimiento de zonas equiaxiales y columnares.

Algunos modelos[9] como el propuesto por Wang y Beckermann, también consideran el efecto del movimiento del soluto por convección debido al campo térmico. La difusión en la fase sólida ha sido estudiada, y se han propuesto modelos[9] como el de Tong y Beckermann, empleando una capa límite y el concepto de difusión de soluto a una velocidad finita en la fase sólida; así como, también en la fase líquida. Un modelo[9] de crecimiento dendrítico equiaxial en tres dimensiones fue recientemente propuesto por Steinbach et al. Este modelo[9] se basa en el cálculo del campo de temperatura entre las capas del grano, definidas como una superficie suave que envuelve las estructuras dendríticas; y la noción del crecimiento de película estancada para puntas dendríticas propuesto por Cantor y Vogel como un desarrollo empleando la solución de Ivantsov para la ecuación de flujo de calor alrededor de un crecimiento isotérmico de un paraboloides de revolución que represente a la punta dendrítica. La solución de Ivantsov también se emplea en el modelo KGT. Todos estos modelos[9] están disponibles para el modelado de los procesos de crecimiento aún en la presencia de flujos convectivos y proveen resultados cualitativos aproximados que consideran el tamaño de grano final y la rapidez de crecimiento.

Los modelos determinísticos del crecimiento de grano se basan en la cinética de solidificación de acuerdo con las teorías físicas del crecimiento de grano; sin embargo, estos modelos de solidificación determinísticos están limitados, puesto que como desprecian cualquier aspecto relacionado con efectos cristalográficos, no pueden contabilizar el tipo de crecimiento que se presenta en la superficie del molde lo cual da una región columnar. Es bien conocido que para metales cúbicos, esa sección se apoya en el criterio de el "mejor alineamiento". Estos aspectos son particularmente importantes en la solidificación direccional o en la producción de cristales de aleaciones dendríticas para aplicaciones aeroespaciales. La validez de estos modelos determinísticos está limitada debido a que no toman en

cuenta la selección del grano sobre la superficie del molde que se basa en la orientación cristalográfica del grano. Por lo tanto la zona columnar y la transición no puede predecirse como ha sido mencionado por Rappaz et al y otros autores[3,9,15,23].

I.4.2.3. Modelo de Crecimiento (Estocástico)

La limitación de los modelos determinísticos para la solidificación son principalmente los problemas de transferencia de calor y de transferencia de masa debido a factores como la difusión, características cristalográficas, fluctuaciones entre energía y estructura por lo que se han introducido métodos como el de Monte Carlo, el método Celular Automata, el modelo de CA-FE, etc.

Con el fin de desarrollar micro-modelos y la necesidad de resolver problemas, los modelos se basan en conceptos probabilísticos y pueden ser empleados para simular la transferencia de masa y de calor relacionado con el crecimiento del cristal considerando aspectos de nucleación y crecimiento.

CAPÍTULO II

IMPLEMENTACIÓN DEL MACRO-MICRO MODELO DE SOLIDIFICACIÓN

En este capítulo se presenta la metodología que se siguió para aplicar un modelo determinístico de solidificación tanto a nivel macroscópico como a nivel microscópico acoplando los fenómenos de transferencia de calor y de cinética de solidificación. Se implementó en un programa de cómputo el modelo de solidificación para simular las curvas de enfriamiento y obtener información de la evolución de parámetros microestructurales (ver Apéndice C), tales como rapidez de solidificación y evolución de la fracción sólida, desarrollando una herramienta que desde el punto de vista mecanístico ayude a explicar la fenomenología que ocurre durante la solidificación de piezas coladas en moldes de arena.

II.1. MACRO-MODELO

El sistema bajo estudio consiste de una aleación Pb-Sn en estado líquido a una temperatura mayor que la temperatura liquidus T_L de composición inicial C_0 que se ubica dentro de la impresión cilíndrica de un molde arena. El radio interno R del molde, que delimita la región ocupada por el espécimen metálico, es fijo. Se asume que el enfriamiento es de tipo Newtoniano y que el flujo de calor es unidireccional en la dirección radial, Fig. II.1.

A medida que transcurre el tiempo, el espécimen metálico se enfría atravesando por distintas etapas de enfriamiento y solidificación hasta llegar a la temperatura ambiente T_0 , como se indica a continuación:

- I. Enfriamiento del líquido sobrecalentado por transferencia de energía.
- II. Inicio de la solidificación de la fase primaria, nucleación y crecimiento dendrítico.
- III. Fin de la solidificación primaria e inicio de la solidificación del microconstituyente eutéctico, nucleación y crecimiento eutéctico.
- IV. Fin de la solidificación eutéctica y enfriamiento del sólido formado hasta temperatura ambiente.

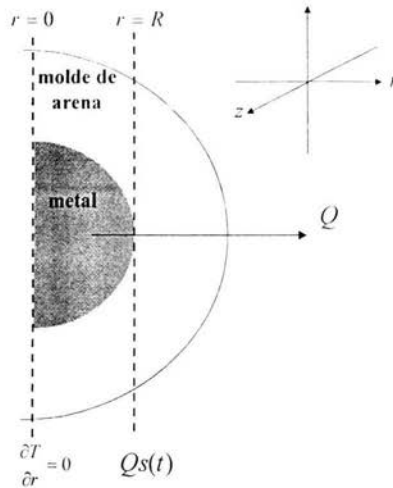


Fig. II.1. Representación esquemática del sistema y condiciones de frontera.

En la Fig. II.2 se muestra un esquema de una curva de enfriamiento típica para una aleación de composición hipoeutéctica y/o hipereutéctica.

Para formular el modelo matemático, se hicieron las siguientes consideraciones:

1. El sistema es un medio continuo.
2. No existen gradientes térmicos en la aleación durante ninguna de las etapas de enfriamiento y solidificación.
3. Las propiedades termofísicas del sistema son constantes.
4. La extracción de calor en el sistema esta dado por $Q_s(t)$ siguiendo la ley de enfriamiento de Newton.
5. Durante la solidificación no hay cambios de volumen.

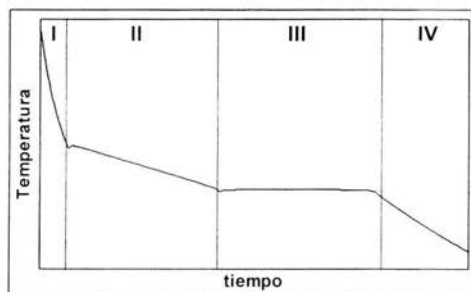


Fig. II.2. Esquema de enfriamiento y solidificación para una aleación hipoeutéctica o hipereutéctica.

A nivel macroscópico es necesario resolver la ecuación de energía haciendo la consideración de que la extracción esta determinada por $Q_s(t)$, como se indica a continuación:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_v &= -\dot{Q}_s + \dot{Q}_g \\ \rho C_p V \frac{\partial T}{\partial t} &= -\dot{Q}_s + L \frac{\partial f_s}{\partial t} \end{aligned} \quad (II.1)$$

donde:

$$L = V\rho\Delta H$$

Q_s [W] es el flujo de calor cedido por la aleación hacia los alrededores, Q_g [W] es el flujo de calor generado durante la solidificación y Q_a [W] es el flujo de calor acumulado por la aleación; L [J] es el calor de fusión, f_s [Ø] es la fracción sólida, t [s] es el tiempo, ρ [kg / m³] es la densidad, C_p [J / kg °C] es la capacidad calorífica, V [m³] es el volumen, ΔH [J / kg] es la entalpía de solidificación, T [°C] es la temperatura instantánea. La obtención de $Q_s(t)$ se describe en el Apéndice B.

Para encontrar la solución de la Ec. (II.1), es necesario definir la condición inicial y de frontera para el problema de conducción:

$$\begin{aligned} T(r,t) &= T_o && \text{para } t = 0; && \text{en } 0 \leq r \leq R \\ \\ \frac{\partial T}{\partial r} &= 0 && \text{en } && r = 0 \\ \\ -k \frac{\partial T}{\partial r} &= \dot{Q}_s(t) && \text{en } && r = R \end{aligned}$$

También, hay que considerar que el término Q_g es válido únicamente durante la solidificación. Antes y después de la misma, $Q_g = 0$.

Para conocer la historia térmica durante la solidificación, es necesario resolver simultáneamente las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{Q_s}{\rho C_p V} + \frac{\Delta H}{C_p} \frac{df_s}{dt} \quad (\text{II.2})$$

$$\frac{df_s}{dt} \equiv \frac{\Delta f_s}{\Delta t} = \frac{f_s^{i+1} - f_s^i}{\Delta t} \quad (\text{II.3})$$

la solución numérica para este sistema de ecuaciones se aproximó empleando el método de Euler. Existen varias técnicas usadas comúnmente para resolver la ecuación de calor con cambio de fase[22]. Para ello es necesario incorporar el micromodelo de cinética de solidificación que está involucrado en el término Q_g , que se explica en los siguientes párrafos.

II.2. MICRO-MODELO

Para acoplar el micro-modelo de solidificación al macro-modelo de transferencia con cambio de fase, es necesario determinar la fracción sólida en función del tiempo y de la posición[2]. Las relaciones usadas en el modelo cinético consisten básicamente de tres elementos:

- Modelo de nucleación instantánea.
- Modelos de crecimiento:
 - Equiaxial dendrítico
 - Eutéctico
- Y la consideración de la interacción de los granos en crecimiento.

II.2.1. Nucleación Instantánea

Para la aplicación de este modelo se hacen las siguientes consideraciones: (a) todos los núcleos formados al inicio permanecen durante toda la solidificación, (b) en todo momento los núcleos permanecen en la misma posición, y se considera un fluido estático y (c) la geometría de los núcleos es esférica.

La densidad de núcleos activos es un parámetro cuyo valor depende del potencial de nucleación y de la velocidad de enfriamiento, la cual se puede determinar experimentalmente adoptando la siguiente forma:

$$N_i = a + b \left(\frac{dT}{dt} \right)^n \quad (\text{II.4})$$

donde N_i [#núcleos / m^3] es el número de núcleos por unidad de volumen y dT/dt [$^{\circ}\text{C} / \text{s}$] es la velocidad de enfriamiento del metal al inicio de la solidificación. Los valores de los parámetros cinéticos a , b y n se obtienen a partir de ajustar datos experimentales.

II.2.2. Crecimiento

II.2.2.1. Crecimiento Equiaxial Dendrítico

Durante la solidificación de las dendritas no se puede asumir que éstas sean esféricas debido a los efectos de redistribución y difusión del soluto durante su crecimiento, entre otros factores; sin embargo, como se describió en los antecedentes en la sección para aleaciones dendríticas, Rappaz y Thevoz[3,23] se basaron en la hipótesis de seis condiciones del campo solutal que describen la evolución de la fracción sólida denotada como una función del Peclet solutal para definir la solidificación primaria como equiaxial dendrítica. De ahí surge la necesidad de considerar un modelo de nucleación instantánea cuyos núcleos se presentan a la temperatura crítica de nucleación y que posteriormente crecen adoptando una forma esférica[3,23,24].

Para ello se necesita de un modelo de microsegregación y de crecimiento para determinar el reparto del soluto en el sistema, a fin de cuantificar los cambios de concentración en el líquido remanente asociados al reparto de soluto entre las fases sólidas y líquidas, con lo que se puede estimar el crecimiento de la dendrita, y así mismo, calcular la evolución de la fracción sólida en el grano durante la solidificación.

El modelo cinético de crecimiento equiaxial dendrítico que se adoptó en este trabajo presenta las siguientes suposiciones[1,23,24]: la dendrita crece en una esfera de radio conocido y fijado por una ley de nucleación; la dendrita en crecimiento contiene líquido interdendrítico por lo que es parcialmente sólida y es sustituida por una esfera sólida equivalente de radio R_s [m], que tiene la misma cantidad de sólido; el crecimiento de esta esfera equivalente se debe a la sobresaturación, indicada por el Peclet Solutal, y su rapidez de crecimiento dR_s/dt está dada por la siguiente expresión:

$$\left(\frac{dR_s}{dt}\right) = M_d (C^* - Ca)^2 \quad (\text{II.5})$$

donde:

$$M_d = \frac{Dm_L}{\pi^2 \Gamma (k_0 - 1) C_0}$$

M_d es la constante de crecimiento, D [m^2 / s] es el coeficiente de difusión en el líquido, m_L [$^{\circ}\text{C} / \text{wt.}\%$] es la pendiente líquida, Γ [m°C] es el parámetro de Gibbs Thomson, k_0 [\emptyset] es el coeficiente de partición, C_0 [$\text{wt.}\%$] es la concentración inicial de soluto de la aleación, C^* [$\text{wt.}\%$] es la concentración de soluto en la intercara sólido/líquido y Ca [$\text{wt.}\%$] es la concentración de soluto promedio en el líquido remanente.

C^* se calcula a partir de la distribución de soluto en base al diagrama de fases binario Pb-Sn para la envoltura del volumen del grano en crecimiento; para este trabajo se obtuvo empleando una ecuación lineal que describe el comportamiento de la línea líquida obteniendo la siguiente expresión:

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

donde T_i es la temperatura instantánea y T_f [$^{\circ}\text{C}$] es la temperatura de fusión del metal puro. La intercara sólido/líquido de la esfera equivalente es en todo momento una superficie de isoconcentración C^* .

Durante la solidificación, se considera que no hay difusión en el sólido y que existe mezclado perfecto en el líquido, donde se calcula Ca partiendo de la fracción sólida previa y de la ecuación de Scheil-Gulliver[24]:

$$Ca = C_0 (1 - fs')^{(k_0 - 1)}$$

fs' es la fracción sólida calculada en el paso anterior.

Para tomar en cuenta el efecto de empalmamiento entre los granos en crecimiento, la nueva fracción sólida asociada al nuevo radio de esfera sólida equivalente $R_{S'}^{i+1}$, se calcula utilizando la ecuación de Jonson-Mehl[25], de acuerdo a la Ec. (II.6):

$$f_{S'}^{i+1} = 1 - \exp(-f_{S'}^{ext}) \quad (II.6)$$

$$f_{S'}^{ext} = \frac{4}{3} \pi N (R_{S'}^{i+1})^3 \quad (II.7)$$

$$R_{S'}^{i+1} = R_{S'} + \left(\frac{dR_S}{dt} \right) \cdot \Delta t \quad (II.8)$$

donde $f_{S'}^{ext}$ es la fracción sólida extendida asociada al sólido de la fase primaria. El sistema evoluciona disminuyendo su temperatura hasta alcanzar la temperatura eutéctica momento en el cual es necesario contabilizar la fracción sólida del eutéctico.

II.2.2.2. Crecimiento Eutéctico

Al igual que en la solidificación equiaxial dendrítica se considera un modelo de nucleación instantánea como el que se expresa en la Ec. (II.4). El modelo cinético de crecimiento empleado para la solidificación eutéctica, está expresado por la velocidad de crecimiento de la esfera sólida equivalente[1] como se muestra a continuación:

$$\left(\frac{dR_S}{dt} \right) = \mu (\Delta T')^2$$

$$\Delta T' = (T_E - T')$$

donde T_E [°C] es la temperatura eutéctica, μ [$m^2 \text{ } ^\circ\text{C}^2 / s$] es el coeficiente del microconstituyente eutéctico. Para considerar el efecto de empalmamiento entre los cristales en crecimiento se emplean nuevamente las Ecs. (II.6) a (II.8), pero se debe considerar la fracción sólida previa debida a la solidificación primaria que será adicionada a la fracción que resulte de la solidificación eutéctica. Hay

que notar, que si se trata de una aleación de composición eutéctica exclusivamente, la parte que corresponde a la solidificación equiaxial dendrítica no se incluye en el modelo.

Una vez que la fracción sólida alcanza la unidad, en ese instante el líquido se ha agotado finalizando la solidificación y continuando únicamente el enfriamiento del sólido.

CAPÍTULO III

EXPERIMENTACIÓN

En esta sección se presenta la metodología que se siguió para el desarrollo experimental describiendo: las condiciones de trabajo en base a un diseño experimental, las materias primas empleadas, la fabricación y fusión de las aleaciones bajo estudio, así como, la preparación de las piezas fundidas para su posterior caracterización metalográfica. El propósito de emplear un diseño experimental, fue con la finalidad obtener el flujo de calor cedido por el sistema $Q_s(t)$ a partir de las curvas de enfriamiento. Esta información se empleó para efectos de comparación y validación de las curvas de enfriamiento simuladas, y para la obtención de la cinética de solidificación. El análisis integral de las curvas de enfriamiento, la cinética de solidificación y la información microestructural bajo diferentes condiciones experimentales constituyen los elementos de juicio mas relevantes para alcanzar los objetivos de este trabajo.

Diseño experimental.- El arreglo experimental presentado en este trabajo, se basa en el diseño factorial del tipo 2^n , donde n es el número de variables independientes[26]. Las variables independientes que se consideraron fueron dos: la temperatura de colada T_c ($T_c = T_L + \Delta T^*$) y el diámetro de la barra Φ y para cada condición experimental se hicieron dos réplicas. La selección de estas dos variables se debe a su importancia en la manufactura de piezas coladas, ya que con ellas se define en gran medida el control de parámetros de proceso para obtener la microestructura final que se desea; en la Tabla III.1. se resumen las condiciones experimentales:

Tabla III.1. Condiciones experimentales para dos variables independientes: temperatura de colada $T_c = T_L + \Delta T^*$ y diámetro del barra Φ . T_L es la temperatura liquidus y ΔT^* es el sobrecalentamiento.

COMPOSICIÓN (% peso)	T_L (°C)	VARIABLES INDEPENDIENTES			
		ΔT^* (°C)		Φ (cm)	
		+	-	+	-
Hipoeutéctica Pb-40Sn	235	120	60	3	1.5
Eutéctica Pb-61.9Sn	183				
Hipereutéctica Pb-80Sn	210			3	1

Moldes de arena.- Para la manufactura de los moldes de arena, se diseñó una base metálica con barras de acero cilíndricas intercambiables las cuales definen el diámetro interno del molde de arena cuyos diámetros son de $\Phi = 1, 1.5, 2, 2.5$ y 3 cm, ver Fig. III.1. El diámetro externo del molde de arena está delimitado por una caja metálica bipartida, cuyo diámetro interno es de 7 cm. Se fabricaron moldes de arena para cubrir las corridas experimentales de acuerdo a la Tabla III.1.; y los diámetros intermedios Φ se emplearon para determinar la ley de nucleación.

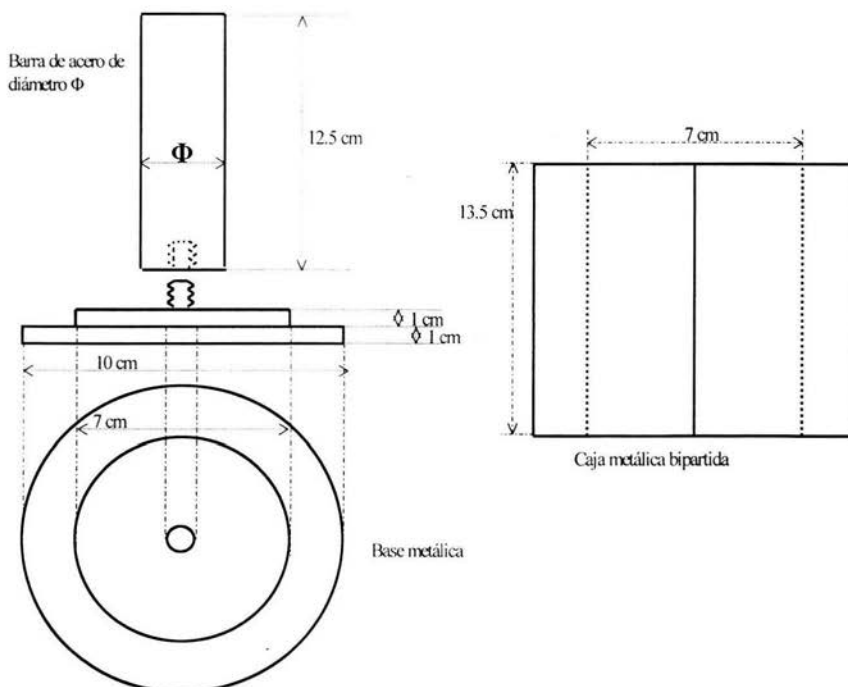


Fig. III.1. Base con barras intercambiables de diámetro $\Phi = 1, 1.5, 2, 2.5$ y 3 cm y caja bipartida para la fabricación de moldes de arena.

Los moldes se fabricaron de arena sílica aglutinada con silicato de sodio / CO_2 . La altura promedio, h , de los moldes de arena fue de 1.5 a 2 cm mayor que la altura de las barras fundidas de Pb-Sn de acuerdo a los valores mostrados en la Tabla III.3. A cada uno de los moldes de arena se les instrumentó con un termopar Tipo K, cuya punta se colocó en el centro geométrico del molde, Fig. III.2.

Masa constante.- Se definió una altura $h = 11$ cm para las barras sólidas de Pb-Sn para la composición hipereutéctica para todos los diámetros $\Phi = 1, 1.5, 2, 2.5$ y 3 cm. Para conservar la

masa constante con respecto a las otras dos aleaciones, eutéctica e hipoeutéctica, en base a las densidades, se calcularon las alturas obteniendo $h = 10.16$ y 9.29 cm respectivamente, Tabla III.2. y Tabla III.3. La finalidad de conservar la masa constante, para las tres composiciones bajo estudio y a su vez para cada diámetro, se debe a que la cantidad de calor liberado durante el enfriamiento y la solidificación de las piezas esta asociado a su entalpía de solidificación y de este modo tiene un punto de referencia comparativo.

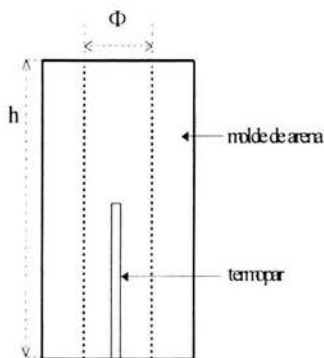


Fig. III.2. Molde de arena cilíndrico de diámetro interno Φ y altura h instrumentado con un termopar Tipo K con la punta ubicada en el centro geométrico del molde.

Fusión de las aleaciones Pb-Sn.- Para la fabricación de las aleaciones binarias Pb-Sn de composición hipoeutéctica (40 % Sn), hipereutéctica (80 % Sn) y eutéctica (61.9 % Sn), se pesaron las cantidades necesarias de Pb (99.8 % pureza) y Sn (99.99 % pureza) para cada condición experimental más un 10 % considerando las pérdidas de material durante la etapa de fusión, Tabla III.3. Cada carga se fundió en un horno eléctrico empleando una atmósfera protectora de nitrógeno; una vez que la aleación líquida alcanzó la temperatura de colada T_c se vació a un molde de arena instrumentado con un mínimo de turbulencia.

Tabla III.2. Densidad de las aleaciones Pb-Sn a 20 °C de acuerdo al contenido de Sn[27].

ALEACIÓN Pb-Sn	Sn (% w)	DENSIDAD (25 °C) Kg / m ³
HIPOEUTÉCTICA	40	9328.358
EUTÉCTICA	61.9	8532.423
HIPEREUTÉCTICA	80	7886.435

Arreglo experimental.- Se monitorearon las historias térmicas durante la solidificación de las aleaciones registrando los cambios de temperatura como una función del tiempo, usando un sistema de adquisición de datos computarizado con una frecuencia de adquisición de 10 Hz, Fig. III.3. Los termopares se calibraron a la temperatura de fusión del Sn (231.96 °C), exhibiendo fluctuaciones de +0.9 a +1.17 °C dependiendo del canal empleado. La composición química de las piezas fundidas se verificó mediante espectrometría de absorción atómica; los resultados de los análisis se muestran en la Tabla III.4.

Tabla III.3. Cantidades empleadas para la fabricación de cada una de las aleaciones Pb-Sn, en base al diámetro Φ y a la altura h , calculadas para mantener constante la masa en cada caso. Se pesó un 10 % adicional de las cantidades mostradas en esta tabla, considerando las pérdidas de material durante la fusión.

DIÁMETRO Φ (cm)	COMPOSICIÓN						MASA TOTAL PARA CADA COMPOSICIÓN (g)
	HIPEREUTÉCTICA $h = 11$ cm		EUTÉCTICA $h = 10.16$ cm		HIPOEUTÉCTICA $h = 9.29$ cm		
	Sn (g)	Pb (g)	Sn (g)	Pb (g)	Sn (g)	Pb (g)	
1	54.507	13.626	42.174	25.959	27.253	40.880	68.133
1.5	122.641	30.660	94.893	58.407	61.320	91.980	153.301
2	218.028	54.507	168.699	103.836	109.014	163.521	272.535
2.5	340.669	85.167	263.593	162.243	170.334	255.502	425.836
3	490.564	122.641	379.574	233.631	245.282	367.923	613.205

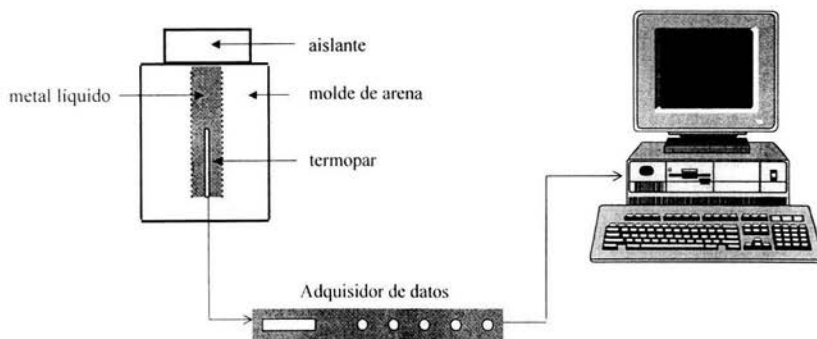


Fig. III.3. Arreglo experimental para la obtención de curvas de enfriamiento.

Tabla III.4. Resultados de los análisis químicos de las piezas fundidas para las tres composiciones bajo estudio. Se empleó la técnica de espectrometría de absorción atómica.

MUESTRA	Pb % peso	Sn % peso
Hipoeutética Pb-40Sn	59.47	40.53
Eutética Pb-61.9Sn	38.08	61.82
Hipereutética Pb-80Sn	22	78

Metalografía.- Se realizaron cortes transversales a las barras cilíndricas al nivel de la punta del termopar y se prepararon cada una de las piezas coladas metalográficamente a espejo y se atacaron a nivel macro y micro para su caracterización. Los reactivos empleados son los reportados en la literatura por varios autores[28-30], ver Tabla III.5.; sin embargo, para las aleaciones hipoeutética y eutética el macroataque no logró definir claramente el límite de los macrogranos, a pesar de variar los reactivos y condiciones recomendadas. Por lo anterior no fue posible cuantificar el número de macrogranos para las composiciones hipoeutética y eutética; por ende, sólo se obtuvo la Ley de Nucleación para la composición hipereutética.

Tabla III.5. Reactivos químicos para macroataque y microataque empleados en las aleaciones binarias Pb-Sn[28-30].

ALEACIÓN	REACTIVO	
	MACROATAQUE	MICROATAQUE
HIPOEUTÉTICA (40%Sn)	30 ml HNO ₃ 70 ml alcohol	10 ml acido ac. 10 ml HNO ₃ 40 ml glicerol
HIPEREUTÉTICA (61.9 Sn)	100 ml H ₂ O 2 ml HCl 10 g FeCl ₃	100 ml H ₂ O 2 ml HCl 10 g FeCl ₃
EUTÉTICA (61.9%Sn)	Se alternaron ambos ataques	100 ml H ₂ O 2 ml HCl 10 g FeCl ₃

Caracterización Microestructural.- Para la caracterización microestructural se empleó un microscopio óptico conectado a un analizador de imágenes. Se analizaron distintos campos visuales de cada una de las muestras y se digitalizaron encontrándose que las microestructuras finales fueron en gran medida homogéneas para cada condición experimental, así como, sus respectivas réplicas.

Ley de nucleación.- Para determinar el número de núcleos por unidad de volumen, se hicieron cortes transversales a las barras cilíndricas, para todos y cada uno de los diámetros y se macroatacaron. La obtención de la ley de nucleación para la composición hipereutéctica se describe en el apéndice A.

Caracterización de la cinética de solidificación mediante Newton Thermal Analysis (NTA).-

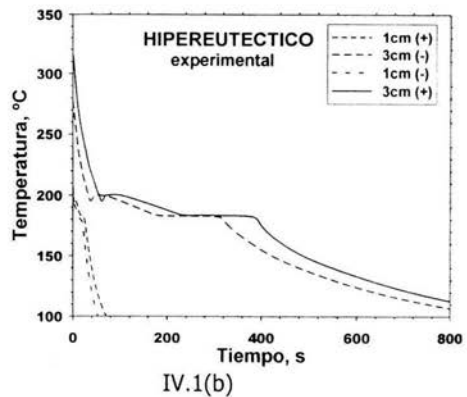
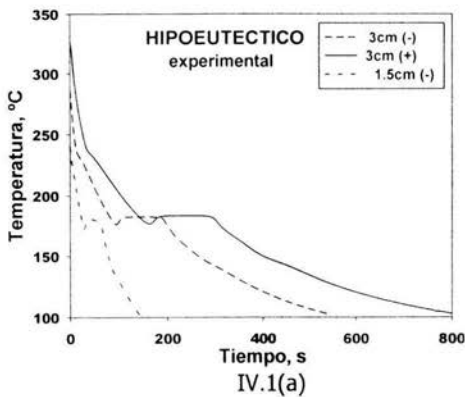
El método de Newton se implementó en un programa de cómputo con el fin de procesar numéricamente las curvas de enfriamiento para obtener la cinética de solidificación asociada a las curvas de enfriamiento experimentales. Los aspectos más relevantes de este método se describen en el Anexo D.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran las curvas de enfriamiento obtenidas experimentalmente, así como, los resultados del análisis térmico de Newton (NTA) que dan información sobre la cinética de solidificación en función de la evolución de la fracción sólida y la rapidez de solidificación, y se comparan con la obtenida por el macro-micro modelo de solidificación. A su vez se discuten los aspectos cinéticos de la solidificación que se relacionan con los aspectos microestructurales y la morfología del microconstituyente eutéctico en las aleaciones Pb-Sn bajo estudio. También se discuten las discrepancias encontradas entre el modelo y los resultados experimentales.

La experimentación se realizó de acuerdo a las condiciones resumidas en la Tabla III.1. del capítulo III. Las curvas de enfriamiento experimentales se muestran en la Fig. IV.1., en donde se observa, para el caso de las aleaciones hipoeutéctica e hipereutéctica, las cuatro etapas de enfriamiento y solidificación, que se consideran en el modelo. La primera etapa corresponde al enfriamiento del metal líquido sobrecalentado mostrando enfriamiento continuo hasta que inicia la solidificación de la fase primaria, en donde se presenta un cambio de pendiente en la curva de enfriamiento hacia valores menores de rapidez de enfriamiento, debido a la liberación de calor asociado al calor latente. Esta tendencia continua hasta que inicia la solidificación eutéctica, etapa que esta representada en la curva de enfriamiento como una meseta. Al final de la solidificación el enfriamiento del sólido continúa hasta temperatura ambiente.



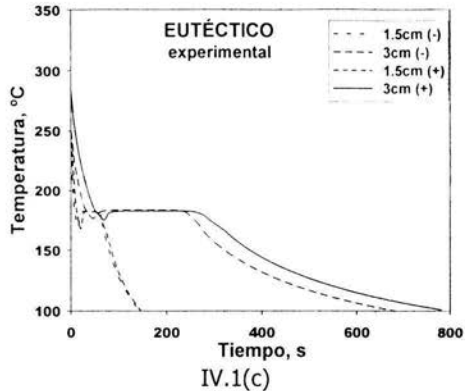


Fig. IV.1. Curvas de enfriamiento experimentales para los dos niveles de temperatura T(-/+) y diámetro Φ (-/+) para las composiciones: (a) hipoeutéctica, (b) hipereutéctica y (c) eutéctica. La nomenclatura (-) y (+) son referidas al nivel de temperatura.

Es bien conocido que los eventos de nucleación y crecimiento están íntimamente relacionados con el subenfriamiento presente al inicio de la solidificación de cada fase y/o microconstituyente [13,14]; y que en presencia de barreras de nucleación el subenfriamiento requerido al inicio de la solidificación se incrementa.

Es interesante comparar el comportamiento de las curvas experimentales asociadas con las tres aleaciones bajo estudio en términos del subenfriamiento presente durante las etapas iniciales de la solidificación de la fase primaria (aleaciones hipoeutéctica e hipereutéctica), así como, del microconstituyente eutéctico. La Fig. IV.2. muestra en mayor detalle las curvas de enfriamiento asociadas con las probetas de mayor diámetro y nivel alto de temperatura de colada para las tres aleaciones bajo estudio. Al observar esta figura, se puede constatar que durante el inicio de la solidificación de la fase primaria rica en Sn, aleación hipereutéctica Fig. IV.2(a)., se nota la presencia de un considerable subenfriamiento primario, el cual indica la existencia de barreras de nucleación para la formación de la fase primaria en este caso. Lo anterior contrasta con lo observado en la aleación hipoeutéctica, Fig. IV.2(b), en donde destaca la ausencia de subenfriamiento primario; esto indica que la fase primaria rica en Pb que se forma al iniciar la solidificación de la aleación hipoeutéctica, lo hace frente a barreras de nucleación diferentes a las presentes en el caso del hipereutéctico.

Con relación a los subenfriamientos iniciales presentes durante la formación del microconstituyente eutéctico, se puede observar que la presencia de la fase primaria rica en Sn, en el caso de la aleación

hipereutética Fig. IV.2(a), prácticamente elimina el subenfriamiento eutéctico inicial que se observa en las aleaciones hipoeutética y eutéctica Fig. IV.2(b), lo cual sugiere que la fase primaria rica en Sn actúa como un substrato efectivo para la nucleación del microconstituyente eutéctico Pb-Sn.

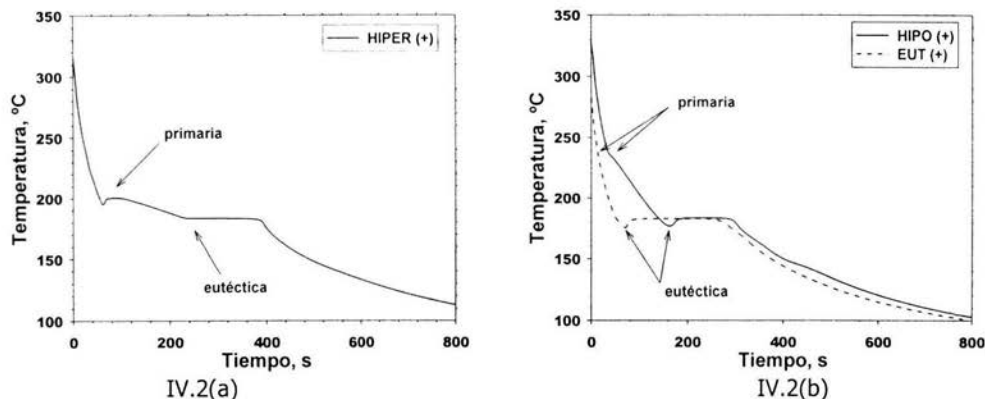


Fig. IV.2. Curvas de enfriamiento típicas asociadas con las aleaciones Pb-Sn de interés de composición: (a) Hipereutética y (b) Eutéctica e Hipoeutética. Nivel de temperatura T(+).

En la Tabla IV.1. se presentan los valores de los subenfriamientos iniciales primarios y eutécticos medidos experimentalmente en los casos bajo estudio.

Tabla IV.1. Magnitud del subenfriamiento obtenido experimentalmente para las condiciones de temperatura T(-/+) y diámetro Φ (-/+) para las tres composiciones bajo estudio. La indicación --- significa que no se cuenta con el dato.

TIPO DE SOLIDIFICACIÓN			COMPOSICIÓN					
			HIPOEUTÉCTICA		EUTÉCTICA		HIPEREUTÉCTICA	
			T (°C)					
			(-)	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)
PRIM	Φ (cm)	(-)	NULO		NO APLICABLE		16.01	---
		(+)	NULO		NO APLICABLE		14.84	15.35
EUT	Φ (cm)	(-)	10.69	---	13.61	15.37	NULO	
		(+)	6.95	6.32	6.61	7.87		

La Tabla IV.1. permite apreciar nuevamente lo que se observa de manera cualitativa en la Fig. IV.2. Destaca la ausencia de subenfriamiento primario en las aleaciones hipoeutéticas; así como, los subenfriamientos relativamente elevados alcanzados al inicio de la formación de la solución sólida rica en Sn de la aleación hipereutética. Otra situación contrastante, se presenta con relación al subenfriamiento máximo presente durante la solidificación eutéctica que alcanza valores entre los 6 y

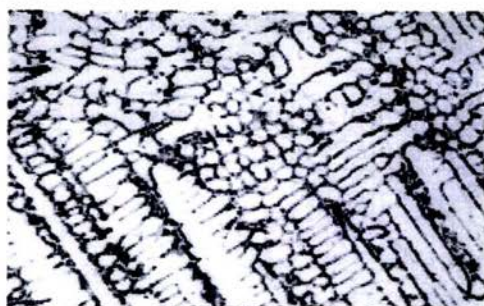
11 °C para la aleación hipoeutéctica; y entre los 6.5 y 15 °C para la aleación eutéctica, comparado con un subenfriamiento eutéctico nulo para la aleación hipereutéctica.

En las Figs. IV.3., IV.4. y IV.5. se muestran las microestructuras de las aleaciones hipereutéctica, hipoeutéctica y eutéctica de la piezas coladas en moldes de arena. En la Fig. IV.3., que corresponde a la aleación hipereutéctica, se observan dendritas de fase primaria rica en Sn, fase clara, y en los espacios interdendríticos se presenta el microconstituyente eutéctico, el cual, como se observa en más detalle a mayores aumentos, Fig. IV.3(d)., muestra una morfología laminar. La Fig. IV.4. muestra las microestructuras presentes en las piezas coladas de aleación hipoeutéctica, en donde se observan dendritas de solución sólida rica en Pb, fase oscura, rodeadas de microconstituyente eutéctico no-laminar refinado. La Fig. IV.5. muestra que para las probetas de composición eutéctica; la morfología del microconstituyente eutéctico es similar a la presente en el caso hipoeutéctico, es decir, no-laminar y refinado, lo cual se podría explicar con base en los subenfriamientos máximos similares observados al inicio de la solidificación eutéctica en ambos casos.

A éste respecto, se ha encontrado[6] que al emplear una técnica llamada *fluxing* la morfología del microconstituyente eutéctico Pb-Sn depende del subenfriamiento durante la solidificación del eutéctico. Cuando el subenfriamiento es menor a los 6 °C, el microconstituyente eutéctico es laminar y para subenfriamientos mayores el microconstituyente eutéctico muestra una morfología anómala refinada relacionada al cambio de la energía interfacial promoviendo un mecanismo de fragmentación y un cambio en la morfología de eutéctico-laminar a eutéctico-anómalo. A bajos subenfriamientos y a baja rapidez de solidificación el microconstituyente eutéctico solidifica con una microestructura cercana al equilibrio. Sin embargo, a una alta rapidez de crecimiento crítica o de subenfriamiento, el campo de difusión llega a ser menor a escala microestructural por consiguiente los procesos de difusión se vuelven muy localizados y se llevan a cabo varios cambios morfológicos.



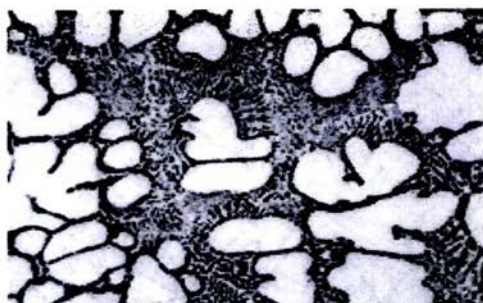
IV.3(a) T(-) Φ (-) 200X 2A



IV.3(b) T(-) Φ (+) 200X 6B



IV.3(c) T(+) Φ (-) 200X 13C

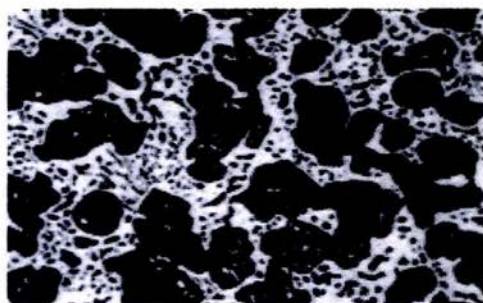


IV.3(d) T(+) Φ (+) 500X 16

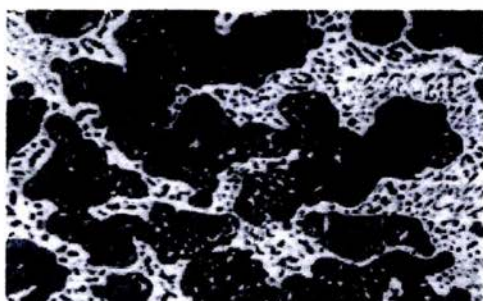
Fig. IV.3. Microestructuras de composición hipereutéctica Pb-80Sn. La fase blanca corresponde a las dendritas primarias ricas en Sn y la zona oscura corresponde al microconstituyente eutéctico de tipo laminar. La nomenclatura, T(-), T(+) y Φ (-), Φ (+) corresponden al nivel inferior y superior de las variables de temperatura de colada y diámetro de la pieza respectivamente.



IV.4(a) T(-) Φ (-) 500X 25

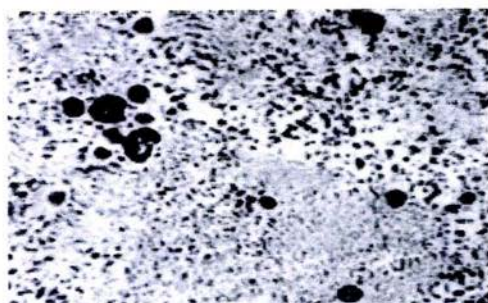


IV.4(b) T(-) Φ (+) 500X 23C



IV.4(c) T(+) Φ (+) 500X 29A

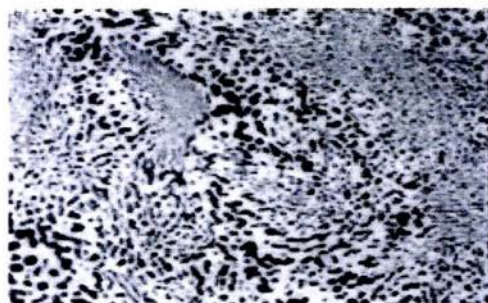
Fig. IV.4. Microestructuras de composición hipoeutéctica Pb-40Sn. La fase oscura corresponde a las dendritas primarias ricas en Pb y la zona clara corresponde al microconstituyente eutéctico anómalo o fragmentado. La nomenclatura T(-), T(+) y Φ (-), Φ (+) corresponde al nivel inferior y superior de las variables de temperatura de colada y diámetro de la pieza respectivamente.



IV.5(a) T(-) Φ(-) 500X 35



IV.5(b) T(-) Φ(+) 500X 32AO

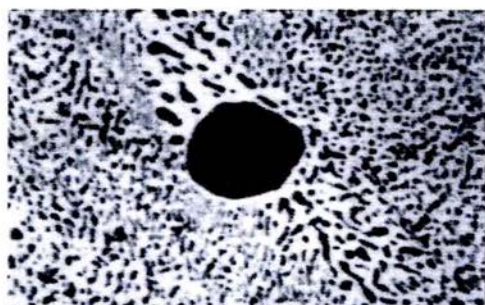


IV.5(c) T(+) Φ(-) 500X 48



IV.5(d) T(+) Φ(+) 500X 45DO

Fig. IV.5. Microestructuras de composición eutéctica Pb-61.9Sn, en donde se observa al microconstituyente eutéctico anómalo o fragmentado. La nomenclatura T(-), T(+) y Φ(-), Φ(+) corresponde al nivel inferior y superior de las variables de temperatura de colada y diámetro de la pieza respectivamente.



TBDA T(-) Φ(+) 1000X 32

Fig. IV.5.1. Microestructura de composición eutéctica Pb-61.9Sn, en donde se observa la presencia de una dendrita globular proeutéctica rica en Pb (fase oscura) en una matriz eutéctica anómala o fragmentada. La nomenclatura T(-) y Φ(+) corresponden al nivel inferior temperatura de colada y al nivel superior del diámetro de la pieza respectivamente.

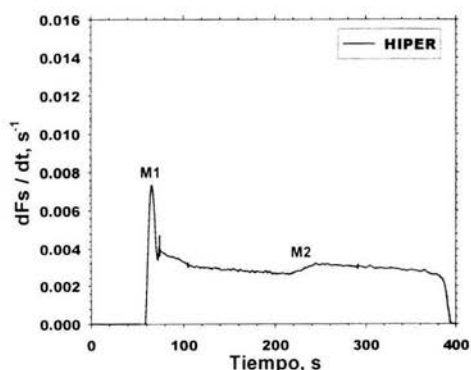
Se aplicó el Método de Newton a las curvas experimentales de enfriamiento para obtener información cuantitativa sobre la rapidez de solidificación durante la formación de la fase primaria y del microconstituyente eutéctico, así como, de la evolución de la fracción sólida. La determinación del inicio y el fin de la solidificación se realizó empleando el criterio de los puntos de inflexión de la primera y segunda derivada de las curvas de enfriamiento[7,8]. En la Fig. IV.6. se compara la rapidez de solidificación entre las tres aleaciones bajo estudio para $T(+)$ y $\Phi(+)$. Observando estas figuras se puede constatar que para las aleaciones hipoeutéctica e hipereutéctica, la evolución de formación de sólido es tal que se detecta la presencia de dos máximos, el primero de ellos, M1, está asociado con las etapas iniciales de formación de la fase primaria y el segundo de ellos, M2, está asociado con el inicio de la solidificación del microconstituyente eutéctico. En el caso de la aleación de composición eutéctica, sólo se distingue un máximo principal, M2, asociado a la solidificación eutéctica; sin embargo, al inicio, Fig. IV.6(b), entre los 40 y 60 segundos, se observa una irregularidad asociada probablemente con la solidificación de una pequeña cantidad de dendritas primarias de solución sólida rica en Pb, como lo muestra la microestructura de la Fig. IV.5(a).

En la Fig. IV.6(a) se puede observar que durante la solidificación del microconstituyente eutéctico, la rapidez de solidificación en el caso de la aleación hipereutéctica es substancialmente menor que la rapidez de solidificación presente en los casos de las aleaciones hipoeutéctica y eutéctica, Fig. IV.6(b). Para la etapa de la solidificación eutéctica de estas aleaciones, otro rasgo claro en las curvas, es que para la composición hipereutéctica, Fig. IV.6(a)., no aparece un máximo o pico abrupto en esta etapa, lo que indica que la fase primaria preexistente es un sustrato idóneo para su nucleación; en tanto que para la composición hipoeutéctica, Fig. IV.6(b)., este máximo aparece de manera muy marcada indicando que la nucleación del microconstituyente eutéctico presenta barreras de nucleación cuando el sustrato preexistente es rico en Pb, lo cual ya era perceptible desde la curva de enfriamiento.

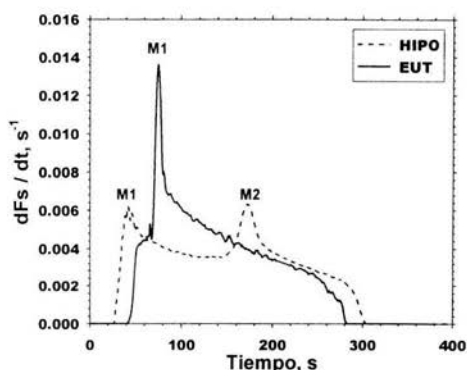
Algunos estudios[6,31-33] han indicado que el sistema Pb-Sn exhibe características de nucleación no recíprocas lo que significa que una fase primaria actuará como un sitio de nucleación heterogéneo efectivo para la otra fase pero no al revés. Tal como se ha encontrado en este trabajo donde el microconstituyente eutéctico nuclea fácilmente en la fase rica en Sn con subenfriamientos casi imperceptibles, mientras que aparentemente no nuclea efectivamente sobre la fase rica en Pb, lo cual genera subenfriamientos grandes para su nucleación.

En la Fig. IV.7. se muestra la evolución de la fracción sólida obtenida mediante NTA para las tres aleaciones bajo estudio para $T(+)$ y $\Phi(+)$. En esta figura se observa principalmente un punto de inflexión en cada una de las curvas que está relacionado con la composición de la aleación y la solidificación de una nueva fase. Entonces la evolución de la fracción sólida correspondiente a la fase primaria se presenta antes del punto de inflexión y después de éste la evolución de la fracción sólida del microconstituyente eutéctico. Estos puntos de inflexión en las curvas de la evolución de la fracción sólida, Fig. IV.7., corresponden a los picos que se presentan en la Fig. IV.6. con respecto a la rapidez de solidificación eutéctica; donde se puede observar que la magnitud de los cambios es equivalente al grado de dificultad con que solidifica el microconstituyente eutéctico sobre la fase primaria preexistente.

En la Fig. IV.7. se observa un punto de inflexión en la curva de la evolución de la fracción sólida en los inicios de la solidificación para la aleación de composición eutéctica, lo que representa la presencia de fase primaria. Lo anterior, ya se había manifestado durante la caracterización microestructural y en la cinética de solidificación para la composición eutéctica como se observa en las Figs. IV.5(a y c), IV.5.1. y IV.6(b) respectivamente. Este punto se discute detalladamente más adelante.



IV.6(a)



IV.6(b)

Fig. IV.6. Cinética de solidificación asociada con las aleaciones Pb-Sn de interés obtenidas por NTA mediante el procesamiento numérico de las curvas de enfriamiento experimentales para las condiciones de $T(+)$ y $\Phi(+)$. (a) aleación hipereutéctica y (b) aleación hipoeutéctica y eutéctica.

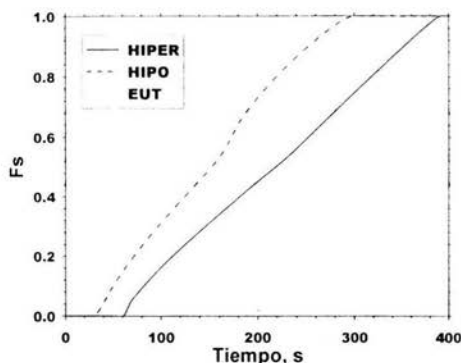


Fig. IV.7. Evolución de la fracción sólida obtenida a través del procesamiento de curvas de enfriamiento experimentales para las condiciones de $T(+)$ y $\Phi(+)$, para las tres aleaciones bajo estudio: hipereutética, hipoeutética y eutética.

A continuación se mostrarán las curvas de enfriamiento experimentales y los resultados de la cinética de solidificación obtenidos a partir del procesamiento numérico NTA y se compararán con la predichas por el modelo para las aleaciones bajo estudio. Con el fin de sustentar la consideración empleada en el macro-micro modelo de crecimiento equiaxial dendrítico se macroatacaron las probetas; las piezas coladas de composición hipereutética mostraron macrogranos equiaxiales, ver la Fig. A.1. del Apéndice A. En la Tabla IV.2. se presentan los valores de las propiedades termodinámicas y termofísicas[27,34-39] empleadas para el proceso de simulación.

Tabla IV.2.- Datos termofísicos y termodinámicos[27,34-39] empleados durante la simulación.

HIPOEUTÉCTICO	EUTÉCTICO	HIPEREUTÉCTICO
$\rho_L = 8456 \text{ kg m}^{-3}$	$\rho_L = 8050 \text{ kg m}^{-3}$	$\rho_L = 7782 \text{ kg m}^{-3}$
$\rho_S = 9203 \text{ kg m}^{-3}$	$\rho_S = 8366 \text{ kg m}^{-3}$	$\rho_S = 7856 \text{ kg m}^{-3}$
$C_{pL} = 202.6 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$C_{pL} = 213.4 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$C_{pL} = 219 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
$C_{pS} = 194.3 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$C_{pS} = 207.1 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$C_{pS} = 219 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
$m_L = -2.33 \text{ }^\circ\text{C } \%w^{-1}$	$\mu = 6E-5 \text{ m s}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$	$m_L = -1.28 \text{ }^\circ\text{C } \%w^{-1}$
$m_S = -7.89 \text{ }^\circ\text{C } \%w^{-1}$	$D = 1.5E-9 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$m_S = -22.2 \text{ }^\circ\text{C } \%w^{-1}$
$k = 0.29 \text{ m }^\circ\text{C}$	$\Delta H = 43330 \text{ J kg}^{-1}$	$k = 0.06$
$D = 1.5E-9 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$		$D = 1.5E-9 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
$\Gamma = 7.9E-8 \text{ m }^\circ\text{C}$		$\Gamma = 4.8E-8 \text{ m }^\circ\text{C}$
$\Delta H = 38660 \text{ J kg}^{-1}$		$\Delta H = 51330 \text{ J kg}^{-1}$

Para los diámetros menores la barrera de nucleación es mayor y está asociada a la rapidez de enfriamiento. Algunos autores[6] indican que los procesos de solidificación rápida de los metales y sus aleaciones pueden establecerse aplicando una alta rapidez en enfriamiento o altos subenfriamientos

en condiciones de enfriamiento lento. La situación anterior origina que los sitios de nucleación se reduzcan o eliminen.

La comparación entre las curvas de enfriamiento experimentales y las simuladas, que se muestran en las Figs. IV.8. – IV.11., para las condiciones experimentales empleadas durante la solidificación de las tres aleaciones bajo estudio, indican de manera general una buena concordancia cualitativa en cuanto a las tendencias mostradas de las curvas experimentales con respecto a las simuladas. Sin embargo, se detectan discrepancias cuantitativas sobre todo en lo relacionado a los subenfriamientos máximos observados al inicio de la solidificación dendrítica y eutéctica. A este respecto, se observan discrepancias para el subenfriamiento primario de aleación hipereutéctica, así como para el subenfriamiento eutéctico de las aleaciones hipoeutéctica y eutéctica. Lo anterior indica que la manera en que el modelo propuesto aborda la nucleación de estos microconstituyentes no es capaz de reproducir la realidad experimental.

Con relación al crecimiento dendrítico primario, las mayores discrepancias se observan para el caso de las aleaciones hipereutécticas como se observa al comparar las curvas de enfriamiento experimentales y simuladas durante la etapa de la solidificación primaria. Esta discrepancia puede originarse en parte por las limitaciones del modelo para describir las etapas iniciales de la solidificación dendrítica y en parte al modelo de crecimiento dendrítico empleado.

La concordancia es aceptable entre las curvas de enfriamiento experimentales y simuladas antes y después de la solidificación, indicando que el procedimiento empleado para obtener el flujo de calor cedido por el sistema Qs a partir de las curvas de enfriamiento, proporcionan resultados que pueden considerarse satisfactorios.

Con relación a la cinética de solidificación proporcionada por el análisis numérico de las curvas de enfriamiento experimentales y simuladas, empleando el Método de Newton, la evolución de la rapidez de formación de sólido en función del tiempo, dFs/dt , es mostrado en las Figs. IV.12. – IV.15. para las condiciones experimentales indicadas en este trabajo.

Con relación a la rapidez de solidificación asociada con las aleaciones hipoeutéctica e hipereutéctica, la cinética de solidificación muestra, como ya se había señalado con anterioridad, la presencia de dos máximos. El primero de ellos asociado con la cinética de solidificación de la fase primaria y el segundo

con la solidificación del microconstituyente eutéctico. Ahora se comparan las magnitudes relativas de estos máximos entre los resultados experimentales y simulados; así como también, la evolución general de las curvas cinéticas.

En el caso de las aleaciones hipoeutécticas, en la cinética de solidificación asociada con las curvas de enfriamiento experimental, se distingue claramente la presencia de los dos máximos señalados con anterioridad, por lo que existe una concordancia cualitativa aceptable con respecto a los resultados asociados con la simulación. Sin embargo, la magnitud de los máximos y la evolución de la cinética de solidificación alrededor de los mismos, indica que los modelos de nucleación empleados deben mejorarse.

En el caso de las aleaciones hipereutécticas, la concordancia cualitativa es menor, sobre todo en la región asociada con la solidificación del microconstituyente eutéctico. A diferencia de la predicción del modelo, no existe un segundo máximo tan marcado en la curva experimental, sino una evolución más suavizada y una curvatura notoriamente mayor a partir del segundo máximo de una magnitud mucho menor a la asociada con la simulada. Se considera que esta discrepancia se debe principalmente al hecho de que el modelo asume una nucleación instantánea de núcleos eutécticos independientes en el líquido remanente, al inicio de la solidificación eutéctica, mientras que las observaciones microestructurales, ver Fig. IV.3(d), y el subenfriamiento eutéctico nulo detectado en las curvas de enfriamiento, sugiere que el microconstituyente eutéctico solidifica sobre las dendritas preexistentes de fase primaria rica en Sn, aspecto que el modelo no es capaz de captar.

Con relación a la cinética de solidificación de la aleación eutéctica, existe una concordancia cualitativa aceptable sobre todo en condiciones experimentales que dan lugar a la presencia de una rapidez de solidificación relativamente baja, Figs. IV.12(c). y IV.13(c)., en donde se observan ligeras discontinuidades al inicio de la solidificación, asociadas con la presencia de un mínima fracción de dendritas proeutéticas ricas en Pb como las que se observan en las Figs. IV.5(A) y IV.5.1. Por otra parte, si se incrementa la rapidez de solidificación durante la solidificación de la aleación eutéctica, Figs. IV.14(c) y IV.15(c)., se desarrollan máximos iniciales que están asociados a la solidificación metaestable de dendritas proeutéticas ricas en Pb, provocando un aumento en la fracción sólida de esta fase primaria. El modelo elaborado tampoco es capaz de capturar este tipo de efecto.

La presencia de fase primaria metaestable y la diferencia de las morfologías eutécticas durante la solidificación de aleación Pb-Sn de composición eutéctica ha sido explicada de acuerdo con la siguiente conceptualización. La solidificación eutéctica se lleva a cabo por nucleación y crecimiento, la principal característica de la cristalización eutéctica es el crecimiento simultáneo de dos fases. Cuando la solidificación tiene lugar sin subenfriamiento existe una evidente nucleación del eutéctico sobre la fase primaria, es decir, los límites de grano de la fase primaria facilitan la nucleación y el crecimiento del eutéctico. Los resultados microestructurales indican que en el caso de la aleación hipereutéctica la fase primaria rica en Sn ha nucleado el microconstituyente eutéctico Sn-Pb. Por otra parte cuando la fase primaria rica en Pb solidifica, para las aleaciones hipoeutéctica y eutéctica, el metal líquido se subenfria considerablemente al no existir compatibilidad cristalográfica entre la fase primaria rica en Pb y el eutéctico, indicando que la fase primaria no es un nucleante activo para el eutéctico. Una consecuencia de este efecto se puede observar en la estructura eutéctica de la Fig. IV.5.1. en donde ha nucleado fase primaria rica en Pb en una aleación de composición eutéctica. Alrededor de la dendrita rica en Pb, el Sn forma un halo durante la solidificación debido a que el Pb no permite nuclear al eutéctico. A partir de este halo[31] y a mayores subenfriamientos el eutéctico nucleará y crecerá bajo condiciones que dan lugar a una morfología denominada anómala. Como se observa en los eutécticos asociados con las aleaciones eutéctica e hipoeutéctica analizadas en este trabajo. Lo anterior muestra que sólo una de las fases eutécticas, en este caso el Sn, actúa como substrato de nucleación provocando un subenfriamiento casi nulo durante la solidificación eutéctica. Este comportamiento ha sido observado en otros sistemas de aleación encontrándose que en general únicamente una de las fases primarias en un eutéctico binario actúa como núcleo efectivo[6,34].

Con relación a la evolución de la fracción sólida, Fig. IV.16., al ser un parámetro menos sensible que dF_s/dt , muestra una concordancia cualitativa aceptable en cuanto a las tendencias encontradas. Sin embargo, las discrepancias cuantitativas están asociadas con las limitaciones del planteamiento teórico utilizado en la implementación de los modelos elaborados; así como, en la complejidad de los fenómenos que intervienen y que se reflejan en los resultados obtenidos experimentalmente.

El análisis integral de los resultados obtenidos indican que los aspectos que requieren la mayor atención, durante el planteamiento de macro-micro-modelos, son los de la nucleación de los microconstituyentes eutécticos, que efectúan su nucleación y crecimiento en el líquido remanente que existe en los espacios interdendríticos e intergranulares de fase primaria. El papel de la naturaleza de la fase primaria preexistente es de importancia fundamental para establecer la nucleación y

eventualmente los mecanismos de crecimiento, así como, la morfología que presentará este microconstituyente en el producto final.

Los resultados obtenidos muestran que el método NTA es capaz de detectar, a pesar de su simplicidad, cambios relevantes en los procesos de formación microestructural en particular del eutéctico Pb-Sn en función del sólido primario preexistente. A partir de las discrepancias entre los resultados experimentales y simulados se puede ver la dificultad que presentan los modelos convencionales de macro-micro solidificación para predecir el efecto de la naturaleza de la fase primaria preexistente sobre la cinética de solidificación del microconstituyente eutéctico. En este trabajo se ha observado que para las aleaciones bajo estudio las de composición hipoeutéctica y eutéctica presentan un microconstituyente eutéctico con una morfología eutéctica anómala y que las microestructuras resultantes están fuertemente influenciadas por la rapidez de enfriamiento y por la fase primaria preexistente; de tal manera que definen la morfología que presenta el microconstituyente eutéctico final.

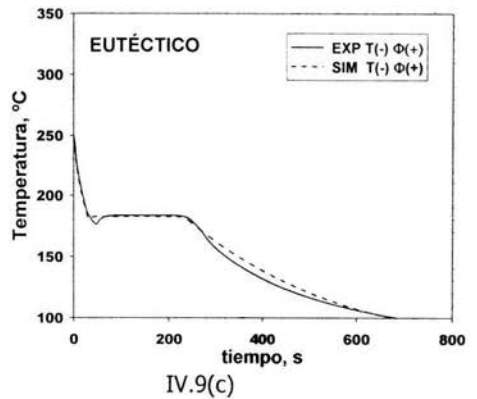
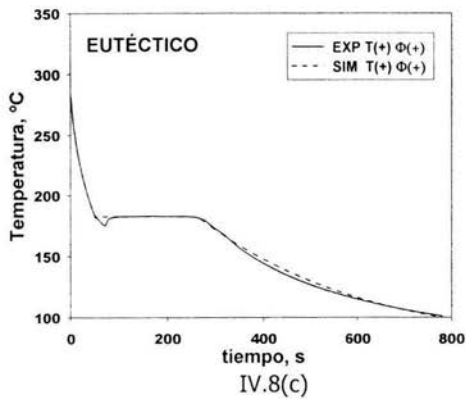
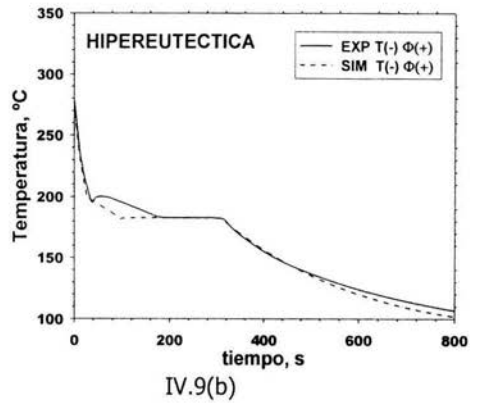
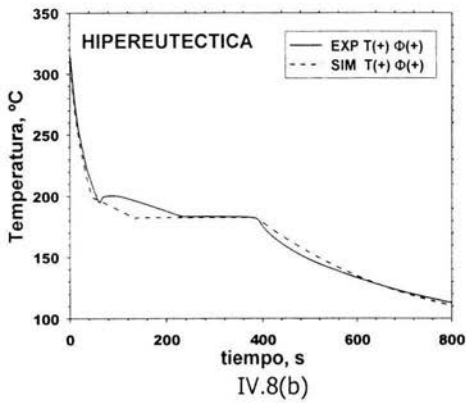
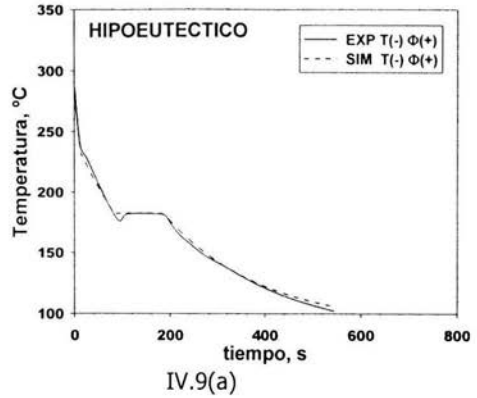
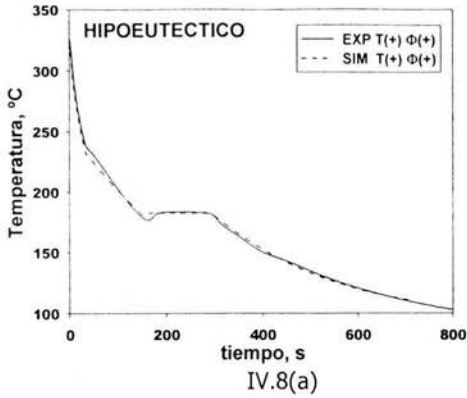


Fig. IV.8. Curvas de enfriamiento experimentales y simuladas para los niveles de temperatura T(+) y diámetro Φ(+) para las composiciones: (a) hipoeutética, (b) hipereutética y (c) eutética.

Fig. IV.9. Curvas de enfriamiento experimentales y simuladas para los niveles de temperatura T(-) y diámetro Φ(+) para las composiciones: (a) hipoeutética, (b) hipereutética y (c) eutética.

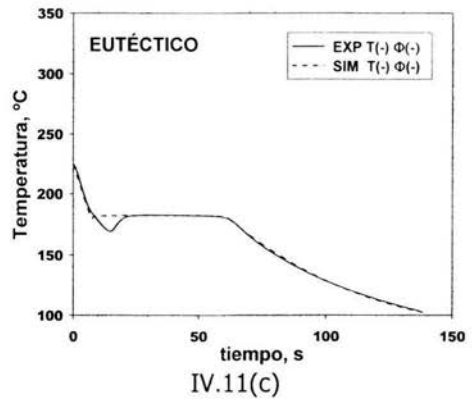
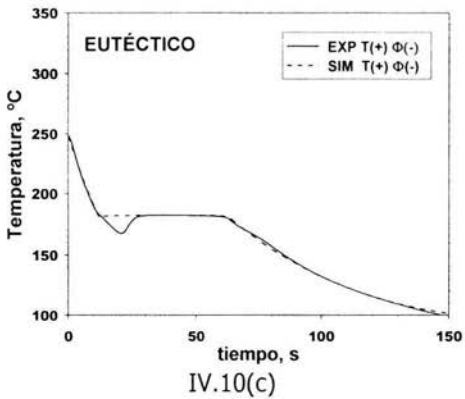
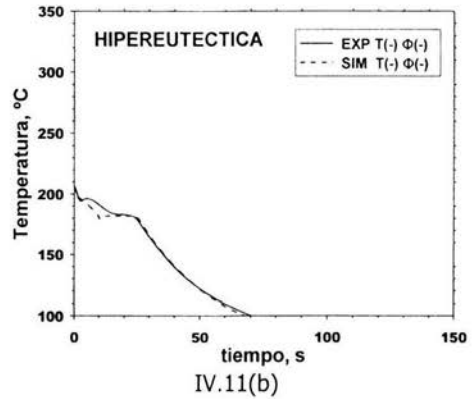
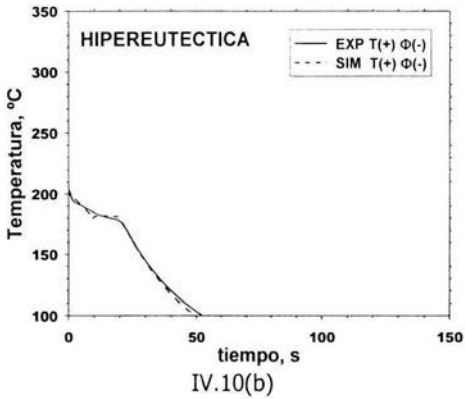
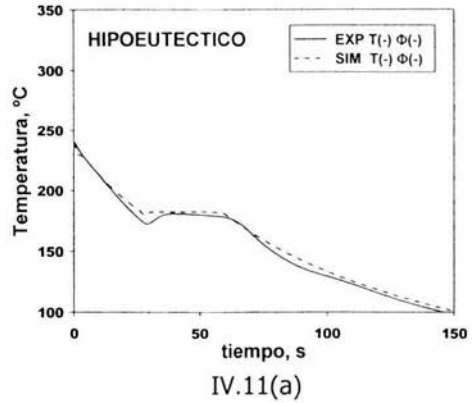


Fig. IV.10. Curvas de enfriamiento experimentales y simuladas para los niveles de temperatura $T(+)$ y diámetro $\Phi(-)$ para las composiciones: (a) hipoeutética, (b) hipereutética y (c) eutética.

Fig. IV.11. Curvas de enfriamiento experimentales y simuladas para los niveles de temperatura $T(-)$ y diámetro $\Phi(-)$ para las composiciones: (a) hipoeutética, (b) hipereutética y (c) eutética.

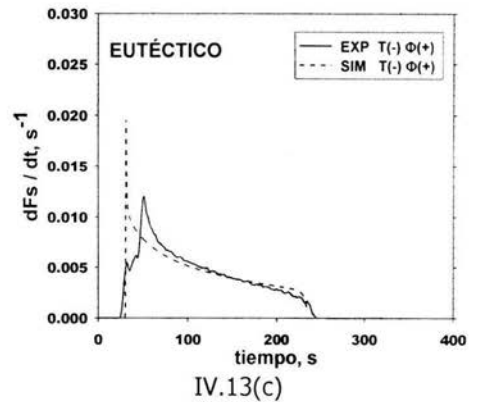
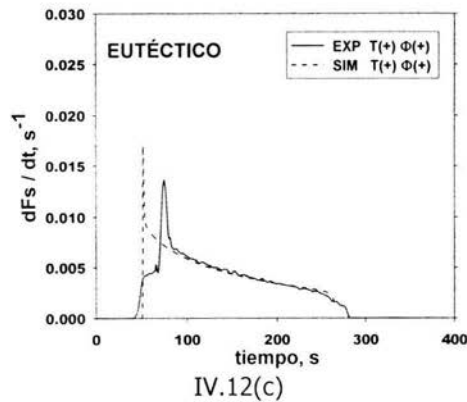
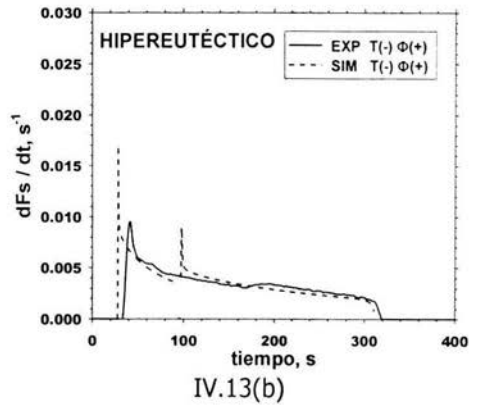
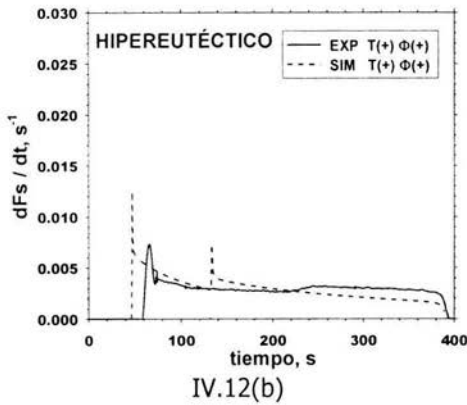
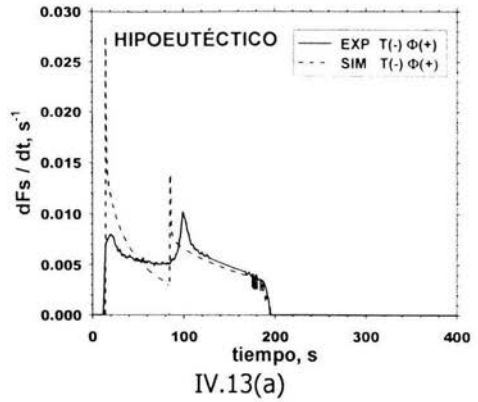
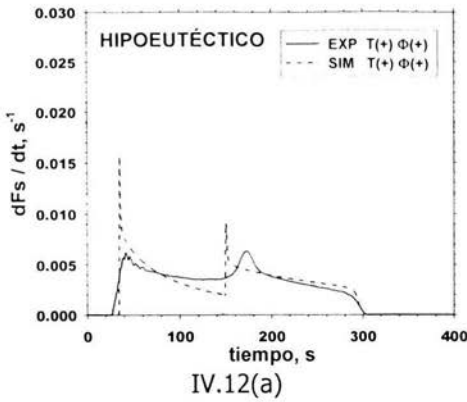


Fig. IV.12. Curvas experimentales y simuladas de la rapidez de la evolución de la fracción sólida para los niveles de temperatura T(+) y diámetro Φ(+), para las composiciones: (a) hipoeutética, (b) hipereutética y (c) eutética.

Fig. IV.13. Curvas experimentales y simuladas de la rapidez de la evolución de la fracción sólida para los niveles de temperatura T(-) y diámetro Φ(+), para las composiciones: (a) hipoeutética, (b) hipereutética y (c) eutética.

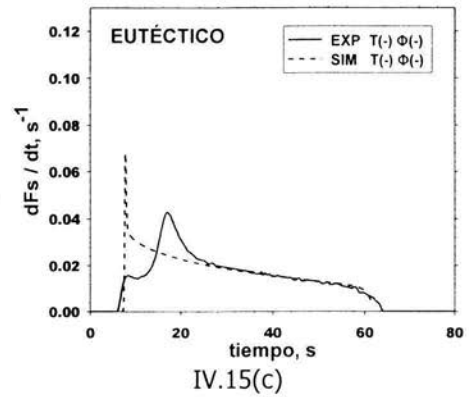
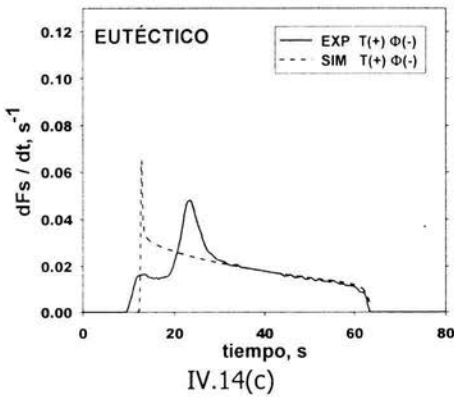
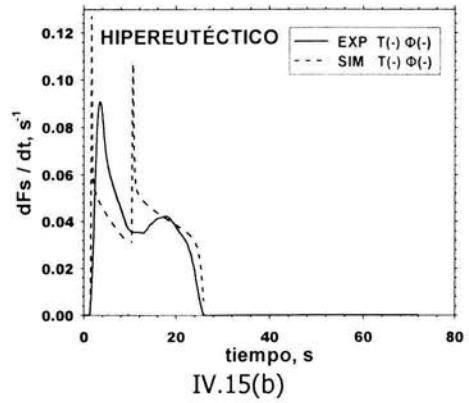
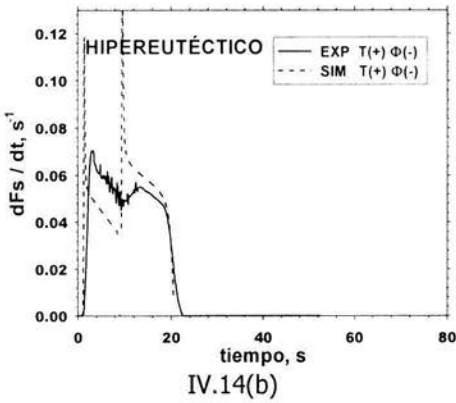
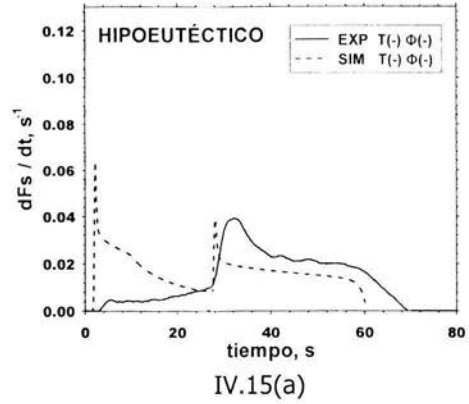


Fig. IV.14. Curvas experimentales y simuladas de la rapidez de la evolución de la fracción sólida para los niveles de temperatura $T(+)$ y diámetro $\Phi(-)$ para las composiciones: (a) hipoeutéctica, (b) hipereutéctica y (c) eutéctica.

Fig. IV.15. Curvas experimentales y simuladas de la rapidez de la evolución de la fracción sólida para los niveles de temperatura $T(-)$ y diámetro $\Phi(-)$ para las composiciones: (a) hipoeutéctica, (b) hipereutéctica y (c) eutéctica.

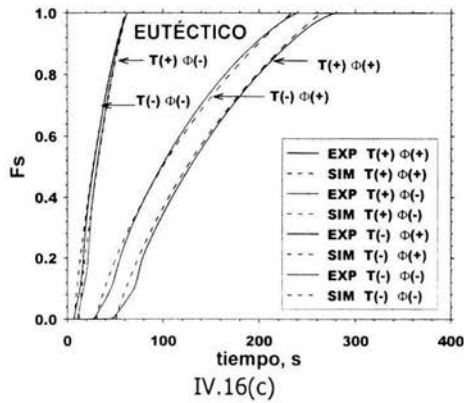
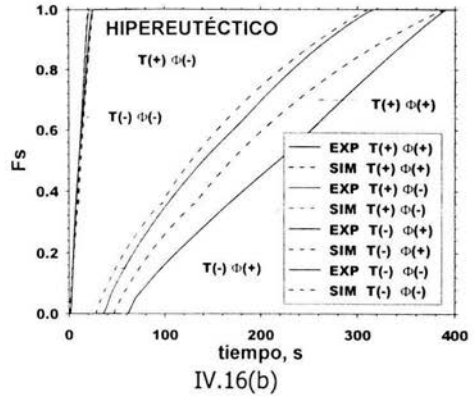
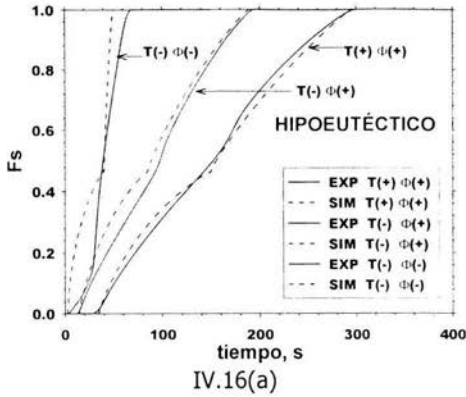


Fig. IV.16. Curvas experimentales y simuladas de la evolución de la fracción sólida para los niveles de temperatura $T(-/+)$ y diámetro $\Phi(-/+)$ para las composiciones: (a) hipoeutética, (b) hipereutética y (c) eutética.

CONCLUSIONES

La comparación entre las curvas de enfriamiento experimentales y las simuladas, para las condiciones empleadas durante la solidificación de las tres aleaciones bajo estudio, indican de manera general una buena concordancia cualitativa en cuanto a las tendencias mostradas por las curvas experimentales con respecto a las simuladas. Sin embargo, se detectan discrepancias cuantitativas sobre todo en lo relacionado a los subenfriamientos máximos observados al inicio de la solidificación dendrítica y eutéctica.

Las mayores discrepancias se observan para el subenfriamiento primario de la aleación hipereutéctica, así como, para el subenfriamiento eutéctico de las aleaciones hipoeutéctica y eutéctica. Lo anterior indica que la manera en que el modelo propuesto aborda la nucleación de estos microconstituyentes no es capaz de reproducir la realidad.

La concordancia es aceptable entre las curvas de enfriamiento experimentales y simuladas antes y después de la solidificación, indicando que el procedimiento empleado para obtener el flujo de calor cedido por el sistema Qs a partir de las curvas de enfriamiento, proporcionan resultados que pueden considerarse satisfactorios.

Los resultados experimentales indican que la morfología del microconstituyente eutéctico del sistema Pb-Sn depende de la naturaleza de la fase primaria preexistente durante la solidificación eutéctica, mostrando una morfología eutéctica regular-laminar cuando la fase primaria rica en Sn esta presente durante la solidificación eutéctica de aleaciones hipereutécticas y una morfología fragmentada-anómala cuando la fase primaria es rica en Pb en el caso de las aleaciones de composición hipoeutécticas y eutécticas.

El análisis de las curvas de enfriamiento muestran que la presencia de la fase primaria rica en Sn, en el caso de la aleación hipereutéctica, prácticamente elimina el subenfriamiento eutéctico inicial, caso contrario a lo observado para las aleaciones hipoeutéctica y eutéctica; lo cual sugiere, que la fase primaria rica en Sn actúa como un substrato efectivo para la nucleación del microconstituyente eutéctico en el sistema Pb-Sn.

Los resultados de cinética de solidificación obtenidos mediante el Análisis Térmico de Newton indican que durante la solidificación eutéctica la rapidez de solidificación operante para el caso de la aleación hipereutéctica es sustancialmente menor que la rapidez presente en los casos de las aleaciones hipoeutéctica y eutéctica, lo cual es congruente con el análisis de curvas de enfriamiento y las microestructuras observadas.

Las discrepancias encontradas entre los resultados experimentales y simulados muestran que el macro-micro modelado de solidificación no es capaz de capturar el efecto de la naturaleza de la fase primaria preexistente sobre la cinética de solidificación del microconstituyente eutéctico, lo cual indica que son necesarios mayores esfuerzos para simular la cinética de solidificación del microconstituyente eutéctico.

APÉNDICE A

LEY DE NUCLEACIÓN

Para determinar la Ley de Nucleación instantánea se hicieron cortes transversales de los especímenes, para cada uno de los diámetros Φ propuestos en este trabajo, los especímenes se prepararon metalográficamente y se macroatacaron, Tabla III.4., para cuantificar el número de macrogranos y obtener la relación del número de núcleos por unidad de volumen. En la Fig. A.1 se muestran los macroataques de una secuencia de diámetros para el caso de la composición hipereutética, donde se observa que los macrogranos tienen una morfología de tipo equiaxial.

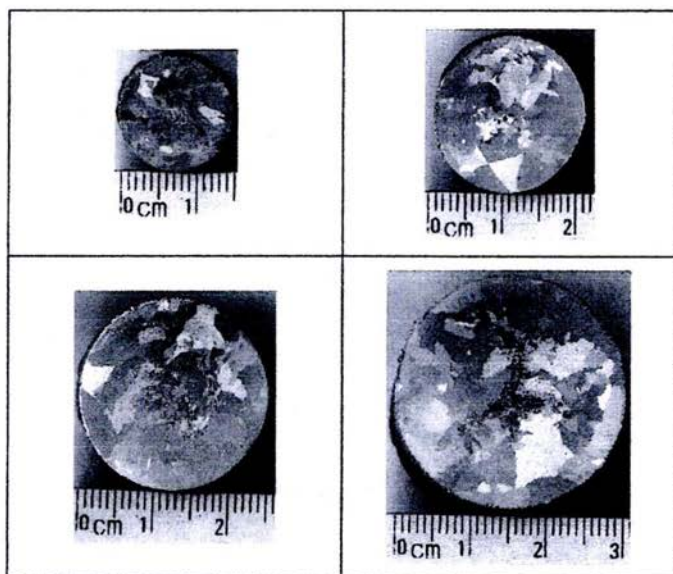


Fig. A.1. Muestras de composición hipereutética macroatacadas.

A continuación se presentan las curvas de enfriamiento experimentales, Fig. A.2., para cada una de las aleaciones Pb-Sn de composición hipoeutética, eutética e hipereutética para el nivel inferior de temperatura $T(-)$ y para distintos diámetros Φ . Como se observa, conforme el diámetro aumenta disminuye la rapidez de enfriamiento, lo que se refleja en mayores tiempos de enfriamiento y solidificación. Con la información proporcionada por las curvas de enfriamiento y con la cuantificación

de macrogranos, es posible determinar la Ley de Nucleación, relacionando la rapidez de enfriamiento vs número de núcleos por unidad de volumen. Sólo se pudo determinar dicha Ley para la composición hipereutéctica por las razones que se expusieron en el capítulo III.

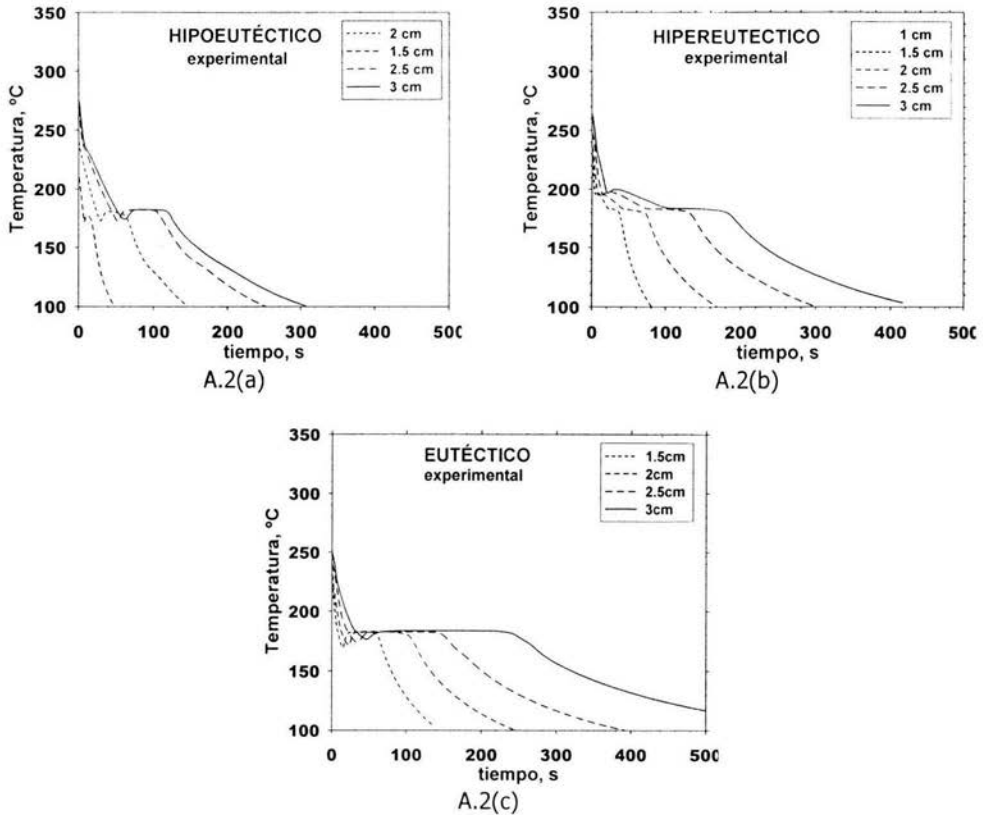


Fig. A.2. Curvas de enfriamiento experimentales para distintos diámetros Φ y nivel inferior de temperatura $T(-)$ para las composiciones: (a) hipoeutéctica, (b) hipereutéctica y (c) eutéctica.

Para obtener la Ley de Nucleación se correlacionó la rapidez de enfriamiento instantánea dT/dt vs número de núcleos por unidad de volumen N_V para cada uno de los casos de estudio correspondientes a $T(-)$. Para ello, primero se cuantificó el número de macrogranos por unidad de área N_A y se empleó una correlación estereográfica, Ec. A.1, para obtener el número de macrogranos por unidad de volumen.

$$N_V = 0.87(N_A)^{3/2} \quad (A.1)$$

Posteriormente se ajustaron los datos N_v vs dT/dt siguiendo un comportamiento parabólico obteniendo la siguiente correlación (composición hipereutética):

$$N_v = 131534570 + 9117239.2 \left(\frac{dT}{dt} \right)^2 \quad (\text{A.2})$$

donde los términos N_v y dT/dt están dados en (#núcleos/ m^3) y ($^{\circ}C/s$) respectivamente; el valor de dT/dt es el correspondiente al inicio de la solidificación. La Ec. A.2 únicamente es válida para la composición hipereutética.

APÉNDICE B

DETERMINACIÓN DEL FLUJO DE CALOR Q_s

Para el macro-micro modelo se planteó que la condición a la frontera en $r = R$ esta dada por $-k \frac{\partial T}{\partial r} = Q_s(t)$, donde $Q_s(t)$ es función del tiempo. Éste último término involucra la extracción de calor en la frontera metal/molde, Fig. IV.1. El flujo de calor $Q_s(t)$ en esta frontera se determinó de la siguiente manera: (a) se derivó numéricamente la curva de enfriamiento experimental para cada composición y condición experimental, (b) se empleó la ecuación de balance de energía despreciando al término Q_g , Ec. II.1, para obtener datos de $Q_s(t)_{\text{EXPERIMENTAL}}$ vs $(dT/dt)_{\text{EXPERIMENTAL}}$, (c) se eliminaron los datos correspondientes al intervalo de solidificación empleando los criterios de tiempo de inicio y fin de solidificación[7,8] y (d) finalmente se obtuvo una correlación entre $Q_s(t)_{\text{EXPERIMENTAL}}$ vs $(dT/dt)_{\text{EXPERIMENTAL}}$ para emplearla durante el proceso de simulación. En la Fig. B.1 se muestra lo descrito en los incisos (b) a (d) y las ecuaciones obtenidas para cada una de las condiciones experimentales se muestran en la Tabla B.1.

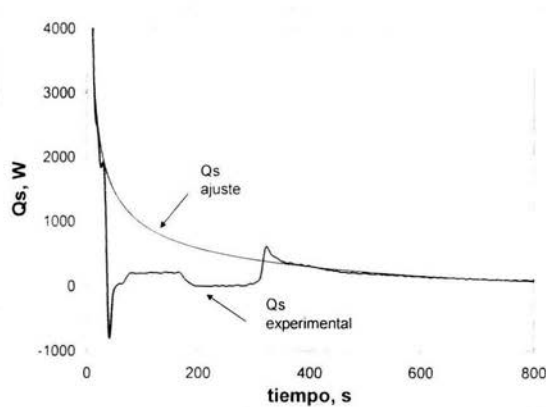


Fig. B.1 Obtención $Q_s(t)$ a partir de datos experimentales

Tabla B.1.- Ecuaciones que representan el flujo de calor a la salida Qs para simular cada una de las condiciones experimentales: B.1(A) composición eutéctica, B.1(B) composición hipereutéctica y B.1(C) composición hipoeutéctica. Los signos (+) y (-) indican el nivel de Temperatura. Qs (Y) esta dado en Watts y el tiempo t (x) en segundos.

EUTÉCTICO B.1(A)

Φ (cm)	ECUACIÓN	r^2	CONSTANTES	
			a	b
3 (+)	$Y = a + b / x^{0.5}$	0.995	-336.68254	11727.278
1.5 (+)	$Y = a + b \ln x / x$	0.980	-8.6205678	6205.6627
3 (-)	$Y = a + b / \ln x$	0.978	-1421.0851	9997.6516
1.5 (-)	$Y = a + b \ln x$	0.991	2603.1573	-500.88005

HIPEREUTÉCTICO B.1(B)

Φ (cm)	ECUACIÓN	r^2	CONSTANTES	
			a	b
3 (+)	$Y = a + b / \ln x$	0.985	-2019.6052	14180.097
1 (+)	$Y = (a + bx * \ln x)^2$	0.989	28.39386	-0.076101281
3 (-)	$Y = a + b / \ln x$	0.989	-1910.5807	13225.837
1 (-)	$Y = a + b (\ln x)^2$	0.986	930.94423	-46.350862

HIPOEUTÉCTICO B.1(C)

Φ (cm)	ECUACIÓN	r^2	CONSTANTES	
			a	B
3 (+)	$Y = a + b / \ln x$	0.991	-2153.3706	14619.208
3 (-)	$Y = (a + b \ln x)^2$	0.986	95.921778	-13.677258
1.5 (-)	$Y = a + b x^{0.5}$	0.82	1158.3468	-87.368679

APÉNDICE C

PROGRAMA DE CÓMPUTO DEL MACRO-MICRO MODELO

A continuación se presenta el programa en lenguaje Qbasic para simular la cinética de solidificación de una aleación Pb-80Sn hipereutéctica. Realizando las modificaciones pertinentes, éste programa se puede emplear para simular los otros casos de estudio eutéctico e hipoeutéctico.

```
'Sistema Pb-Sn Hipereutéctico
'Curvas de enfriamiento
'Solución global
'Cilíndricas
'Considera extracción de calor Qs(t)

DECLARE SUB datos (ro, Cp, Rad, A, V, m, miu, Tf,
Too, tm0, Co, mL, k, D, Md, dHf, Tl, Te, dti)
DECLARE SUB enfliq (Qc, Qg, A, ro, Cp, m, V, dti, Too,
T1, T2, t, dliq)
DECLARE SUB solidhipo (Qc, Qg, A, V, Too, ro, Cp, m,
dHf, dti, T1, T2, Tf, mL, k, Co, Md, R1, R2, nucliq, fs1,
fs2, t, dsolhipo, dFsdti, xs)
DECLARE SUB solideut (xs, Qc, Qg, A, V, Te, Too, ro,
Cp, m, dHf, dti, T1, T2, miu, Re1, Re2, nuceut, fs1,
fs2, t, dsolcut, dFsdti)
DECLARE SUB enfsol (Qc, Qg, A, ro, Cp, m, V, dti,
Too, T1, T2, t, denf)

CLS
INPUT "tiempo total de calculo"; tot1
INPUT "Temperatura de colada"; tm0

datos ro, Cp, Rad, A, V, m, miu, Tf, Too, tm0, Co, mL,
k, D, Md, dHf, Tl, Te, dti
CLS

T1 = tm0
t = 0

OPEN "Tvst.txt" FOR OUTPUT AS #1
OPEN "dTdtvst.txt" FOR OUTPUT AS #2
OPEN "Qcvst.txt" FOR OUTPUT AS #5
OPEN "Qgvst.txt" FOR OUTPUT AS #6

DO
t = t + dti
enfliq Qc, Qg, A, ro, Cp, m, V, dti, Too, T1, T2, t, dliq

T1 = T2
WRITE #1, t, T1
WRITE #2, t, dliq
WRITE #5, t, Qc
WRITE #6, t, Qg
LOOP UNTIL T1 < Tl OR t > tot1
CLOSE #1, #2, #5, #6

nucliq = (131534570# + 9117239.199999999# * dliq)
fs1 = 0
R1 = 0

OPEN "Tvst.txt" FOR APPEND AS #1
OPEN "dTdtvst.txt" FOR APPEND AS #2
OPEN "Fvst.txt" FOR OUTPUT AS #3
OPEN "dFdtvst.txt" FOR OUTPUT AS #4
OPEN "Qcvst.txt" FOR APPEND AS #5
OPEN "Qgvst.txt" FOR APPEND AS #6

DO
t = t + dti
solidhipo Qc, Qg, A, V, Too, ro, Cp, m, dHf, dti, T1,
T2, Tf, mL, k, Co, Md, R1, R2, nucliq, fs1, fs2, t,
dsolhipo, dFsdti, xs
R1 = R2
T1 = T2
fs1 = fs2
WRITE #1, t, T1
WRITE #2, t, dsolhipo
WRITE #3, t, fs1
WRITE #4, t, dFsdti
WRITE #5, t, Qc
WRITE #6, t, Qg
LOOP UNTIL T1 < Te OR t > tot1
CLOSE #1, #2, #3, #4, #5, #6

nuceut = (131534570# + 9117239.199999999# *
dsolhipo)
```



```

h = (930.9442299999999# - 46.350862# * ((LOG(t))
^ 2))
END IF

```

```

Qc = h
Qg = 0
denf = -h / (ro * Cp * V)
T2 = T1 + denf * dti
END SUB

```

```

SUB solideut (xs, Qc, Qg, A, V, Te, Too, ro, Cp, m,
dHf, dti, T1, T2, miu, Re1, Re2, nuceut, fs1, fs2, t,
dsoleut, dFsdti)

```

```

dT = Te - T1
dRdti = (miu * (dT ^ 2))
dR = dRdti * dti
Re2 = Re1 + dR
xse = 4 / 3 * 3.1416 * nuceut * (Re2 ^ 3)
xt = xs + xse
IF xt <= .000001 THEN
  fs2 = xt
ELSE
  fs2 = 1 - EXP(-1 * xt)
END IF

```

```

IF t < 1.2 THEN
h = 930
ELSE
h = (930.9442299999999# - 46.350862# * ((LOG(t))
^ 2))
END IF

```

```

dFsdti = (fs2 - fs1) / dti
dsoleut = -h / (ro * Cp * V) + ((dHf / Cp) * dFsdti)
Qc = h

```

```

Qg = ABS(ro * V * dHf * dFsdti)
T2 = T1 + dsoleut * dti
END SUB

```

```

SUB solidhipo (Qc, Qg, A, V, Too, ro, Cp, m, dHf, dti,
T1, T2, Tf, mL, k, Co, Md, R1, R2, nucliq, fs1, fs2, t,
dsolhipo, dFsdti, xs)

```

```

cast = (T1 - Tf) / mL
cliq = Co * ((1 - fs1) ^ (k - 1))
dRdti = (Md * ((cast - cliq) ^ 2))
dR = dRdti * dti
R2 = R1 + dR
xs = 4 / 3 * 3.1416 * nucliq * (R2 ^ 3)
IF xs <= .000001 THEN
  fs2 = xs
ELSE
  fs2 = 1 - EXP(-1 * xs)
END IF

```

```

IF t < 1.2 THEN
h = 930
ELSE
h = (930.9442299999999# - 46.350862# * ((LOG(t))
^ 2))
END IF

```

```

dFsdti = (fs2 - fs1) / dti
dsolhipo = -h / (ro * Cp * V) + ((dHf / Cp) * dFsdti)
Qc = h
Qg = ABS(ro * V * dHf * dFsdti)
T2 = T1 + dsolhipo * dti
END SUB

```

APÉNDICE D

MÉTODO DE NEWTON

Otra técnica para estudiar procesos de solidificación, es el Análisis de Curvas de Enfriamiento Asistido por Computadora[7,8] (CA-CCA por sus siglas en inglés) que se basa en el simple hecho de que los eventos térmicos que se presentan en una curva de enfriamiento (o de calentamiento) están directamente relacionados con la cinética de solidificación y con parámetros de carácter microestructural.

Para la implementación del método de Newton se supone la ausencia de gradientes térmicos en el seno del metal, lo que implica decir que la temperatura es la misma en toda la pieza al enfriarse.

Si se desea conocer la evolución térmica de la aleación es necesario la aplicación de un balance global de energía el cual puede expresarse de acuerdo a la siguiente ecuación que asume que el mecanismo controlante de la transferencia de calor es la convección:

$$A \frac{dQ_{gen}}{dt} - \rho V C_p \frac{dT}{dt} = hA(T - T_u) \quad (D.1)$$

donde A [m^2] es la intercara de transferencia, dQ/dt [W / m^2] es el flux de calor que abandona la intercara, V [m^3] es el volumen del metal liquido, mientras que ρ [kg / m^3] y C_p [$J / kg \text{ } ^\circ C$] son las propiedades termofísicas características de la aleación, dT/dt [$^\circ C / s$] es la velocidad a la que el metal se enfría, h [$W / m^2 \text{ } ^\circ C$] es el coeficiente de transferencia de calor mientras que T [$^\circ C$] y T_u [$^\circ C$] son las temperaturas del metal y ambiente respectivamente

Despejando la velocidad de enfriamiento de la ecuación anterior se obtiene la siguiente expresión la cual representa la velocidad a la cual el metal se enfría durante la solidificación.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho V C_p} \left[\frac{dQ_{gen}}{dt} - hA(T - T_u) \right] \quad (D.2)$$

Por otra parte si el metal no sufriera ninguna transformación de fase durante su enfriamiento su velocidad de enfriamiento asociada podría expresarse como:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{hA(T - T_u)}{\rho V C p} \quad (D.3)$$

La Ec. (D.3) permite estimar el efecto del calor latente de transformación sobre la velocidad de enfriamiento en el metal, y es análoga al caso del Análisis Térmico Cuantitativo Diferencial (DTA de sus siglas en inglés) y es posible simular una referencia neutral (curva cero o base del sistema) con una expresión del tipo:

$$ZC = \left(\frac{dT}{dt}\right) = -A \exp(-Bt) \quad (D.4)$$

donde las constantes A y B pueden calcularse mediante interpolación exponencial de los datos de la curva de velocidad de enfriamiento al inicio y fin de la solidificación.

Con base en estas consideraciones y utilizando las siguientes notaciones: CC para la velocidad de enfriamiento con cambio de fase y ZC para la curva cero de Newton, es posible estimar el flujo de calor generado por la solidificación, restando la Ec. (D.2) a la Ec. (D.3):

$$\frac{dQ_{gen}}{dt} = V\rho Cp \left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_{CC} - \left(\frac{dT}{dt}\right)_{ZC} \right] \quad (D.5)$$

Al separar variables e integrar con respecto al tiempo es posible evaluar el flujo de calor generado durante la solidificación:

$$Q_{gen} = V\rho Cp \int_b^a \left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_{CC} - \left(\frac{dT}{dt}\right)_{ZC} \right] dt \quad (D.6)$$

A partir del calculo anterior es posible evaluar el calor latente de transformación (solidificación si se trata de un metal enfriándose) por la siguiente ecuación.

$$\Delta H = \frac{Q_{gen}}{\rho V}$$

Con base en el conocimiento del valor numérico del área definida por las curvas ZC y CC como se muestra esquemáticamente en la Fig. D.1., es posible establecer la evolución de la fracción sólida.

Para ello se volverá a repetir el procedimiento descrito por la Ec. (D.5) solo que ahora se considera que la fracción sólida al tiempo t , equivale al cociente entre el área instantánea y el área total calculada anteriormente.

Los párrafos anteriores pueden ser representados matemáticamente por la siguiente ecuación.

$$f_s = \frac{\int \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{CC} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{ZC} \right] dt}{\int \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{CC} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{ZC} \right] dt} = \frac{Cp}{\Delta H} \int \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{CC} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{ZC} \right] dt$$

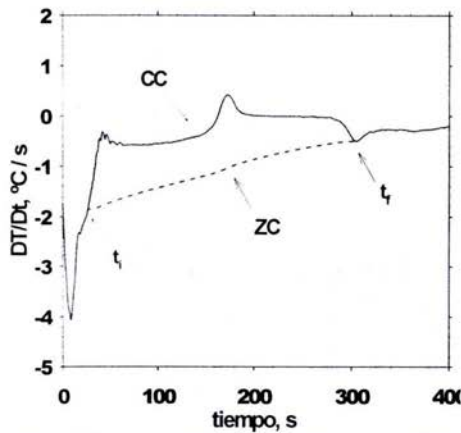


Fig. D.1. Rapidez de enfriamiento (CC) y curva cero (ZC) empleando el Análisis Térmico de Newton (NTA).

REFERENCIAS

- [1] C.S. Kanetkar, D.M. Stefanescu. AFS Transactions V. 96 (1988) 591.
- [2] D.M. Stefanescu, G. Upadhya, D. Bandyopadhyaya. Metall. Trans.A, V21A (1990) 997.
- [3] M. Rappaz, Ph. Thevoz. Acta Met. 35 (7) (1987) 1487.
- [4] Prof. I. Minkoff. The Foundryman, Jan/Feb (1993) 16.
- [5] H.C. deGroh III, V. Laxmanan, Metall. Trans. A19 (1988) 2651.
- [6] W. B. de Castro, M. L. Maia, C. S. Kiminami, C. Bolfarini. Mat. Science & Eng. A. A304-306 (2001) 255.
- [7] E. Fras, W. Kapturkiewicz, A. Burbielko, H. F. Lopez. AFS Transactions 131 (1993) 505.
- [8] J.O. Barlow, D.M. Stefanescu. AFS Transactions 04 (1997) 349.
- [9] H. Rafii-Tabar, A. Chirazi. Physics Reports 365 (2002) 145.
- [10] M. Rappaz, Ch-A. Gandin. TMS, AIME, London (1995) 501.
- [11] Ø. Grong, A. K. Dahle, M. I. Onsóien, L. Arnberg. Acta Mater. V46 No.14 (1998) 5045.
- [12] W. Kurz, D. J. Fisher. Acta Metallurgica V29 (1981) 11.
- [13] Fundamentals of Solidification. Kurz and Fisher. Trans Tech Publications (1984).
- [14] Solidification and Cast Structure. I. Minkoff. John Wiley & Sons (1986).
- [15] H. Shuping, Z. Weimin, R. Fuzhan. J. Materials Processing Tech. 123 (2002) 361.
- [16] M. Wu, A. Ludwig, A. Bührig-Polaczek, M. Fehlbier, P. R. Sahn. Int. J. Heat and Mass Transfer. 46 (2003) 2819.
- [17] W. Oldfield. Cast Iron ASM Trans. 59 (1966) 945.
- [18] S. C. Flood, J. D. Hunt. J. Cryst. Growth 82 (1987) 543.
- [19] J. D. Hunt. Mater. Sci. Eng. (1984) 75.
- [20] Ph. Thevoz, J. L. Desbilles, M. Rappaz. Met. Trans. A 20 (1989) 311.
- [21] W. Kurz, B. Giovanola, R. Trivedi. Acta Met. 35 (1987) 1487.
- [22] J. H. Chen, H. L. Tsai. AFS Transactions V98 (1990) 527.
- [23] Rappaz M., Ph. Thevoz. Acta Met. 35 (1987) 2929.
- [24] Stefanescu. ISIJ International V35 (6) (1995) 591.
- [25] W. A. Johnson, F. Mehl. Trans AIME 135 (1939) 416.
- [26] Statistics for Experimenters. George E. P. Box, William G. Hunter, J. Stuart Hunter. John Wiley & Sons (1978).
- [27] D. R. Poirier. Metallurgical Transactions A. V19A Sep. (1988) 2349.
- [28] Metals Reference Book. Smithells. 7th Edition. E. A. Brandes & G. B. Brook. Great Britain (1992).
- [29] Metallographic Etching. Gunter Petzow. ASM Metals Park Ohio USA (1978).
- [30] Metals Handbook: Metallography and Microstructures Vol. 9 ASM.
- [31] V. L. Davies. J. of the Institute of Metals. V93 (1964-65) 10.
- [32] S. T. Bluni, M. R. Notis, A. R. Marder. Acta Metall. Mater. V43 No.5 (1995) 1775.
- [33] Xin Ma, Yiyu Qian, F. Yoshida. J. Alloys and Compounds 327 (2001) 263.
- [34] D. J. Fisher, W. Kurz. Acta Metallurgica V28 (1980) 777.
- [35] D. R. Poirier, P. Nandapurkar. Metallurgical Transactions V19A Dec. (1988) 3057.
- [36] P. Magnin, R. Trivedi. Acta Metall. Mater. V39 No.4 (1991) 453.
- [37] D. Ma, W. Q. Jie, Y. Li, S. C. NG. Acta Mater. V46 No.9 (1998) 3203.
- [38] M. Klassen, J. R. Cahoon. Metall. and Material Trans. A V31A May (2000) 1343.
- [39] C. A. Siqueira, N. Cheung, A. Garcia. J. Alloys and Compounds 351 (2003) 126.