



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE LA
SOLIDIFICACIÓN EQUIAXIAL DENDRÍTICA Y
EUTÉCTICA A PARTIR DEL ANÁLISIS DE CURVAS
DE ENFRIAMIENTO ASISTIDO POR
COMPUTADORA**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

MATERIALES – METALÚRGIA

P R E S E N T A :

M EN M. HÉCTOR CRUZ MEJÍA

TUTOR:

DR. CARLOS GONZÁLEZ RIVERA

2007





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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. JOSÉ BERNARDO HERNÁNDEZ MORALES.

Secretario: DR. MARCO AURELIO RAMÍREZ ARGÁEZ.

1^{er.} Vocal: DR. RAMIRO PÉREZ CAMPOS.

2^{do.} Vocal: DR. ARTURO JUÁREZ HERNÁNDEZ.

3^{er.} Vocal: DR. MARTÍN HERRERA TREJO.

1^{er.} Suplente: DR. ARTURO BARBA PINGARRÓN.

2^{do.} Suplente: DR. BERNARDO FABIÁN CAMPILLO ILLANES.

Lugar donde se realizó la tesis:

LABORATORIOS DE SOLIDIFICACIÓN, ARENAS Y FUNDICIÓN

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA

FACULTAD DE QUÍMICA

UNAM

TUTOR DE TESIS:

DR. CARLOS GONZÁLEZ RIVERA

FIRMA

DEDICATORIAS

Con todo mi cariño y afecto dedico el presente trabajo a mis padres, los señores:

**AMALIA MEJÍA CASTORENA
PRISCILIANO CRUZ GUERRERO**

Por su ejemplo de humildad, dedicación y trabajo, valores que día con día refrendo a través de sus acciones cotidianas.

A mis hermanos:

MATILDE, OSCAR Y DORANELI

Por su constante motivación, aliento y apoyo en cada una de las etapas que hemos pasado juntos.

A mi abuelo
Gregorio Mejía Olvera.

A mis tíos.
José Melquíades, Juana, Rosendo, Pedro y Guillermo por su aliento

A mi cuasihermano José Luis.

A mis primos Maribel, Diana, Brenda, Andrea y Mario.

A la memoria de mis padrinos: Leticia e Hiram Lagúnes Hernández.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco antes que nada a la:

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO.

Por haberme permitido crecer en su regazo, dándome siempre el cobijo necesario para madurar cada una de mis ideas, proyectos y anhelos desde una perspectiva incluyente, amplia e integral que han hecho de mi una mejor persona.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGE-UNAM) por el apoyo económico recibido durante el desarrollo de este trabajo. De igual forma expreso mi más sincero agradecimiento:

Al Dr. Carlos González Rivera asesor de este trabajo por su amistad, confianza y paciencia durante el transcurso de esta importante etapa académica.

A los miembros del jurado por cada una de sus observaciones al presente trabajo.

Al staff integrado por:

IQM Eusebio Cándido Atlatenco Tlapanco

IQM. Ignacio Beltrán Piña.

IQM Adrián Amaro Villeda.

M en C. Sergio García Galán.

IQM Gerardo Arámburo Pérez.

I.Q. Iván Puente Lee

M en C. Guillermina González Mancera

Por la ayuda prestada durante el desarrollo experimental del presente trabajo.

A mis amigos José Alejandro, Juan Manuel, Arturo, Antonio H., Claudia, Juan S., Carlitos, Agustín, Darío, Héctor V., Eduardo T., Rafael, Juan Carlos, Marco A., Arturo J. por los gratos momentos que marcaron esta etapa.

CONTENIDO

RESUMEN

ABSTRACT

CAPITULO I. INTRODUCCION Y OBJETIVOS

INTRODUCCION

OBJETIVOS DEL TRABAJO

CAPITULO II. FUNDAMENTOS DE SOLIDIFICACION

INTRODUCCION

NUCLEACION

CRECIMIENTO

CAPITULO III. ANALISIS DE CURVAS DE ENFRIAMIENTO

INTRODUCCION

CARACTERISTICAS PRINCIPALES DE UNA CURVA DE ENFRIMIENTO

ANALISIS DE CURVAS DE ENFRIAMIENTO ASISTIDO POR COMPUTADORA

CAPITULO IV. ANALISIS DE LA NUCLEACION NO RECIPROCA

DESARROLLO EXPERIMENTAL

RESULTADOS EXPERIMENTALES

CAPITULO V. CALCULO DE LAS CANTIDADES RELATIVAS DE LOS MICROCONSTITUYENTES

INTRODUCCION

DESARROLLO EXPERIMENTAL\

RESULTADOS

ANALISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES

ANEXOS

RESUMEN

Durante la última década el avance de la computación ha tenido un notable impacto sobre el desarrollo y control de procesos metalúrgicos.

La industria de la fundición en particular, ha empleado al análisis térmico de piezas metálicas, como uno de sus pilares para el aseguramiento de la calidad de las mismas. Esta técnica ha sido enriquecida gracias al uso de la computadora, la cual ha permitido el desarrollo del análisis térmico de curvas de enfriamiento asistido por computadora.

Esta técnica a través de sus dos vertientes englobadas en los métodos de Newton (NTA) y de Fourier (FTA), es aplicada en el presente trabajo para estudiar como evoluciona la solidificación en tres aleaciones del sistema Pb-Sn, las composiciones consideradas para este análisis fueron Pb-40%Sn (aleación hipoeutéctica), Pb-80%Sn (aleación hipereutéctica) y Pb-61.9% Sn (aleación eutéctica).

La elección de estas composiciones buscó la reproducción del fenómeno de la nucleación no recíproca, el cual se manifiesta durante la solidificación de sistemas eutécticos simples como lo es el sistema Pb-Sn. Este fenómeno se caracteriza por la ambigüedad que la fase primaria tiene en su propia nucleación, así como en su incidencia sobre la nucleación del microconstituyente eutéctico.

La magnitud de la energía requerida para efectuar la nucleación de ambos microconstituyentes puede ser evaluada a través del grado de subenfriamiento alcanzado durante el desarrollo de los mismos, lo cual tiene también repercusiones sobre la microestructura obtenida al final del proceso de solidificación, por lo que aunado a la aplicación de los métodos de Newton y Fourier se planteó realizar la caracterización de la estructura de las piezas solidificadas de cada aleación mediante las técnicas de microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

Los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo revelan que la nucleación de la fase primaria de la aleación hipoeutéctica (Pb-40%Sn) se llevó a cabo sin dificultades tal como lo indica el nulo subenfriamiento registrado durante esta etapa.

Aunado a ello se tiene la presencia de un alto grado de subenfriamiento durante la nucleación del microconstituyente eutéctico. Por otra parte el análisis de la macroestructura realizado sobre las muestras solidificadas revela la presencia de granos columnares y de una microestructura constituida por dendritas de solución sólida (α)

rica en plomo y por un microconstituyente eutéctico formado por una matriz rica en estaño (β) en cuyo interior se diseminan pequeños glóbulos de fase α , dicha morfología recibe el nombre de eutéctico anómalo.

En contraste, la solidificación de la aleación hipereutéctica (Pb-80%Sn) fue acompañada de un subenfriamiento moderado, registrado durante la nucleación de la fase primaria β rica en estaño, lo cual indica que este evento no fue favorecido energéticamente.

Sin embargo una vez que esta fase creció pudo fungir como un efectivo substrato del microconstituyente eutéctico, situación reflejada a partir del registro de un imperceptible subenfriamiento desarrollado durante esta etapa.

Este comportamiento térmico generó la obtención de una macroestructura constituida de granos equiaxiales, a la cual se le asocia una microestructura formada por dendritas de solución sólida rica en estaño en cuyos intersticios se ubicó la típica morfología laminar eutéctica.

Los resultados anteriores representan las manifestaciones típicas del fenómeno de la nucleación no recíproca, el cual fue reproducido bajo las condiciones experimentales de este trabajo.

Para complementar el análisis de la solidificación del sistema Pb-Sn bajo esta misma perspectiva, se analizó la solidificación de una aleación eutéctica (Pb-61.9%Sn), con el fin de establecer el efecto que la ausencia de la fase primaria tiene sobre la nucleación del microconstituyente eutéctico. Los resultados obtenidos revelan que este microconstituyente requiere de una fuerza motriz mayor que la empleada por las aleaciones anteriores para efectuar su nucleación, lo que se traduce en la detección del mayor subenfriamiento registrado en el presente estudio.

La presencia de granos equiaxiales, aunado a la coexistencia de las morfologías eutécticas laminar y anómala, son el resultado final de la dificultad que el microconstituyente eutéctico tuvo para nuclear.

Las diferencias encontradas en la evolución de la solidificación hipoeutéctica e hipereutéctica quedan reflejadas en los métodos de Newton y Fourier, sin embargo las limitaciones del primero quedan de manifiesto en la aleación eutéctica dado que este método registró la presencia de un solo evento cinético.

En contraparte los resultados arrojados por el método de Fourier muestran que esta metodología fue capaz de detectar dos eventos distintos durante la solidificación de

la aleación eutéctica, lo que le da un papel notable como herramienta para la evaluación de este fenómeno.

Sin embargo, pese a sus limitaciones el algoritmo que fundamenta al método de Newton es usado hoy en día en el software de diversos dispositivos de gran utilidad en el control del tratamiento del metal líquido. En este sentido una de las mayores expectativas de la industria de la fundición, ha sido encontrar una herramienta que permita conocer de manera rápida y precisa las cantidades relativas de los diferentes microconstituyentes formados al final de la solidificación de una aleación.

Considerando esta necesidad y la simplicidad operativa que el método de Newton ofrece, se planteó como objetivo secundario de este trabajo aplicar este método con el fin de establecer las cantidades relativas de los microconstituyentes primario y eutéctico en aleaciones hipereutécticas del sistema Pb-Sn.

El objeto de este análisis busca explorar los alcances de esta técnica para tal fin, para ello se obtuvieron tres aleaciones hipereutécticas del sistema Pb-Sn cuyas composiciones expresadas en por ciento en peso fueron 71.5% Sn, 77.5% Sn y 88.0% Sn.

Los resultados obtenidos revelan que pese a tener múltiples opciones para calcular la línea base de Newton, son los procedimientos más simples los que arrojan aproximaciones más cercanas con respecto a las determinadas por el análisis de imágenes.

Los procedimientos 2 y 3 para el cálculo de la línea base proporcionaron resultados ubicados dentro del intervalo de confianza obtenido mediante el uso del análisis de imágenes, para el caso de las aleaciones Pb-71.5%Sn y Pb-88%Sn.

Sin embargo, en el caso de la aleación Pb-77.5% Sn sus resultados caen fuera de dicho intervalo, por lo que la aplicación del método de Newton requiere de un mayor análisis para establecer su verdadero potencial.

ABSTRACT

Nowadays, the computer aided cooling curve analysis (CACCA) is one of the most promising techniques used in the quality control of castings. In this technique the data obtained from one or more cooling curves are processed numerically with the assistance of a computer.

Two different methods are used in the implementation of this technique. One of them is the Newton Thermal Analysis (NTA), in which a cooling curve is used in the construction of a hypothetical thermal reference named baseline curve. This reference is compared with the first derivative of the cooling curve in order to generate several kinetics parameters related to the solidification evolution of liquid alloys.

The other alternative is the Fourier Thermal Analysis method (FTA). In this numerical scheme, two cooling curves corresponding to different positions of the mould – metal system, are used in the calculus of the zero curve (baseline curve).

However, the use of NTA and FTA methods has been extended to the study of the solidification evolution of several alloys systems.

By other hand, one of the most peculiar phenomena observed in the solidification field is the non reciprocal nucleation. This phenomenon is exhibited in simple eutectic alloys systems, its main characteristic is the marked contrast showed by the primary and eutectic microconstituents during their respective nucleation steps.

With the purpose to analyse these differences from a thermal perspective, the present work applied the CACCA techniques over the Pb-Sn system. The compositions analysed were Pb-40%wt Sn (hypoeutectic alloy), Pb-80% wt Sn (hyper eutectic alloy) and Pb-61.9%wt Sn (eutectic alloy). The results obtained in the case of the two first alloys showed notable differences in the undercooling degree developed during the primary and eutectic nucleation.

In the case of hypoeutectic alloy, it can be observed the absence of undercooling during the primary phase nucleation. This tendency is completely opposite to the eutectic nucleation, which is accomplished under a notable undercooling degree. Both nucleation events can be translated in terms of the invested energy by each microconstituent during this step.

However, these thermal tendencies can induce morphological changes over the microstructure developed. In this alloy the eutectic microconstituent adopted an

anomalous morphology characterized by the presence of two different phases with an uncoupled pattern of growth. These conclusions were derived from an analysis made by optical and scanning electronic microscopy techniques. This analysis was extended to rest of the cases proposed in this work.

The results obtained can assume, the origin of anomalous eutectic morphology is the result of the fragmentation of dendrites of phase α oversaturated in Sn. This process is caused by the energy released during the nucleation of the phase β carried out to high undercoolings.

In contrast the hypereutectic alloy, showed the presence of a moderate undercooling during the nucleation of the phase β . Afterwards the eutectic microconstituent is nucleated easily by the primary phase, as indicate the imperceptible undercooling detected during this step. Therefore the lamellar eutectic morphology is favoured by the presence of a little undercooling degree.

The marked differences exhibited by the hypoeutectic and hypereutectic alloys are representative of the non nucleation phenomenon developed in the experimental conditions of this work.

These conclusions were complemented by the analysis of eutectic solidification following the same methodology. The behaviour of the study of eutectic nucleation in absence of a primary phase was the main objective of this case. During the eutectic nucleation, two different events associated to this step were detected by the FTA method. The first of them corresponds to the formation of the phase α (rich in Pb), carried out under a great undercooling degree. This behaviour is similar to exhibited by the hypoeutectic alloy. However, the microstructural analysis revealed the coexistence of the anomalous and lamellar eutectic morphologies.

The presence of both morphologies can be explained by means of the presence of a second nucleation event, related to formation of the phase β . This event occurs during the recalescence of the eutectic alloy. For this reason the secondary nucleation temperature is near to the eutectic equilibrium point.

The results obtained by NTA and FTA methods suggest to the second as the best alternative in the solidification analysis of the non reciprocal nucleation phenomenon.

An additional study was carried out with the purpose of analyse the potential of the NTA method in the quantitative determination of the microconstituents formed during the solidification of three hypereutectic alloys. The compositions considered were Pb-71.5% wt Sn , Pb-77.5% wt Sn and Pb-88% wt Sn. The conceptual argument of

this proposal, is the relation between the released heat by each phase during the solidification and the relative quantities of each microconstituent formed at the end of this step.

The results obtained by the NTA method were compared with similar determinations made with the assistance of an image analysis system connected to a computer. This comparison showed similar results in the cases associated to the alloys Pb-71.5%wt Sn and Pb-88%wt Sn. However the alloy Pb-77.5%wt Sn showed serious discrepancies between the results obtained by NTA method and analysis image analysis. It is believed these differences are related to the conception of the NTA method.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1. INTRODUCCIÓN

La solidificación de un metal o aleación constituye un proceso sumamente complejo, debido a que durante su evolución ocurren diversos fenómenos a diferentes escalas [1]. La presencia de macro segregación así como la formación de rechupes y fisuras son defectos apreciables en una escala que va desde milímetros a metros (macro escala) y es el resultado obtenido por la evolución de gradientes en la temperatura, composición y velocidad de flujo durante la solidificación del metal [2,3].

A una escala menor (comprendida de micrómetros a milímetros) defectos como la micro porosidad [4], la micro segregación [5,6] y la presencia de inclusiones [7] pueden ser apreciados junto con otras características estructurales propias de la aleación como el tamaño y forma del grano [8], el espaciamiento dendrítico secundario [8,9] y el espaciamiento interlaminar eutéctico [8], las cuales en su conjunto determinan las propiedades mecánicas de una pieza metálica [10].

Una tercer escala denominada nanoescala puede ser definida para representar los fenómenos suscitados a escala atómica [8], los cuales juegan un papel preponderante en la definición de la estructura final.

Por consiguiente, las escalas señaladas representan escenarios diferentes en los cuales los ingenieros e investigadores en materiales han centrado sus esfuerzos con el fin de poder establecer la relación existente entre las variables de proceso y las características microestructurales.

Lo anterior plantea la necesidad de acoplar la perspectiva mostrada por cada escala con el propósito de poder establecer una interrelación entre los eventos macroscópicos, microscópicos y atómicos, logrando por consiguiente tener un panorama global del fenómeno de la solidificación.

Las matemáticas constituyen el lenguaje natural para llevar a cabo dicho acoplamiento, lo que ha dado lugar a la creación de diversos modelos [11,12] cuyo planteamiento requiere realizar un sinnúmero de cálculos con el fin de poder obtener la

resolución de las ecuaciones que en ellos se plantean, lo que en un principio se constituyó en una limitante, superada recientemente gracias al desarrollo de procesadores cada vez más rápidos.

Específicamente el acoplamiento de los fenómenos de transporte característicos de la macroescala con los eventos microscópicos requiere, la formulación de un modelo cinético en el cual la creación y crecimiento de la interfase sólido-líquido sea representada a través de una variable que permita por un lado establecer la fuerza motriz asociada a la modificación de la interfase y por el otro fungir como un enlace con el modelo macroscópico[13-17].

Debido a que la formación de una nueva fase involucra la generación de calor, el vínculo entre el modelo cinético y el modelo macroscópico se realiza a través de este término, representado como el producto del calor latente de fusión y la variación de la fracción sólida respecto al tiempo y a la posición.

La evaluación de este último parámetro, constituye por si mismo el término clave en el enlace entre las escalas macroscópica y microscópica, debido a que su cálculo implica la formulación de un modelo cinético en el que tanto la nucleación y el crecimiento sean representados [11,12].

Lo anterior plantea la aplicación de las diversas teorías asociadas a la representación de los fenómenos de nucleación y crecimiento, que en términos muy generales establecen a la diferencia existente entre la temperatura de la interfase líquido – sólido con respecto a la temperatura de equilibrio determinada por el diagrama de fases (denominada subenfriamiento) como la fuerza motriz responsable de la evolución de ambas etapas.

Finalmente, una vez que ambas etapas han sido descritas, se utiliza un modelo a través del cual el crecimiento de la interfase es vinculado con la fracción sólida en función del tiempo y de la posición, a partir de la cual es posible establecer su variación con respecto al tiempo comparando los valores actual y anterior en un intervalo de tiempo.

Sin embargo y pese al desarrollo de modelos cada vez más completos, con una perspectiva de involucrar la presencia de los diversos fenómenos involucrados durante la solidificación, se requiere representar tanto a la nucleación como al crecimiento a través de leyes empíricas, en las que el número de núcleos así como la velocidad de la interfase dependen del grado de subenfriamiento sufrido por la aleación [16].

Si bien esta suposición es sustentada por la teoría, en muchas ocasiones esta limitada a un caso idealizado, que puede llevar a la obtención de un cálculo erróneo acerca de la forma en la que la fracción sólida evoluciona, propiciando con ello una inadecuada predicción de la solidificación en su conjunto.

Esta situación creó la necesidad de idear técnicas basadas en la medición de la temperatura en posiciones específicas de una pieza metálica durante su solidificación, las cuales posteriormente son tratadas numéricamente dando como resultado una estimación de la fracción sólida en función del tiempo e incluso de la posición, obteniendo con ello un elemento de comparación con las predicciones de este parámetro arrojadas por los modelos matemáticos [18].

El desarrollo de estas técnicas tiene su origen en el análisis térmico [19-20], técnica consistente en la obtención de una curva de enfriamiento, que no es más que la medición de la temperatura del metal una vez que este ha sido vaciado a una molde utilizando un termopar ubicado en seno del mismo. Dichas mediciones al ser correlacionadas con las características microestructurales de la pieza evaluadas al concluir la solidificación, dió como resultado una herramienta destinada al control de procesos como la modificación o la refinación de aleaciones de aluminio [21-23].

Posteriormente y con el desarrollo de la computación fue posible no sólo la medición de la temperatura del metal sino también su almacenamiento electrónico a través de archivos de datos. Los cuales son alimentados en un programa de cómputo dando como resultado la obtención de diversos parámetros inherentes a la solidificación como el calor latente asociado a la solidificación del metal o aleación así como la predicción ya mencionada de la fracción sólida. Debido al uso imprescindible de la computadora para la implementación de estos algoritmos y sus antecedentes basados en el método de análisis térmico, esta técnica ha recibido el nombre genérico de “Análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora” [24].

El presente trabajo plantea cómo analizar la cinética de solidificación de un fenómeno muy peculiar denominado nucleación no recíproca [25-27], característico de sistemas eutécticos simples constituidos por dos fases terminales. Durante la solidificación de una aleación cuya composición se ubica entre la solubilidad máxima de una de las fases terminales y la composición eutéctica, dos eventos de nucleación son esperados, el primero

de ellos corresponde a la nucleación de la fase primaria, la cual llamaremos α , cuya formación puede llevarse a cabo en el seno de la fase líquida o bien a través de un sustrato proporcionado por el molde o por las impurezas contenidas en la aleación.

El segundo evento de nucleación se da cuando el microconstituyente eutéctico nuclea, utilizando como sustrato a la fase α la cual ha solidificado previamente, la factibilidad de que la nucleación se lleve a cabo de esta manera se manifiesta a través del grado de subenfriamiento alcanzado por la aleación durante esta etapa.

El fenómeno de la nucleación no recíproca, puede ejemplificarse por el hecho de que si la nucleación de la fase primaria α se lleva a cabo con relativa facilidad a través de los sustratos anteriormente ya mencionados, esta no favorecerá la nucleación subsecuente del microconstituyente eutéctico, es decir α es un mal nucleante del eutéctico.

La no reciprocidad de este comportamiento se da en el otro lado del diagrama con respecto al punto eutéctico y consiste en el hecho de que la fase primaria β enfrenta mayores dificultades para su nucleación, sin embargo una vez que esta ha solidificado actúa como un buen sustrato de la fase α .

Las dos vertientes anteriormente señaladas inciden sobre la morfología adoptada por el microconstituyente eutéctico al finalizar la solidificación, debido a que una estructura globular es obtenida en el primer caso ya mencionado, mientras que en el segundo caso en el que la fase β es un buen nucleante del microconstituyente eutéctico se observa una estructura laminar.

La búsqueda de un mecanismo que explique este fenómeno ha sido objeto de múltiples investigaciones que abarcan desde los años cincuenta hasta la fecha [25-31], en la que se plantearon diversas técnicas tendientes a inhibir la nucleación de las fases mediante la fragmentación del metal líquido en pequeñas gotas encapsuladas en emulsiones, con el fin de evitar su contaminación. Una vez concluida la solidificación, las gotas fueron analizadas térmicamente mediante el uso de DTA y/o DSC, registrándose la presencia de niveles de subenfriamiento muy altos asociados a la formación de las distintas fases durante la evolución del ciclo de enfriamiento.

Estos estudios fueron complementados mediante el uso la técnica de difracción de rayos X revelando la presencia de fases metaestables resultado del alto subenfriamiento alcanzado, este hecho ha planteado el desarrollo de técnicas alternativas para la obtención de

fases metaestables fundamentadas en la inhibición de la nucleación en condiciones de bajas velocidades de enfriamiento.

Teniendo en cuenta los diversos aspectos involucrados en la solidificación de sistemas eutécticos, en los cuales la nucleación no recíproca se manifiesta así como el hecho de que la gran mayoría de estos estudios han sido realizados en muestras sumamente pequeñas. El presente trabajo plantea analizar desde la perspectiva de las técnicas de análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora al fenómeno de la nucleación no recíproca en muestras masivas (500g) con el fin de poder encontrar como se manifiesta la capacidad nucleante de las fases α y β en los cálculos arrojados por esta técnica a través de la evolución de la velocidad de enfriamiento, la fracción sólida así como el calor latente liberado.

Con el fin de complementar el análisis de un sistema eutéctico simple en el cual la nucleación no recíproca está presente, es necesario analizar la aleación eutéctica debido a que en este caso no existe la presencia de una fase primaria que funja en un momento dado como substrato del microconstituyente eutéctico; sin embargo diversos estudios [25-27] en este tipo de sistemas han revelado la presencia de dos morfologías denominadas anómala y laminar, en las cuales el microconstituyente eutéctico es solidificado. Incluso han planteado un umbral en términos del subenfriamiento eutéctico registrado durante su solidificación para establecer el predominio de una morfología sobre otra [32]. En este sentido, existen diversas hipótesis formuladas para explicar tal correlación [32-35], sin embargo estas son aun inciertas, por lo que el uso del análisis térmico asistido por computadora abre la posibilidad de analizar este fenómeno a partir de datos registrados en el momento mismo en el que la solidificación eutéctica es llevada a cabo.

El análisis del sistema eutéctico será complementado mediante el uso de diversas técnicas de caracterización con el fin de establecer la naturaleza de las fases formadas al final del proceso de solidificación. Finalmente la elección del sistema eutéctico correspondió al sistema binario Pb-Sn, debido a que ha sido objeto de innumerables estudios que abarcan todo tipo de aspectos incluido su solidificación, la cual registra el fenómeno de la nucleación no recíproca.

La correlación entre microestructura y propiedades mecánicas es el vínculo más importante de la ciencia e ingeniería de los materiales, sin embargo a la fecha existen pocos

estudios que relacionen las cantidades relativas de los microconstituyentes de una aleación con sus propiedades mecánicas, la razón de lo anterior obedece principalmente a la tediosa tarea que constituye la determinación de estas cantidades en una determinada cantidad de piezas que permitan llegar a un resultado confiable. Sin embargo, el uso de las técnicas de análisis térmico asistido por computadora abren una alternativa para efectuar la determinación cuantitativa de los microconstituyentes presentes en una aleación, esta propuesta ha sido formulada por diversos investigadores [19-20, 36-38] y su factibilidad será analizada en el presente trabajo sobre aleaciones hipereutécticas del sistema Pb-Sn.

Las determinaciones obtenidas mediante las técnicas de análisis térmico asistido por computadora serán comparadas con respecto a las realizadas en las piezas solidificadas mediante el uso de un analizador de imágenes, sistema constituido por un microscopio metalográfico conectado a una cámara digital que permite el almacenamiento de las imágenes correspondientes a la microestructura de la pieza en una computadora, la cual a su vez mediante un software permite llevar a cabo dichas mediciones.

Considerando los diversos tópicos a analizar en el presente trabajo, se ha dispuesto la presentación del mismo de la siguiente manera.

El capítulo dos comprende los aspectos mas importantes de la teoría de la solidificación para lo cual se ha dividido a ésta en dos secciones, la primera de ellas aborda los aspectos teóricos más importantes en los cuales se fundamentan las teorías de nucleación y crecimiento en condiciones de solidificación normales.

El capítulo tres de este trabajo se centra en primera instancia en la descripción de los puntos más importantes de una curva de enfriamiento. Una sección posterior muestra la aplicación de la primera derivada de la curva de enfriamiento con el fin de evidenciar el efecto que la formación de las distintas fases sólidas tienen sobre este parámetro y por ende sobre la curva de enfriamiento. Con ello se establecen los diferentes criterios que permiten determinar la temperatura y el tiempo a los cuales la nucleación y el crecimiento comienzan a llevarse a cabo. Lo que permite evaluar la factibilidad que tienen las distintas fases para ser nucleadas, a través del nivel de subenfriamiento alcanzado durante su solidificación .

La sección final de este capítulo aborda la construcción de una línea base tendiente a representar de manera hipotética la velocidad de enfriamiento de las aleaciones, considerando que ninguna transformación de fase es llevada a cabo, lo cual requiere el

planteamiento de diversas hipótesis las cuales dan origen a los métodos de Newton y de Fourier.

Ambos métodos constituyen la última tendencia en el desarrollo de la técnica de análisis térmico y se basan en la comparación de la primera derivada de la curva de enfriamiento con la línea base. La aplicación de esta técnica da como resultado, el cálculo in situ de diversos parámetros cinéticos que posibilitan el control de las variables críticas de un proceso y de esta forma obtener las características microestructurales deseadas.

El cuarto capítulo de este trabajo describe la metodología experimental empleada para generar las curvas de enfriamiento de cada aleación así como la obtención de las muestras asociadas para su posterior caracterización a través de las técnicas de metalografía óptica, microscopía electrónica de barrido y absorción atómica.

A partir de los resultados arrojados por la caracterización de las muestras obtenidas experimentalmente y la información extraída por la aplicación de los métodos de Newton y Fourier, es posible establecer las condiciones imperantes durante la nucleación y el crecimiento de los distintos microconstituyentes formados en cada una de las aleaciones consideradas en este estudio.

Con base en lo anterior, se plantea para cada aleación analizada, la relación causa – efecto existente entre la diferente capacidad nucleante de la fase primaria y la morfología eutéctica obtenida al final de la solidificación.

El quinto capítulo de este trabajo, busca determinar la factibilidad del método de Newton como herramienta para determinar la cantidad relativa de las fases presentes en una aleación solidificada en las condiciones asociadas a los dispositivos experimentales.

Finalmente el capítulo seis establece las conclusiones obtenidas por el desarrollo de este trabajo.

I.2. OBJETIVOS DEL TRABAJO

El objetivo principal de este trabajo consiste en:

Establecer si los métodos de análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora son capaces de detectar el fenómeno de la nucleación no recíproca durante la solidificación de muestras masivas de aleaciones pertenecientes al sistema Pb-Sn.

Para alcanzar el logro de este objetivo se propusieron los siguientes objetivos secundarios.

a) Establecer de manera detallada y consistente la temperatura de inicio de solidificación, el grado de subenfriamiento máximo y la temperatura de recalcencia máxima asociados a la solidificación de los microconstituyentes primario y eutéctico mediante el empleo de curvas de enfriamiento experimentales y sus primeras derivadas numéricas asociadas, obtenidas en las aleaciones bajo estudio, con el fin de identificar las diferencias mas notables.

b) Calcular mediante la aplicación de los métodos de Newton y Fourier, la evolución de la fracción sólida y de la rapidez de formación de sólido con el fin de correlacionarlas a la detección de los diferentes eventos cinéticos asociados a la formación de los microconstituyentes primario y eutéctico durante el proceso de solidificación llevado a cabo en cada una de las aleaciones bajo estudio.

c) Determinar si la evolución de estos parámetros cinéticos (f_s y df_s/dt) esta asociada al desarrollo de diferentes estructuras en los niveles macroscópico y microscópico de cada una de las aleaciones bajo estudio, con el fin de establecer sus posibles vínculos.

d) Como punto adicional a este trabajo se plantea como un objetivo adicional, la evaluación del método de Newton en la determinación de las cantidades relativas de los microconstituyentes primario y eutéctico. Para tal fin se propone determinar cual de las diversas propuestas, resultado de la combinación de los diferentes criterios para la estimación del tiempo de inicio de solidificación y de la construcción de la línea base de Newton señalados en la literatura constituye el criterio mas confiable para este fin, teniendo como punto de comparación las estimaciones realizadas por medio del sistema de análisis de imágenes digitalizadas de tres muestras distintas correspondientes a tres aleaciones hipereutécticas del sistema Pb-Sn.

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO I

- [1] Stefanescu D.M, ISIJ International, Vol. 35, 1995, pp. 637-650
- [2] Stefanescu D.M. “Critical Review of the second generation of solidification models for casting,: Macro Transport – Transformations kinetics code”. En Piwonka T.S. (ed). Modelling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes VI. USA, TMS, 1993, pp. 3-20.
- [3] Rappaz M.; Stefanescu D.M. “Modelling of Microstructural Evolution”. En Metals Handbook, Vol. 15, USA, ASM, 1990, pp. 883-891
- [4] Opie W.R.; Grant W.J., Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 188, 1950, pp. 1234-1241
- [5] Caine J.B.; King E.H.; Shumacher J.S., Transactions of the American Foundrymen Society, Vol. 70, 1962, pp. 120.-128
- [6] Morita Z.; Tanaka T., ISIJ International, Vol.23, 1983, p 824-833
- [7] Askeland D.R.; Trojan P.K., Transactions of the American Foundrymen Society, Vol. 77, 1969, pp 344-352.
- [8] Kurz W.; Fisher D.J., Fundamentals of solidification,. Aadermannsdorf, Switzerland, 3ed. Trans Tech Publications, 1992, 305 p
- [9] Flemings M.C., Solidification Processing, McGraw Hill, New York, USA, 1974, 355 p
- [10] Ruddle R.W., (1984) “Grain Refinement of Aluminium Alloys”. En Thermal Analysis of molten aluminum. Conference AFS/CMI (comp), pp 77-100, Rosemont, Illinois, AFS Pub.
- [11] Oldfield W., Transactions of the American Society of Metals, Vol. 59, 1966, pp 945-959.
- [12] Maxwell I.; Hellawell A., Acta Metallurgica, Vol. 23, 1975, pp 229-237.
- [13] Beckermann C.; Wang C.Y., Journal of Metals, Vol. 46, 1994, pp 42-47.
- [14] Kanetkar C.S.; Chen I.G.; Stefanescu D.M.; El-Kaddah N., Transactions of ISIJ, Vol. 28, 1988, pp 860-868.
- [15] Clyne T.W.; Kurz W., Acta Metallurgica, Vol. 35, 1987, pp 1119-1128.
- [16] Rappaz M., International Materials Reviews, Vol. 34, 1989, pp 93-123.

- [17] Kraft T., *Materials Science and Engineering E*, Vol. 5, 1997, pp 473-480
- [18] Kanetkar C.S.; Stefanescu D.M., *Transactions of the American Foundrymen Society*, Vol. 96, 1988, pp 591 -598
- [19] Upadhyaya K.G.; Stefanescu D.M.; Lieu K.; Yeager D.P., *Transactions of the American Foundrymen Society*, Vol. 97, 1989, pp 61-66
- [20] Fras E.; Kapturkiewicz W., *Transactions of the American Foundrymen Society*, Vol. 101, 1993, pp 505-510
- [21] Easton M.; StJhon D., *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 30A, No 6, (1999), pp 1625-1633.
- [22] Wang Q.G.; Li Y.X.; Li X.C., *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 34A, No 5 2003, pp 1175-1182.
- [23] Wang Q.G.; Davidson C.J., *Journal of Materials Science*, Vol. 36, 2001, pp 739-750
- [24] Barlow V.O.; Stefanescu D.M., *Transactions of the American Foundrymen Society*, Vol. 105, 1997, pp 349-354.
- [25] Sundquist B.E.; Mondolfo L.F., *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Vol. 221, 1961, pp 157-164.
- [26] Sundquist B.E.; Bruscatto R.; Mondolfo L.F., *Journal of Institute of Metals*, Vol. 91, 1962-63, pp 204-208.
- [27] Gigliotti M.F.X.; Colligan G.A.; Powell G.L.F., *Metallurgical Transactions*, Vol.1, 1970, pp 891-897.
- [28] de Castro W.B., Kiminami C.S., *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 18, 1999, pp 487-488.
- [29] Flemings M.C.; Shiohara Y., *Materials Science and Engineering*, Vol.65, 1983, pp 157-170.
- [30] Perepezko J.H., *Materials Science and Engineering*, Vol.65, 1984, pp 125-135.
- [31] Cao C.D.; Xie W.J.; Wei B., *Materials Science and Engineering A*, Vol. A263, 2000, pp 86-93.
- [32] de Castro W.B.; de Lucena-Maia M; Kiminammi C.S.; Bolfarini C., *Materials Science and Engineering A*, A304/A306, 2001, pp 255-261.

- [33] Wei B.; Herlach D.M.; Feuerbacher B.; Sommer F., *Acta Metallurgica e Materialia*, Vol. 41, 1993, pp 1801-1809.
- [34] Goetzinger R.; Barth M.; Herlach D.M., *Acta Materialia*, Vol. 46, No 5, 1998, pp 1647-1655.
- [35] Li M., Kuribayashi K., *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 34A, 2003, pp 2999-3008.
- [36] Djurdjevic M.B.; Kasprzak W.; Kierkus C.A.; Kierkus W.T.; Sokolowski J.H., *Transactions of the American Foundrymen*, Vol 109, 2001, pp 517.-528.
- [37] Thompson S.; Cockcroft S.L.; Wells M.A., *Materials Science and Technology*, Vol. 20, 2004, pp 497-504.
- [38] Thompson S.; Cockcroft S.L.; Wells M.A., *Materials Science and Technology*, Vol. 20, 2004, 194-200.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS DE SOLIDIFICACIÓN

II.1. INTRODUCCIÓN

La formación de la microestructura durante la solidificación es el resultado de una serie de factores que determinan las características de la misma; uno de los más importantes es la relación entre la composición química y la historia térmica debido a que ésta permite establecer la manera en la que interactúan los componentes en una aleación, dando como resultado la formación de soluciones constituidas por una o más fases así como de compuestos, cuya estabilidad puede ser representada en un diagrama de fases [1] .

Otro de los factores incidentes en la formación de la microestructura es la naturaleza de la interfase líquido – sólido dando origen a dos tipos de morfologías características del proceso de solidificación, las cuales son: 1) dendrítica y 2) eutéctica.

La importancia del estudio de las morfologías anteriormente señaladas radica en que permite definir de acuerdo a su composición, la forma que la microestructura adoptará una vez que la solidificación haya comenzado. En la Figura II.1 se señalan los cuatro casos más comunes. El inciso a) indica la presencia del metal puro cuya morfología puede ser planar o dendrítica; el inciso b) corresponde al caso de una solución sólida cuya morfología será básicamente dendrítica; el inciso c) muestra una aleación en la cual se forman dendritas, en cuyos brazos secundarios puede desarrollarse el microconstituyente eutéctico, mientras que el inciso d) muestra las aleaciones en las que una morfología eutéctica es obtenida.

Por consiguiente la comprensión del fenómeno de la solidificación requiere establecer en primera instancia las condiciones que permiten la formación de la interfase líquido – sólido y posteriormente analizar su evolución de acuerdo a las condiciones imperantes durante el proceso de enfriamiento. Los aspectos anteriormente mencionados son abordados a lo largo de este capítulo.

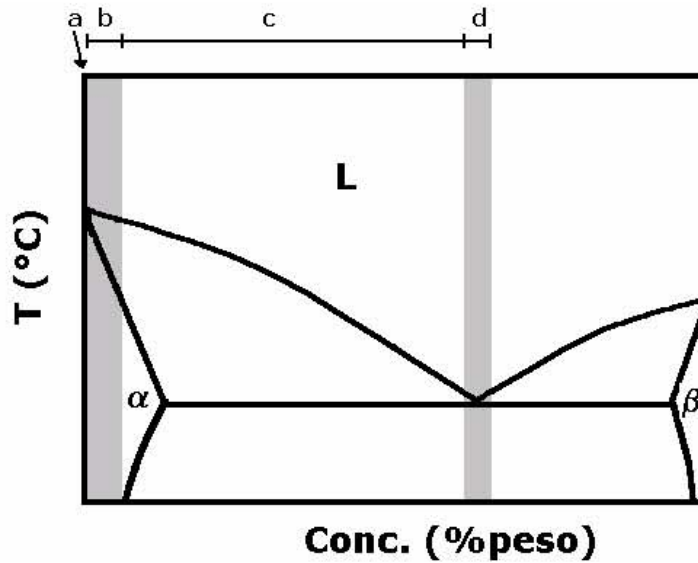


Figura II.1. Principales tipos de aleación [5]

II.2 NUCLEACIÓN

II.2.1. Termodinámica de la nucleación

La solidificación es un cambio de fase, en el cual un metal o aleación experimenta una transformación del estado líquido al estado sólido.

Este cambio requiere de ciertas condiciones energéticas para llevarse a cabo, las cuales son establecidas a partir de la termodinámica.

El caso más simple sería considerar que el metal es un componente puro, bajo este entorno la estabilidad de las fases líquida y sólida podría representarse a partir de la energía libre de Gibbs que estas poseen, la cual es una función termodinámica que depende de la temperatura y de la presión. Una fase será más estable con respecto a otra cuando esta posea un valor más pequeño de esta energía [1,2].

En la Figura II.2. se representa esquemáticamente la variación de la energía libre de Gibbs para las fases líquida y sólida de un metal puro. Como se puede apreciar existe una temperatura en la cual la estabilidad de las fases cambia, esta temperatura es el punto de fusión del metal (T_f) y puede establecerse que por debajo de este punto, la fase sólida será la que predomine. El cambio en la energía libre (ΔG_v) asociado a este proceso puede definirse a partir de la siguiente relación:

$$\Delta G_v = G_l - G_s \quad (\text{II.1})$$

Donde G_s y G_l son las energías libres de Gibbs de las fases sólida y líquida expresadas por unidad de volumen, esto implica que la formación de la fase sólida es factible siempre y cuando $\Delta G_v < 0$.

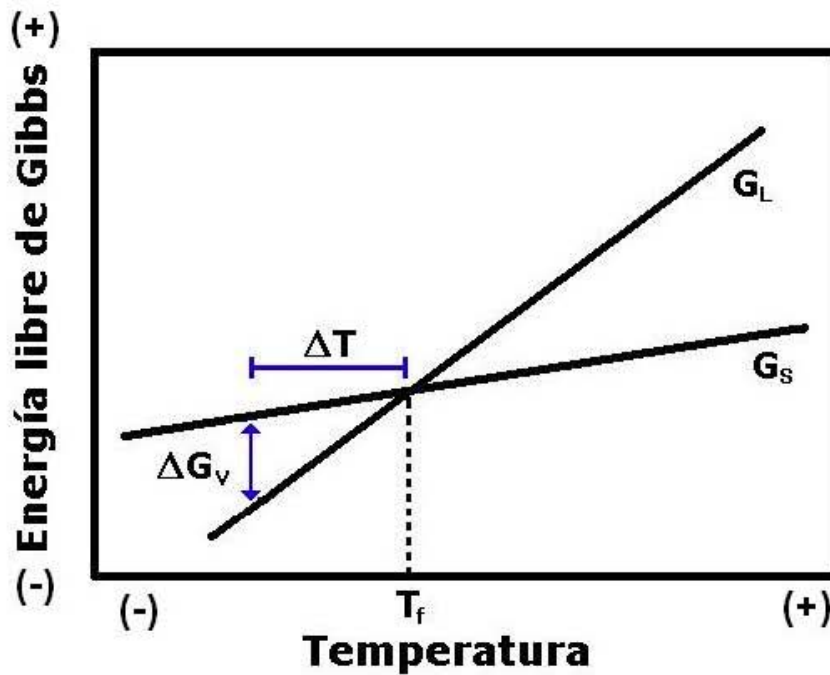


Figura II.2 Representación esquemática de las energías libres asociadas a las fases líquida y sólida de un metal puro.[1]

Sin embargo, ésta no es la única condición necesaria para la formación de la fase sólida, debido a que es necesario la creación de una región que la aisle de la fase líquida, a la que se denomina núcleo cuya forma geométrica es considerada esférica en los modelos clásicos de nucleación [3-5].

La creación del núcleo da lugar a la formación de una interfase que separa a las fases líquida y sólida, la cual requiere la inversión de una cierta cantidad de energía determinada por la relación A/V (donde A y V representan el área y el volumen de la interfase líquido – sólido respectivamente). Esta cantidad de energía provoca que la temperatura requerida para que el núcleo se forme sea menor que la temperatura de fusión.

La diferencia entre esta temperatura y la de fusión recibe el nombre de subenfriamiento representado por ΔT en la Figura II.2, el cual como puede observarse se traduce en el cambio de energía libre por unidad de volumen (ΔG_v).

Por otro lado, el nivel de subenfriamiento puede asociarse a la cantidad de energía requerida para crear la interfase líquido – sólido. Si esta interfase es esférica, la relación entre el nivel de subenfriamiento y la magnitud del radio de la interfase líquido – sólido puede definirse a través de la siguiente relación.

$$r^o = \frac{2\sigma}{\Delta T \Delta S_f} = - \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (\text{II.2})$$

Donde σ y ΔS_f representan respectivamente la energía interfacial y la entropía de fusión del metal. Por tanto el cambio total en la energía libre para la formación de un núcleo (ΔG_n) será la suma de ambas contribuciones.

$$\Delta G_n = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (\text{II.3})$$

Sustituyendo el radio encontrado en la ecuación II.2 en la ecuación II.3, se obtiene la energía necesaria para la formación de un núcleo de radio r_o

$$\Delta G(r_o) = \frac{16}{3\Delta G_v^2} \pi \sigma^3 \quad (\text{II.4})$$

La magnitud del radio r_o representa el tamaño crítico que el núcleo debe alcanzar con el fin de poder consolidarse. En consecuencia los núcleos con un radio inferior a este tenderán a disolverse en el líquido. Lo anterior implica que la solidificación requiere de una etapa inicial en la que al menos un núcleo alcance un radio de tamaño r_o . Dicha etapa se le denomina nucleación y debido a que hasta ahora se ha considerado que la creación del núcleo se da en el seno de una fase líquida homogénea, es posible nombrar a este fenómeno como nucleación homogénea.

La existencia de una fase líquida homogénea es sumamente difícil de llevar a la práctica debido a una serie de factores que van desde la presencia de impurezas en el metal líquido hasta la interacción de este con las paredes del molde que lo contiene. Lo anterior planteó la necesidad de formular una nueva teoría en la que se considerarán estas condiciones [6,7].

Para ello se considera el suministro de una nueva interfase, la cual actúa como substrato de la interfase líquido – sólido favoreciendo energéticamente la creación de la misma.

La Figura II.3a ilustra la formación de un núcleo de fase sólida α sobre un substrato ya existente, en ella es posible apreciar al núcleo como una porción de la esfera de radio r^0 definido para el caso de la nucleación homogénea. La creación del núcleo en estas condiciones implica un equilibrio entre las energías interfaciales asociadas a la creación de las tres interfaces involucradas y que se definen de la interacción entre las fases líquida y sólida pertenecientes al metal puro con el substrato (Fig. II.3b.)

Por tanto, la energía libre asociada a la formación de la superficie (ΔG_{sup}) del núcleo es obtenida de la suma del producto de las energías interfaciales multiplicadas por su respectiva área de acuerdo a la siguiente relación:

$$\Delta G_{\text{sup}} = A_{\alpha\text{-subs}} \sigma_{\alpha\text{-subs}} + A_{\alpha\text{-L}} \sigma_{\alpha\text{-L}} - A_{\text{L-sub}} \sigma_{\text{L-sub}} \quad (\text{II.5})$$

Donde las áreas y energías interfaciales de cada interfase se han representado por las variables A y σ respectivamente, los subíndices α –subs, L- α y L-sub representan las interfaces α - substrato, α – líquido y líquido – substrato respectivamente.

Si un balance de fuerzas es aplicado en el punto en el cual las correspondientes tensiones superficiales ejercidas por cada interfase coinciden (ver Fig. II.3b) se genera la ecuación II.6

$$\sigma_{\text{L-sub}} = \sigma_{\alpha\text{-subs}} + \sigma_{\alpha\text{-L}} \cos \theta \quad (\text{II.6})$$

La ecuación anterior plantea que la formación de la fase α implicó la creación de la interfase α -subs la cual se realizó a expensas de la destrucción de la interfase L-sub que ocupaba un área equivalente al término $A_{\text{L-sub}}$.

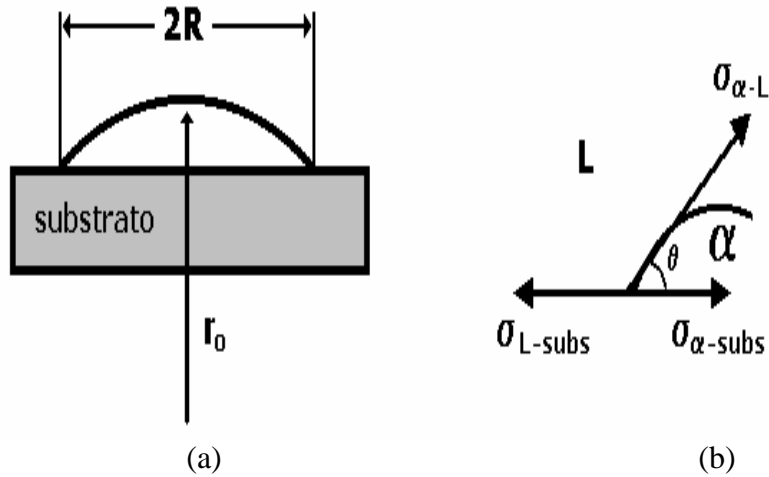


Fig. II.3 (a) Representación de la formación de un núcleo sobre un sustrato, (b) Diagrama de las energías interfaciales asociadas a la formación de un núcleo de fase α sobre un sustrato [5].

Considerando las relaciones proporcionadas por la literatura [7] correspondientes al volumen ocupado por la fase α , el área superficial de la interfase entre el sustrato y la fase sólida α y el ángulo formado entre las energías interfaciales $\sigma_{\alpha-L}$ y $\sigma_{\alpha-sub}$. Es posible establecer la energía requerida para formar un núcleo de fase α a partir de un sustrato.

$$\Delta G_n = \left[\frac{4}{3} \pi r_o^3 \Delta G_v + 4 \pi r_o^2 \sigma_{\alpha-sub} \right] \left[\frac{2 - 3S + S^2}{4} \right] \quad \text{ec.(II.7)}$$

Si se comparan los resultados obtenidos para las ecuaciones II.3 y II.7 es posible observar que ambas son similares excepto por el término de la derecha correspondiente a la última ecuación. Lo anterior implica que la energía asociada a la formación de un núcleo de fase sólida α en una fase líquida heterogénea es proporcional a la requerida en el caso de la nucleación homogénea, siendo el término de proporcionalidad la relación $1/4 (2 - 3S + S^2)$.

Donde S equivale al coseno del ángulo θ , mostrado en la figura II.3b. Los valores del término de proporcionalidad oscilan entre 0 y 1, que en términos del ángulo θ representa un rango de 0 a 180°.

El cálculo del radio crítico se realiza derivando la ecuación II.7 con respecto al radio y se iguala a cero; el resultado obtenido es el mismo que el señalado por la ecuación II.4.

II.2.2. Cinética de la nucleación

El cálculo de la velocidad de nucleación, implica establecer por una parte el número de núcleos que han alcanzado el radio crítico y por otra la velocidad a la cual arriban nuevos átomos, necesarios para consolidar los núcleos ya formados. Cabe señalar que un núcleo ya consolidado es resultado de la adición paulatina de átomos [8] hasta que se alcanza un cierto número definido por el cociente entre el radio crítico y el radio atómico del metal, este mecanismo puede ser representado por la siguiente reacción.



Donde n es el número de átomos requerido para alcanzar el radio crítico, A representa un átomo de fase líquida que se incorpora a la fase sólida y E equivale al núcleo de fase sólida ya consolidado. Suponiendo que la energía libre asociada a la reacción anterior (ec II.8) corresponde a la cantidad de energía requerida para la formación de un núcleo. Es posible establecer las siguientes relaciones bajo la suposición de que un estado de equilibrio es alcanzado entre la fase líquida y la fase sólida representada por el núcleo.

$$\Delta G_n = -RT \ln K \quad (\text{II.9})$$

En la cual:

ΔG_n es la energía libre de Gibbs asociada a la nucleación, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura en escala absoluta y K es la constante de equilibrio definida a partir del cociente de las actividades correspondientes a las fases sólida (a_E) y líquida (a_A).

Si se considera que las fases sólida y líquida forman soluciones ideales raoultianas, las actividades del núcleo y de la fase líquida serán iguales a su fracción mol, definidas como X_E y X_A en las relaciones II.10 y II.11.

$$X_E = \frac{N_n}{N_{tot}} \quad (\text{II.10})$$

$$X_A = \frac{N_l}{N_{tot}} \quad (\text{II.11})$$

Donde N_n representa el número de núcleos formados, considerando que este número es mucho menor a la cantidad de átomos presentes en la fase líquida (N_l), el número de átomos totales (N_{tot}) puede aproximarse al número de átomos de la fase líquida.

Por consiguiente la fracción molar para la fase líquida (X_A) es unitaria, lo que permite estimar la cantidad de núcleos formados en función de la temperatura a partir de la siguiente ecuación: Finalmente, si se considera la energía libre asociada a la formación de un núcleo de radio crítico $\Delta G(r_o)$, es posible encontrar un valor óptimo para el número de núcleos formados, el cual puede ser representado como:

$$N_n^o = N_{tot} \exp\left(-\frac{\Delta G_n^o}{RT}\right) \quad (\text{II.12})$$

La magnitud de este valor representa la cantidad mínima de átomos requerida para formar un núcleo. Basados en esta aseveración Volmer y Weber [3] consideraron en su teoría que por encima de este valor las partículas sólidas crecen rápidamente dejando de incidir en la nucleación. Por tanto supusieron, que la velocidad a la cual los átomos se incorporan al núcleo equivale al producto de la densidad de sitios disponibles para la adsorción de átomos en el núcleo y la frecuencia de adsorción. Adicionalmente se requiere considerar la energía invertida en la transferencia de átomos a través de la interfase líquido – sólido, denominada como la energía de activación (ΔG_d).

Con base en lo anterior, la velocidad de nucleación estará definida por la siguiente relación:

$$I = I_o \exp\left[-\frac{(\Delta G_n^o + \Delta G_d)}{RT}\right] \quad (\text{II.13})$$

Donde el termino pre exponencial I_o equivale al producto de los diversos parámetros cinéticos involucrados en la nucleación, cuya definición puede encontrarse en la literatura [5].

II.3. CRECIMIENTO

Una vez que el núcleo ha sido formado, este comienza su crecimiento, el cual depende de tres factores principales.

- La cinética de acoplamiento de átomos a la interfase
- Difusión de calor o masa
- Capilaridad

La influencia de cada uno de estos factores depende tanto de las propiedades termofísicas y químicas del metal que se está analizando así como de las condiciones en las que la solidificación se lleva a cabo.

II.3.1. Cinética de acoplamiento atómico

La influencia de este factor en la etapa de crecimiento depende de la morfología de crecimiento exhibida por la interfase de la especie de interés, la cual puede ser clasificada como facetada o no facetada cuyas características se describen a continuación.

Una interfase tiene una morfología facetada cuando presenta una superficie plana o angular, típica en materiales con estructuras complejas como son los no metales o compuestos intermetálicos. En contraparte la morfología no facetada de una interfase se caracteriza por tener una superficie suave lo que revela que los átomos se incorporan a la interfase sin una dirección cristalográfica preferente. Este hecho repercute en el desarrollo de una anisotropía en la energía interfacial y por ende en la cinética de acoplamiento atómico. Cabe señalar que esta morfología es típica de los materiales metálicos.

La velocidad de crecimiento de un cristal depende de la diferencia neta de las rapidez de acoplamiento y desacoplamiento de los átomos en la interfase líquido - sólido.

La rapidez de acoplamiento depende fundamentalmente de la rapidez de difusión en el líquido mientras que la rapidez a la cual un átomo es desacoplado de la interfase es determinada por los átomos vecinos más cercanos que la rodean. Este número depende a su vez de la estructura y de la cara cristalina que se considere.

Observaciones realizadas en sistemas orgánicos transparentes [9] han permitido dilucidar algunos aspectos acerca del crecimiento en los dos tipos de interfase, uno de estos aspectos, ha sido establecer que en interfases facetadas a nivel microscópico los átomos de

las fases sólida y líquida forman una superficie suave a nivel atómico (Fig. II.4a). Esto tiene como consecuencia que exista un número muy limitado de sitios en los cuales los átomos provenientes de la fase líquida puedan incorporarse.

Este comportamiento provoca que la cinética atómica de acoplamiento sea difícil y que el desacoplamiento atómico lo sea también, provocando que una considerable cantidad de energía sea requerida para llevar a cabo el crecimiento del cristal; esta energía se manifiesta a través del grado de subenfriamiento alcanzado por el metal líquido.

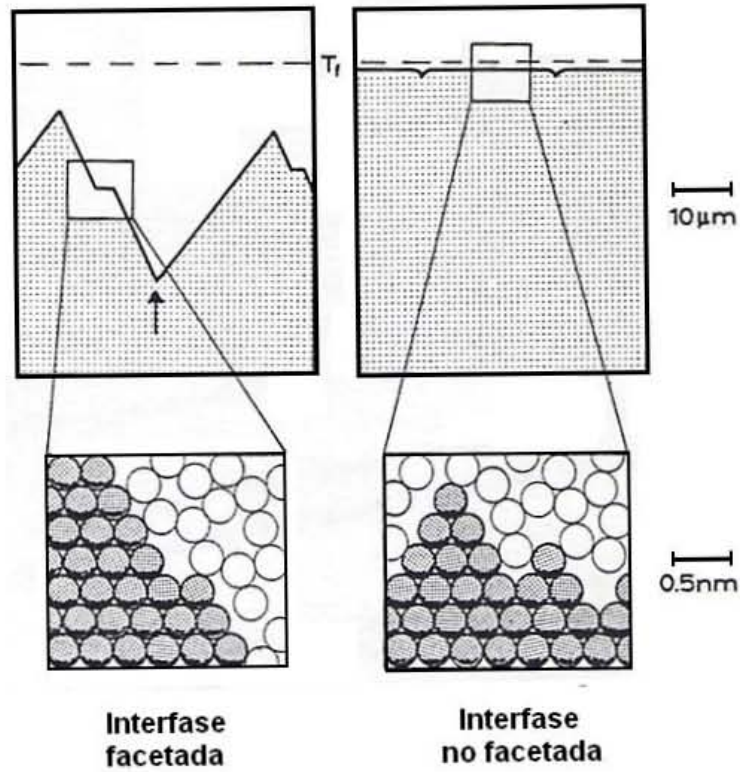
En el caso de una interfase no facetada, a nivel microscópico exhibe una superficie plana con pequeñas protuberancias, mientras que a escala atómica se presenta como rugosa y desigual (Fig. II.4 b) lo que facilita la incorporación de átomos provenientes de la fase líquida disminuyendo con ello la energía requerida para llevar a cabo el crecimiento, por tanto un menor subenfriamiento es desarrollado por el metal.

Cabe señalar que el crecimiento de un cristal depende también de los planos cristalográficos en los cuales se lleva a cabo, debido a que ellos establecen las características de la superficie a nivel atómico. En este sentido los planos de alto índice formarán interfases rugosas con respecto a los planos de bajo índice, en los cuales la interfase será plana. Este hecho implica que los planos de alto índice crecerán más rápido que los de bajo índice.

Lo anterior plantea que conforme se desarrolla la interfase, los planos de alto índice tenderán a desaparecer debido a su rápido crecimiento, por tanto el habito de crecimiento estará dado por los planos que crecen más lentamente, es decir los de bajo índice, lo anterior implica que la morfología de la fase sólida cambiará con respecto a la que se desarrolló antes de que este proceso diera inicio.

Un criterio para poder establecer la tendencia que desarrollará la interfase de un material lo constituye el cociente de la entropía de fusión entre la constante de los gases ideales R [5]. Este criterio establece que existe una fuerte tendencia al crecimiento no facetado para valores menores a 2. Por encima de este valor una interfase facetada es esperada.

En este sentido una entropía de fusión alta indicará una mayor dificultad de los átomos para incorporarse a la interfase, por lo que los defectos superficiales que no puedan ser removidos por el acoplamiento de los átomos serán de gran importancia.



(a) (b)
 Fig. IIV.4) Representación de una interfases a) facetada y b) no facetada [5]

Los defectos que cumplen con esta característica son las dislocaciones de tornillo, los límites dobles y límites de rotación, esto se debe a que cada uno de ellos proporciona sitios de enlace adicionales en los cuales los átomos pueden acoplarse con mayor facilidad, reduciendo con ello el subenfriamiento y favoreciendo el crecimiento anisotrópico.

Algunos ejemplos de la influencia de los defectos superficiales son la presencia de agujas, las cuales son el resultado de la acción de las dislocaciones, o de placas en el caso de defectos planares presentes en aleaciones Al-Si [10,11] y Fe-C [12].

II.3.2. Difusión de calor y de soluto

La morfología adoptada por la interfase líquido - sólido es el resultado de la interrelación de la capilaridad y la difusión térmica y/o solutal, este último mecanismo es un reflejo de las condiciones que a nivel macroscópico prevalecen durante la solidificación de aleaciones, las cuales pueden modificarse con el transcurso del tiempo.

Considerando el caso de un metal puro, la forma de la interfase se establece a partir de los puntos en los que la temperatura impuesta por la transferencia de calor iguala a la temperatura de fusión. Con el transcurso del tiempo esta condición requiere que el calor sea disipado a través de alguna de las fases involucradas, creando un gradiente térmico en cada una de ellas.

Si el calor es disipado a través del sólido, se establecerá un flujo de calor de la fase líquida a la fase sólida, originando que la interfase avance en sentido contrario a la del flujo de calor, este tipo de crecimiento recibe el nombre de columnar, caracterizado por el desarrollo de una interfase plana, la cual prevalece con el paso del tiempo. Esto se debe a que las eventuales protuberancias que ésta interfase presenta son eliminadas por el hecho de que una mayor cantidad de calor fluye a través de ellas provocando que estas sean fundidas nuevamente.

Por otra parte, si existen las condiciones que permitan un sobreenfriamiento de la fase líquida, será factible llevar a cabo la disipación de calor a través de ella, estableciendo con ello un flujo de calor desde el sólido hacia el líquido y por ende el desarrollo de un gradiente negativo para esta última fase. Esto propicia perturbaciones más marcadas en la interfase, lo que se refleja en un incremento en la velocidad de crecimiento, la cual avanza en la misma dirección del flujo de calor, dando como resultado la formación de una macroestructura diferente denominada equiaxial.

La composición del metal líquido juega un papel preponderante en el desarrollo de la estructura. En el caso de metales puros, la condición para la existencia de una interfase inestable será la presencia de un gradiente térmico negativo en la fase líquida, el cual sólo puede ser impuesto por la transferencia de calor.

En el caso de una aleación, las inestabilidades en la interfase líquido – sólido estarán determinadas por la transferencia de calor y de soluto. Dado que la difusividad del soluto es menor que la térmica, el segundo proceso predomina en la evolución de la interfase, lo cual será más evidente conforme la composición de soluto sea mayor.

Si se considera únicamente la influencia de la transferencia de masa sobre la evolución de la interfase, es posible observar que la menor difusividad de la fase sólida respecto a la del líquido provoca la acumulación de soluto en el origen de la interfase líquido – sólido. Lo que provoca que esta se sature y rechace el resto del soluto hacia la fase líquida,

en la que se forma una región conocida como capa límite la cual surge después de un cierto periodo de tiempo, para posteriormente alcanzar su estabilidad.

Cabe señalar que formalmente el espesor de esta capa es infinito, sin embargo una aproximación ha sido propuesta [13] para su aplicación en fines prácticos, la cual recibe el nombre de capa límite equivalente definida por la ecuación II.14.

$$\delta_c = \frac{2D}{V} \quad \text{(II.14)}$$

Por otra parte, un gradiente asociado a la difusión de soluto se establece a partir de un balance entre las densidades de flujo por unidad de tiempo de los átomos rechazados por la interfase y de aquellos que provienen de la fase líquida y se apilan en la interfase, el resultado neto da como resultado la ecuación II.15

$$G_c = \left(\frac{dC_l}{dz} \right)_{z=0} = - \left(\frac{V}{D} \right) \Delta C_o \quad \text{(II.15)}$$

Por tanto por delante de la interfase se espera un cambio en la concentración, lo que en el caso de una aleación produce una modificación de la temperatura a la cual esta funde (T_L), misma que puede ser definida a partir del diagrama de fases en condiciones de equilibrio. En este sentido, la aproximación más simple consiste en suponer que la temperatura de líquidus varía linealmente con respecto a la composición.

La Figura II.5 [5] permite visualizar como sería la distribución de la temperatura en la capa límite, sin embargo esta temperatura difiere de la que se establece a partir de las condiciones impuestas por la extracción de calor (T_q). La forma que adopta la interfase se establece a partir de la condición $T_q = T_L$, donde T_L representa la temperatura correspondiente a una composición para el sólido igual a C_o .

El flujo de calor en la interfase puede definirse como un gradiente térmico en la fase líquida (G), el cual al compararlo con el gradiente constitucional (G_c) permitirá establecer la naturaleza de la interfase en términos de estabilidad.

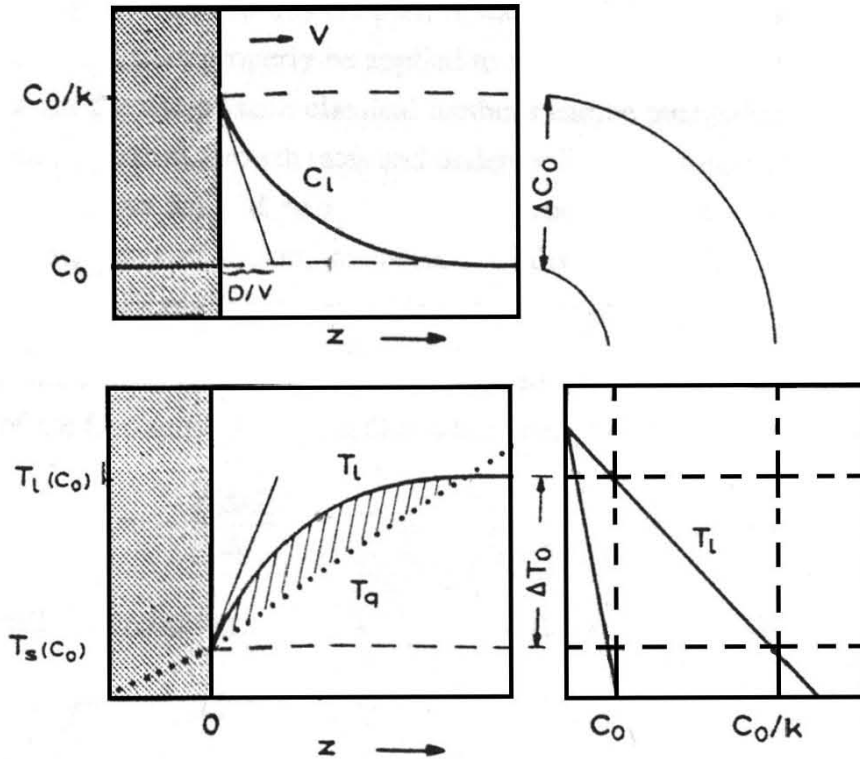


Fig. II.5 Distribución de soluto en la interfase líquido – sólido[5]

De tal forma que cuando $mGc > G$ se forma una zona en la cual la temperatura del metal está por debajo de la temperatura de líquidus (Fig. II.5, región sombreada), es decir se encuentra subenfriado. Esta condición establece el criterio de subenfriamiento constitucional [14,15] cuyo cumplimiento implica la formación de una interfase inestable, es decir con protuberancias, las cuales no pueden ser eliminadas debido a que en ellas existe un mayor gradiente de concentraciones que tienden a preservarlas.

II.3.3. Capilaridad

El criterio de subenfriamiento constitucional presenta algunos inconvenientes debido a que ignora el efecto de la tensión superficial, la cual actúa como un inhibidor en la formación de perturbaciones. Por otro lado, sólo considera al gradiente térmico en el líquido y no proporciona información respecto a la magnitud de las perturbaciones generadas.

En este sentido Mullins y Sekerka [16] formularon una teoría en la cual se calcula la respuesta de una interfase planar a una perturbación en su forma, ello implica establecer los efectos de la difusión de calor y soluto sobre el crecimiento o decaimiento de la perturbación de la interfase.

Aunado a lo anterior, esta teoría considera que la difusión de soluto y la convección tienen un efecto despreciable y nulo respectivamente en el desarrollo de las protuberancias asociadas a la interfase líquido - sólido, las cuales son representadas a partir de una función senoidal.

Para establecer la amplitud de la perturbación en función del tiempo, se asume que el campo térmico para las fases sólida y líquida así como el campo solutal para la fase líquida evolucionan en condiciones de estado estable.

Aunado a lo anterior se supone que:

1. Las temperaturas de las fases sólida y líquida son iguales entre sí.
2. Se establece que las temperaturas y concentraciones absolutas en la interfase deben corresponder a la suma del subenfriamiento constitucional y el asociado a la capilaridad.
3. Finalmente la velocidad de avance de la interfase se establece a partir del flujo de calor que se disipa a través de la interfase, esta velocidad debe ser la misma que la obtenida a partir de la difusión de soluto, con lo cual la siguiente relación es obtenida.

$$\frac{\dot{\varepsilon}}{\varepsilon} = \left(\frac{V}{mGc} \right) \left(b - \frac{V}{D} \right) (-w^2\Gamma - G + mGc) \quad (\text{II.16})$$

Donde el término $\dot{\varepsilon}$ representa la variación de la amplitud respecto al tiempo ($d\varepsilon/dt$).

Cabe señalar que el signo del cociente $\dot{\varepsilon} / \varepsilon$ permite establecer la estabilidad de la interfase, de tal forma que si éste es positivo, la perturbación en la interfase tenderá a amplificarse. En cambio, si el cociente es negativo, la interfase será estable.

Por otra parte, la longitud de onda a la cual la interfase ésta perturbada se establece a partir de considerar la condición en la cual $(d\varepsilon/dt) = 0$, lo anterior implica que alguno de los tres términos de la ecuación II.16 debe ser igual a cero. En el caso del primer término este será siempre positivo. El segundo término establece que esto es posible si la longitud λ tiende a infinito. En el caso del tercer término, esto ocurre si :

$$w^2\Gamma = mG_c - G \quad (\text{II.17})$$

lo que establece que la longitud de onda será:

$$\lambda_i = 2\pi \left(\frac{\Gamma}{mG_c - G} \right)^{1/2} \quad (\text{II.18})$$

Cabe señalar que el término $(\Gamma/mG_c - G)^{1/2}$ de la ecuación II.16 representa una relación entre la fuerza asociada a la capilaridad y la fuerza motriz para la inestabilidad.

Suponiendo que el denominador de este término tiende a cero, la longitud de onda tenderá al infinito, condición que implica el desarrollo de una interfase plana.

Por otra parte, asumiendo que el término mG_c es mucho mayor al gradiente térmico G , es posible establecer que la longitud de onda bajo estas condiciones estará dada a partir de la relación:

$$\lambda_i = 2\pi \left(\frac{D\Gamma}{V\Delta T_o} \right)^{1/2} \quad (\text{II.19})$$

La expresión II.19 establece que la longitud de onda de una interfase inestable es definida a partir de una longitud capilar $(\Gamma/\Delta T_o)$ y de una longitud difusiva (D/V) .

II.3.4. Crecimiento Dendrítico

La solidificación dendrítica es la forma de crecimiento más representativa de un proceso industrial para metales puros o aleaciones. Dependiendo de las condiciones que rigen la extracción de calor, el crecimiento dendrítico puede dar origen a dos estructuras diferentes denominadas columnar y equiaxial [17]:

a) Estructura columnar : Está caracterizada por un avance de la interfase líquido – sólido en dirección opuesta a la extracción de calor, lo que restringe el crecimiento de la fase sólida a la velocidad de avance de las isoterms.

La etapa de crecimiento va precedida del rompimiento de la interfase planar líquido - sólido, lo que implica la creación de perturbaciones, las cuales al hacerse más pronunciadas establecen una marcada diferencia en el crecimiento de las puntas y las depresiones creadas a lo largo de la interfase. Esto se debe a que el soluto apilado en las puntas se rechaza

lateralmente, haciendo más difícil la difusión en las depresiones, lo que crea una estructura celular, la cual en condiciones apropiadas da origen a la estructura dendrítica.

Las principales diferencias entre células y dendritas se establece a partir de las condiciones de crecimiento, que en el caso de las primeras ocurre en condiciones cercanas al límite establecido por el criterio de subenfriamiento constitucional o bien cuando se alcanza la velocidad de estabilidad absoluta. En el caso de las dendritas su crecimiento se desarrolla lejos del límite de estabilidad y tienden a adoptar una orientación lo más próxima a la dirección del flujo de calor debido a la anisotropía de propiedades tales como la tensión superficial. La transición celular – dendrítica es resultado de una optimización en la forma en la que se da el crecimiento celular lo que provoca una división de células o bien un estancamiento en el crecimiento de las mismas.

La representación geométrica de la dendrita, consta de una punta la cual constituye menos del 1% de la longitud de la misma. Atrás de la punta, nuevas perturbaciones pueden originarse formando nuevos brazos, cuyo crecimiento es paralelo al eje principal.

b) Estructura equiaxial: Se origina por la creación de un flujo de calor que va del sólido formado hacia el líquido subenfriado, lo que provoca que la interfase líquido – sólido avance en ese mismo sentido. La velocidad a la que esto sucede está determinada por el grado de subenfriamiento alcanzado por la fase líquida. Al encontrarse rodeado de líquido, la fase sólida tiende a crecer radialmente, debido a que el calor es extraído en forma isotrópica.

La velocidad de crecimiento de una dendrita así como su espaciamiento están determinados por el comportamiento mostrado en la punta de la dendrita [17], ya que durante su crecimiento, el calor o soluto son rechazados. Estos procesos difusivos son originados por gradientes en el líquido asociados a diferencias en la temperatura, o en la concentración adelante del cristal en crecimiento.

Por tanto, un subenfriamiento total puede ser definido como la suma de los efectos anteriores más la suma del efecto de la tensión superficial tal como lo indica la siguiente ecuación.

$$\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_l + \Delta T_s \quad (\text{II.20})$$

Basados en las características propias del crecimiento direccional o equiaxial, es posible realizar el planteamiento de un modelo que relacione la velocidad de avance de la interfase con alguna distancia microestructural y el subenfriamiento total. En el caso de la solidificación equiaxial es necesario establecer como se lleva a cabo la difusión de calor y soluto simultáneamente. Por otra parte, en la solidificación columnar, el hecho de que el calor latente fluya a través del sólido permite suponer en primera instancia que es la difusión de soluto el mecanismo que limita la velocidad de avance de la interfase.

II.3.4.1. Crecimiento columnar dendrítico

Para establecer el vínculo existente entre la velocidad de crecimiento y la geometría de la punta dendrítica, es necesario hacer una suposición acerca de la forma geométrica que esta adopta. Los casos más simples son considerar que la punta de la dendrita adopta la forma de un hemisferio o de un paraboloides de revolución [18,19]. En ambas opciones, el soluto se distribuye más eficientemente alrededor de la punta en relación con el caso de una interfase plana. Lo que se manifiesta en la creación de una capa límite de menor extensión que para el caso de una interfase plana.

La distribución de soluto puede representarse como un cambio en la concentración ΔC en la punta con respecto a la diferencia en la concentración asociada a la saturación de soluto (ΔC^*). Dicho cociente recibe el nombre de supersaturación (Ω), el cual a su vez puede ser expresado a través de una diferencia de temperaturas representada como ΔT_c (ver Figura II.6).

La importancia de la supersaturación radica en el hecho de que esta constituye la fuerza motriz del crecimiento dendrítico, por tanto la velocidad de crecimiento aumentará conforme el valor numérico de la supersaturación lo hace. Esto implica que si el valor de este parámetro es cero el crecimiento dendrítico columnar simplemente no tendrá lugar.

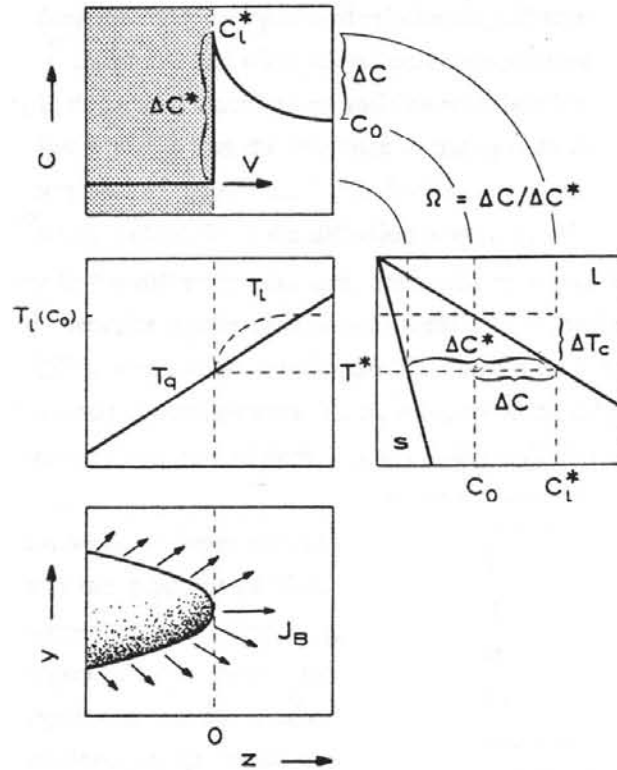


Fig. II.6. Representación grafica de la supersaturación de soluto y su incidencia sobre el crecimiento dendrítico [5]

La estrecha relación entre la difusión de soluto o calor con la forma que adopta la punta es muy compleja de representar matemáticamente. Ivantsov [17,20] resolvió este problema para el caso en el que la punta dendrítica adopta la forma de un paraboloides de revolución, cuya solución esta dada por la siguiente relación.

$$\Omega = I(P_c) \quad (\text{II.21})$$

En la cual, el término $I(P_c)$ es la función de Ivantsov para el numero de Peclet solutal (P_c). Donde P_c es un numero adimensional que vincula al radio de la punta dendrítica (R), la velocidad de avance de la misma y al coeficiente de difusión (D) a través del cociente $(VR/2D)$. La función de Ivantsov puede representarse a través de una fracción continua [20], la cual al ser truncada en su primer término se reduce a:

$$I(P) \approx P \quad (\text{II.22})$$

Lo que implica que:

$$\Omega \approx P \quad (\text{II.23})$$

Le ecuación anterior es la solución aproximada que correspondería si la punta tuviera una forma hemisférica. Si se utiliza esta solución para analizar la relación existente entre la velocidad V y el radio de la punta dendrítica R. Al sustituir al número de Peclet solutal (Pc) en términos de los parámetros asociados a su definición, se tiene que el producto VR equivale a una constante. Lo anterior plantea la necesidad de encontrar un criterio que permita encontrar una combinación única de valores de V y R.

El hecho de que el producto VR sea igual a una constante permite establecer que existe una relación inversa entre el radio de la punta y la velocidad de crecimiento, esto indica que la difusión es más eficiente si el radio disminuye, sin embargo el radio de la punta presenta un valor límite que corresponde al asociado al radio crítico formado durante el proceso de nucleación (r_0) [5]. Lo que implica que si este límite físico es alcanzado, la velocidad de crecimiento deberá ser igual a cero, debido a que la fuerza motriz será empleada únicamente para crear la interfase líquido - sólido.

Recientemente otro criterio [21] basado en la teoría de estabilidad ha sido propuesto para establecer el radio de la punta. Para ello se asume que la dendrita crece en el límite de estabilidad marginal, por tanto el radio de la punta será equivalente a la perturbación con la longitud de onda más corta capaz de provocar el rompimiento de la interfase sólido – líquido, por tanto $R_s = \lambda_i$.

Considerando como primera aproximación la longitud de onda de la perturbación marginalmente estable de una interfase plana, se establece la relación:

$$\lambda_i = 2\pi(\delta_c s)^{1/2} \quad (\text{II.24})$$

La ubicación de los radios R^0 y R_s (definidos como criterios para establecer un valor único del radio) se muestran en la Figura II.8 para el sistema Ag-Cu [5], un tercer tamaño para el radio puede ser observado en esta figura, este correspondería a la máxima velocidad de crecimiento alcanzada por la dendrita y recibe el nombre de radio en el extremo (R_e).

Este hecho provocó que fuera sugerido como criterio para encontrar una solución única del producto VR [17].

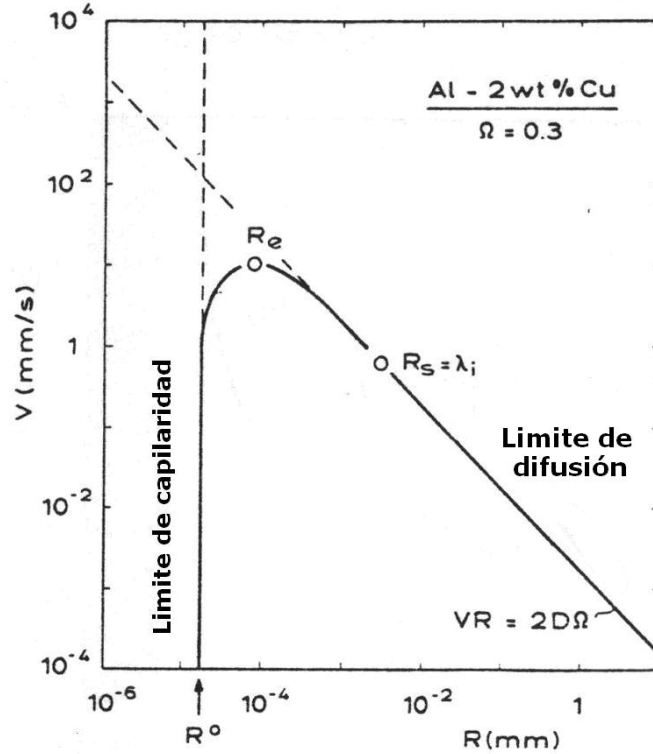


Fig. II.7. Criterios para establecer una solución única al producto VR [5].

A partir de esta figura es posible establecer que R_s es mayor que R^0 . Por otra parte la adopción de uno u otro radio depende de las condiciones que rigen el crecimiento.

Por tanto en el primer criterio, el mecanismo que determina la velocidad de avance de la interfase es la difusión de soluto mientras que el segundo criterio corresponde a un proceso controlado por la capilaridad.

Cabe señalar que los resultados experimentales de recientes trabajos [22] favorecen el criterio basado en el crecimiento alrededor de la estabilidad (R_s), en el cual la capilaridad tiene un efecto reducido en el mecanismo de crecimiento, por tanto la contribución de este mecanismo en la fuerza motriz es prácticamente nula.

Por consiguiente la mínima longitud de onda asociada a la inestabilidad puede representarse a partir de la ecuación II.25, la cual equivale al radio de la punta de la dendrita. Esta ecuación sirve como base para representar el crecimiento dendrítico en condiciones de solidificación direccional [23]

$$R = 2\pi \left(\frac{\Gamma}{mGc - G} \right)^{1/2} \quad \text{(II.25)}$$

El término correspondiente al gradiente constitucional (G_c) de la ecuación II.25 puede reescribirse en función de otros parámetros inherentes a la solidificación del sistema bajo estudio [5]. Aunado a lo anterior y suponiendo que el gradiente térmico (G) tiene poco efecto sobre el crecimiento de la interfase líquido – sólido, es posible establecer que la velocidad de crecimiento de esta interfase equivale a:

$$V = \frac{\Delta T_o k P_C^2 D}{\pi^2 \Gamma} \quad (\text{II.26})$$

A partir de la expresión II.26 es posible encontrar relaciones para el radio, el subenfriamiento constitucional y el número de Peclet solutal (P_c) bajo estas condiciones.

II.3.4.2. Crecimiento equiaxial dendrítico

De manera similar al crecimiento direccional, el modelado del crecimiento de una dendrita equiaxial requiere de encontrar una relación entre la velocidad de avance de la interfase y una longitud característica, asimismo es necesario establecer un criterio que permita la selección de este último parámetro.

Con respecto al primer punto, a diferencia del crecimiento columnar es necesario establecer la evolución de la difusión de soluto y calor, debido a que en el régimen equiaxial la disipación de calor ocurre a través del líquido, lo que implica que éste debe estar subenfriado. Este subenfriamiento representa por tanto la fuerza motriz para llevar a cabo el crecimiento equiaxial.

Respecto al segundo punto, la concordancia en los resultados obtenidos por algunos modelos [24,25] con los calculados experimentalmente [22,26-28] le han dado al criterio de estabilidad marginal el papel de un poderoso elemento en el desarrollo de modelos más sofisticados.

Uno de ellos lo constituye el modelo LGK [29] en el cual, el crecimiento equiaxial dendrítico parte de la siguiente relación.

$$mGc - \bar{G} = \frac{1}{\sigma^*} \frac{\Gamma}{R^2} \quad (\text{II.27})$$

Donde m es la pendiente de líquidus, G_c es el gradiente constitucional, G es el gradiente térmico promedio, σ^* es una constante cuyo valor aproximado es $1/4\pi^2$, Γ es el parámetro de Gibbs - Thompson y R es el radio de la punta dendrítica.

Durante el desarrollo de este modelo se considera que las conductividades del sólido y el líquido son iguales entre sí asimismo se supone que el gradiente del sólido es igual a cero. Lo anterior implica que el gradiente térmico (G) sea igual a $G_l/2$.

Los términos G_c y G pueden expresarse en función de diversos parámetros térmicos y cinéticos relacionados a la solidificación del sistema, con lo cual la siguiente ecuación es obtenida..

$$\Delta T_r = 2\sigma^* \left[\frac{\Delta H_f}{c} P_t - 2P_c m C_o p A(P_c) \right] \quad (\text{II.28})$$

La relación entre los números de Peclet solutal (P_c) y térmico (P_t) se establece a partir de igualar el producto VR encontrando la siguiente relación entre ellos:

$$P_c = (a/D)P_t \quad (\text{II.29})$$

La velocidad de avance de la interfase puede ser determinada una vez que el número de Peclet térmico es conocido, estableciendo con ello la siguiente relación:

$$V = \frac{2a}{P_t R} \quad (\text{II.30})$$

II.3.5. Crecimiento eutéctico

Como se mencionó al inicio de este capítulo la morfología eutéctica es una de las más importantes debido a que se encuentra presente en un gran número de aleaciones comerciales, su solidificación tiene características similares a las de los metales puros [30] ya que esta ocurre a una temperatura constante. Sin embargo, el líquido de composición eutéctica al solidificar da origen a dos fases sólidas formadas en un punto específico de temperatura y composición, en el cual las tres fases se encuentran en equilibrio, dicho punto constituye una característica específica de cada sistema binario.

Aunado al establecimiento de una temperatura propicia para la evolución de la morfología eutéctica, es necesario considerar las barreras energéticas asociadas a la formación y desarrollo de las interfases sólido-líquido, las cuales se manifiestan durante las etapas de nucleación y crecimiento. La etapa de nucleación del microconstituyente eutéctico ocurre de manera secuencial para las dos fases sólidas que lo constituyen, es decir una de las fases sólidas nuclea primero en el seno del líquido de manera heterogénea.

Posteriormente, los núcleos de la segunda fase sólida son formados también de manera heterogénea pudiendo usar como substrato a la primera fase sólida, a las impurezas presentes en el líquido o las paredes del molde.

Sin embargo, la manera en la cual la nucleación de la primera fase sólida ocurre es objeto de un gran debate hoy en día. Jackson [61] propone que la formación de un núcleo de fase sólida ocurre en un solo sitio de la fase líquida, a partir del cual la interfase sólido – líquido se extenderá en toda la pieza.. No obstante, existe la objeción de que los estudios que sustentan la hipótesis de un solo sitio de nucleación fueron realizados sobre regiones en las cuales una sola fase predomina. Por tanto esta fenomenología no puede ser extrapolada a aleaciones constituidas por más de una fase como es el caso de la solidificación eutéctica.

Basados en este argumento Li y colaboradores [62] realizaron diversos experimentos encaminados a establecer el mecanismo de nucleación de una aleación eutéctica Ni-Sn. Sus resultados indican que existe más de una colonia eutéctica en la muestra. Por consiguiente la nucleación de esta aleación tuvo lugar en más de una ocasión, este fenómeno se le ha denominado “nucleación copiosa”.

Por otro lado y una vez que las dos fases sólidas que constituyen al eutéctico han nucleado, la etapa de crecimiento comienza. La evolución de esta etapa se establece a partir de la formación de dos interfases sólido- líquido, las cuales sufren diversos cambios en su forma, dando origen a la obtención de un amplio espectro de morfologías eutécticas.

Las diversas morfologías del microconstituyente eutéctico son el resultado de la interacción de una serie de factores microestructurales propios del sistema.. Siendo los más importantes la entropía de fusión, las características de las interfases sólido-líquido, la velocidad de crecimiento de cada una de las interfases mencionadas, así como la relación de volumen entre cada una de las fases sólidas.

II.3.5.1. Clasificación de las diferentes morfologías eutécticas

Los eutécticos binarios han sido objeto de un gran número de clasificaciones basadas en su forma [49], en la naturaleza de las interfases sólidas que los constituyen [50] y en la fuerza motriz que origina el crecimiento de este micro constituyente [51,52].

Considerando los criterios anteriormente mencionados Crocker [53] realizó un estudio en el cual un total de 34 sistemas eutécticos fueron solidificados mediante la técnica de crecimiento acelerado. El uso de esta técnica permitió mediante un solo experimento determinar una serie de correlaciones entre diferentes microestructuras y velocidades de crecimiento.

Los resultados obtenidos fueron representados a través de dos diagramas, el primero de ellos es trazado en dos dimensiones y considera como variables a la entropía de fusión (ΔS_f) y a la fracción volumétrica de las fases sólidas (V_f). Cabe señalar que en esta representación la velocidad de crecimiento fue mantenida constante ($R \approx 5 \times 10^{-4}$ cm/s) como se muestra en la Figura II.8 [53]

El segundo diagrama es una representación tridimensional, en la cual se consideran las mismas variables del primero, solo que en este caso la velocidad de crecimiento es también una variable adicional. Tres perspectivas diferentes de este diagrama se muestran en las Figuras II.9 a-c [53].

Con base en este estudio, los sistemas eutécticos binarios se agrupan en dos grandes categorías denominadas eutécticos normales y eutécticos anómalos. Los eutécticos normales son aquellos eutécticos constituidos por dos interfases no facetadas, teniendo como característica esencial el hecho de que su entropía de fusión no excede los 5.5 cal/mol K. Dentro de esta categoría se ubican los eutécticos cuya morfología es laminar o en forma de placa, las cuales se ubican dentro de las zonas 1 y 2 respectivamente del diagramas esquematizado en la Figura II.8.

Los eutécticos anómalos son aquellos que se constituyen por una interfase facetada y una no facetada. En este caso su entropía de fusión es mayor a los 5.5 cal/mol K. Dentro de esta categoría los eutécticos pueden ser subdivididos en cuatro morfologías distintas.

Laminar quebrada: Esta morfología corresponde a las regiones ubicadas en valores menores a un 10% de V_f , las cuales abarcan la zona del diagrama identificada por el número 3 (Fig. II.8). Un ejemplo de esta morfología lo constituye el sistema Ag-Bi.

Hojuelas irregulares: Dentro de esta categoría, los eutécticos presentan una combinación de diversas formas geométricas en las cuales se aprecian láminas quebradas junto con pequeños brazos laterales. Estos últimos pueden ser atribuidos a la frontera entre los eutécticos irregulares y las laminas quebradas. A esta categoría pertenecen los sistemas Al-Si, Si-Ag y Sb-Pb los cuales son ubicados en la región 4 de la Figura II.8.

Regular Compleja. La morfología regular compleja se caracteriza por tener valores mayores al 20% de Vf. Esta región se representa por el número 5 del diagrama bidimensional (Fig II.8). Las características principales de esta morfología son la presencia de proyecciones celulares macrofacetadas en la interfase líquido-sólido. En las regiones intercelulares de dichos eutécticos la estructura es irregular y constituye un factor decreciente de la microestructura total conforme Vf se incrementa..

Fibrosa. Esta categoría es denominada también como eutécticos cuasiregulares en los cuales se aprecia la presencia de las morfologías laminar y fibrosa contenidas en diferentes proporciones. La ubicación de esta morfología corresponde a altos valores de la entropía de fusión y del factor Vf, los cuales corresponden a la región 6 de la figura II.8.

Los resultados obtenidos por Crocker [53] hacen posible establecer algunas generalidades relacionadas a la obtención de un eutéctico laminar o regular y un eutéctico anómalo. La primera de ellas considera que si la entropía de fusión del eutéctico binario es menor a 5.5 cal/mol K, la morfología eutéctica solidifica en forma de lamina o placa.

El caso contrario se presenta cuando una de las fases tiene una alta entropía de fusión, lo que provoca la creación de una interfase facetada, lo que a su vez favorece la obtención de un eutéctico irregular o anómalo [33].

Otro de los factores a analizar es la fracción relativa de las fases (Vf) en estado sólido [31,32], si Vf tiende a 0.5 existirá una marcada tendencia para la formación de láminas; por otra parte si Vf es menor a 0.28 para alguna de las fases, la morfología eutéctica tenderá a ser anómala.

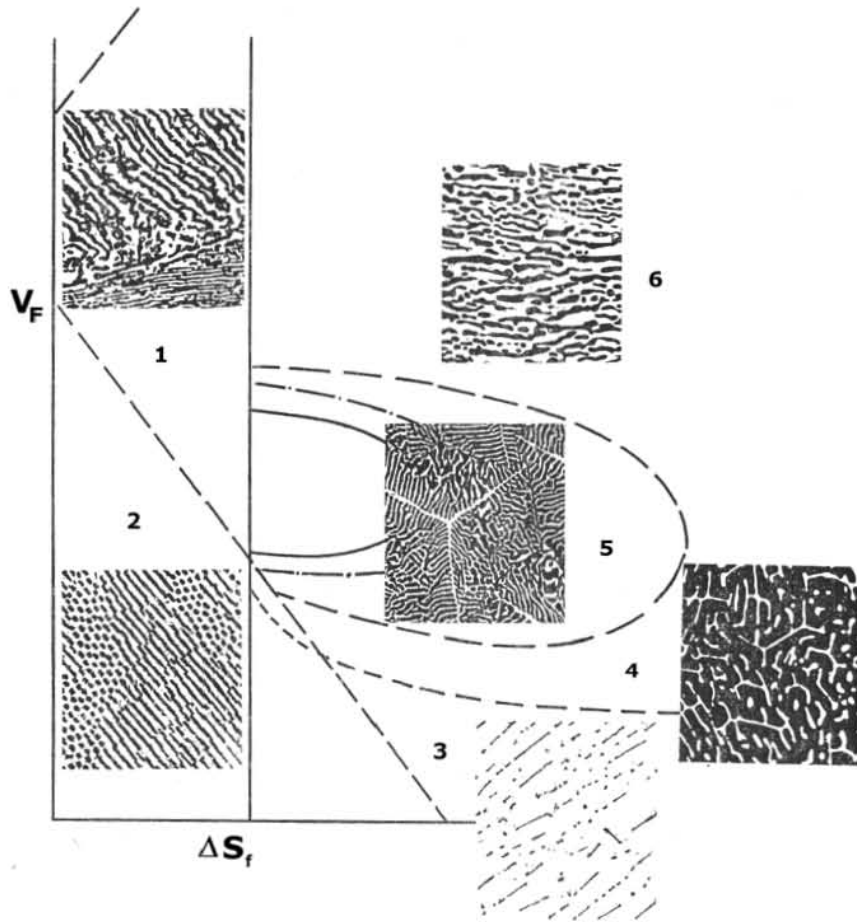
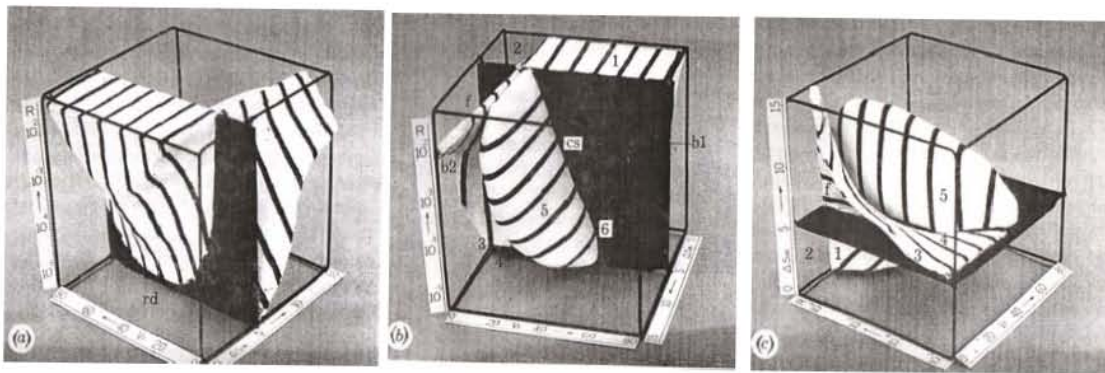


Figura II.8. Clasificación de las diferentes morfologías eutécticas [53].



Figuras II.9 a, b y c. Diagrama tridimensional para ubicar las diferentes morfologías eutécticas propuestas por Crocker[53].

II.3.5.2. Teoría del crecimiento eutéctico

Como se mencionó al inicio de esta sección el desarrollo de la morfología eutéctica es precedida de las etapas de nucleación y crecimiento. La nucleación de cada una de las fases sólidas que forman al microconstituyente eutéctico ocurre de manera heterogénea, apegándose a los aspectos ya descritos en la sección II.2 del presente capítulo.

Posterior a la nucleación de las fases sólidas, se tiene la evolución de las dos interfases sólido-líquido, la cual determinará la forma y las dimensiones desarrolladas por el microconstituyente eutéctico durante la solidificación. En términos generales se ha podido establecer [5] que la estructura eutéctica representa sólo una décima parte del tamaño desarrollado por los troncos primarios dendríticos en condiciones similares de crecimiento.

Esto implica que el crecimiento del microconstituyente eutéctico ocurre bajo la existencia de una gran área interfacial entre las dos fases que lo conforman.

La coexistencia de ambas fases durante el crecimiento genera una alta energía interfacial la cual puede relacionarse a la disimilaridad entre las fases, lo que provoca que existan direcciones cristalográficas preferenciales a través de las cuales se minimiza la energía mencionada.

La teoría de crecimiento eutéctico [34] ha sido desarrollada considerando que las dos fases sólidas (α y β) forman en su conjunto una interfase plana con respecto a la fase líquida. Cabe señalar que las láminas alternadas de α y β constituyen nuevas interfases, las cuales son perpendiculares a la interfase líquido – sólido y paralelas en sentido opuesto a la dirección de crecimiento.

Considerando que el espaciamiento laminar eutéctico (λ) representa el ancho de las dos láminas, es posible por cuestiones geométricas definir como la región de análisis la distancia $\lambda/2$, representada en la Figura II.10. Una de las hipótesis fundamentales de esta teoría [34] consiste en suponer que la interfase eutéctica líquido – sólido es isotérmica.

Simultáneamente, es necesario conocer las composiciones de las fases sólidas α y β , una primer aproximación al respecto la da el diagrama de fases correspondiente al sistema de interés. Un ejemplo típico de un sistema eutéctico se ilustra en la Figura II.10, donde es posible apreciar que existe una gran diferencia en la composición de cada una de las fases

que conforman al eutéctico. Por otro lado, se puede apreciar que la composición eutéctica se ubica entre las composiciones de las fases terminales.

Considerando que el crecimiento se lleva a cabo en condiciones de estado estable, es posible asumir que la concentración promedio del sólido equivale a la de la fase líquida, lo que implica que en este proceso la difusión de soluto juega un papel muy importante.

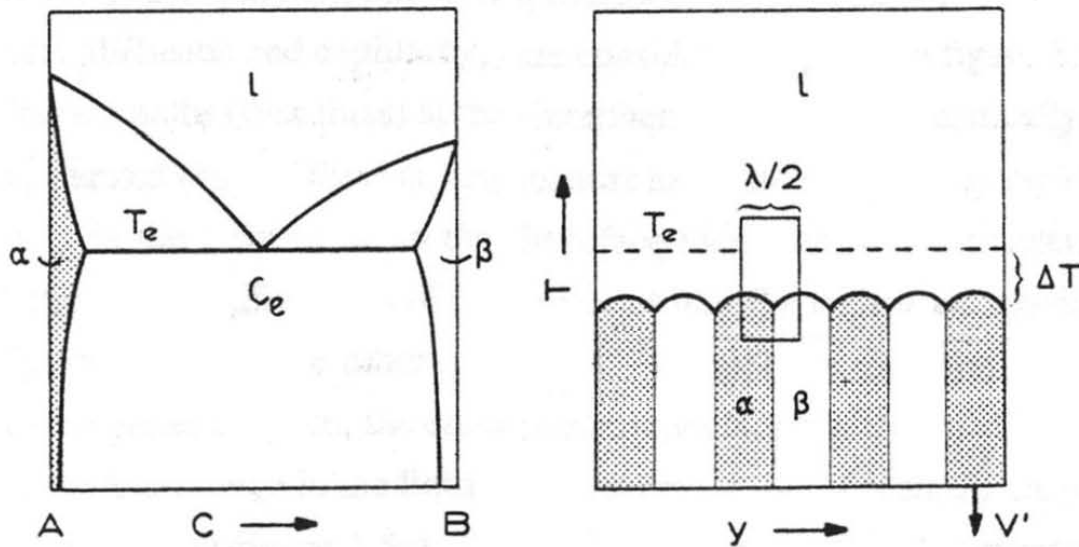


Fig. II.10. Avance de la interfase eutéctica formada por dos fases sólidas (α y β) subenfriadas respecto a la fase líquida[5]

Para representar este fenómeno se supone que cada fase por separado desarrolla la formación de una capa límite, la cual en términos de un mismo componente, por ejemplo B, se traduce en el hecho de que la fase α rechazará los átomos de este componente hacia la fase líquida. Al mismo tiempo, en la fase β habrá un flujo de átomos de B provenientes del líquido hacia el sólido. Un caso análogo ocurrirá para el caso del componente A, tal como se esquematiza a través de la Figura II.11.

El mecanismo anterior explica el desarrollo del microconstituyente eutéctico estableciendo a la difusión acoplada de los solutos A y B como la fuerza motriz del crecimiento eutéctico. La evolución de este proceso provocará que el enriquecimiento de soluto mostrado por el crecimiento independiente de cada fase se vea disminuido, induciendo que la temperatura de la interfase sólido - líquido se aproxime a la temperatura eutéctica de equilibrio.

Sin embargo, aún cuando la proximidad de las láminas favorece la difusión y por consiguiente el crecimiento del eutéctico, también genera un efecto opuesto proveniente de un incremento en la energía asociada a un aumento en la curvatura de la interfase sólido – líquido conforme λ disminuye.

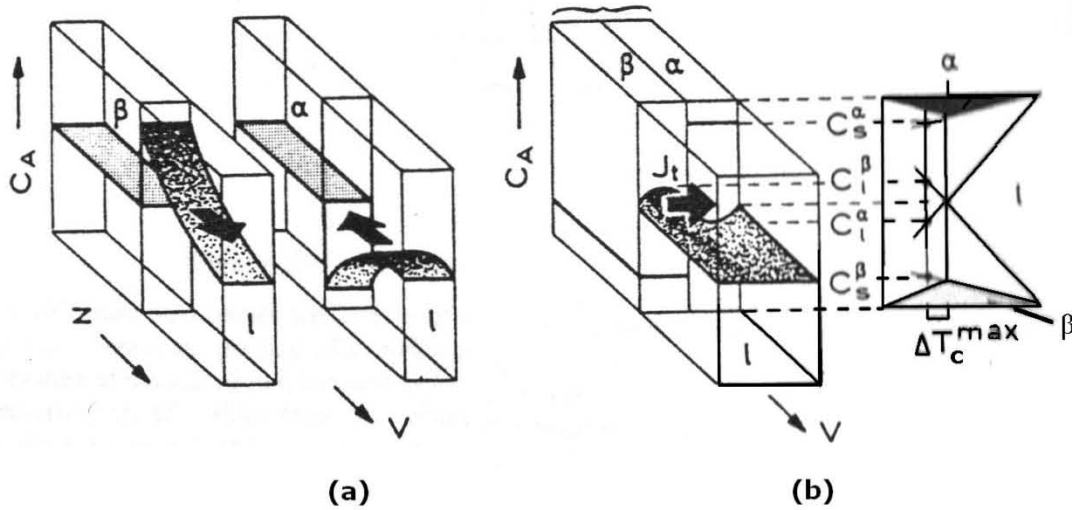


Fig. II.11 Representación del crecimiento acoplado de las fases α y β el cual da origen al crecimiento del micro constituyente eutéctico [5].

Este efecto ocasiona un subenfriamiento asociado a la curvatura, provocando que las líneas de líquidus para las fases α y β se modifiquen con respecto al estado de equilibrio como se indica en la Figura II.12.

La formulación de un modelo capaz de representar el crecimiento eutéctico parte de establecer la evolución del flujo de soluto delante de la interfase móvil sólido – líquido (de espesor $\lambda/2$). Lo anterior requiere hacer una suposición respecto a la geometría de la interfase sólido – líquido, asimismo se plantea que en el origen de esta interfase, la variación de la cantidad de materia que pasa a través de ella es constante con respecto al tiempo.

El caso más simple consiste en suponer que la interfase sólido – líquido es plana, sin embargo, es necesario encontrar para cada fase sólida, una relación que vincule al punto de fusión local con la distribución de la temperatura impuesta por las condiciones externas.

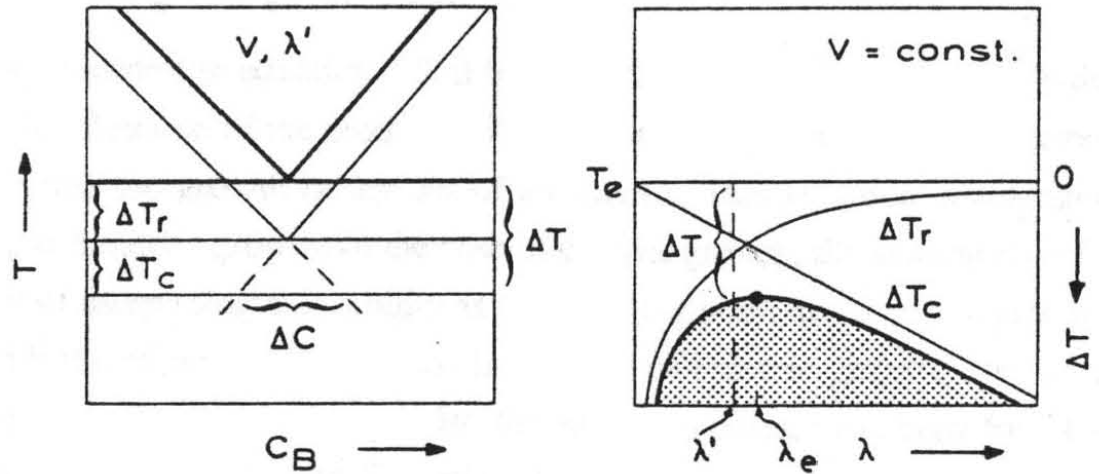


Fig. II.12. Efecto de la curvatura sobre el subenfriamiento desarrollado en una aleación eutéctica [5].

Lo anterior requiere hacer un estimado de las distintas variables involucradas en la evolución de la interfase sólido – líquido, para ello se considera un promedio de las variables de interés.

Finalmente, se requiere efectuar un acoplamiento entre cada una de las fases que intervienen en el crecimiento eutéctico, con el fin de obtener una descripción global de la evolución de la interfase sólido – líquido. Para tal fin se plantean las siguientes hipótesis:

- 1) Cálculo del subenfriamiento promedio
- 2) Cálculo del subenfriamiento por curvatura
- 3) Igualación de ambos subenfriamientos

La aplicación del primer punto implica, calcular la variación de la concentración promedio para las fases α y β , lo que permite conocer los subenfriamientos solutales asociados. El segundo término a considerar es el vinculado a la capilaridad, por tanto es necesario evaluar las curvaturas de las fases α y β , con el fin de establecer el subenfriamiento correspondiente a este término.

Por consiguiente, los subenfriamientos totales para cada fase equivalen a la suma de los subenfriamientos solutal y de curvatura. Considerando que las interfases sólido – líquido deben ubicarse en una misma isoterma y suponiendo que las distancias entre las fases sólidas es muy pequeña.

Es posible suponer que los subenfriamientos entre ambas fases es prácticamente el mismo, por lo que el subenfriamiento eutéctico total estaría dado por la relación

$$\Delta T = K_c \lambda V + \frac{K_r}{\lambda} \quad (\text{II.31})$$

Donde las constantes K_c y K_r se definen como:

$$K_c = \frac{|m_\alpha| m_\beta| (C^\beta - C^\alpha)}{|m_\alpha| + |m_\beta| 2\pi D} \quad (\text{II.32})$$

$$K_r = \frac{2f |m_\alpha| \Gamma_\beta \text{sen}(\theta_\beta) + 2(1-f) |m_\beta| \Gamma_\alpha \text{sen}(\theta_\alpha)}{f(1-f)(|m_\alpha| + |m_\beta|)} \quad (\text{II.33})$$

Donde los términos m , Γ y θ representan la pendiente de líquidus, el parámetro de Gibbs – Thompson y el ángulo formado por la fase sólida con la fase líquida, cada una de estas variables corresponde a cada una de las fases que constituyen al eutéctico (representadas por los subíndices α y β).

En el caso de la ecuación II.31 el primer término representa el subenfriamiento asociado a la difusión mientras que el segundo representa el subenfriamiento por curvatura, ambos mecanismos son ilustrados en la Figura II.13. A partir de esta figura se puede apreciar la variación del subenfriamiento total en términos del espaciamiento eutéctico, el comportamiento de esta gráfica muestra similitudes al crecimiento dendrítico, basadas en la competencia de ambos mecanismos. De tal forma que es posible establecer las regiones de predominancia de cada mecanismo alrededor de un valor de subenfriamiento mínimo.

Para establecer este subenfriamiento mínimo se aplica la condición $(d\Delta T/d\lambda) = 0$ a la ecuación II.31 generando la siguiente relación:

$$\lambda^2 V = \frac{K_r}{K_c} = \frac{4\pi D}{f(1-f)} \frac{f |m_\alpha| \Gamma_\beta \text{sen}(\theta_\beta) + (1-f) |m_\beta| \Gamma_\alpha \text{sen}(\theta_\alpha)}{|m_\alpha| |m_\beta| (C^\beta - C^\alpha)} \quad (\text{II.34})$$

El resultado obtenido por la ecuación II.34 establece un valor único para el producto λV^2 y es por tanto el equivalente al punto de operación para el crecimiento dendrítico. Este criterio recibe el nombre de espaciamiento extremo, existe otro criterio denominado espaciamiento óptimo asociado a la velocidad de crecimiento máxima.

Si los valores de V y λ son despejados de la expresión II.34 y sustituidos en la ecuación II.31 se obtienen las expresiones siguientes validas para el criterio de espaciamiento extremo:

$$\frac{\Delta T}{\sqrt{V}} = 2\sqrt{K_c K_r} \quad (\text{II.35})$$

$$\Delta T \lambda = 2K_r \quad (\text{II.36})$$

Las ecuaciones anteriores permiten representar la forma en la que un eutéctico regular lleva a cabo su crecimiento. Ciertas consideraciones han hecho posible refinar aun más el modelo propuesto por Jackson y Hunt [34] como son el efecto que la diferencia en las densidades de cada una de las fases tiene sobre el crecimiento [35] o bien el asumir una interfase no isotérmica [36]. Sin embargo los modelos anteriores son aplicables en el caso de eutécticos regulares.

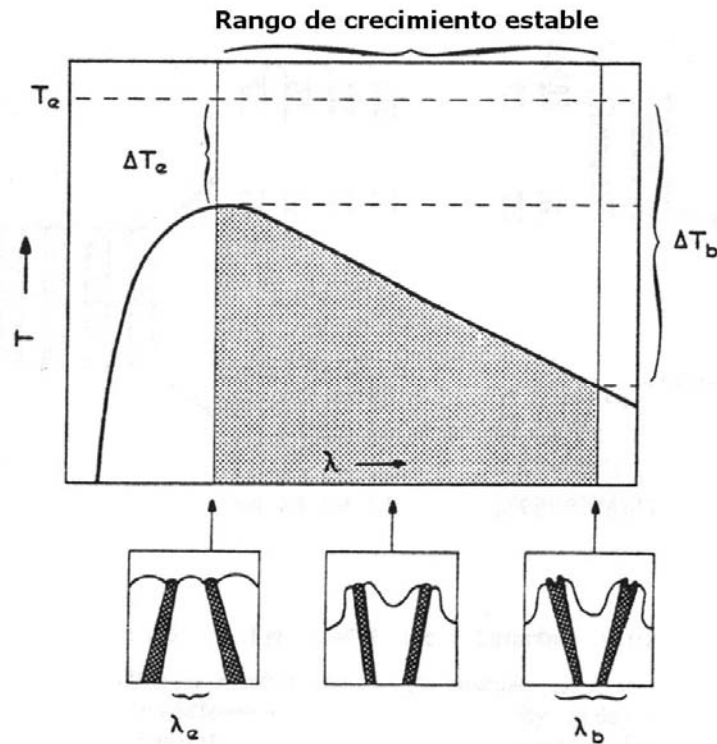


Fig. II.13. Efecto de la difusión y la curvatura sobre el espaciamiento interláminar eutéctico [5].

Una de las características principales de los eutécticos irregulares (Al-Si, Fe-C) es [37,39] el hecho de que el espaciamiento entre cada una de las láminas no tiene un valor definido, por lo que se dice que crecen de manera irregular. Esta situación crea la necesidad de definir un nuevo parámetro que permita ajustar el principio de subenfriamiento mínimo utilizado para definir el espaciamiento adoptado por un eutéctico regular. Este parámetro recibe el nombre de punto de operación eutéctico Φ y adopta un valor cercano a uno en eutécticos regulares.

La naturaleza del crecimiento irregular es ilustrada a partir de la Figura II.14. En esta figura es posible apreciar dos casos asociados al crecimiento de un eutéctico irregular, el primero de ellos representa el caso en el que las láminas de las fases divergen.

Cuando esto sucede la interfase correspondiente a la lámina con una mayor fracción volumétrica tiende a contraerse con el fin de compensar el exceso de soluto en su centro.

Conforme el soluto se acumula, el subenfriamiento se incrementa hasta que el efecto por curvatura no puede compensar este cambio y la interfase se hace no isotérmica.

Finalmente las fases divergentes alcanzan un espaciamiento tal que aún las láminas de la fase con menor fracción volumétrica sufrirán una depresión en su interfase, provocando que la lámina se divida en dos en el espaciamiento λ_b .

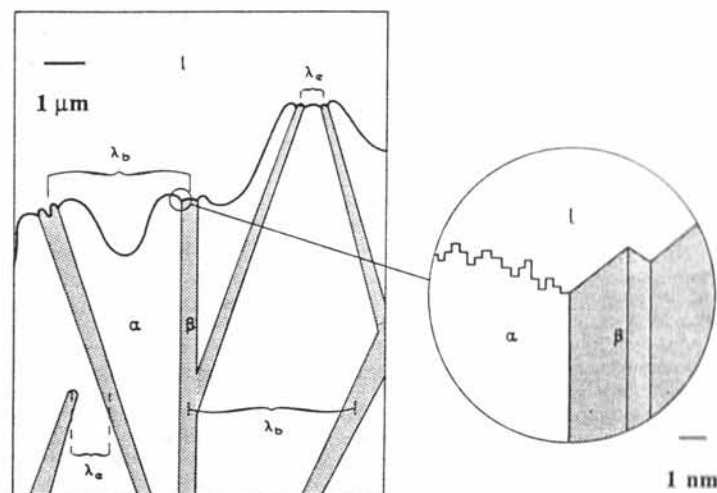


Fig. II.14. Crecimiento de un eutéctico irregular [5].

En el caso del crecimiento convergente, el espaciamiento disminuirá conforme el crecimiento se lleva a cabo provocando un incremento en la curvatura de ambas fases. Esto ocasiona el cese del crecimiento debido a que el enriquecimiento de soluto disminuye. Por consiguiente, un incremento en la temperatura de la interfase se produce debido a que la interfase facetada no puede cambiar su dirección de crecimiento. En consecuencia, el espaciamiento tenderá a ser menor con respecto al espaciamiento extremo, sin embargo esto a su vez generará una súbita disminución en la temperatura de la interfase impidiendo con ello alcanzar un valor inferior al del espaciamiento extremo (λ_e).

Por lo anterior, es posible establecer un rango de valores asociados al espaciamiento eutéctico ($\lambda_e < \lambda < \lambda_b$) dentro del cual este microconstituyente crecerá de manera estable. En el caso del espaciamiento asociado a la ramificación de una lámina (λ_b) se ha intentado utilizar un análisis de estabilidad análogo al caso de la solidificación dendrítica. Sin embargo éste enfrenta serias dificultades vinculadas a la representación del gradiente de concentraciones en la interfase no isotérmica [5]

II.3.5.3. Crecimiento competitivo entre dendritas y el microconstituyente eutéctico

De manera similar que en el caso de aleaciones monofásicas, las aleaciones eutécticas pueden presentar inestabilidades en su interfase, las cuales pueden manifestarse en una sola de las fases que componen la estructura del eutéctico o bien en ambas. Este último caso es sumamente complejo de cuantificar y sugiere que un tercer elemento es el causante de este fenómeno, que origina la formación de células y dendritas eutécticas.

Regresando al caso en el que sólo una de las fases sufre inestabilidad en su interfase, la estructura que se forma constará de dendritas monofásicas rodeadas del microconstituyente eutéctico formado entre los brazos dendríticos secundarios.

Esto se debe a que al formarse la capa límite adelante de la interfase sólido – líquido se favorece que una de las fases se subenfrie constitucionalmente. Dado que en aleaciones de composición no eutéctica la fase primaria posee una mayor temperatura que el microconstituyente eutéctico, es de esperarse que esta fase tenga un mayor subenfriamiento y por ende una mayor velocidad de crecimiento con respecto al eutéctico. Esto da como resultado la obtención de una estructura mixta formada por dendritas y eutéctico.

Sin embargo ciertas condiciones de proceso pueden eventualmente provocar que el microconstituyente eutéctico crezca más rápido que las fases sólidas que lo conforman. El crecimiento de estas fases se representaría a través de la teoría del crecimiento dendrítico.

Lo anterior es la explicación por la cual una estructura completamente eutéctica es encontrada en aleaciones cuya composición difiere del punto eutéctico [40-41].

Basados en los resultados experimentales obtenidos por Molard y Flemings [42] y en el desarrollo teórico realizado por Jackson y Hunt [43], Jackson [44] sugirió la teoría de la zona acoplada. En la cual plantea que la estructura predominante será aquella que tenga una mayor velocidad de crecimiento a un nivel de subenfriamiento constitucional fijo.

Esta zona acoplada representa el rango de condiciones de crecimiento dentro del cual una estructura completamente eutéctica es obtenida. Más tarde Burden y Hunt [45] propusieron sobreponer estos cálculos en el diagrama de fases correspondiente al sistema bajo estudio, tal como se muestra en las Figuras II.15(a)-(b).

Esta representación ha permitido apreciar de manera clara dos tipos característicos en la forma adoptada por la zona acoplada. El primero de ellos es de tipo simétrico característico de sistemas en los cuales ambas interfases son no facetadas (Fig. II.15a) por lo que las velocidades de crecimiento para las dos fases son muy similares entre sí. Ejemplo de ello es el sistema Pb-Sn.

La zona acoplada será sesgada, es decir desplazada hacia alguno de los lados del diagrama (ver Fig. II.15b) cuando las dos fases que constituyen al eutéctico tienen una interfase del tipo no facetada – facetada, como en el caso de los sistemas Al-Si [46] y Fe-C [47,48].

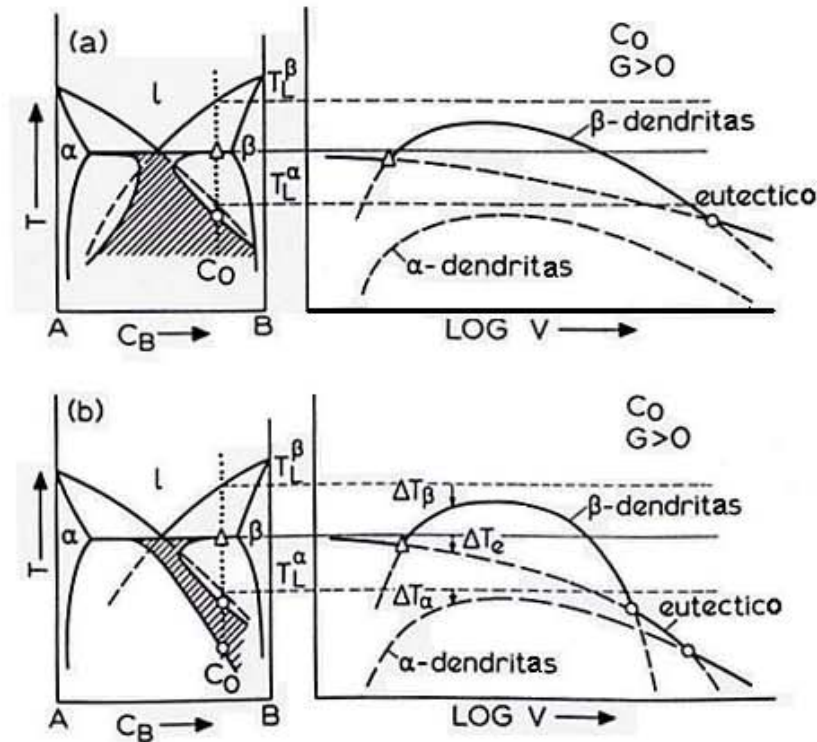


Fig. II.15 Representación de la zona acoplada del a) tipo simétrica y b) tipo sesgada [5]

II.3.5.4. Origen físico de los eutécticos anómalos

Si bien los diagramas mostrados por las figuras II.8 y II.9 constituyen una valiosa herramienta para clasificar las distintas morfologías eutécticas no explican el origen físico de los eutécticos anómalos: En este sentido, el desarrollo de modernas técnicas experimentales inhibitoras de la nucleación heterogénea han permitido elucidar que la morfología eutéctica anómala guarda una estrecha relación con el grado de subenfriamiento alcanzado durante la etapa de nucleación. Lo anterior ha permitido establecer para una gran cantidad de sistemas un grado de subenfriamiento crítico en el cual la morfología anómala es predominante con respecto a la morfología laminar.

Pese a ello, hoy en día no existe una teoría que explique con precisión el porque es necesario alcanzar una magnitud critica para el subenfriamiento y como incide este en la obtención de una morfología eutéctica anómala. Lo anterior se debe a que existen diversas teorías que explican algunos de los aspectos relacionados al desarrollo de altos subenfriamientos en sistemas eutécticos y su efecto sobre la morfología eutéctica.

A continuación se describen brevemente los aspectos de mayor relevancia de cada una de las teorías mencionadas.

La primera de estas teorías es la postulada por Kattamis y Flemings [54]. quienes proponen que la formación del eutéctico anómalo Ni-Sn es el resultado de la descomposición de la fase primaria α (rica en estaño) la cual al nuclear a un subenfriamiento cercano a los 70 °C, se satura y crece de forma independiente durante la recalcificación. Sin embargo, surge la disyuntiva respecto al mecanismo de formación del eutéctico anómalo, el cual puede formarse a través de dos posibles rutas, una de ellas es que una parte de la fase α se descompone para formar la fase η (Ni_3Sn). La otra ruta planteada es que la fase α forma una red bifásica compuesta por esta fase junto con la fase líquida remanente. Posteriormente, la fase η nuclea en el seno de la fase líquida y crece con lo cual se origina la morfología eutéctica anómala compuesta por la solución sólida α rica en estaño y la fase η representada por el intermetálico. Ni_3Sn .

Sin embargo Jones [55] sostiene que el argumento planteado por Kattamis implica que la fase η (Ni_3Sn) del micro constituyente eutéctico del sistema Ni-Sn debería encontrarse en los ejes ortogonales a los brazos dendríticos de la fase α . Dado que este autor no encuentra evidencia experimental de lo anterior, plantea que la formación del eutéctico anómalo es el resultado de un crecimiento desacoplado de las fases α y η .

Los trabajos pioneros de Kattamis y Jones dieron pie a nuevos experimentos en los cuales técnicas como la levitación electromagnética y el tubo de caída [56] han permitido tener un mejor control de las condiciones en las cuales una muestra muy pequeña de aleación eutéctica solidifica en condiciones de altos subenfriamientos. La compleja instrumentación de ambas técnicas permite la inhibición de la nucleación heterogénea así como la determinación de la evolución térmica de la muestra. Lo anterior ha permitido el planteamiento de teorías más refinadas respecto al origen físico de la morfología eutéctica anómala. .

Una de ellas es la que plantea Wei [57] quien analizó la solidificación del eutéctico Co-Sb encontrando que la morfología eutéctica laminar es predominante a subenfriamientos menores a 50°C. Por otra parte si el subenfriamiento supera los 150°C, la morfología predominante será la anómala, finalmente si el subenfriamiento alcanzado por la muestra se ubica entre los 50 y 150 °C, la muestra presenta una mezcla de ambas morfologías. Lo

anterior confirma que un subenfriamiento crítico es requerido para la formación del eutéctico anómalo. Considerando que el grado de subenfriamiento alcanzado por la aleación y la velocidad de crecimiento del microconstituyente eutéctico es directamente proporcional. Es posible inferir que existe una velocidad a la cual el crecimiento acoplado no puede llevarse a cabo. Las condiciones bajo las cuales el eutéctico anómalo es formado plantean que esta morfología será favorecida por la nucleación independiente de las fases $\alpha(\text{Co})$ y CoSb .

Por otra parte, una vez que ambas fases han nucleado, crecen de manera acoplada dando origen a una dendrita bifásica. Finalmente este autor realizó un tratamiento térmico sobre las muestras en las cuales el eutéctico es laminar y anómalo. Sus resultados muestran que en el caso del eutéctico laminar ocurre una descomposición del mismo obteniendo con ello las soluciones sólidas que lo constituyen. Este efecto sin embargo no es observado para el caso del eutéctico anómalo.

Los resultados anteriores plantean que el eutéctico laminar almacena una gran cantidad de energía interfacial la cual constituye la fuerza motriz para la descomposición de las láminas en las fases Co y CoSb .

Por su parte, Goetzinger [58] apoyado en las técnicas de levitación electromagnética y el tubo de caída registró las curvas de enfriamiento de muestras correspondientes a las aleaciones eutécticas Co-Sb y Ni-Si mediante el uso de un pirómetro óptico.

Esto le permitió establecer que el desarrollo de altos niveles de subenfriamiento constituye una fuente de energía, la cual es liberada durante la etapa de recalcancia permitiendo que una fracción de la muestra solidifique en condiciones cercanas al equilibrio. Esta fracción es vinculada a la presencia de una meseta registrada sobre la curva de enfriamiento de la aleación al final de la solidificación.

La correlación entre el nivel de subenfriamiento y el espaciamiento interlaminar plantea que el origen de la morfología anómala encontrada en las aleaciones eutécticas Co-Sb y Ni-Si es el resultado de un proceso de fragmentación de las laminas eutécticas. Las cuales dan origen a partículas esféricas, cuya composición corresponde a cada una de las dos fases que constituyen al eutéctico.

Posteriormente estos fragmentos se adhieren a otros provocando el engrosamiento de las fases lo cual da origen a la morfología anómala. Finalmente esta teoría postula que la

fragmentación de las láminas eutécticas ocurre en estado semisólido, el tiempo requerido para llevar a cabo la fragmentación de las laminas es estimado por un modelo el cual predice que este proceso ocurre a intervalos de tiempo del orden de 1.2×10^{-3} s. Este tiempo se compara con el registrado por la meseta observada en la curva de enfriamiento experimental, estableciendo con ello que si este ultimo intervalo es superior al primero la fragmentación y por ende la formación de la estructura anómala ocurre.

La teoría mas reciente es la formulada por Li [58-60] quien propone que el crecimiento eutéctico a altos subenfriamientos es controlado por la nucleación, la cual se lleva a cabo en diferentes sitios de la muestra.

Una vez que los núcleos de ambas fases han sido formados, la etapa de crecimiento da inicio, en este sentido este autor pone de manifiesto la relevancia que tiene la naturaleza cristalina de las interfases que constituyen al eutéctico sobre la obtención de la morfología anómala, aspecto ya considerado por Jones [55].

Por otra parte, Li señala que la transición morfológica laminar-anómala se manifiesta más frecuentemente en aquellos sistemas en los cuales existen una fase facetada y una no facetada. Lo anterior constituye el eje de esta teoría aduciendo que la factibilidad de un átomo para ser incorporado a la interfase (sea facetada o no facetada) puede ser medida a través de un coeficiente cinético.

A partir de lo anterior este autor construye una escala secuencial para la materia en estado sólido [58], la cual establece que el coeficiente cinético de los metales puros y aleaciones diluidas se ubican en un rango comprendido entre 1 y 2.5, en contraparte los compuestos intermetálicos poseen un coeficiente cinético estimado entre 0.01 y 0.001.

Con base en esta idea, el autor propone que bajo un régimen en el cual el líquido esta altamente subenfriado, las diferencias asociadas al crecimiento de ambas fases se ahondan. Esto provoca que la interfase no facetada crezca con mucha mayor rapidez que la interfase facetada. En consecuencia, el campo de difusión de soluto se verá afectado sensiblemente, ocasionado que la solución sólida (interfase no facetada) disipe el soluto a una distancia tal que la interfase facetada no sea capaz de absorber provocando con ello el rompimiento del crecimiento acoplado.

Finalmente esta teoría plantean el uso de un subenfriamiento crítico adimensional definido como el cociente entre el subenfriamiento crítico y el subenfriamiento máximo

registrado experimentalmente para cada sistema eutéctico. Esta recopilación permite establecer que los sistemas nf-f tienen un subenfriamiento crítico adimensional cercano a 0.25 mientras que aquellos los sistemas nf-nf poseen un valor cercano a la unidad.

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO II

- [1] Gaskell D.R. “Phase equilibrium in one component system”. En Introduction to Metallurgical Thermodynamics, Taylor & Francis, New York, USA, 2003, pp149-176.
- [2] Chalmers B. “Nucleation”. En Principles of solidification, Robert E. Krieger Publishing Company, New York, USA, 1982, pp 62-89.
- [3] Reed Hill R.E.; Abbashian R. “Solidification of metals”. En Physical Metallurgy Principles, BWS Kent Publishing Company, Boston, USA, 1992, pp 421-426.
- [4] Turnbull D., Contemporary Physics; Vol. 10, 1969, 473-488.
- [5] Kurz W.; Fisher D.J., Fundamentals of solidification, Trans Tech Publications, Aadermannsdorf, Switzerland, 1992, 305 p.
- [6] Christian J.W. “The classical theory of nucleation”. En The theory of transformations of metals and alloys, Pergamon Press, Oxford , England, 1975, 418-471..
- [7] Flemings M.C, Solidification Processing, McGraw Hill, New York, USA, 1974, 355 p.
- [8] Aaronson H.I.; Lee J.K. “The kinetics equation of solid – solid nucleation theory and comparisons with experimental observations” en Hubert I. Aronson (ed), Lectures on the theory of phase transformations, TMS, USA, 2004, pp 165-169.
- [9] Jackson K. A.; Hunt J.D.; Uhlmann D.R.; Seward T.P, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 236, 1966, pp 149-158.
- [10] Lu Shu-Zu; Hellawell A., Metallurgical Transactions A, Vol. 18A, 1987, pp 1721-1733.
- [11] Mondolfo L.I. “Structure”. En Aluminum alloys Structure and properties, Butterworths, London, 1978, pp 11-55.
- [12] Minkoff I, ”Solidification and microstructure”. En Solidification and cast structure, Jhon Wiley & Sons, 1986, pp 1-22.
- [13] Trivedi R., Journal of Crystal Growth; Vol. 49, 1980, pp 219-232.
- [14] Winegard W.; Chalmers B., Transactions of the American Society for Metals, Vol 46, 1954, p 1214-1224.
- [15] Tiller W.A.; Jackson K.A.; Rutter J.; Chalmers B., Acta Metallurgica, Vol 1, 1953, pp 428- 437.
- [16] Mullins W.W.; Sekerka R.F., Journal of Applied Physics, Vol. 35, 1965, pp 444 -451

- [17] Trivedi R., Kurz W., International Materials Reviews, Vol. 39, 1994, 49-74
- [18] Saito Y.; Goldberg W.; Muller-Krumbhaar H., Physical Review Letters, Vol. A38, 1988, pp 2148.-2157
- [19] Sonboonsuk K.; Mason T.J.; Trivedi R., Metallurgical Transactions A, Vol.15A, 1984, pp 967-975.
- [20] Abramomowitz M.; Steguan, Hanbook of mathematical functions, Dover, New York, USA, 1965, 87 p.
- [21] Langer J.S.; Muller-Krumbhaar H., Journal of Crystal Growth, Vol. 42, 1977, pp 11-14.
- [22] Huang H.C.; Glicksman M.E., Acta Metallurgica, Vol. 29, 1981, pp 701-715.
- [23] Kurz W.; Fisher D.J., Acta Metallurgica, Vol. 29, 1981, 11-20.
- [24] Trivedi R., Acta Metallurgica, Vol.18, 1970, pp 287-296.
- [25] Trivedi R., Scripta Metallurgica, Vol. 3, 1969, pp 613-617.
- [26] Kalweit K., Journal of Crystal Growth, Vol. 43, 1978, pp 229-234.
- [27] Chan S.K; Reiner H.H.; Kahlweit K., Journal of Crystal Growth, Vol. 92, 1988, pp 543-546.
- [28] Chopra M.; Glicksman M.E.; Singh N.B., Metallurgical Transactions A, Vol. 19A, 1988, pp 3087-3096.
- [29] Lipton J.; Glicksman M.E.; Kurz W., Materials Science and Engineering, Vol 65, 1984, pp 57-63.
- [30] Taran J.N. "Eutectic solidification as coupled cooperative growth of dendrites". En Microstrucural Design by Solidification Processing, TMS, Bekerley, USA, 1992, pp 193-206.
- [31] Taylor M.R.; Fidler R.S.; Smith R.W., Metallurgical Transactions, Vol. 2, !971, pp 1793-1798.
- [32] Dubey K.S.; Ramachandrarao P., Scripta Metallurgica e Materialia, Vol. 26, 1992, pp 709-710.
- [33] Hunt J.D.; Jackson K.A., Transactions of Metallurgical Society of AIME, Vol 236, 1966, pp 843-852.
- [34] Jackson K.A., Hunt J.D., Transactions of Metallurgical Society of AIME, Vol 236, 1966, pp 1129-1143.
- [35] Magnin P.; Trivedi R., Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 39, 1991, pp 453 –467.

- [36] Catalina A.V.; Sen S.; Stefanescu D.M., *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 34A, 2003, pp 383-394.
- [37] Liu J.; Elliot R., *Materials Science and Engineering A*, Vol. A173, 1993, pp 129-132
- [38] Magnin P.; Mason J.T.; Trivedi R., *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 39, 1991, pp 469-480
- [39] Magnin P.; Kurz W., *Metallurgical Transactions A*, Vol. 19A, 1988, pp 1965-1961
- [40] Fisher D.J.; Kurz W., *Acta Metallurgica*, Vol. 28, 1980, pp 777-794
- [41] Kurz W.; Fisher D.J., *International Metals Reviews*, Vol 24 , 1979, pp 177-204
- [42] Molard F.; Flemings M.C., *Transactions of Metallurgical Society of AIME*, Vol 239, 1967, pp 1534-1546.
- [43] Hunt J.D., Jackson K.A., *Transactions of Metallurgical Society of AIME*, Vol 239, 1967, pp 864-869.
- [44] Jackson K.A., *Transactions of Metallurgical Society of AIME*, Vol 242, 1968, pp 1275-1279.
- [45] Burden M.H.; Hunt J.D., *Journal of Crystal Growth*, Vol. 22,1974, pp 328-330.
- [46] Fisher D.J.; Kurz W.(1977), "Solidification and casting of metals". En *International Conference on Solidification (comp)*, Sheffield, England, pp 57-72.
- [47] Fredriksson H., *Metallurgical Transactions A*, Vol. 6A, 1975, pp 1658-1660.
- [48] Jones H.; Kurz W., *Metallurgical Transactions A*, Vol. 11A, 1980, pp 1265-1273.
- [49] Portevin M., *Journal of Institute of Metals*, Vol. 29, 1922, pp 239-273.
- [50] Sheil E., *Z Metallkunde*, Vol. 45, 1954, pp 298-309.
- [51] Jackson K. A., *Journal of Crystal Growth*, Vol.. 3-4, 1968, pp 505-517
- [52] Jackson K. A., *Journal of Crystal Growth*, Vol.. 3-4, 1969, pp 13-18.
- [53] Crocker M.N.; Fidler R.S.; Smith R.W., "The characterization of eutectic structures". En *Proceedings of the Royal Society of London A*, Vol. 335, 1973, pp. 15-37.
- [54] Kattamis T.Z.; Flemings M.C., *Metallurgical Transactions*, Vol. 1, 1970, pp 1449-1451.
- [55] Jones B.L., *Metallurgical Transactions*, Vol. 2, 1971, pp 2950-2951.
- [56] Herlach D.M.; Cochrane R.F.; Egry I.; Fecht H.J., Greer A.L., *International Materials Reviews*, Vol. 38, 1993, 273-347.
- [57] Wei B.; Herlach D.M.; Feuerbacher B.; Sommer F., *Acta Metallurgica e Materialia*, Vol. 41, 1993, pp 1801-1809.

- [58] Goetzinger R.; Barth M.; Herlach D.M.; Acta Materialia, Vol. 46, No 5, 1998, pp 1647-1655.
- [58] Li M.; Kuribayashi K., Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 34A, 2003, pp 2999-3008.
- [59] Li M.; Yoda S.; Kuribayashi K, Philosophical Magazine, Vol. 85, 2005, pp 2581-2591.
- [60] Li M.; Nagashio K.; Kuribayashi K., Philosophical Magazine, Vol. 83, 2003, pp1095-1109.
- [61] Hunt J.D.; Jackson K.A., Journal of applied Physics, Vol. 37, 1966, pp 254-257.
- [62] Li M.; Nagashio K.; Kuribayashi K., Acta Materialia , Vol. 50, 2002, pp 3239-3250.

CAPÍTULO III

ANÁLISIS DE CURVAS DE ENFRIAMIENTO

III.1 INTRODUCCIÓN

Una de las etapas más importantes en la obtención de una pieza fabricada por el proceso de fundición la constituye la etapa de solidificación, ya que durante la misma no sólo se definen cuales serán las fases resultantes al final de este proceso sino que también se establecen otras características adicionales como son: la distribución, morfología y dimensiones microestructurales finales. La importancia de los parámetros anteriormente mencionados radica en su estrecha relación con las propiedades mecánicas de la pieza [1,2].

Por consiguiente, un adecuado control de la etapa de solidificación es necesario a fin de garantizar la obtención de las propiedades mecánicas deseadas. Lo anterior plantea encontrar un vínculo entre los fenómenos que a nivel microscópico determinan la estructura final de la pieza con una variable representativa y fácil de medir a fin de poder alcanzar este objetivo.

En un principio, el control de este proceso se realizó a través del uso de metalografías realizadas a partir de muestras vaciadas en un molde con determinadas características. Este procedimiento, si bien es efectivo, requería de un tiempo determinado para la preparación, interpretación y comparación de las metalografías obtenidas con patrones desarrollados para la determinación del tamaño de grano en aleaciones Al – Si [3,4]. Con base en este criterio se tomaba la decisión de vaciar la carga a los moldes o en su defecto de agregar cantidades adicionales de refinador.

Con el objeto de encontrar una variable de control que permitiera hacer más ágil la toma de la decisión de vaciar una carga de metal líquido, se propuso monitorear la temperatura de una muestra mediante el uso de termopares conectados a un graficador con el fin de registrar la evolución de su enfriamiento a partir de una temperatura en la que la aleación o metal se encontraba completamente líquido hasta alcanzar la temperatura ambiente. Conforme la temperatura descendía en el intervalo señalado con anterioridad, el metal líquido podía experimentar eventualmente cambios en su naturaleza asociados a la

formación y crecimiento de una o más fases sólidas, las cuales se manifiestan a través de la liberación de una cantidad específica de calor, propiciando con ello modificaciones en las tendencias térmicas mostradas por el metal líquido antes de que este evento ocurriera.

El análisis metalográfico realizado sobre las muestras metálicas complementó este descubrimiento e hizo posible el uso de curvas de enfriamiento para establecer el efecto que la adición de ciertos agentes tenía sobre la estructura del metal o aleación, dando origen a la técnica de análisis térmico. Una de sus primeras aplicaciones se realizó en los procesos de refinación y modificación de aleaciones Al-Si [5-7], en el cual a través de la determinación de parámetros muy específicos obtenidos a partir de la curva de enfriamiento de una muestra de la aleación, era posible establecer si esta se encontraba adecuadamente refinada.

Uno de estos parámetros lo constituía el grado de subenfriamiento del metal, definido como la diferencia entre la temperatura del mismo con respecto a la temperatura de equilibrio determinada por la línea de líquidus leída en el diagrama de fases del sistema de interés. Esta evaluación requería del uso de un lente con el fin de poder establecerlo confiablemente.

El uso de la tecnología continuó en otros campos como la electrónica, lo que permitió el desarrollo de sistemas capaces no sólo de graficar las mediciones térmicas sino también de interactuar con la computadora haciendo posible su almacenamiento en archivos de datos.

Al tener almacenados los datos es posible la aplicación de conceptos matemáticos básicos como la derivada, la cual puede calcularse numéricamente.

Considerando que la derivada representa la razón de cambio de una variable respecto a otra, esta puede ser utilizada para establecer con mayor precisión el efecto que la formación de una fase tiene sobre la respuesta térmica a través del tiempo [8,9].

Este hecho permite establecer un criterio destinado a determinar de manera sistemática y precisa el momento en el cual la solidificación de una nueva fase inicia o termina [10]. Aunado a este criterio, diversos algoritmos numéricos han sido planteados con el fin de representar la evolución de la solidificación mediante diversos parámetros obtenidos a partir de la evolución térmica del metal durante su enfriamiento, lo que ha llevado a una renovación de la técnica de análisis térmico denominado genéricamente “Análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora” [11].

Las bases sobre las que descansa el desarrollo de esta técnica son detalladas en las siguientes secciones de este capítulo.

III.2. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE UNA CURVA DE ENFRIAMIENTO

Una curva de enfriamiento es el registro de la temperatura a través del tiempo de una muestra metálica líquida; su importancia como ya se ha señalado radica en que a través de ella se reflejan los eventos cinéticos más importantes asociados al desarrollo de la microestructura como son la nucleación y el crecimiento de las fases sólidas. El inicio de la solidificación de una muestra metálica requiere alcanzar una cierta temperatura en la que tanto la fase líquida ya existente y la nueva fase sólida coexistan en equilibrio. Una de las variables más importantes a considerar para el establecimiento de esta temperatura es la composición, debido a que a partir de ella se establecen las condiciones termodinámicas que permitirán representar los casos más comunes presentes en la práctica como son: un componente puro (metal puro) o una solución (en el caso de una aleación).

Independientemente de cual sea el caso de interés, la inercia térmica de la curva de enfriamiento sufrirá una modificación, debido a la liberación de energía asociada con la formación de una nueva fase. Esta cantidad de energía es característica del metal o aleación de interés.

Analizando el inicio de la solidificación para los casos ilustrados en la Figura II.1 del capítulo anterior, se puede establecer que en los casos correspondientes a un metal puro (caso a) y a una aleación eutéctica (caso d), existe una temperatura específica a partir de la cual dá comienzo la solidificación. En el primer caso esta temperatura es la temperatura de fusión del metal (T_f) y en el segundo se denomina como la temperatura eutéctica de la aleación (T_e). Sin embargo, debe considerarse que en el caso (a) sólo hay dos fases condensadas puras en equilibrio, mientras que en el último se tiene la coexistencia de tres fases, dos de ellas sólidas y una líquida las cuales constituyen tres soluciones con diferente composición.

Una típica curva de enfriamiento característica de los dos casos mencionados se esquematiza en la Figura III.1. En esta figura se aprecia que una vez que el metal o aleación alcanza su temperatura de equilibrio, la solidificación comienza a llevarse a cabo. Este

hecho se manifiesta a través de un valor constante para la temperatura, lo anterior es propiciado en ambos casos por la formación de la(s) nueva(s) fase(s) sólida(s), acompañadas de la liberación de una cantidad de energía sin que esto provoque la modificación de la temperatura. Dado que este proceso se efectúa a presión constante, esta cantidad de energía representa el calor asociado a la formación de la fase sólida.

Una vez que la solidificación concluye la muestra metálica es ahora completamente sólida y si no se presenta ninguna transformación alotrópica (en un metal puro) o bien la formación de una nueva fase en estado sólido (en aleaciones metálicas), la temperatura del metal ya solidificado comenzará un descenso paulatino y continuo hasta alcanzar la temperatura ambiente.

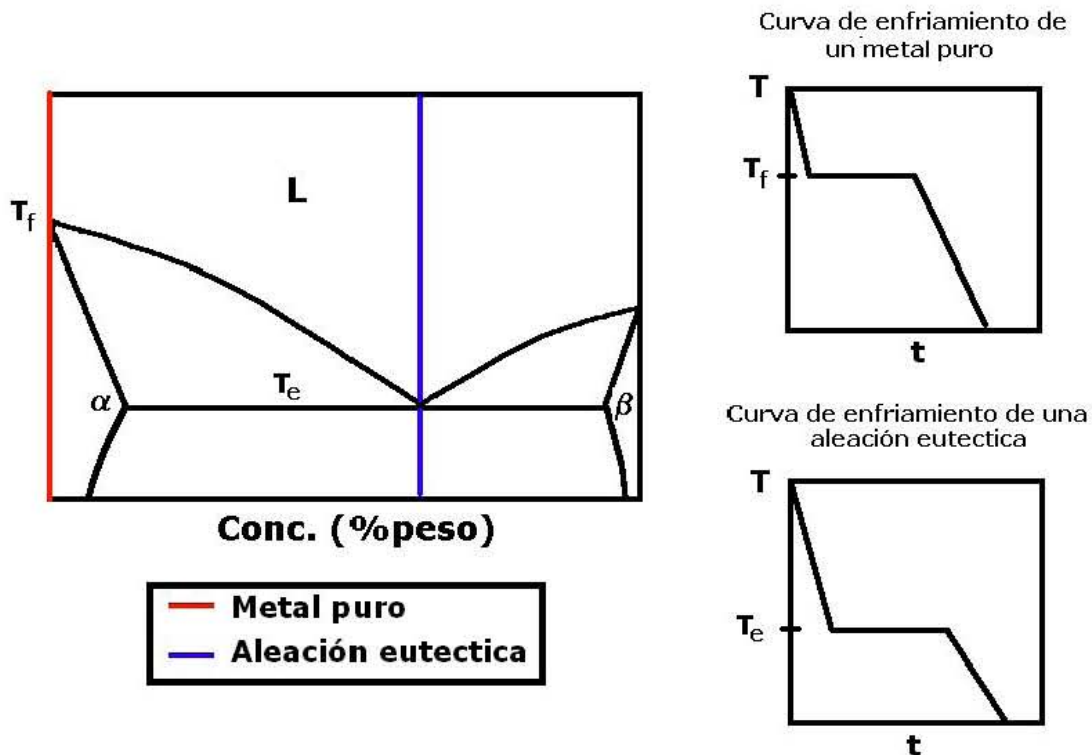


Fig. III.1 Curva de enfriamiento para un metal puro y una aleación eutéctica[44]

Los casos (b) y (c) representados en la Figura III.1 corresponden a aleaciones en las cuales la solución líquida da origen a la formación de una y dos fases sólidas respectivamente y que al igual que en los casos anteriores inician a una temperatura específica determinada por la composición de la aleación. Esta temperatura se denomina temperatura de líquidus de la aleación; sin embargo en éstas aleaciones, las fases sólida y

líquida coexisten en equilibrio en un intervalo de temperatura y composición a diferencia de los casos anteriores, en los cuales el equilibrio se establecía prácticamente a temperatura y composición constantes. Por consiguiente la composición de ambas fases se modifica a lo largo de este intervalo, esto se manifiesta en la curva de enfriamiento a través de una modificación en la pendiente de la temperatura de la muestra metálica, la cual en el caso (b) ocurre a la temperatura T_{L1} considerando que la composición de la solución líquida es X_b mientras que en el caso (c) la solidificación ocurre a la temperatura T_{L2} en la cual la composición inicial de la aleación líquida es X_c como puede apreciarse en las Figuras III.2 y III.3 respectivamente.

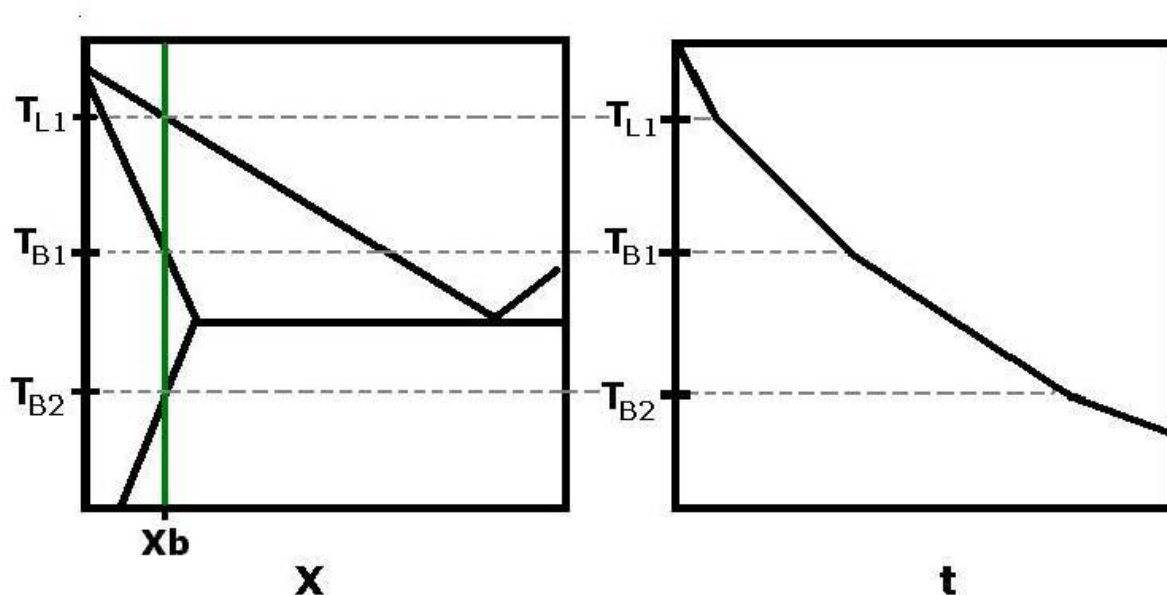


Fig. III.2. Diagrama de fases y curva de enfriamiento de una aleación de composición X_b . [44]

Conforme la solidificación procede se establecen diferentes condiciones en el patrón seguido por las curvas de enfriamiento correspondientes a las aleaciones (b) y (c) provocadas por la composición de la aleación con respecto a la solubilidad de la fase primaria en los presentes casos de análisis. En el primer caso puede observarse que inicialmente la aleación comienza su solidificación a la temperatura T_{L1} ; conforme la temperatura desciende la cantidad de sólido va incrementándose paulatinamente y en el momento en que la aleación alcanza la temperatura T_{B1} el líquido remanente precipita para formar la solución sólida α , lo que se manifiesta en la curva de enfriamiento a través de un cambio en su pendiente.

Cabe señalar que durante el enfriamiento de la aleación en el rango comprendido entre T_{L1} y T_{B1} , las fases sólida y líquida coexisten en equilibrio para lo cual deben cambiar paulatinamente su composición de acuerdo a las líneas de líquidus y solidus respectivamente.

Posterior al punto T_{B1} y conforme la temperatura desciende la solubilidad máxima que puede alcanzar el soluto se modifica y en el momento en que la temperatura T_{B2} es alcanzada una eventual coexistencia de la fase α con la otra fase terminal sólida se produce, este hecho es registrado a través de la curva de enfriamiento como un nuevo cambio en su pendiente.

Por otro lado en el caso de la aleación (c) ilustrado por la Figura III.3 al igual que en el caso anterior una vez que la solución líquida alcanza la temperatura de líquidus (T_{L2}) la fase α comenzará a formarse a expensas del líquido, lo que propicia que la curva de enfriamiento sufra un cambio en su pendiente; conforme la solidificación procede la composición de las fases líquida y sólida (α) cambian respecto a la temperatura, tal como en el caso anterior.

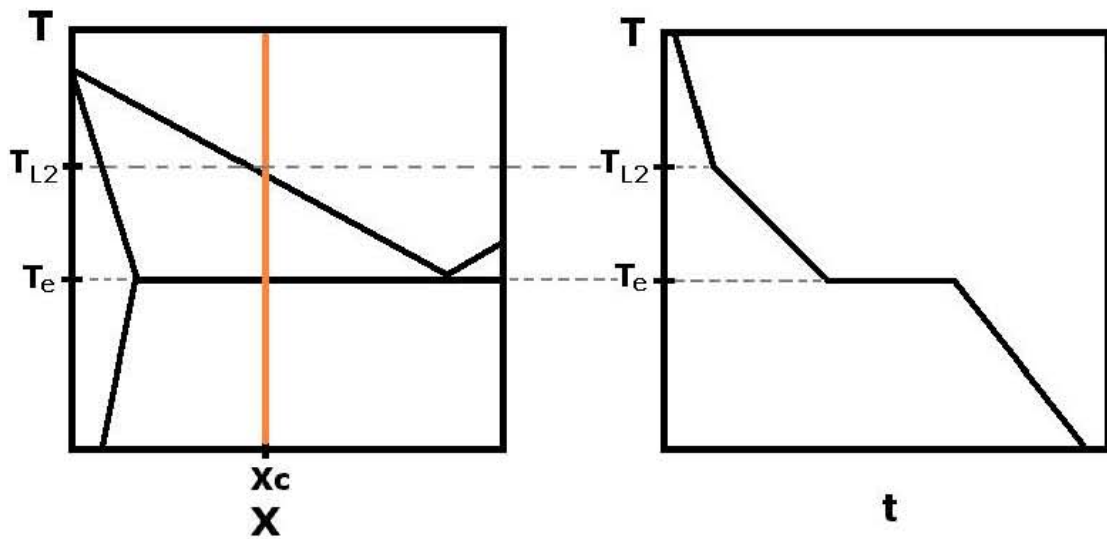


Fig. III.3 Diagrama de fases y curva de enfriamiento de una aleación de composición X_c . [44]

Sin embargo y dado que la composición inicial de la solución líquida es mayor a la solubilidad máxima de la fase α a cualquier temperatura, esta coexistencia prevalece hasta que se alcanza la temperatura eutéctica, momento en el cual una nueva fase sólida

(denominada β) precipita y alcanza el equilibrio en conjunto con las fases líquida y la fase primaria α en un punto invariante de composición y temperatura denominado punto eutéctico. Por consiguiente una vez alcanzado este punto (T_e), la solidificación procederá como en el caso (d) ya descrito, teniendo como consecuencia que la curva de enfriamiento muestre una misma temperatura durante un determinado intervalo de tiempo tal como se ha descrito previamente. Si ningún cambio de fase en estado sólido se suscita, la temperatura de la aleación descenderá continuamente hasta alcanzar la temperatura ambiente, como puede apreciarse a través de la Figura III.3

Los casos anteriores permiten establecer muy simplícidamente el efecto que la formación de las distintas fases tendría sobre una curva de enfriamiento siempre y cuando no existiría barrera energética alguna para que la nucleación de la fase primaria sea llevada a cabo.

Sin embargo, normalmente se requiere una cierta cantidad de energía asociada a la formación de la interfase líquido - sólido es requerida, lo que propicia que las curvas de enfriamiento mostradas con anterioridad difieran de las tendencias térmicas reales. Esta diferencia se manifiesta a través de un fenómeno denominado recalcancia, la cual es el calentamiento sufrido por la muestra de aleación líquida una vez que esta ha alcanzado una cierta temperatura, la cual es inferior a la de equilibrio.

Dicho punto marca una inflexión, la cual puede asociarse con el grado de subenfriamiento máximo alcanzado por el metal o aleación, el cual es definido como la diferencia entre este punto con respecto a la temperatura de equilibrio o bien puede decirse que este sería el punto de temperatura mínimo alcanzado por la aleación.

Como se ha mencionado anteriormente, una vez formado el núcleo de fase sólida, este tenderá a crecer auspiciado por el grado de subenfriamiento. Conforme el núcleo crece, una cierta cantidad de energía es liberada en forma de calor latente el cual debe disiparse a través de la fase líquida circundante. Si esta energía supera a la cantidad de calor extraída por el molde, la temperatura de la muestra se incrementará a partir del punto de subenfriamiento máximo, dicha tendencia constituye la recalcancia del metal líquido, la cual tendrá como límite la temperatura de equilibrio del metal o aleación.

Sin embargo, debe tenerse aún en cuenta que la mayor parte de la muestra metálica permanece en estado líquido y que en su seno se encuentran dispersos los núcleos de la fase

sólida. Para que estos puedan crecer a expensas de la fase líquida remanente, la interfase de los mismos deberá sufrir cambios en su forma.

Estos cambios tienen como fuerza motriz al subenfriamiento, definido ahora como la diferencia entre la temperatura de la interfase respecto a la temperatura de equilibrio, la cual como se estableció en párrafos anteriores puede ser un punto específico o bien cambiar con respecto a la composición de las fases sólida y líquida en un cierto intervalo de temperaturas.

Lo anterior pone de manifiesto, la estrecha relación que guardan los cambios registrados en una curva de enfriamiento correspondientes a una aleación específica y las diferentes etapas inherentes a la formación de los diversos microconstituyentes sólidos, los cuales se suscitan a diferentes escalas. Por consiguiente, una curva de enfriamiento constituye la representación global de los diversos fenómenos que acompañan a la solidificación, por lo que su uso goza de un amplio respaldo teórico y experimental, lo que la hace una herramienta de gran utilidad en el estudio de la solidificación.

Como al inicio de este capítulo se comentó, el rápido desarrollo en la computación hizo posible el almacenamiento de los datos en archivos de texto, lo que permitió su manipulación numérica con el fin de poder extraer una mayor cantidad de información a partir de una curva de enfriamiento.

Entre las propuestas vertidas en este sentido, se tiene el uso de la primera derivada de la curva de enfriamiento como medio para hacer más evidentes los cambios que sobre la misma se presentan debido a la formación de una nueva fase.

Esta propuesta se fundamenta en el concepto de derivada [12], la cual es un indicativo de la razón de cambio que experimenta la temperatura respecto al tiempo, lo que hace más evidentes las variaciones que sufre la muestra metálica por la formación de una fase sólida.

Visto desde una perspectiva física, la derivada de una curva de enfriamiento representa la rapidez a la cual la muestra metálica se enfría, por lo que sus valores generalmente son negativos, sin embargo esta tendencia puede eventualmente modificarse por la recalcificación de la aleación.

Para hacer un poco más comprensible la evolución de la solidificación desde la perspectiva de la derivada de la curva de enfriamiento, utilizaremos el caso (c) ilustrado en

la Figura II.1 y más específicamente por la Figura III.3 debido a que a través de ella se manifiestan la evolución de las diversas fases sólidas, ya sea a una temperatura específica o bien dentro de un intervalo de temperaturas.

La Figura III.4 representa la curva de enfriamiento de una aleación hipoeutéctica (caso c), la cual de acuerdo al citado diagrama experimenta en primera instancia la transformación parcial de la fase líquida en fase sólida α durante el intervalo de temperaturas comprendido entre la temperatura de líquidus (T_{L2}) y la temperatura eutéctica (T_e). Una vez que la temperatura eutéctica es alcanzada, la cantidad remanente de fase líquida dá origen a un nuevo microconstituyente formado por las fases sólidas α y β , cuya formación comienza a partir de esta temperatura.

La derivada de la curva de enfriamiento puede ser calculada numéricamente utilizando el método de diferencias finitas [13] o bien el método de Savitzky-Golay [14] (mayores detalles acerca de estos algoritmos pueden encontrarse en el Apéndice A de este trabajo). Los resultados obtenidos pueden observarse en la Figura III.4 en la cual se ha sobrepuesto la derivada a la curva de enfriamiento original, con el fin de poder apreciar de manera más nítida la evolución de la solidificación en ambas gráficas.

El registro del enfriamiento de la aleación en estado líquido comienza una vez que ésta es vaciada en el molde en el que se realizará la medición. Por consiguiente la primera temperatura registrada es considerada la temperatura de vaciado. Conforme el tiempo transcurre la temperatura desciende paulatinamente (figura III.4). El uso de la primera derivada de la curva de enfriamiento (dT/dt) permite establecer como cambia la temperatura con respecto al tiempo.

Por consiguiente, el inicio de la solidificación de la aleación es representada los valores de la curva dT/dt los cuales se incrementan negativamente de manera continua (región 1, Figura III.4). Sin embargo, esta tendencia es revertida debido a que el material que contiene al metal sufre una saturación térmica, es decir experimenta una reducción en su capacidad para extraer el calor a través de él, hecho que se manifiesta en el mínimo indicado por el punto “s”, de la curva dT/dt . Conforme el tiempo transcurre, la aleación líquida es enfriada a una menor rapidez como se aprecia en la región 2 de la Figura III.4. Cabe señalar sin embargo que la aleación continuará enfriándose, pero a una velocidad cada

vez menor. Este hecho muchas veces no es detectado por la curva de enfriamiento (curva T, Figura III.4).

Posteriormente la muestra metálica puede experimentar un nuevo cambio en su velocidad de enfriamiento debido a que una parte de la energía extraída por el molde fue utilizada por éste para incrementar la temperatura de las regiones más lejanas del mismo, lo que provoca una nueva disminución en la disipación de calor y por consecuencia un cambio en el comportamiento de la velocidad de enfriamiento del metal (región 3 de la Figura III.4).

La temperatura de la muestra metálica por consiguiente continuará su descenso hasta que la temperatura de líquidus es alcanzada, lo que señala el establecimiento de las condiciones requeridas para el inicio de la nucleación. Esta situación puede detectarse por la derivada de la curva de enfriamiento a través de un marcado incremento en sus valores, tal como se muestra en la Figura III.4 a partir del punto “a” .

Posterior al punto “a” la nueva fase sólida comienza a liberar calor lo que se manifiesta en un incremento en los valores mostrados por la derivada de la curva de enfriamiento (región 4 de la Figura III.4), y debido a que la cantidad de calor extraída por el molde es todavía mayor a la generada por la formación de la fase sólida, la temperatura continuará descendiendo como lo indica la curva de enfriamiento del metal.

No obstante, llega el momento en que esta tendencia deja de prevalecer debido a que conforme la fase sólida crece, una mayor cantidad de energía es generada, llegando a superar a la extraída por el molde. Este cambio se manifiesta a través de un punto de inflexión en la curva de enfriamiento, el cual representa el punto de máximo subenfriamiento alcanzado por el metal o bien puede considerarse a esta temperatura como la temperatura mínima (T_{min}).

El punto de subenfriamiento máximo (ΔT_{max}) por consiguiente representa el momento en el que el metal comienza a recalentarse, lo que implica que los valores mostrados por la derivada de la curva de enfriamiento pasen de negativos a positivos.

La etapa de recalcancia proseguirá hasta el momento en el cual un máximo es alcanzado como lo indica la derivada de la curva de enfriamiento, (punto “b” de la Figura III.4) el cual visto desde una perspectiva matemática indica el momento en el cual la curva cambia su concavidad de arriba hacia abajo.

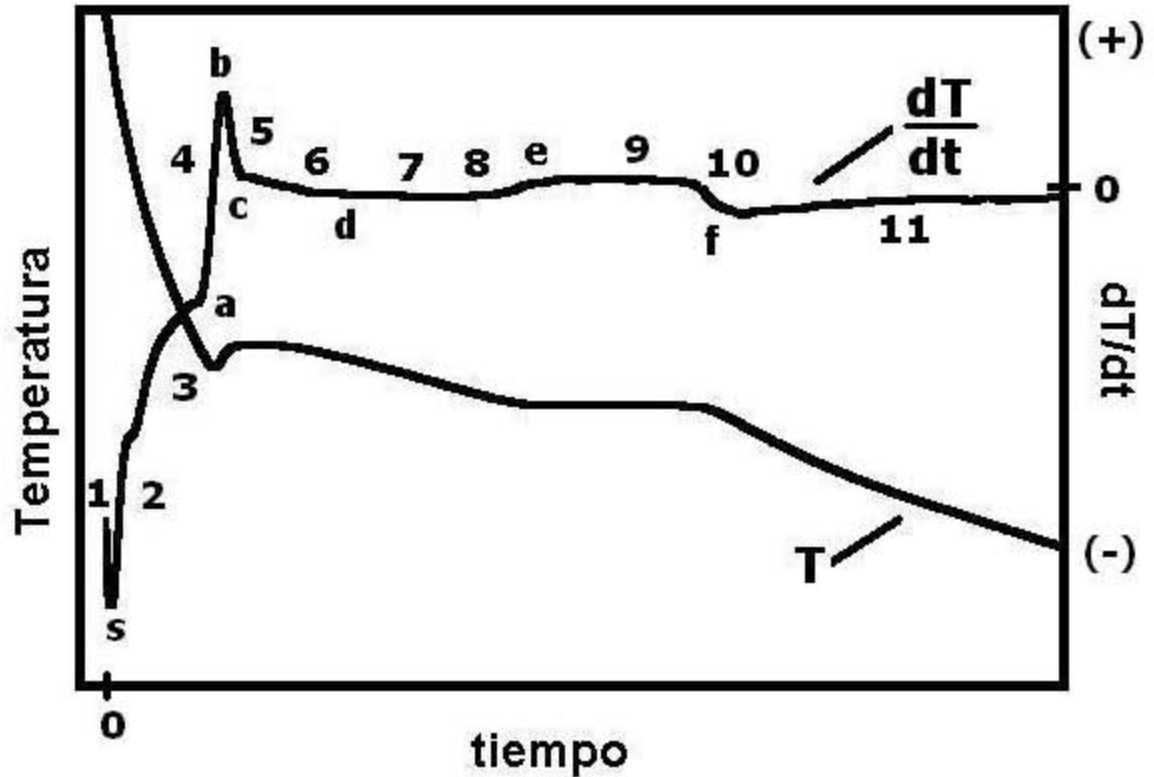


Fig. III.4 Evolución de la curva de enfriamiento y velocidad de enfriamiento para una aleación hipoeutéctica

Posteriormente la aleación experimenta un descenso en los valores registrados por la primera derivada señal inequívoca de que la cantidad de calor liberada por la aleación es cada vez menor debido a que los posibles sitios de nucleación se agotan paulatinamente (región 4 de la Figura III.4) lo que puede interpretarse como el fin de esta etapa y el inicio de la etapa de crecimiento. El momento en el que esto se suscita puede establecerse a partir de un nuevo cambio en la tendencia seguida por la derivada de la curva de enfriamiento. El criterio para determinar este punto lo constituye el momento en el cual la velocidad de enfriamiento del metal es de nueva cuenta igual a cero, por consiguiente la temperatura correspondiente a este momento constituye la temperatura de crecimiento (T_c) y representa el punto “c” de la Figura III.4.

Una ampliación de la Figura III.4 puede observarse en la Figura III.5 en la que se señalan con mayor detalle, las temperaturas de equilibrio (T_{eq}), de nucleación (T_N), la temperatura mínima (T_{min}) y la temperatura de crecimiento (T_c) así como las tendencias mostradas por la derivada de la curva de enfriamiento correspondiente a cada uno de estos puntos. La correspondencia entre la curva de enfriamiento y su derivada asociada para cada

uno de estos puntos fue concebida por Backerud y sirve para plantear la capacidad de una sustancia para inducir la nucleación heterogénea de la fase primaria [10].

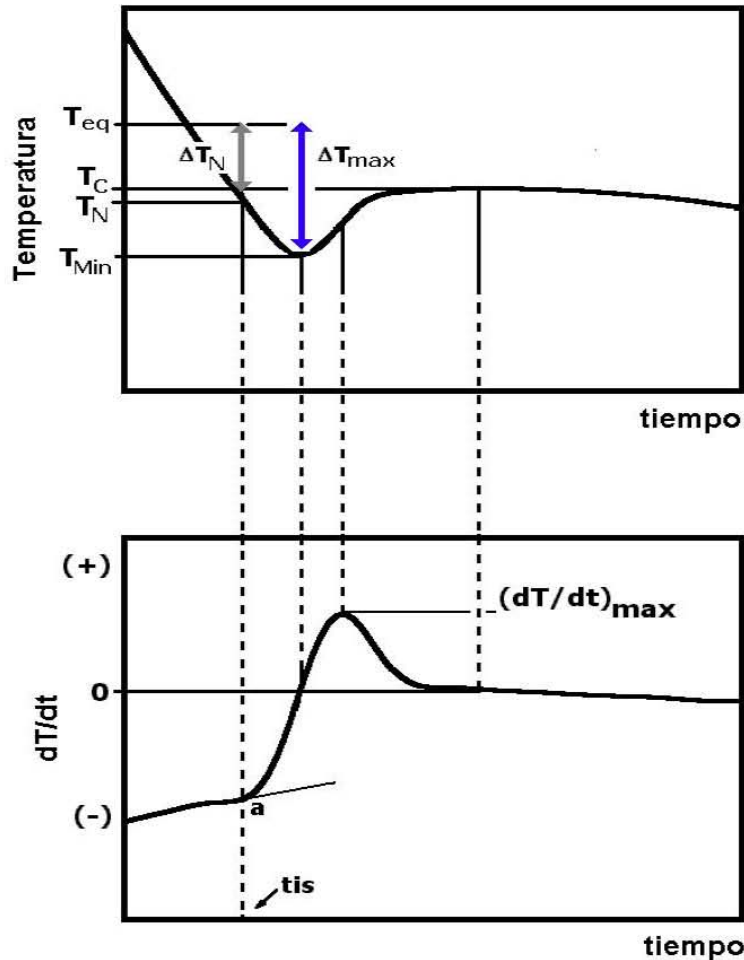


Fig. III.5 Determinación de los puntos más importantes de la solidificación primaria definidos a partir de su curva de enfriamiento y su velocidad de enfriamiento. [10]

Una vez iniciada la etapa de crecimiento, los valores de la derivada de la curva de enfriamiento descienden muy lentamente (región 6 de la Figura III.4). Durante esta etapa las dendritas de la fase primaria crecen longitudinalmente desde las paredes del molde hacia el centro geométrico de la pieza. Sin embargo tal como lo muestra la Figura III.4, se aprecia un nuevo cambio en la tendencia de la derivada de la curva de enfriamiento a partir del punto “d”. Este punto indica el momento en el que los brazos dendríticos longitudinales no pueden seguir creciendo en esta dirección, debido a que comienzan a interferirse entre ellos. Este fenómeno es conocido como coherencia dendrítica debido a que una red semisólida ha sido establecida a lo largo de toda la muestra.

Cabe señalar, sin embargo, que entre los brazos dendríticos longitudinales, permanecen regiones de aleación líquida, las cuales forman nuevas interfases líquido – sólido con los lados laterales de los brazos dendríticos ya solidificados, motivando con ello el engrosamiento de la dendrita a través de un mecanismo de crecimiento lateral, el cual da origen a brazos laterales derivados de las dendritas longitudinales.

Esta etapa es detectada por la derivada de la curva de enfriamiento a través de un ligero cambio en su tendencia el cual da origen a la región 7 de la Figura III.4, la cual es en si una meseta que indica que la aleación es enfriada a una velocidad casi constante, indicativo de que la cantidad de calor generada es casi igual a la extraída por el molde.

Conforme el crecimiento lateral avanza, la aleación empieza a sufrir un ligero descenso en su velocidad de enfriamiento, lo que implica la cercanía del fin de esta segunda etapa de crecimiento, lo que da como resultado la creación de una estructura dendrítica equiaxial.

Sin embargo aún persisten pequeñas regiones en las cuales la aleación continua en estado líquido y una vez que la temperatura de la misma alcanza la temperatura eutéctica, es factible desde un punto de vista termodinámico, la formación de nuevos núcleos de una nueva fase sólida a la que denominaremos como β . Esta transformación es en parte favorecida por los brazos dendríticos de la fase α , los que pueden fungir como un substrato para la nucleación de la fase β . Este hecho provoca que la energía requerida para formar la superficie de los núcleos sea menor en relación a la solidificación primaria, por lo que el grado de subenfriamiento alcanzado por la aleación es de menor magnitud al registrado por la nucleación de la fase sólida α . Esto propicia una nueva recalescencia en el metal registrada a través de un nuevo ascenso en los valores mostrados por la velocidad de enfriamiento de la muestra metálica (región 8 de la Figura III.4) debido a la liberación de calor. Por consiguiente la aleación alcanza un nuevo máximo en la velocidad de enfriamiento (punto e de la Figura III.4) es observado. Posteriormente una nueva etapa de crecimiento inicia, en la cual los núcleos de las fases sólidas α y β comienzan a crecer de manera acoplada a expensas de la fase líquida remanente, este fenómeno se manifiesta a través de una nueva meseta (región 9 de la Figura III.4).

Conforme transcurre el crecimiento del microconstituyente eutéctico, la fase líquida va consumiéndose paulatinamente hasta que la solidificación concluye, lo cual puede

observarse como un progresivo descenso en los valores mostrados por la derivada de la curva de enfriamiento (región 10 de la figura III.4), debido al agotamiento de la fuente de calor, lo cual ocurre desde la orilla de la pieza hacia el centro de la misma. Sin embargo esta tendencia cambia súbitamente y es posible apreciar un ligero incremento en los valores de la derivada de la curva de enfriamiento, para posteriormente continuar con su descenso.

Este contradictorio comportamiento obedece al hecho de que la región central de la pieza comprendida entre el centro de la misma hasta un 10% del radio total constituye solo el 1% del volumen total de la pieza, esto provoca un marcado flujo de calor desde el centro de la pieza hacia el exterior, lo que propicia una estabilización térmica alrededor del termopar el cual se encuentra en la región central llegando este a registrar un eventual incremento en la temperatura que este registra, esta peculiaridad constituye un buen indicio para establecer el final de la solidificación tal como se indica por el punto t_{fs} en la Figura III.6, [10,38]. (al cual corresponde al punto f, de la figura III.4).

En el caso de la curva de enfriamiento sólo es posible apreciar un paulatino descenso en su comportamiento al finalizar la solidificación.

Una vez que la aleación ha solidificado completamente la curva de enfriamiento muestra una nueva meseta representada por la región 11 de la figura III.4.

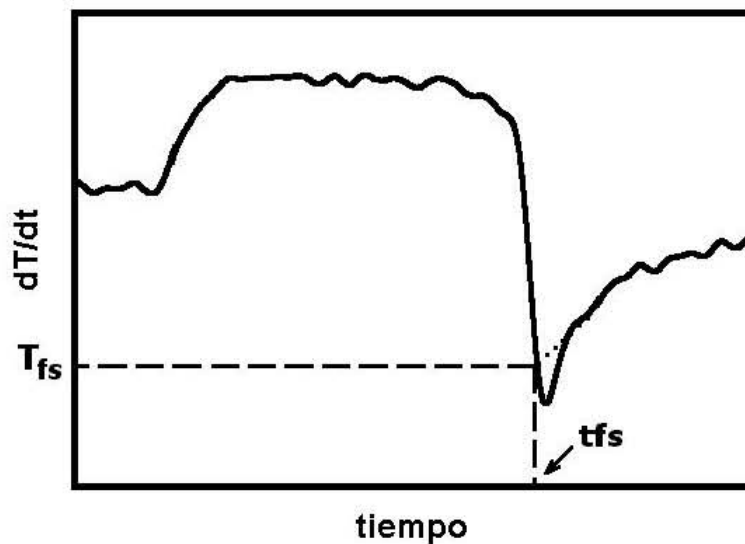


Fig. III.6. Determinación del punto de fin de solidificación a partir de la primera derivada de la curva de enfriamiento en una aleación hipoeutéctica.

Una técnica alternativa y complementaria al uso de la curva de enfriamiento y su derivada, es el uso de dos termopares los cuales son colocados en la orilla y el centro geométrico del molde, con el fin de registrar el gradiente térmico establecido en el interior del metal.

De acuerdo con la literatura [10], la muestra metálica inicia su solidificación en la pared del molde lo que motiva que la temperatura en esta posición se incremente con respecto a la del centro propiciando con ello que el gradiente térmico aumente. Sin embargo, conforme el tiempo transcurre el frente sólido avanza paulatinamente hacia el centro, lo que provoca que en los alrededores de este sitio la temperatura se incremente y el gradiente térmico disminuya. Este comportamiento pone de manifiesto la ventaja de utilizar dos termopares debido a que es posible vincular el avance de la interfase líquido – sólido con el gradiente térmico.

A continuación se muestra un ejemplo extraído de la literatura [15] en la cual se ilustra la solidificación de una aleación A356 (Fig. III.7) la cual esta constituida por diversos elementos aleantes, que propician la formación de fases sólidas adicionales a las dendritas de fase primaria y del microconstituyente eutéctico durante el intervalo comprendido entre las temperaturas de líquidus y eutéctica.

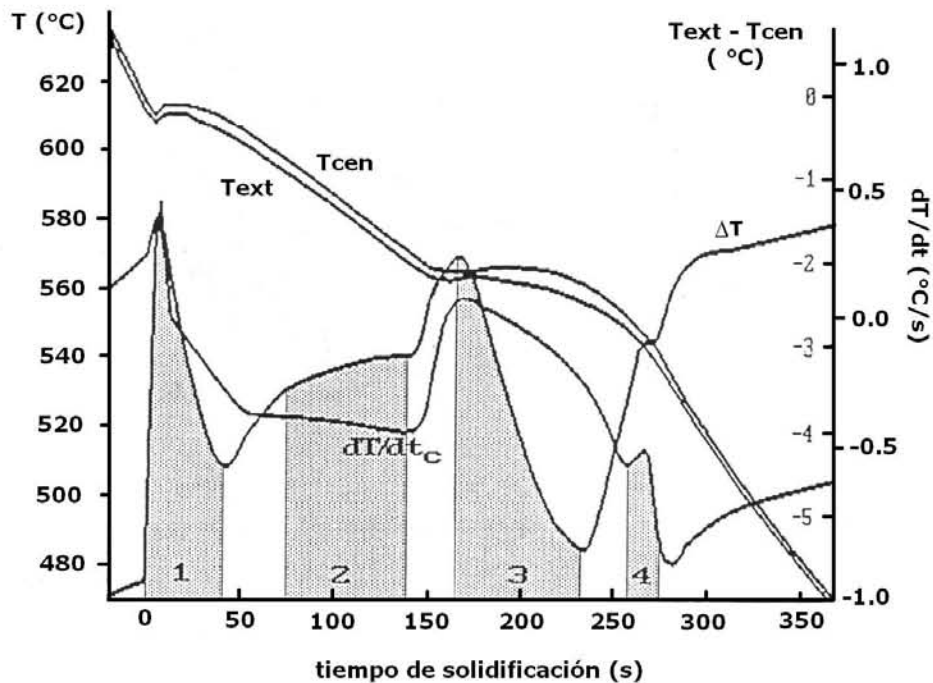


Fig. III.7. Empleo de la primera derivada de la curva de enfriamiento y del gradiente térmico en la determinación de la solidificación de las distintas fases sólidas en una aleación A356 [15]

Cabe señalar que esta técnica es capaz de detectar la formación de fases sólidas que una curva de enfriamiento y su derivada asociada no pueden definir. Por otra parte a través de ella es posible apreciar con mayor nitidez el fenómeno de la coherencia dendrítica presente en aleaciones hipoeutécticas base aluminio [15-17]. Estos ejemplos exponen algunas de las virtudes de esta técnica, la cual sin embargo está limitada por la velocidad a la que el metal se enfría, ya que a altas velocidades de enfriamiento, el gradiente sería alrededor de cincuenta grados, lo que propiciaría que el frente sólido avanzará con gran rapidez teniendo como consecuencia que la formación de las distintas fases sólidas se llevará a cabo muy rápidamente en un intervalo muy corto de tiempo, lo que haría imposible su detección a través de esta técnica [10].

III.3 ANALISIS DE CURVAS DE ENFRIAMIENTO ASISTIDO POR COMPUTADORA

En la sección anterior de este capítulo se describió el uso de la primera derivada de la curva de enfriamiento como herramienta para la detección de los eventos cinéticos provocados por la formación de nuevas fases sólidas.

Esto sin embargo es aún insuficiente para describir la evolución de la solidificación.

Para subsanar esta deficiencia diversos investigadores [17-18] han propuesto la representación del proceso de enfriamiento del metal líquido suponiendo que ninguna fase es formada durante el descenso de la temperatura del metal. Esta condición es denominada línea base o curva cero de la muestra metálica [18].

La generación de esta línea base permite tener un elemento de referencia con respecto a la velocidad de enfriamiento real de la aleación representada por la derivada de la curva de enfriamiento, permitiendo con ello el cálculo de diversos parámetros cinéticos obtenidos a partir de la aplicación de diversos algoritmos numéricos basados en la comparación ya mencionada a la cual se incorporan la determinación de diversas propiedades termofísicas.

Existen diversos métodos para determinar la línea base, [11,18-20] los cuales se fundamentan en la realización de diversas hipótesis destinadas a representar las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la transferencia de calor.

En este sentido la aleación contenida en el molde puede representarse como un sistema newtoniano, caracterizado por la ausencia de gradientes térmicos en su interior, lo que implica que sólo un registro térmico es requerido para representar la evolución térmica de la aleación durante el enfriamiento de la misma cuando esta se encuentra en fase líquida o sólida.

Con base en dicho comportamiento se procedió a realizar una extrapolación del mismo durante la etapa de solidificación, lo que motivó el desarrollo de un algoritmo para representar esta condición. Dicho algoritmo recibe el nombre de “Método de Newton”.

Otra de las opciones propuestas para generar la línea base [21] consiste en suponer que en el interior de la aleación existen gradientes térmicos a través de los procesos de enfriamiento y solidificación, lo que implica considerar la conducción de calor como el mecanismo que rige la transferencia de calor. Esto requiere el uso de al menos dos curvas de enfriamiento correspondientes a dos posiciones diferentes y conocidas dentro del metal, debido a que la conducción de calor es representada a través de la ley de Fourier. El algoritmo empleado para simular la solidificación recibe el nombre de “Método de Fourier”.

Las implicaciones teóricas anteriormente señaladas así como una descripción detallada de los dos algoritmos señalados son dadas a continuación.

III.3.1. Método de Newton

Como se mencionó en la sección anterior, el método de Newton [18] asume la ausencia de gradientes en el interior del metal durante su enfriamiento y solidificación.

Bajo esta perspectiva el flujo de calor puede representarse a través de un balance de energía por unidad de volumen dado por la ecuación (III.1)

$$\frac{Q_{ex}}{M} + L_F \frac{dfs}{dt} = C_v \frac{dT}{dt} \quad (III.1)$$

Donde Q_{ex} es el flujo de calor (W/m^2) transferido desde el metal hacia el molde circundante, M representa al modulo de solidificación de la muestra metálica (m), L_F es el calor latente de fusión (J/m^3), fs constituye la fracción sólida de la pieza, dfs/dt (1/s) es la

velocidad de solidificación, C_v es la capacidad calorífica por unidad de volumen del metal ($J/m^3 \text{ } ^\circ C$) y dT/dt es el término asociado a la velocidad de enfriamiento ($^\circ C/s$).

La ecuación anterior puede describirse en términos del flujo de calor volumétrico (W/m^3) presente en el sistema a través de la ecuación (III.2):

$$Q_c + Q_s = Q_a \quad (III.2)$$

Donde Q_c es el flujo de calor volumétrico instantáneo transferido desde el metal hacia el molde, Q_s representa el flujo de calor latente por unidad de volumen liberado durante la solidificación y Q_a constituye al flujo de calor volumétrico acumulado dentro del metal líquido, considerando lo anterior la ecuación (III.1) puede re escribirse en términos de Q_s como:

$$Q_s = C_v \frac{dT}{dt} - \frac{Q_{ex}}{M} = C_v \left(\frac{dT}{dt} - ZN \right) \quad (III.3)$$

La ecuación (III.3) muestra el fundamento bajo el cual, el método de Newton es sustentado, el resultado de la misma arroja una estimación del calor latente liberado durante la solidificación. Esta estimación se obtiene a partir de la capacidad calorífica de la aleación multiplicada por la diferencia entre la primera derivada de la curva de enfriamiento experimental (dT/dt) y una hipotética rapidez de enfriamiento representada por la curva cero o línea base representada por el término ZN .

Cabe señalar que antes del tiempo de inicio de solidificación (t_{is}) y después del tiempo asociado al fin de esta etapa (t_{fs}), el flujo de calor liberado equivale a cero es decir $Q_s=0$. De acuerdo con esta consideración, la ecuación (III.3) establece la existencia de una curva cero característica para el estado líquido y otra para la fase sólida, las cuales serían numéricamente iguales al correspondiente valor de dT/dt .

Existen diversos procedimientos para la aplicación del método de Newton, sin embargo en todos se establece como elemento indispensable el procesamiento numérico de la curva de enfriamiento para obtener su primera derivada, la cual es utilizada para

determinar los tiempos de inicio y final de solidificación, de acuerdo a los criterios establecidos en la sección anterior [15].

El siguiente paso, consiste en la generación de la curva cero. En este sentido existen diversos procedimientos los cuales serán detallados en la siguiente sección de este capítulo.

Una vez que la curva cero (ZN) y la velocidad de enfriamiento experimental (dT/dt) son conocidos en el intervalo de tiempo comprendido entre los tiempos de inicio y final de solidificación, la cantidad de calor volumétrica instantánea liberada por la solidificación (Qs) es calculada utilizando la ecuación (III.3).

Por consiguiente la cantidad de calor liberada por el metal durante toda la solidificación es obtenida a partir de la suma de las contribuciones de calor volumétrico instantáneo (Qs), la cual puede representarse a través de la expresión (III.4)

$$L_F = \int_{t_{ss}}^{t_{es}} C_v \left(\frac{dT}{dt} - ZN \right) dt \quad \text{(III.4)}$$

La fracción sólida al tiempo t es calculada como:

$$f_s = \frac{1}{L_F} \int_{t_{ss}}^t C_v \left(\frac{dT}{dt} - ZN \right) dt \quad \text{(III.5)}$$

En el caso de sistemas eutécticos simples, los productos formados durante la solidificación constan de una fase primaria y un microconstituyente eutéctico, cuya solidificación comienza a un cierto tiempo el cual se denomina tiempo de inicio de solidificación eutéctica (tise), cuya determinación puede realizarse a través de la derivada de la curva de enfriamiento siguiendo el procedimiento descrito con antelación en la sección anterior. Basados en este hecho, la fracción volumétrica de la fase primaria fpp puede ser calculada de acuerdo con la ecuación (III.6):

$$f_{pp} = \frac{1}{L_F} \int_{t_{ss}}^{t_{se}} C_v \left(\frac{dT}{dt} - ZN \right) dt \quad \text{(III.6)}$$

La fracción volumétrica del microconstituyente eutéctico puede ser obtenida como:

$$f_{eu} = 1 - f_{pp} \quad (\text{III.7})$$

Cabe señalar que el anterior procedimiento puede ser extendido a sistemas en los cuales tres o más microconstituyentes son obtenidos al final de la solidificación, siendo el mayor inconveniente para la aplicación del método de Newton, el poder discernir entre las contribuciones energéticas asociadas a cada una de ellos cuando se presenta el crecimiento simultáneo de al menos dos fases.

La evaluación de las propiedades termofísicas del metal durante la solidificación requiere la realización de diversas hipótesis con el fin de poder llevar a cabo una adecuada estimación de las mismas. La primera de ellas considera que el metal en esta etapa consta de dos fases distintas entre sí, lo que implica que tienen distintos valores asociados a su densidad y capacidad calorífica.

La segunda hipótesis supone que estas propiedades pueden representarse a través de un valor único, calculado como un promedio ponderado siendo el término de ponderación el valor de la fracción sólida total, de tal forma que el término C_v es obtenido mediante el uso de la ecuación (III.8)

$$C_v = (\rho_L C_{p_L})(1 - f_s) + (\rho_S C_{p_S})(f_s) \quad (\text{III.8})$$

Donde C_v es la capacidad calorífica volumétrica, C_{p_L} y C_{p_S} son las capacidades caloríficas de las fases líquida y sólida respectivamente, ρ_L y ρ_S constituyen las densidades de las fases líquida y sólida respectivamente y f_s es la fracción sólida.

Como se mencionó anteriormente la implementación del método de Newton requiere la generación de una línea base, cuyo cálculo implica asumir ciertas consideraciones, las cuales se describen a continuación en la siguiente sección.

Existen en la literatura diversas propuestas para la generación de la línea base (ZN) y todas ellas utilizan el comportamiento mostrado por el metal antes y después de la solidificación tanto en la curva de enfriamiento como en su derivada. Posteriormente un método de interpolación es realizado considerando las tendencias obtenidas anteriormente con el fin de representar el comportamiento del metal durante el transcurso de la solidificación.

III.3.1.1. Procedimiento I

La primera de estas propuestas [11], se basa en un ajuste numérico realizado sobre la curva de enfriamiento antes y después de la solidificación con el fin de obtener los coeficientes numéricos de las ecuaciones del tipo descrito por la ecuación (III.9).

$$T = a + b \exp(-ct) \quad (\text{III.9})$$

Para este propósito dos secciones de la curva de enfriamiento son consideradas; la primera de ellas corresponde al enfriamiento del metal líquido justo antes de que la solidificación inicie y la otra representa al enfriamiento de la fase sólida justo después del fin de la solidificación. Ambas secciones son ajustadas utilizando una regresión capaz de ajustarse al modelo señalado por la ecuación (III.9). Este ajuste es realizado considerando para ello los puntos experimentales de la curva de enfriamiento correspondientes al 5% del tiempo local de solidificación, determinado a partir de los puntos correspondientes al inicio (tis) y final de solidificación (tfs) [11].

Con ello dos ecuaciones son generadas para describir el enfriamiento del metal en los estados líquido y sólido. Considerando que la velocidad a la cual el metal se enfría se representa a través de la derivada de la curva de enfriamiento, la obtención de la línea base para el metal en las fases líquida y sólida puede realizarse a partir de la derivación analítica de las expresiones obtenidas dando origen a dos ecuaciones del tipo

$$ZN_L = D \exp(-ct) \quad \text{donde : } D = bc \quad (\text{III.10})$$

$$ZN_S = E \exp(-ct) \quad \text{donde : } E = bc \quad (\text{III.11})$$

Las ecuaciones III.10 y III.11 representan respectivamente las líneas base de la aleación en los estados líquido y sólido, las cuales una vez que han sido obtenidas permiten realizar el cálculo de la línea base durante la solidificación, (etapa en la cual las fases líquida y sólida coexisten en equilibrio). En este sentido, una consideración análoga al cálculo de las propiedades termofísicas es utilizada. Esto implica una extrapolación de las velocidades de enfriamiento de las fases líquida y sólida en el intervalo comprendido por los

tiempos de inicio y final de solidificación. representadas como ZN_L y ZN_s respectivamente. En consecuencia el cálculo de la línea base puede expresarse a partir de la ecuación (III.12):

$$ZN = ZN_L(1 - fs) + ZN_s fs \quad \text{(III.12)}$$

III.3.1.2. Procedimiento II

Un procedimiento más simple para la representación de la línea base requiere la previa determinación de los puntos asociados al inicio y fin de solidificación, esto es la especificación de los valores correspondientes al tiempo y velocidad de enfriamiento en cada una de estas etapas.

Posterior a esta etapa, una interpolación exponencial es realizada considerando estos dos puntos, por lo que la curva cero podrá ser representada a través de la ecuación (III.13)

$$\frac{dT}{dt} = X \exp(Yt) \quad \text{(III.13)}$$

El cálculo de los coeficientes X y Y implica la resolución de un sistema lineal de dos ecuaciones cuya solución permite la estimación de los coeficientes X y Y, el cual puede realizarse mediante una calculadora [18].

III.3.1.3. Procedimiento III

El tercer procedimiento de esta sección establece que el cálculo de la línea base requiere como elementos indispensables el uso de la ecuación (III.12) sólo que en este caso los valores de las líneas base de las fases líquida y sólida (ZN_L y ZN_s) son representadas a partir de los valores correspondientes a la velocidad de enfriamiento asociada a los tiempos de inicio y fin de solidificación.

Posteriormente se requiere conocer el comportamiento de la fracción sólida durante la solidificación. Debido a que éste no es conocido durante el inicio del procesamiento numérico, se supone que la fracción sólida varía linealmente con respecto al tiempo. Lo anterior permite la aplicación del algoritmo referido en la sección anterior, lo que a su vez

hace posible estimar la cantidad de calor liberado durante esta etapa como lo representa la ecuación (III.4).

El hecho de tener una estimación de la cantidad de calor liberada durante la solidificación, permite calcular un valor de la fracción sólida (f_s) del metal para cada intervalo de tiempo mediante la aplicación de la ecuación (III.5). La magnitud del parámetro f_s , es a su vez introducido en la ecuación (III.12) con lo que una estimación de la línea base es obtenida. Los valores correspondientes a la línea base son a su vez insertados en la ecuación (III.4). Este proceso generará una nueva estimación del calor liberado durante la solidificación, el cual podrá compararse con el obtenido anteriormente. Esta secuencia de cálculos continuará realizándose hasta alcanzar una cierta convergencia entre los valores calculados para el calor latente de fusión correspondientes a la presente y a la anterior iteración [20].

III.3.1.4. Procedimiento IV

El último procedimiento utilizado para representar la línea base [19] está basado en el uso de la curva de enfriamiento y de la derivada numérica de la misma, con el fin de poder representar una grafica que vincule la variación de la velocidad de enfriamiento en términos de la temperatura de la aleación. Los puntos correspondientes a las perturbaciones asociadas con la estabilización térmica inicial son eliminados al igual que aquellos que están vinculados con la etapa de solidificación, posteriormente una regresión polinomial es realizada sobre los puntos no omitidos de la curva dT/dt vs T con el fin de poder determinar los valores de los coeficientes numéricos de la función descrita por la siguiente ecuación

$$\frac{dT}{dt} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 \quad (\text{III.14})$$

La ecuación (III.14) es utilizada para generar la línea base en el intervalo comprendido entre los tiempos de inicio (t_{is}) y final de solidificación (t_{fs}).

III.3.2 Método de Fourier

El método de Fourier [21] a diferencia del método de Newton considera la presencia de gradientes térmicos en el interior del metal o aleación, lo que constituye una hipótesis más apegada a las condiciones que predominan durante la solidificación del mismo.

Basados en esta suposición la ecuación que rige la transferencia de calor en el interior del metal es la ecuación general de conducción, representada por la expresión (III.15)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T + \frac{Q_s}{C_v} \quad \text{(III.15)}$$

En la cual dT/dt representa la velocidad de enfriamiento del metal ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$), α es la difusividad calorífica de la muestra metálica (m^2/s), C_v es la capacidad calorífica volumétrica ($\text{J}/\text{m}^3 \text{ } ^{\circ}\text{C}$) y Q_s representa a la cantidad de calor liberada durante la solidificación. (W/m^3), la ecuación anterior puede ser re escrita en términos de Q_s como:

$$Q_s = C_v \left[\frac{\partial T}{\partial t} - Z_F \right] \quad \text{con} \quad Z_F = \alpha \nabla^2 T \quad \text{(III.16)}$$

En la cual Z_F representa la curva cero del método de Fourier, cuya evaluación requiere conocer la difusividad térmica del metal así como el campo térmico en función de la posición definido a través del laplaciano de la temperatura. Estas condiciones hacen que la línea base tenga una representación más realista con respecto a las propuestas descritas para generarla a través del método de Newton, las cuales planteaban una interpolación del comportamiento exhibido por el metal cuando este se encontraba en estado sólido y líquido.

Regresando al cálculo de la línea base de Fourier, la evaluación experimental del laplaciano requiere de al menos tres puntos en los cuales se conozcan la temperatura y la posición que estos guardan en la geometría del metal. Sin embargo, en el caso de un campo simétrico uno de estos puntos puede ser omitido debido a que es posible suponer que la temperatura del metal es la misma a una cierta distancia respecto al centro geométrico del metal. Por consiguiente, sólo dos mediciones experimentales son requeridas para llevar a

cabo este cálculo. En el caso de un sistema cuya geometría es cilíndrica y asumiendo que el calor sólo es transferido en la dirección radial, el laplaciano puede ser evaluado como [21] :

$$\nabla^2 T = \frac{4(T_2 - T_1)}{R_2^2 - R_1^2} \quad (\text{III.17})$$

Donde T_1 y T_2 son las temperaturas correspondientes a las posiciones R_1 y R_2 con respecto al centro geométrico de la pieza respectivamente.

El segundo término requerido para calcular la línea base lo constituye la difusividad térmica del metal. Al igual que en el método de Newton las propiedades termofísicas son consideradas una función de la fracción sólida. Esta suposición implica la aplicación de un proceso iterativo el cual se describe a continuación.

Considerando que ninguna cantidad de calor es liberada por el metal cuando éste se encuentra en estado líquido o sólido, es posible suponer que bajo estas condiciones el término Q_s de la ecuación (III.16) equivale a cero, lo que implica que la velocidad de enfriamiento equivale a la línea base, esto permite establecer que la difusividad del metal en las fases líquida y sólida puede estimarse de acuerdo con la relación:

$$\alpha = \frac{\partial T / \partial t}{\nabla^2 T} \quad (\text{III.18})$$

En la cual el término dT/dt es considerado como la rapidez de enfriamiento del metal en la posición más cercana al centro geométrico de la pieza. Una vez promediados los valores para las difusividades térmicas de la aleación en las fases líquida y sólida es posible comenzar el ciclo iterativo a partir del tiempo inicial de solidificación determinado por el criterio anteriormente mencionado aplicado sobre la derivada de la curva de enfriamiento correspondiente a la posición más cercana al centro geométrico del sistema.

Este ciclo requiere conocer la evolución de la fracción sólida dado que se ha establecido que las propiedades termofísicas dependen directamente de ella, por lo cual al comienzo de los cálculos se asume que esta guarda un comportamiento lineal en el intervalo de tiempo comprendido entre el inicio y fin de solidificación de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$fs = \frac{t - t_s}{t_e - t_s} \quad (\text{III.19})$$

Donde fs es la fracción sólida del metal, t_s y t_e son los tiempos asociados al inicio y fin de solidificación respectivamente.

La dependencia de las propiedades termofísicas requeridas para generar la línea base, en términos de la fracción sólida están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\alpha(t) = \alpha_l(1 - fs) + \alpha_s fs \quad (\text{III.20})$$

$$Cv(t) = Cv_l(1 - fs) + Cv_s fs \quad (\text{III.21})$$

Donde α_l y α_s son las difusividades térmicas al inicio y fin de la solidificación, mientras Cv_l y Cv_s son las capacidades caloríficas por unidad de volumen de las fases líquida y sólida respectivamente.

Los resultados obtenidos anteriormente permiten calcular la cantidad instantánea de calor que es liberada durante un cierto intervalo de tiempo. Al sumar todas estas estimaciones a lo largo de la etapa de solidificación, es posible calcular la cantidad de calor latente liberada a lo largo de dicha etapa a través de la expresión:

$$L = \int_{t_s}^{t_e} Qs(t) dt \quad (\text{III.22})$$

El cálculo del calor latente obtenido de la primera iteración hace posible establecer la evolución de la fracción sólida para futuras iteraciones utilizando la siguiente ecuación.

$$fs = \frac{1}{L} \int_{t_s}^{t_e} Qs(t) dt \quad (\text{III.23})$$

Por tanto sucesivas iteraciones serán realizadas utilizando además de la ecuación (III.23) las ecuaciones (III.20-III.22) con el fin de obtener un nuevo valor del calor latente, este proceso concluirá en el momento en que los valores correspondientes a la iteración más reciente no difiera en un cierto porcentaje al obtenido por la iteración anterior.

III.3.3 Aplicación de los métodos de Newton y Fourier

Los resultados generados por los métodos de Newton y Fourier pueden representarse a través de las graficas siguientes.

a) Evolución de la fracción sólida (f_s), la cual puede graficarse en función del tiempo o de la temperatura [18,21,22].

b) Evolución de la velocidad de formación de sólido (df_s/dt), estos datos son obtenidos a partir de la derivación numérica de la fracción sólida con respecto al tiempo [19,22].

c) Cálculo de la cantidad de calor liberada durante todo el proceso de solidificación [11,18,21,23]

La información emanada de los métodos de Newton y Fourier han permitido analizar con mayor profundidad el efecto de distintas variables de proceso sobre algunas de las prácticas más comunes en el tratamiento del metal líquido entre las que se encuentran: la refinación [24-26], modificación [27-29] y control de la porosidad [30] de aleaciones base aluminio, la inoculación [31,32] y nodularización [31,33] de hierros colados así como la cantidad de reforzante en materiales compuestos Al/SiCp [34-37]

Sin embargo su aplicación no sólo se limita al control de procesos industriales sino que se han utilizado en la validación de modelos mecanísticos [38,39] así como en el estudio de la nucleación secundaria [40], la determinación del punto de coherencia dendrítica [17], la identificación de las distintas fases precipitadas durante el enfriamiento de una aleación multicomponente así como su eventual cuantificación [41-43].

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO III

- [1] Spear R.E.; Gardner G.R., Transactions of the American Foundrymen Society, Vol. 71, 1963, 209-215.
- [2] Frederik S.F.; Bailey W.A., Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 242, 1968, 2063-2067.
- [3] Cibula A., Journal of Institute of Metals, Vol. 76, 1949, pp 321-328.
- [4] Cibula A., Journal of Institute of Metals, Vol. 80, 1951, pp 1-9.
- [5] Apelian D., Sigworth G., Whaler K., Transactions of the American Foundrymen Society, Vol. 7, 1963, pp 209-215.
- [6] Cherbonnier J. (1984). "Foundry monitoring of aluminum alloys using thermal analysis". En Thermal Analysis of molten aluminum, En Thermal Analysis of molten aluminum. Conference AFS/CMI (comp), pp 121-141, Rosemont, Illinois, USA, AFS Pub.
- [7] Crossley P.B.; Mondolfo L.F., Modern Casting, Vol. 49, 1966, 53-64..
- [8] Louvo A. (1984). "The development of melt quality control systems based on derivative thermal analysis and the microcomputer". En Thermal Analysis of molten aluminum, Conference AFS/CMI (comp), pp 143-153, Rosemont, Illinois, USA, AFS Pub.
- [9] Yen C.M.; Evans W.J.; Nowicki R.M.; Cole C.S., Transactions of the American Foundrymen Society, Vol. 98, 1985, pp 199-208.
- [10] Backerud L.; Krol E.; Tamminen, Solidification characteristics of aluminum alloys, Vol. 1., 1986, Stockholm, Sweden , Skan/aluminum, 103 p..
- [11] Barlow V.O.; Stefanescu D.M., Transactions of the American Foundrymen Society, Vol. 105, 1997, pp 349-354.
- [12] Sokoswky C.F. "Concepto de derivada". En Cálculo y Geometría Analítica, Editorial Iberoamericana, México, 1988, pp 37-39..
- [13] Chapra S.C.; Canale R.P, "Ajuste de curvas". En Métodos Numéricos para ingenieros, Ed Mcgraw Hill, México, 1994, pp 307-382..
- [14] Savitzky A.; Golay M.J.E., Analytical chemistry, Vol. 36, No 8, 1964, pp 1627-1639.
- [15] Backerud S.L.; Sigworth G.K., Transactions of the American Foundrymen Society, Vol. 1989, pp 459-464.
- [16] Arnberg L; Backerud L.; Chai G., Solidification characteristics of aluminum alloys, Vol. 3, American Foundry Society Inc, 1996, Des Plaines, Illinois, USA, 119 p.

- [17] MacKay R.I.; Djurdjevic M.B.; Sokolowski J.H., Transactions of the American Foundrymen Society, Vol. 108, 2000, pp 521.-529.
- [18] Upadhy K.G.; Stefanescu D.M.; Lieu K.; Yeager D.P., Transactions of the American Foundrymen Society, Vol. 97, 1989, pp 61-66.
- [19] Kierkus W.T.; Sokolowski J.H., Transactions of the American Foundrymen, Vol. 107, 1999, pp 161-167.
- [20] González-Rivera C.; Cruz H.; Garcia A.; Juárez J., Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 8, 1999, pp 103.-110.
- [21] Fras E.; Kapturkiewicz W., Transactions of the American Foundrymen Society , Vol. 101, 1993, pp 505-510.
- [22] Emadi D.; Whiting L.V., Transactions of the American Foundrymen, Vol 110, 2002, 285-296.
- [23] Oliveira M.J.; Malheiros L.F.; Silva-Ribeiro C.A., Journal of Materials Processing Technology, Vol 92/93, 1999, pp 25-30.
- [24] Easton M.; StJhon D., Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 30A, 1999, pp 1625-1633.
- [25] Wang Q.G.; Li Y.X; Li X..C., Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 34A, 2003, pp 1175-1182.
- [26] Wang Q.G.; Davidson C.J., Journal of Materials Science, Vol. 36, 2001, pp 739-750.
- [27] Djurdjevic M.B.; Gallo P.; Jiang H.; Sokolowski J.H., Transactions of the American Foundrymen, Vol 108, 2000, pp 485-489.
- [28] MacKay R.; Djurdjevic M.B.; Jiang H.; Sokolowski J.H.; Evans W.J., Transactions of the American Foundrymen, Vol 108, 2000, pp 511-520.
- [29] Jiang H.; Sokolowski J.H.; Djurdjevic M.B.; Evans W.J., Transactions of the American Foundrymen, Vol 108, 2000, pp 505-510.
- [30] MacKay R.; Sokolowski J.H.; Hasenbush R.; Evans W.J., Transactions of the American Foundrymen, Vol 111, 2003, pp 229-240.
- [31] Labreque C.; Gagné M., Transactions of the American Foundrymen, Vol. 106, 1998, pp 83-90 .
- [32] Kubick E.J.; Javaid A.; Bradley F.J., Transactions of the American Foundrymen, Vol. 105, 1997, pp 579-586.

- [33] Zhu P., Smith R.W., Transactions of the American Foundrymen, Vol. 103, 1995, pp 48-53.
- [34] Gonzalez-Rivera C.; Baez J.; Chavez R.; Alvarez O.; Juárez-Islas J., International Journal of Cast Metals Research, Vol. 16, 2003, pp . 531-536.
- [35] Gonzalez-Rivera C.; Baez J.; Chavez R.; Garcia A.; Juárez-Islas J, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 143-144, 2003, pp 860.-865.
- [36] Baez J.C.; Gonzalez-Rivera.; Chavez M. R.; Castro M.; Juárez J., Journal of Materials Processing Technology, Vol. 153-154, 2004, pp 531-536.
- [37] Wu S.; You Y.; An P.; Kanno T.; Nakae H., Journal of Materials Science, Vol. 37, 2002, pp 1855-1860
- [38] Gonzalez-Rivera C.; Campillo B.; Castro M.; Herrera M.; Juárez-Islas J., Materials Science and Engineering A, Vol A279, 2000, pp 149-159..
- [39] Ruxanda Q.; Beltrán-Sanchez L.; Mássone J.; Stefanescu D.M., Transactions of the American Foundrymen, Vol 109, 2001, pp 1037-1048.
- [40] Fras E.; Kapturkiewicz W.; Burbielko A.; Lopez H.F., Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 28B, 1997, pp 115-123.
- [41] Djurdjevic M.B.; Kasprzak W.; Kierkus C.A.; Kierkus W.T.; Sokolowski J.H., Transactions of the American Foundrymen, Vol 109, 2001, pp 517.-528.
- [42] Thompson S.; Cockcroft S.L.; Wells M.A., Materials Science and Technology, Vol. 20, 2004, pp 497-504.
- [43] Thompson S.; Cockcroft S.L.; Wells M.A., Materials Science and Technology, Vol. 20, 2004, 194-200.
- [44] Baker H., "Introduction to alloy phase diagrams". En Metals Handbook, Vol 3, ASM, USA, 1992, pp 1-17.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE LA NUCLEACIÓN NO RECÍPROCA

IV.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La composición de las aleaciones a analizar fue establecida bajo la perspectiva de que el sistema Pb-Sn exhibirá el fenómeno de la nucleación no recíproca [1-3] en las condiciones experimentales propuestas en este estudio, las cuales serán detalladas posteriormente en este capítulo.

Con el fin de poder corroborar esta aseveración es necesario considerar las partes hipoeutética e hipereutética del diagrama de fases de un sistema de aleación que permita realizar el estudio de interés, en este caso el sistema Pb-Sn. Las composiciones propuestas para ese estudio se establecieron buscando que el contenido en base másica de la fase primaria y del microconstituyente eutético fuera el mismo en ambos casos.

Bajo esta premisa y suponiendo que la solidificación se lleva a cabo en condiciones de equilibrio, la regla de la palanca fue empleada para establecer la composición de cada aleación con el fin de obtener un 50% en peso de fase primaria en ambas aleaciones (hipoeutética e hipereutética.).

Adicionalmente una tercera aleación de composición eutética fue considerada, con el fin de explorar el efecto que se tiene cuando se carece de una fase primaria preexistente que eventualmente pueda fungir como agente nucleante de la otra fase que constituye al eutético.

Tabla IV.1 Composiciones químicas propuestas para las aleaciones a estudiar.

Aleación	Clave	% peso de Sn
Hipoeutética	AHOE	40.45
Hipereutética	AHEE	79.7
Eutética	AEEE	61.9

Partiendo de estos cálculos se procedió a establecer las cantidades necesarias de plomo y estaño para obtener lotes de aleación de 2.5 Kg.

La materia prima utilizada fue plomo y estaño de pureza comercial cuya composición se especifica a continuación.

Tabla IV.2. Composición química de la materia prima.

	Plomo (Pb)	Estaño (Sn)
Elementos	Composición (% en peso)	Composición (% en peso)
Pb	99.9614	0.0400
Sn	0.0022	99.8906
Bi	0.0210	0.0030
Sb	0.0023	0.0300
Cu	0.0028	0.0190
Fe	0.0020	0.0080
Zn	0.0020	0.0002
As	0.0023	0.0000
Ag	0.0040	0.0060
Ni	No proporcionado	0.0016

La técnica de fusión para la preparación de las cargas consistió en introducir las cantidades previamente pesadas de cada componente en un crisol de grafito, el cual a su vez era colocado en el interior de un horno de crisol, posteriormente se encendían los quemadores y al cabo de 20 minutos la aleación se fundía. Cabe señalar que el horno posee una tapa a la cual se le perforaron dos orificios, uno de los cuales se utilizó para hacer pasar un flujo de argón o nitrógeno por medio de una lanza con el fin de generar una atmósfera protectora destinada a evitar en lo posible la oxidación de la aleación, el segundo orificio se destinaba para introducir un tubo de cuarzo con el fin de agitar el baño metálico cada minuto durante un tiempo total de diez minutos, por este mismo orificio la temperatura de la aleación fue monitoreada mediante un termopar tipo K conectado a un multímetro. En el momento en el cual la carga la aleación alcanzó los 350 °C, era vertida en lingoteras de hierro, las cuales habían sido previamente recubiertas de pintura de grafito.

Se realizó un muestreo aleatorio de al menos tres lingotes era realizado y enviado a laboratorio para su análisis mediante la técnica de absorción atómica, el promedio de estas muestras fue realizado con el fin de obtener la composición promedio asociada a cada lote, la cual es mostrada a continuación para cada una de las aleaciones consideradas.

Tabla IV.3. Composición química de las aleaciones fabricadas. (Rango de error 0.005%wt)

Aleación	%Sn	%Bi	%Sb	%Cu	%Fe	%Zn	%As	%Ag	%Ni
AHOE	41.8	0.00	0.02	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
AHEE	80.2	0.00	0.06	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
AEEE	62.3	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00

Los lingotes de cada aleación eran seccionados con el fin de obtener muestras de aproximadamente 500g de peso, las cuales eran introducidas en el interior de un crisol de barro cuyas paredes eran recubiertas previamente con pintura de grafito, posteriormente el crisol junto con la carga eran introducidos al interior de un horno de resistencia, las mismas precauciones tomadas para evitar la oxidación de las aleaciones durante su preparación fueron realizadas durante esta etapa. Una vez que se alcanzaba un grado de sobrecalentamiento de 100°C con respecto a la temperatura de líquidos de la aleación, se procedía a vaciar la aleación líquida sobre los moldes elaborados con el fin de registrar la evolución térmica de las aleaciones bajo estudio.

Con el fin de obtener la evolución térmica asociada con la solidificación de las aleaciones bajo estudio coladas en molde de arena se procedió a la elaboración de moldes de este material fabricados mediante el proceso silicato – CO₂, cuyas dimensiones utilizadas para tal fin fueron 2 cm de diámetro interno, 10 cm de altura y 2.5 cm de espesor de pared en el fondo de ellos, una tapa de fibra moldeable cerámica fue empleada para sellar el fondo del molde (ver Figura IV.1a): Durante la fabricación de la tapa cerámica se colocaban uno o dos alambres con un espesor de 2 mm de diámetro, con el fin de generar los orificios a través de los cuales se introducirían los termopares destinados a registrar la evolución térmica de la aleación (Figura IV.1b).

Finalmente, los moldes ya sellados eran introducidos a un horno de convección donde se calentaban a una temperatura de 100 °C durante dos horas, posteriormente el horno se apagaba y se dejaba enfriar junto con los moldes durante un día.

Como se mencionó anteriormente, en el fondo de cada molde, uno de los termopares tipo K era colocado en el centro geométrico del molde a una altura de 5cm. En el caso de los experimentos destinados a la aplicación del método de Fourier se colocaba un termopar adicional en la orilla de la cavidad del molde.

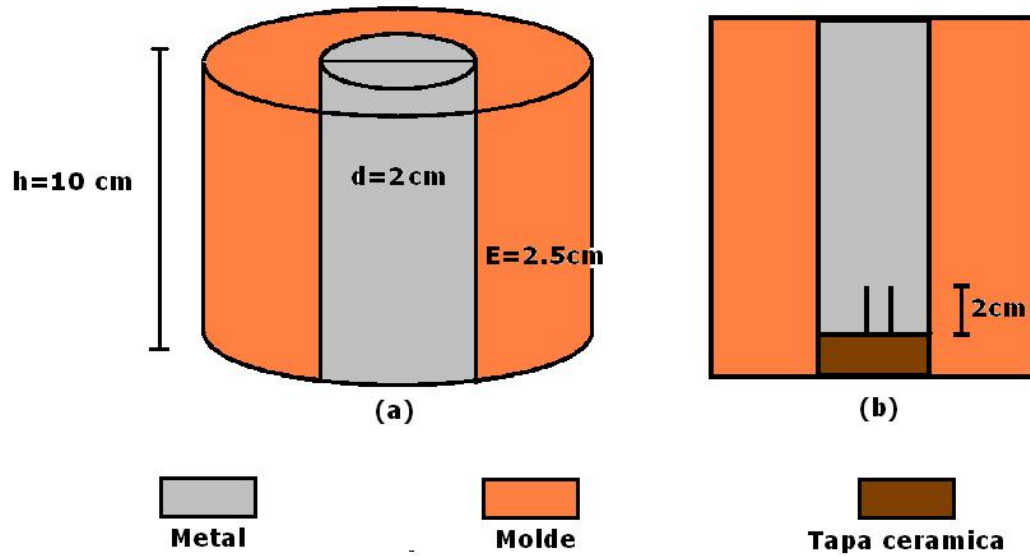


Figura IV.1(a) Sistema molde-metal, (b) Posicionamiento de los termopares en el sistema molde-metal.

Los termopares eran conectados a un sistema de adquisición de datos marca TempScan modelo 1000 el cual a su vez se enlazaba a una computadora a través de una interfase, ello permitía que las mediciones registradas por los termopares fueran almacenadas en un archivo de datos, en cada uno de los experimentos realizados el registro de los datos se realizaba cada 0.1s.

En la figura IV.2 se muestra un esquema del dispositivo experimental.

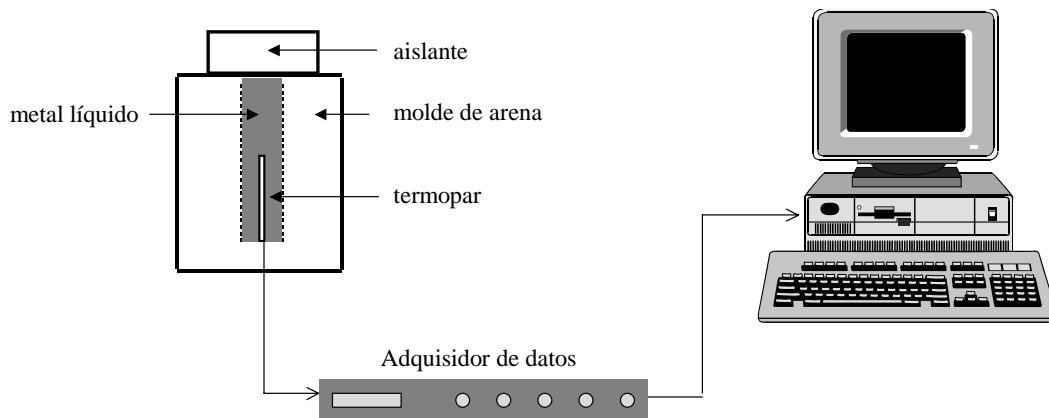


Fig. IV.2 Dispositivo experimental para monitorear la evolución de la solidificación en molde de arena

Posterior a la fusión y una vez que las piezas habían solidificado completamente, se procedió a extraer cada muestra de su molde. Posteriormente estas eran cortadas transversalmente a una altura cercana a la posición longitudinal de los termopares con el fin de establecer la posición relativa de cada termopar respecto al centro geométrico las cuales fueron determinadas mediante un vernier. También se obtuvieron muestras mediante cortes longitudinales.

Las muestras obtenidas para cada una de las aleaciones eran preparadas con el fin de poder revelar su micro y macro estructura; para ello se emplearon distintos reactivos de ataque los cuales han sido señalados en la siguiente tabla [4,5]:

Tabla IV.4. Reactivos de ataque empleados en la preparación de las muestras de las tres aleaciones bajo estudio.

Aleación	Reactivo usado para revelar la microestructura	Reactivo usado para revelar la macroestructura
Hipoeutéctica	10 ml de ácido acético 10 ml HNO ₃ 40 ml glicerol	20 ml de HNO ₃ 80 ml de agua destilada
Hipereutéctica	100 ml H ₂ O 2 ml HCl 10 g FeCl ₃	100 ml H ₂ O 2 ml HCl 10 g FeCl ₃
Eutéctica	100 ml H ₂ O 2 ml HCl 10 g FeCl ₃	100 ml H ₂ O 2 ml HCl 10 g FeCl ₃

Una vez atacadas, las muestras fueron observadas mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

IV.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Cada una de las aleaciones bajo estudio fue analizada desde las perspectivas térmica y estructural a los niveles macro y micro. El enfoque térmico de este análisis consistió en el uso de los criterios propuestos por Backerud [6] para tener un indicio semi cuantitativo de la evolución que tienen las etapas de nucleación y crecimiento a partir de la estimación de un valor numérico correspondiente a las temperaturas que ese investigador relaciona con los fenómenos anteriormente mencionados. Un estudio más detallado acerca de la

evolución de la solidificación es proporcionado por la aplicación de los métodos de Newton y Fourier.

Aunado a este análisis se utilizaron las técnicas de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB) con el fin de contrastar las tendencias derivadas del análisis térmico en términos de las características microestructurales observadas a partir de ambas técnicas.

Un aspecto de sumo interés durante la implementación de los métodos de Newton y Fourier es la representación de las propiedades termofísicas (densidad, capacidad calorífica y conductividad térmica) de cada una de las aleaciones consideradas, el cual se detalla en el apéndice B de este trabajo.

A continuación se muestran los resultados más representativos para cada una de las aleaciones bajo estudio, en primera instancia se muestran los resultados inherentes al análisis térmico y posteriormente los emanados de la caracterización

IV.2.1. Aleación Hipoeutéctica

IV.2.1.1. Análisis térmico

En la Figura IV.3 se muestran curvas de enfriamiento típicamente obtenidas para esta aleación bajo condiciones de enfriamiento en molde de arena. Las posiciones radiales correspondientes a las mediciones de temperatura mostradas en esta Figura fueron: de 1.9 y 4.0 mm con respecto al eje de simetría de la muestra.

Como puede apreciarse en esta figura las curvas de enfriamiento correspondientes a cada una de las posiciones de la muestra indican la formación de dos microconstituyentes sólidos diferentes, los cuales se manifiestan a través de un cambio de pendiente en el caso de la solidificación primaria y del registro de un marcado subenfriamiento durante la formación del microconstituyente eutéctico.

De acuerdo con las tendencias mostradas en la Figura IV.3, es posible establecer una marcada diferencia en la respuesta térmica mostrada por las curvas de enfriamiento cuando la solidificación primaria y eutéctica se presenta. En la primera de ellas el subenfriamiento registrado es prácticamente nulo, mientras que en el caso de la formación

del microconstituyente eutéctico se alcanza un subenfriamiento estimado en 14.7°C con respecto a la temperatura eutéctica de equilibrio (183.1°C).

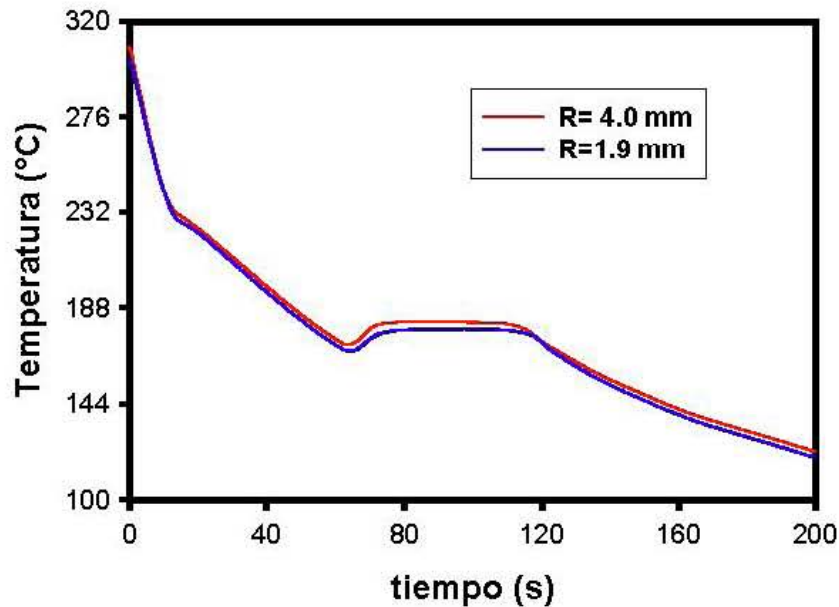


Fig. IV.3 Curvas de enfriamiento experimentales para la aleación AHOE correspondientes a las posiciones de 1.9 y 4.0 mm respecto al eje de simetría.

Este hecho pone de manifiesto que la formación de la fase primaria (la cual denominaremos α) rica en plomo es favorecida por la acción de un agente nucleante cuyo origen puede ser las impurezas de la aleación o bien las paredes del molde de arena.

Por otro lado, el hecho de que un subenfriamiento tan marcado se presente por debajo de la temperatura de equilibrio asociada a la formación del microconstituyente eutéctico sugiere que la fase rica en estaño (la cual denominaremos β) enfrenta una mayor barrera energética para su nucleación, esto indica que pese a que existe ya una fase sólida presente, la nucleación de la fase β como parte de la formación del microconstituyente eutéctico no se ve favorecida por este hecho.

Considerando lo anterior, la primera derivada de la curva de enfriamiento correspondiente a la posición más interna fue calculada y sobrepuesta a los datos de origen con el fin de poder extraer más información de la evolución de la solidificación ya que una mejor apreciación de las tendencias asociadas a la solidificación es obtenida mediante el uso de la primera derivada de la curva de enfriamiento.

La Figura IV.4 ilustra la evolución de este parámetro al cual se ha sobrepuesto la curva de enfriamiento. Ambas Figuras corresponden al termopar ubicado a 1.9 mm.

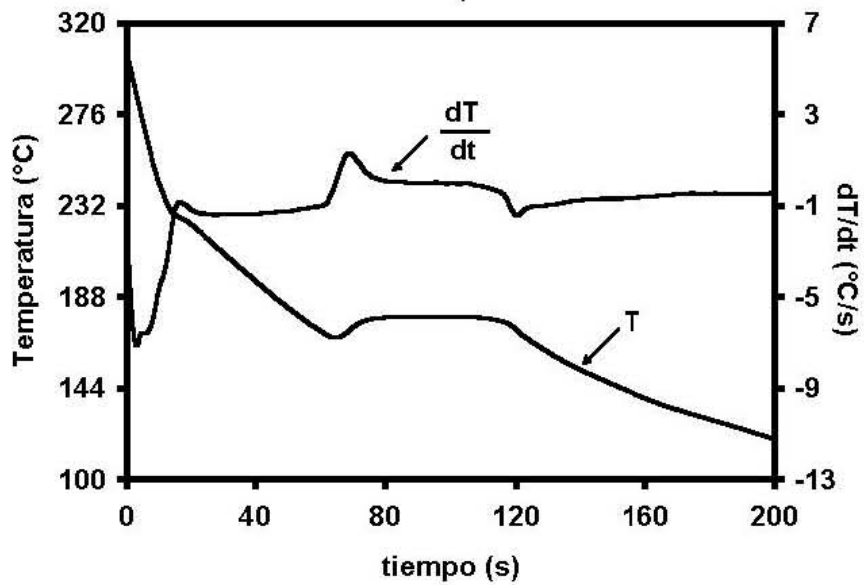


Fig. IV.4. Curva de enfriamiento (T) y primera derivada de la curva de enfriamiento (dT/dt) correspondiente a la posición central de la muestra de aleación AHOE.

Con el fin de tener un indicio a partir del cual se establezca el inicio y final de la solidificación primaria y eutéctica, se procedió a realizar una ampliación de la figura anterior a partir de los criterios propuestos por Backerud [6]. A continuación se muestra la zona correspondiente a la región considerada como el inicio de la solidificación primaria.

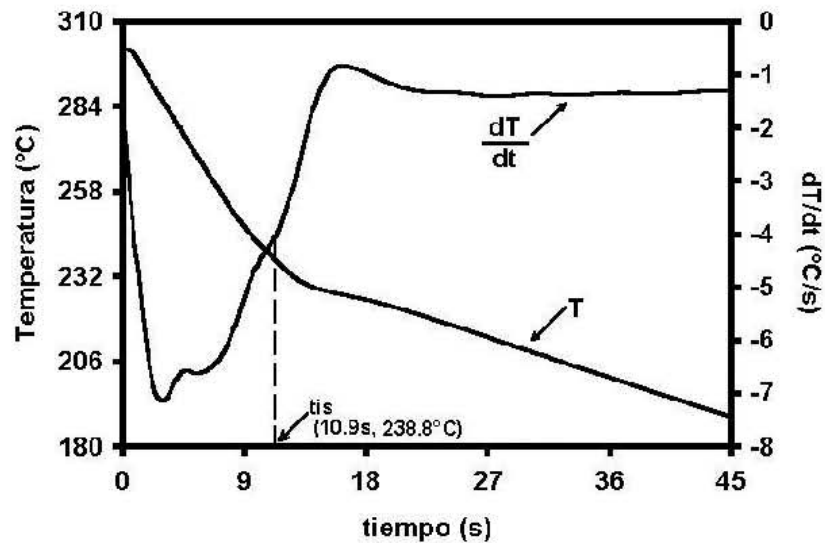


Fig. IV.5. Ampliación de la zona correspondiente al inicio de la solidificación primaria realizada sobre la curva de enfriamiento y su primera derivada de la aleación AHOE.

En la Figura IV.5 se ilustra el tiempo de inicio de solidificación (t_{is}) determinado de acuerdo al criterio ya descrito en el capítulo anterior, el cual ha sido estimado en 10.9s, la temperatura correspondiente a la aleación en ese instante es de 238.8 °C. Esta metodología es considerada por algunos autores [6] para determinar la temperatura de nucleación.

Este mismo análisis fue aplicado alrededor de la zona en la cual la solidificación eutéctica inicia, para ello se utilizó una nueva ampliación de la Figura IV.4 El resultado de esta determinación es representado por la Figura IV.6.

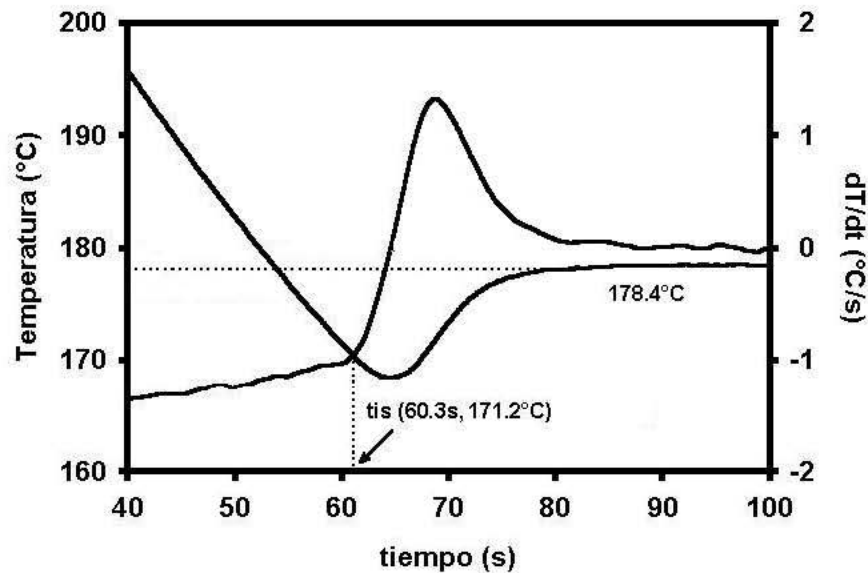


Fig. IV.6. Ampliación de la zona correspondiente al inicio de la solidificación eutéctica realizada sobre la curva de enfriamiento y su primera derivada (aleación AHOE)

Los resultados de este análisis indican que la nucleación del eutéctico ocurrió alrededor de los 60 s, momento en el cual la temperatura registrada es de 171.2 °C. Por otra parte la temperatura de recalentamiento máxima es 178.4 °C.

Como producto de este análisis es posible apreciar en primera instancia que la formación de la fase primaria (α) solo provoca una disminución en la velocidad a la cual se enfría la muestra, sin embargo su magnitud no provoca un recalentamiento de la misma, como puede corroborarse a partir de las Figuras IV.4 y IV.5.

Esto concuerda con las tendencias mostradas por la curva de enfriamiento y permite asumir que la nucleación de la fase α es llevada a cabo de manera muy eficiente.

Por otra parte surge la disyuntiva con respecto al momento en el cual el crecimiento de la fase α da inicio debido a que, de acuerdo con lo propuesto por Backerud [6] esta etapa

puede ser evaluada a partir del momento en el cual la aleación es recalentada debido a la liberación de calor, producto del súbito crecimiento de los núcleos previamente formados.

Posteriormente la cantidad de calor generado tiende a disminuir, lo que provoca que la aleación se enfríe, hecho que es registrado por la primera derivada de la curva de enfriamiento la cual indica que el valor de cero se alcanza nuevamente. La temperatura a la cual se presenta este nuevo punto es presuntamente la temperatura de crecimiento estable.

Sin embargo este criterio no puede ser aplicado en este caso debido a que la aleación no se recalienta. Pese a ello es posible apreciar que después de un cierto tiempo el sistema alcanza una velocidad de enfriamiento constante pero de signo negativo, lo que indica que la cantidad de calor extraída por el molde supera a la generada por el crecimiento de la fase primaria, lo que coincide con el criterio anteriormente descrito en el sentido de que se presenta una rapidez de enfriamiento constante en el momento en el que el crecimiento se lleva a cabo.

En el caso de la solidificación eutéctica, existe un comportamiento completamente diferente al exhibido por la aleación durante la solidificación primaria. La primera de estas diferencias consiste en la presencia de recalcancia, de acuerdo con los resultados obtenidos, la temperatura de nucleación es menor a la de recalcancia máxima como se puede apreciar en la Figura IV.6, lo que indica que la nucleación del microconstituyente eutéctico no fue favorecida por la fase primaria α ya existente.

IV.2.1.2. Aplicación de los métodos de Newton y Fourier

Un segundo aspecto a partir del cual se analizó la evolución de la solidificación, consistió en la aplicación de los métodos de Newton y Fourier, con el fin de poder establecer cual de ellos proporciona una mejor representación de este fenómeno.

Este análisis recayó en las tendencias mostradas por cada uno de los parámetros cinéticos calculados mediante las técnicas mencionadas y que constituyen un reflejo de la forma en la que la solidificación procede. A continuación se describe detalladamente cada uno de los aspectos involucrados en este estudio.

Los datos asociados a las curvas de enfriamiento experimentales representadas por la Figura IV.3. fueron introducidos en dos programas de cómputo escritos en lenguaje QBASIC, los cuales se fundamentan en los algoritmos descritos en el capítulo anterior con

el fin de representar a los métodos de Newton y Fourier. Estos métodos tienen la finalidad de generar información sobre la evolución térmica y la cinética de la solidificación de cada una de las aleaciones bajo estudio.

Como resultado de ambos programas se tiene la generación de la línea base o curva cero de Newton (Z_{N_N}) y de Fourier (Z_{N_F}). En el caso del primer método la línea base fue construida con base al procedimiento tres descrito en el capítulo anterior. La importancia de la línea base para ambos métodos radica en el hecho de que ambas constituyen un punto de referencia con respecto a la velocidad de enfriamiento real de la aleación en una cierta posición.

A partir de las diferencia entre la línea base (Z_{N_F} o Z_{N_N}) y la primera derivada de la curva de enfriamiento (dT/dt), se genera una área la cual al multiplicarla por la capacidad calorífica volumétrica de la aleación determinada al tiempo t , permite estimar la totalidad del calor latente liberado durante la solidificación de la aleación hipoeutéctica. Esta cantidad sirve de referencia para calcular la fracción sólida al tiempo t , a partir del calor latente liberado en ese instante entre el calor latente total.

La fracción sólida representa por consiguiente un estimado de la cantidad de aleación solidificada en términos de la cantidad de calor liberada a un cierto tiempo con respecto al calor latente total liberado durante todo el proceso de solidificación.

Las Figuras IV.7(a) y IV.7.(b) muestran, respectivamente, las líneas base de Newton y Fourier (Z_{N_N} y Z_{N_F} respectivamente) sobrepuestas a la velocidad de enfriamiento de la aleación correspondiente al centro geométrico de la muestra. Al observar ambas figuras, es posible apreciar notables diferencias entre las líneas base de Newton y Fourier

Cabe recordar que si bien existen múltiples formas de calcular la línea base de Newton, todas están basadas en una interpolación de la inercia térmica mostrada por la aleación antes y después de la solidificación cada una de ellas. En este sentido, vale la pena señalar que los tiempos de inicio y final de solidificación son los ya mencionados en la sección anterior de este capítulo.

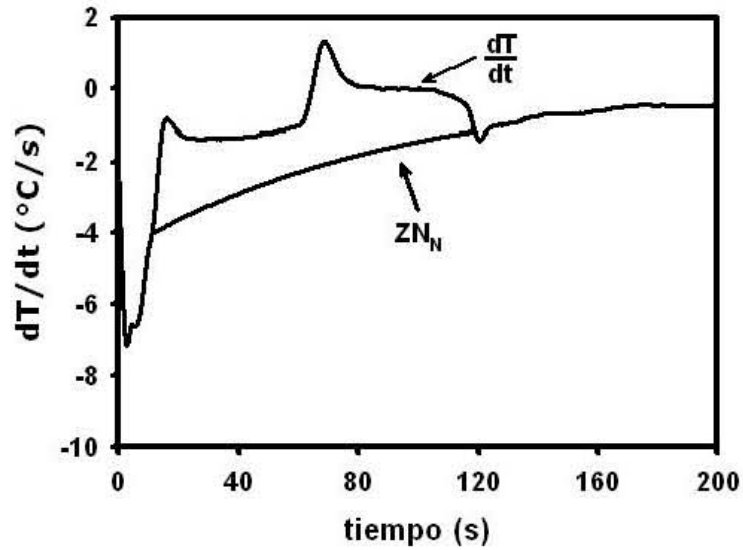


Figura IV.7.(a). Representación de línea base de Newton (ZN_N) y la velocidad de enfriamiento de la aleación hipoeutéctica

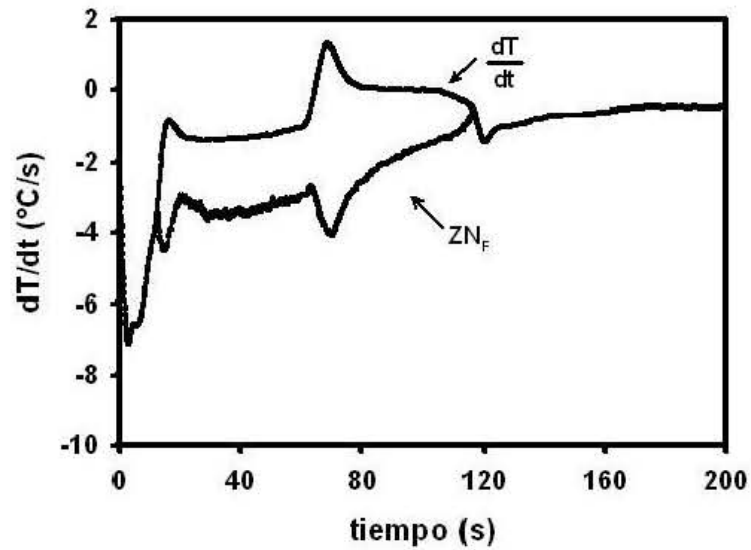


Figura IV.7.(b). Representación de línea base de Fourier (ZN_F) y la velocidad de enfriamiento de la aleación hipoeutéctica.

Esto hace que el comportamiento mostrado por la línea base de Newton (ZN_N) durante la solidificación no esté regido por un comportamiento en el sistema durante esta etapa, por lo que no se aprecian mayores cambios en este parámetro de referencia.

En contraparte, la obtención de la línea base de Fourier (ZN_F) requiere de la medición de la temperatura en dos posiciones radiales distintas en el interior de la aleación por lo que su construcción si permite mostrar los cambios que la solidificación de una fase provoca sobre la evolución térmica de la aleación.

Lo anterior puede constatarse observando con detenimiento la Figura IV.7(b). Con relación a la primera derivada de la curva de enfriamiento, (dT/dt), puede apreciarse que en el momento en el que la solidificación primaria da inicio, un aumento en (dT/dt) se suscita hasta que se alcanza un máximo, luego de lo cual la aleación se enfría lentamente hasta alcanzar un valor prácticamente constante como lo indica la meseta.

Este comportamiento también se refleja en la curva cero de Fourier, solo que en este caso el comportamiento de esta curva exhibe durante las primeras etapas de la solidificación una disminución en sus valores conforme el tiempo transcurre hasta que se alcanza un mínimo. Este mínimo coincide con el máximo mostrado por dT/dt , este efecto “espejo” puede ser explicado en los siguientes términos.

Durante el enfriamiento de la fase líquida, la diferencia entre las temperaturas interna y externa es casi constante pero de signo negativo debido a que la extracción de calor ocurre de adentro hacia afuera del molde. Sin embargo, en el momento en el cual la fase primaria crece, libera una cierta cantidad de calor que propicia que la temperatura del centro se incremente, provocando con ello un mayor gradiente térmico entre las posiciones interna y externa. Esto implica que la cantidad de calor que debe fluir desde el centro de la pieza hacia el exterior de la misma se incrementa.

Si se considera como referencia a la posición interna de la aleación líquida, se observa que al fluir el calor desde esta posición hacia afuera, la aleación sufrirá un paulatino enfriamiento referido a esta convención geométrica, lo que se manifiesta a través de una velocidad de enfriamiento cada vez más grande representada por ZN_F .

Conforme las cantidades de calor extraído (por el molde) y generado (por el crecimiento de la fase α) se equilibran, la aleación se enfriará a una velocidad estable como lo indica la meseta apreciada en la figura IV.7(b) correspondiente a la curva dT/dt . Este hecho también se aprecia en la curva cero de Fourier (ZN_F) cuyo valor tiende a estabilizarse. Sin embargo, cuando la nucleación del eutéctico ocurre, nuevamente se producirá un efecto similar al descrito para la fase primaria α , solo que en este caso la

formación del eutéctico genera una mayor cantidad de calor, lo que a su vez propicia la aparición de un nuevo pico sobre la curva dT/dt . Este pico es de mayor magnitud al primero dado que en este caso si existe la recalcificación de la aleación.

Nuevamente el efecto “espejo” es apreciado debido a que un pico de signo contrario al exhibido en la curva dT/dt es mostrado por la curva cero de Fourier (ZN_F) cuyo origen ha sido ya detallado, posterior a la nucleación del eutéctico, inicia la etapa de crecimiento. Durante el transcurso de la misma la aleación se enfría a una velocidad cercana a cero, como lo indica dT/dt . Esto sin embargo no se manifiesta en la curva cero de Fourier debido a que las temperaturas entre las regiones interna y externa tiende a estabilizarse debido a la poca cantidad de calor generada en el centro de la pieza, lo que propicia un ascenso paulatino en los valores de ZN_F . Esto propicia que en un momento dado la curva cero de Fourier se intercepte con la velocidad de enfriamiento (dT/dt) indicando que la solidificación ha concluido (Fig IV.7(b)).

El comportamiento mostrado por las líneas base de Newton y Fourier debe reflejarse en los resultados derivados de ambos métodos ya que estas constituyen un parámetro de referencia con respecto a la primera derivada de la curva de enfriamiento; por tal motivo es de esperarse que las curvas que describen la evolución de la fracción sólida así como de la velocidad de formación de sólido sean diferentes entre un método y otro.

Con base en la información contenida en las Figuras IV.7(a) y IV.7(b), se calculó la evolución de la fracción sólida (f_s) así como la rapidez de formación de sólido (df_s/dt) con respecto al tiempo calculadas a partir de los métodos de Newton y Fourier, las cuales han sido representadas mediante las Figuras IV.8(a) y IV.8(b) respectivamente. Con el fin de poder visualizar con mayor nitidez la evolución de este proceso, se procedió a calcular la primera derivada numérica de la fracción sólida respecto al tiempo, mediante el uso de diferencias finitas (Sección A.3, Apéndice A). Este parámetro permite establecer muy claramente el efecto que tiene la formación de una fase sobre la cantidad de calor generada cuando esto se suscita.

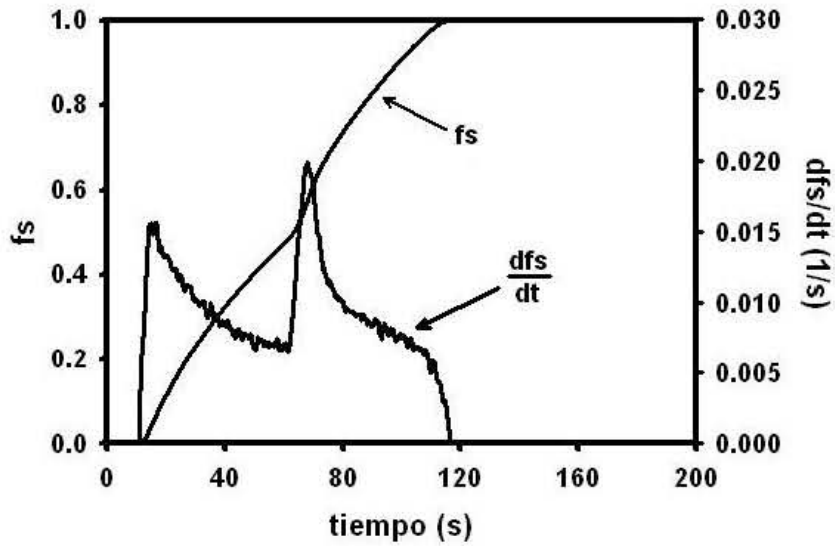


Figura IV.8(a) Representación de la evolución de la fracción sólida (f_s) y de la velocidad de formación de sólido (df_s/dt) a partir del método de Newton,

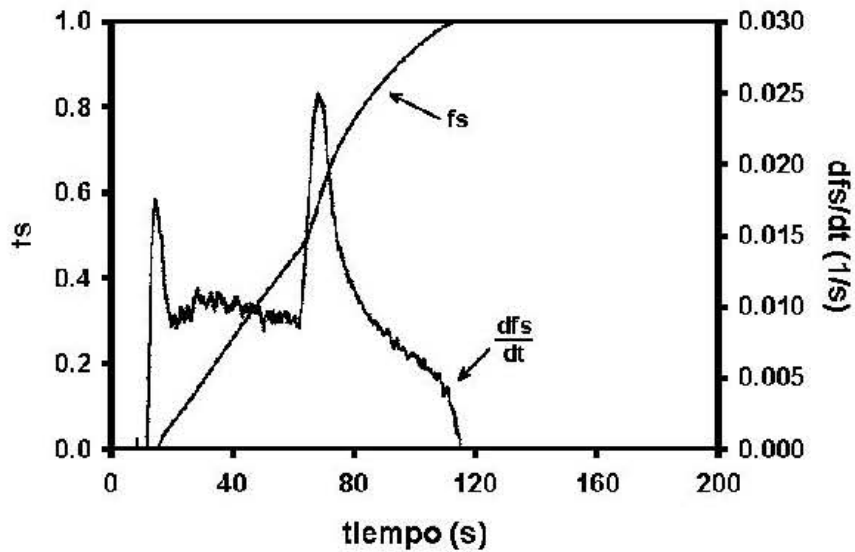


Figura IV.8(b) Representación de la evolución de la fracción sólida (f_s) y de la velocidad de formación de sólido (df_s/dt) a partir del método de Fourier.

Las Figuras IV.8(a) y IV.8(b) muestran la evolución de los parámetros anteriormente mencionados y corresponden respectivamente a los métodos de Newton y Fourier. Una primera impresión obtenida a partir de la comparación de la evolución de la fracción sólida (f_s) para ambos métodos sugiere que no habría notables diferencias para el cálculo de este parámetro entre uno y otro método, ya que ambos predicen un crecimiento

paulatino de la fracción sólida, caracterizado por la presencia de dos etapas, la primera de ellas sugiere que el sólido se forma con menor rapidez con respecto a una segunda etapa en la cual esto se suscita de manera más rápida.

Por otra parte la primera derivada de la fracción con respecto al tiempo (dfs/dt) muestra que ambos métodos coinciden en la presencia de dos picos asociados a la nucleación de la fase α y el microconstituyente eutéctico respectivamente. Un punto adicional en común entre ambos métodos radica en el hecho de que la magnitud del primer pico es menor con respecto al del segundo. Considerando que la cantidad de calor generada instantáneamente es directamente proporcional a la velocidad y por ende al subenfriamiento al cual el sólido se forma, es posible asumir que ambos métodos sugieren que tanto la nucleación del microconstituyente eutéctico y el posterior crecimiento acoplado del mismo ocurre inicialmente bajo el efecto de la presencia de altos subenfriamientos, teniendo como consecuencia la liberación de una mayor cantidad de energía que la que se libera cuando la fase α es nucleada. Sin embargo las magnitudes predichas por el método de Newton (Fig. IV.8 a) son menores a las que el método de Fourier proporciona (Fig. IV.8.b).

Existe sin embargo una notable diferencia entre el comportamiento de la aleación mostrado por los métodos de Newton y Fourier para la etapa comprendida entre la nucleación de la fase α y el inicio de la solidificación del microconstituyente eutéctico, la cual está relacionada con la naturaleza del crecimiento de la fase primaria α .

El método de Newton predice que esta etapa es caracterizada por un continuo descenso en los valores asociados a dfs/dt (Fig IV.8a) y por consiguiente de la cantidad de calor generado durante la misma. En contraparte el método de Fourier predice que durante esta etapa la velocidad a la cual el sólido se forma (dfs/dt) y durante un periodo relativamente corto de tiempo, esta velocidad es muy alta. Sin embargo, después de un lapso de tiempo relativamente pequeño, la formación del microconstituyente primario se desarrolla a una velocidad mucho menor y casi constante, como lo muestra la meseta apreciada en la Figura IV.8b.

IV.2.1.3. Análisis de la macroestructura

Con el fin de caracterizar la macroestructura de esta aleación, se procedió a realizar cortes en las direcciones transversal y longitudinal de las muestras, con el fin de revelar la forma que adopta la macroestructura obtenida en la muestra.

Las Figuras IV.9a y IV.9b muestran la presencia de granos columnares, como lo indica claramente la direccionalidad de los granos alargados que se aprecian en los macroataques, tanto de las secciones transversales como de las secciones longitudinales de las muestras analizadas. La direccionalidad se debe al hecho de que la solidificación procede en dirección contraria a la del flujo de calor. Lo anterior plantea que el primer sólido formado se ubicó en la región externa de la pieza (intercara metal-molde) empleando para su nucleación a las paredes del molde de arena como substrato.

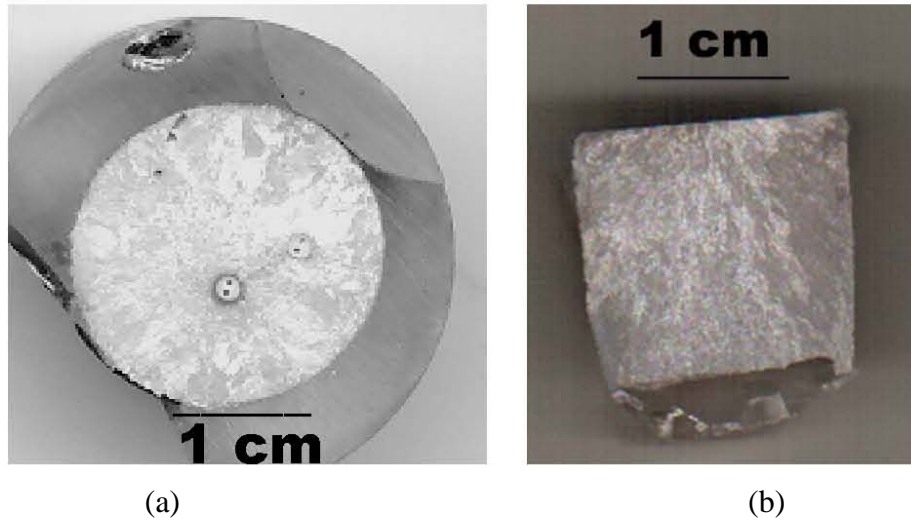


Figura IV.9 Macrográficas de la aleación hipoeutéctica (a) en dirección radial y (b) en dirección longitudinal

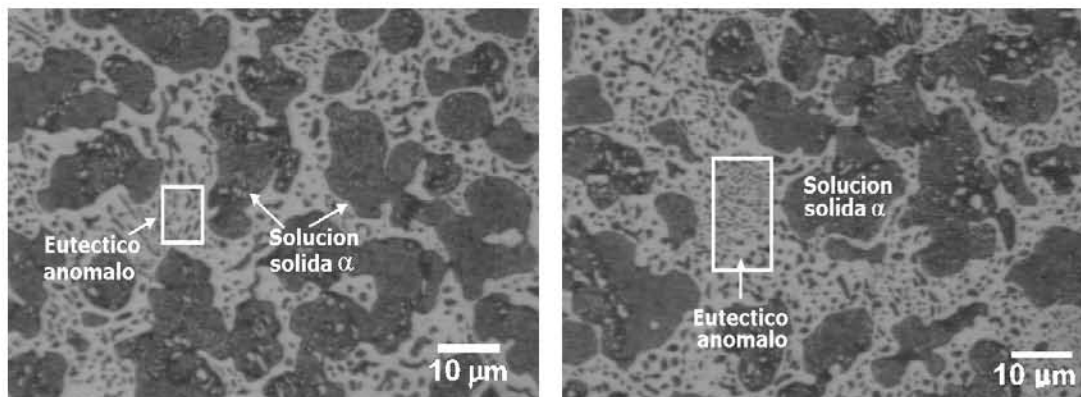
La aseveración anterior es corroborada por la nula recalcancia de la aleación reflejada en la curva de enfriamiento así como en la ausencia de valores positivos de dT/dt en la primera derivada de la curva de enfriamiento (Figs IV.3 y IV.4)

IV.2.1.4. Análisis metalográfico por microscopía óptica

Una vez que la muestra ha solidificado, se procedió a su preparación metalográfica siguiendo la técnica convencional. Los resultados obtenidos son mostrados a través de las Figuras IV.10a y IV.10b en las que es posible apreciar dos microconstituyentes distintos.

La fase oscura corresponde a la fase primaria (α) rica en plomo la cual se encuentra rodeada por el micronstituyente eutéctico, el cual consta de pequeñas partículas redondas de fase rica en plomo diseminadas en una matriz rica en estaño, representada por la fase clara.

La morfología adoptada por el microconstituyente eutéctico ha sido observado en una gran cantidad de sistemas [7-11] incluyendo el objeto de este estudio [12] y se le ha denominado como eutéctico anómalo [14,15].



(a) (b)
Figuras IV.10 (a)-(b). Metalografías de la aleación hipoeutéctica.

IV.2.1.5. Análisis realizado por microscopia electrónica de barrido (MEB)

La aleación hipoeutéctica fue analizada mediante la técnica de MEB para lo cual se consideró una zona representativa de la misma, la cual fue enfocada empleando electrones retrodispersados a fin de conocer la composición semicuantitativa de cada una de las fases.

A partir de la Figura IV.11 es posible establecer la presencia de dos fases distintas entre sí, una de las cuales es rica en plomo (región clara) y la otra rica en estaño (región oscura). En esta misma imagen puede apreciarse la presencia de partículas de color negro que corresponden a carburo de silicio incrustado durante la preparación metalográfica de la muestra.

Con el fin de determinar la composición de cada una de las fases señaladas, se procedió a analizarlas químicamente mediante EDX. Para ello se consideraron dos zonas diferentes de la muestra (Fig. IV.11), una de ellas rica en plomo y otra rica en estaño, las regiones mencionadas se muestran a través de los recuadros 1 y 2 respectivamente.

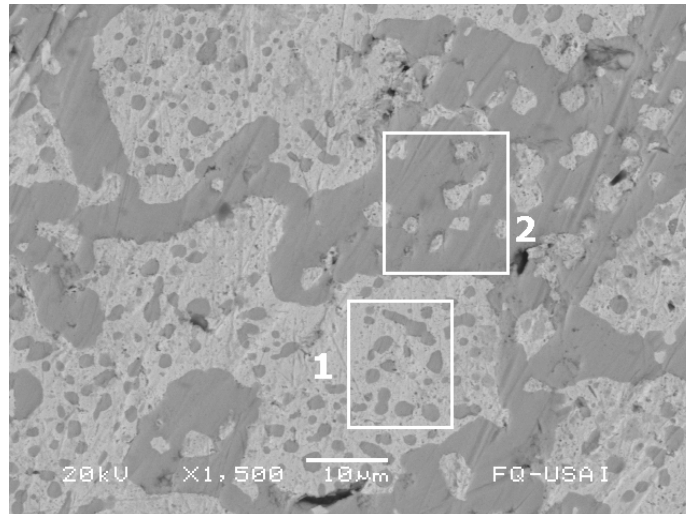


Fig. IV. 11. Imagen de la aleación hipoeutéctica generada por electrones retrodispersados

Los resultados obtenidos para la composición de cada una de las zonas mencionadas se indican en la tabla IV.5.

Tabla IV.5. Análisis de la composición de las fases sólidas determinados por EDX.

Fase	Composición Sn % en peso	Composición Pb% en peso
Alfa (α)	3.21	96.79
Beta (β)	99.07	0.93

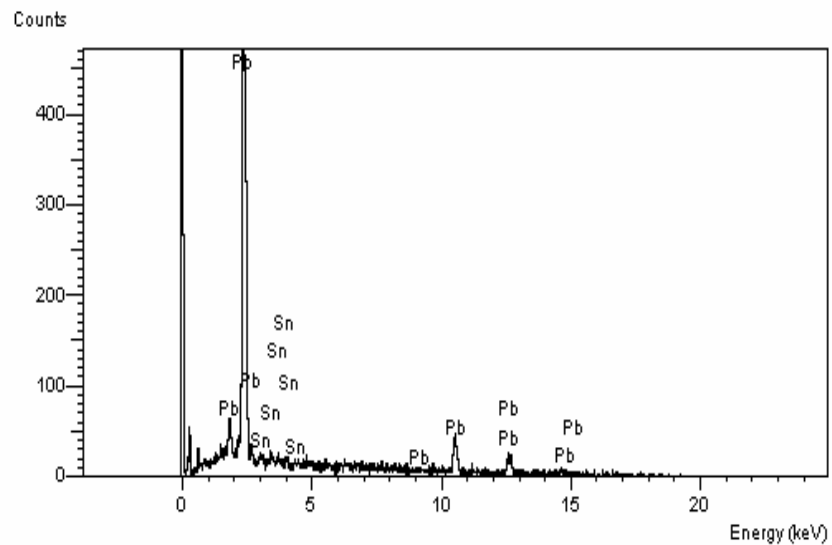


Fig. IV. 12(a). Espectro de la solución sólida alfa rica en plomo

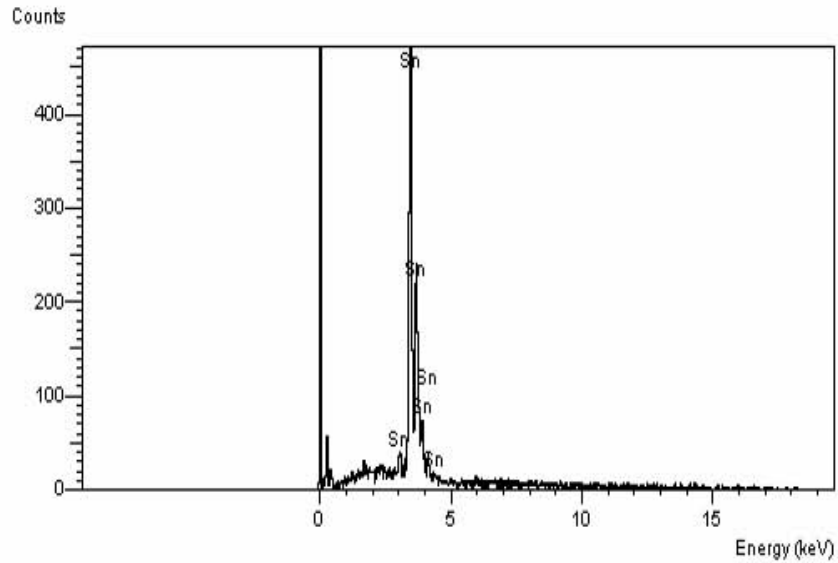


Fig. IV.12(b) Espectro de la solución beta rica en estaño

Como se señaló anteriormente, en el interior de la matriz rica en plomo (recuadro 1, Fig. IV.11) es posible apreciar la presencia de pequeñas partículas presumiblemente ricas en estaño. Con el fin de establecer la composición de una de estas partículas así como de la matriz circundante a la misma, se efectuó un análisis por EDX de estas las regiones indicadas en la Figura IV.13, cuyos resultados se muestran en la Tabla IV.6.

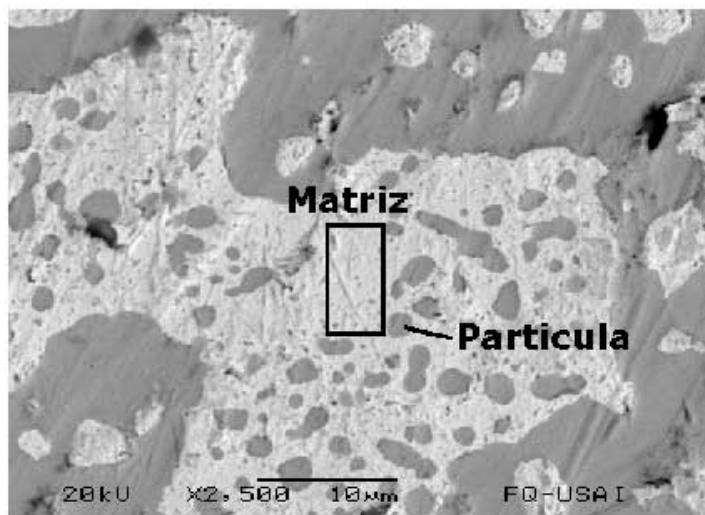


Fig. IV.13. Ampliación sobre la zona rica en plomo generada por electrones retro dispersados.

Tabla IV.6. Análisis de la composición para las fases presentes en la Figura IV.13 determinados por EDX.

Fase	Composición Sn % en peso	Composición Pb % en peso
Matriz (α)	3.39	96.53
Pastícula (β)	96.61	3.47

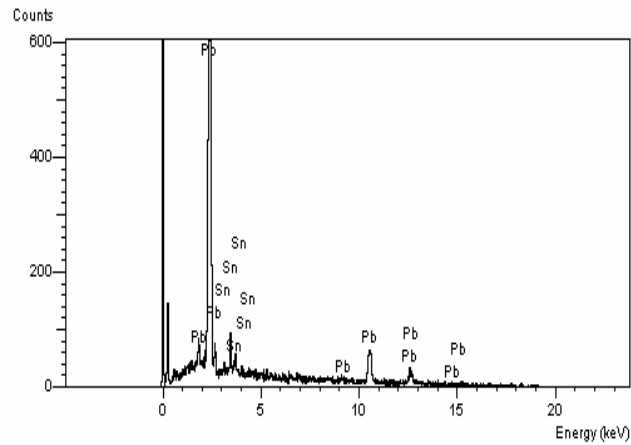


Fig. IV.14(a). Composición de la fase α rica en plomo.

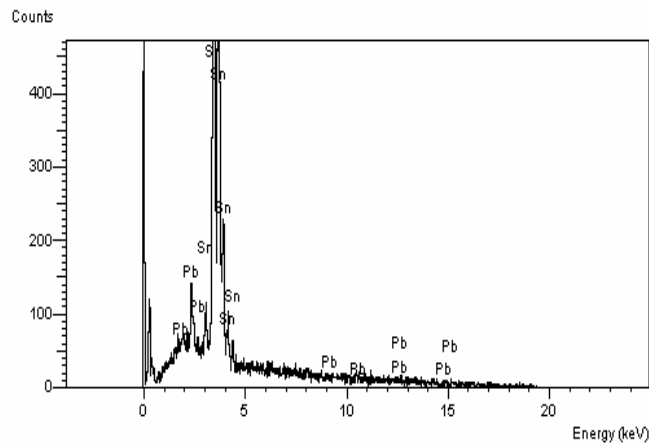


Fig. IV.14(b) Composición de una partícula rica en estaño en el interior de la fase primaria.

A continuación se muestra en la Figura IV.15 un acercamiento de una región en la cual la matriz la constituye la solución sólida β rica en estaño (recuadro 1), en cuyo interior se diseminan pequeños glóbulos presuntamente ricos en plomo, uno de los cuales fue analizado (recuadro 2). Esta imagen fue empleada como referencia para determinar la composición de las soluciones mencionadas mediante EDX,

Los resultados obtenidos son mostrados a continuación a través de la tabla IV.7. y de las Figuras IV.15.a y IV.15.b.

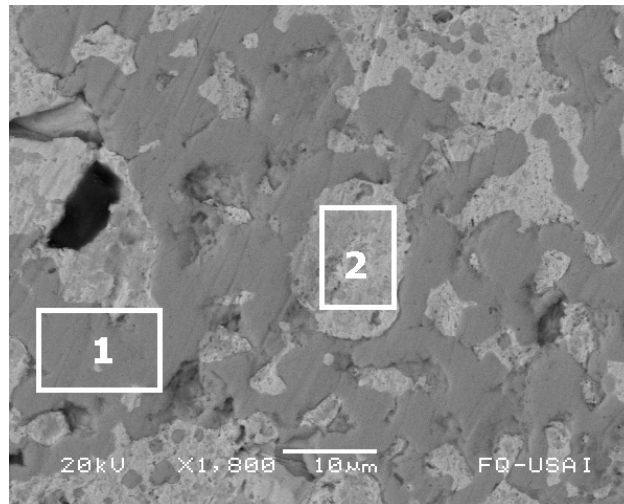


Fig. IV.15. Imagen de la aleación hipoeutéctica generada por electrones retro dispersados

Tabla IV.7. Análisis químico sobre la matriz (recuadro 1, Figura IV.14) y un glóbulo (recuadro 2 Figura IV.15).

Fase	Composición Sn %en peso	Composición Pb % en peso
Glóbulo (α)	6.02	93.98
Matriz (β)	97.9	2.10

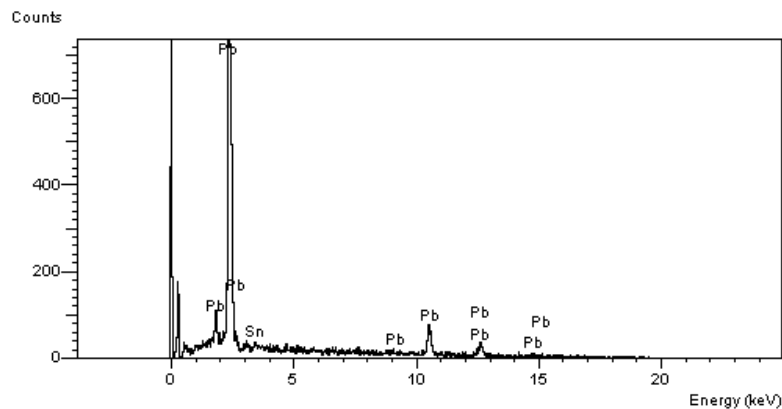


Fig. IV. 16(a). Composición del glóbulo rico en plomo

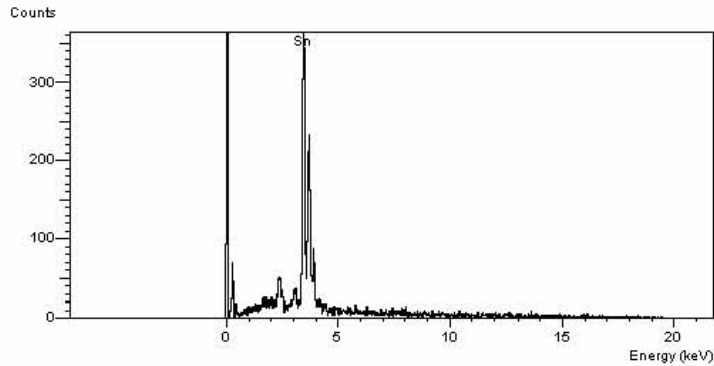


Fig. IV.16(b) Composición correspondiente a la fase beta rica en estaño.

IV.2.1.6. Discusión de resultados

Relacionando las tendencias térmicas a las determinaciones micro y macro estructurales obtenidas, es posible suponer que la fase α nucleó en las paredes del molde tal como se ha mencionado con anterioridad. Por consiguiente, es de esperar que la etapa de crecimiento comience inmediatamente. Dadas las condiciones imperantes en la solidificación de aleaciones en moldes de arena aunado a la composición de la aleación es lógico asumir que esta etapa sea controlada por la difusión de soluto, lo que daría origen a la formación de dendritas de fase α . Estas dendritas inicialmente crecerían desde las orillas del molde hacia el centro del mismo hasta que sus brazos primarios se toquen entre sí propiciado con ello la creación de una estructura semisólida, posteriormente nuevos brazos son originados a partir de los brazos primarios, los cuales crecerán a expensas del líquido remanente a través de la difusión de soluto.

Esto propicia un enriquecimiento de soluto en el líquido con respecto al contenido de estaño, lo que se hace aún más evidente con el grado de subenfriamiento alcanzado por la aleación una vez que las condiciones para la nucleación del microconstituyente eutéctico son propicias.

El grado de enriquecimiento del líquido puede ser aproximado mediante la extrapolación de la línea de líquidus asociada al lado hipoeutéctico del diagrama de fases del sistema Pb – Sn hasta alcanzar la temperatura correspondiente al subenfriamiento

máximo. De manera análoga la línea de sólidos para la fase α puede ser extrapolada y así estimar la saturación de esta fase con respecto al contenido de estaño.

Este hecho proporciona un mayor tiempo para el crecimiento de la fase α , lo que plantea que los brazos dendríticos secundarios y aun terciarios se aglomeren y den lugar a la formación de las partículas ricas en plomo ilustradas por las micrografías. Sin embargo, algunas pequeñas regiones de líquido pueden permanecer sin solidificar y precipitarse posteriormente como fase β rica en estaño, la cual podría explicar el porque hay pequeños puntos de esta fase en el interior de las dendritas ricas en plomo.

Por otra parte existirán regiones en las cuales la fase líquida seguirá presente y una vez que la fase β haya nucleado, comenzará el crecimiento de esta fase, el cual inicialmente propiciará la recalcencia de la aleación debido al calor liberado por la formación de esta fase.

Estudios realizados sobre gotas atomizadas de diversas aleaciones han sido realizados desde las perspectivas cinética, microestructural y térmica por varios investigadores [16-21] empleando diversas técnicas inhibitoras de la nucleación heterogénea [22]. Algunos de estos resultados han sido referidos a un diagrama adimensional entalpía – temperatura [21,23], en el se describen tres mecanismos a través de los cuales la solidificación evoluciona. El primero de ellos corresponde a un caso isotérmico, el segundo esta referido a condiciones adiabáticas y un tercero en el cual el fenómeno de la recalcencia se presenta.

Con base en este último mecanismo se ha podido establecer que la solidificación de gotas atomizadas es llevada a cabo en dos etapas. La primera de ellas ocurre desde el momento en el cual se presenta la nucleación a un cierto subenfriamiento, luego de lo cual se presenta la liberación de calor latente que a su vez provoca la recalcencia de la aleación. Dada la naturaleza del sistema puede asumirse que esta cantidad de energía será casi totalmente consumida por la gota, induciendo con ello una alta velocidad de crecimiento de la interfase líquido – sólido. Esto implicaría que el proceso se llevaría a cabo en condiciones casi adiabáticas.

Una segunda etapa se suscita posteriormente y una vez que la temperatura de la gota se acerca al punto de fusión de la aleación, un segundo mecanismo de crecimiento es apreciado, este se caracteriza por el hecho de que la temperatura permanece constante.

Basándose en estas ideas, se propone la siguiente secuencia fenomenológica para explicar la presencia de las pequeñas partículas de fase α apreciadas a través de la microestructura, las cuales están diseminadas en la matriz rica en estaño.

Para ello se supone que un mecanismo similar al de las gotas atomizadas ocurre localmente, una vez que la nucleación de la fase β se ha suscitado, es decir en el inicio de la nucleación de la fase β habrá una gran cantidad de energía liberada como lo indican la velocidad de enfriamiento y la velocidad de formación de sólido (Figuras IV.7(a)-(b) y IV.8 (a)-(b)). Si consideramos que este calor es absorbido por las regiones adyacentes a la nueva fase en formación tendremos por consiguiente que una parte del mismo se utilizara para provocar la recalcificación de la aleación. Si observamos esto desde la perspectiva de la fase α previamente solidificada tendremos que el calor latente asociado a la formación de β inducirá el calentamiento de las partículas de fase α ya solidificada provocando con ello ya sea su refusión o bien su fragmentación en partículas más pequeñas, dando origen a la estructura globular observada.

La refusión de la fase α requiere que las fases líquida y sólida se encuentren sobresaturadas, condición que se cumple dado el grado de subenfriamiento alcanzado por la aleación durante la formación del microconstituyente eutéctico. Conforme el calor es liberado la temperatura de la aleación se incrementa superando en algunas regiones la temperatura de fusión de la fase α sobresaturada. Lo anterior se debe a que conforme la fase α se enriquece en estaño, su temperatura de líquidus disminuye. Este hecho es más notorio en las regiones en las cuales los brazos secundarios se forman, por lo que serán los sitios más propensos a ser refundidos por la liberación de calor latente.

Recientemente, se ha propuesto que la refusión o la fragmentación de los brazos secundarios de una dendrita ocurren debido a la acción de la tensión superficial lo que se refleja en una re-distribución de soluto y de calor [25,26].

IV.2.2. Aleación Hipereutéctica

Siguiendo la secuencia adoptada para la presentación de los resultados correspondientes a la aleación hipoeutéctica, a continuación se muestran los resultados obtenidos para el caso de la aleación hipereutéctica.

IV.2.2.1. Análisis Térmico

La Figura IV.17 muestra curvas de enfriamiento típicamente asociadas con el enfriamiento y solidificación de la aleación hipereutética. Las curvas que se muestran en esta Figura fueron obtenidas mediante mediciones realizadas por dos termopares ubicados a 1.9 y 4.3 mm respecto al eje de simetría de la pieza.

Esta figura muestra, como es de esperarse, la formación de dos microconstituyentes sólidos diferentes, lo cual puede ser apreciado a partir de las tendencias mostradas por ambas curvas de enfriamiento. Sin embargo existen diferencias significativas respecto a las curvas de enfriamiento correspondientes a la aleación hipoeutética.

Los registros térmicos mostrados por la Figura IV.17 indican la presencia de un marcado subenfriamiento en el momento en el cual comienza la solidificación primaria, este subenfriamiento es de 5.6 °C a una posición de 1.9 mm respecto al centro geométrico de la pieza lo que implica que la nucleación de la fase β no es favorecida de manera sustancial por los eventuales agentes nucleantes representados por las impurezas de la aleación o las paredes del molde.

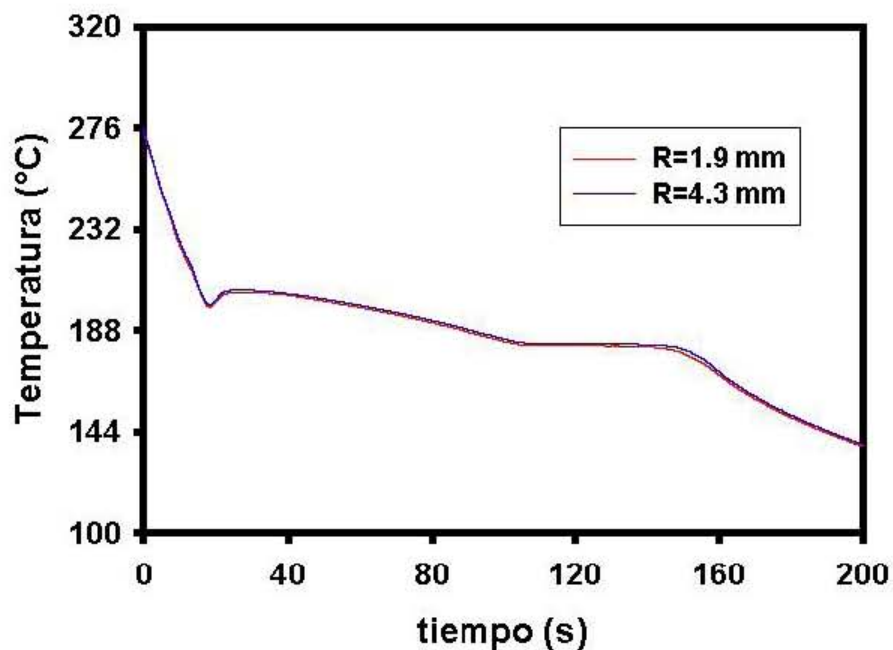


Fig. IV.17. Curvas de enfriamiento de la aleación hipereutética correspondientes a los termopares ubicados a 1.9 y 4.3 mm respecto al eje de simetría de la pieza bajo estudio.

Lo anterior indica que la formación de la fase primaria β requirió de una cierta cantidad de energía en términos de subenfriamiento a fin de solventar este evento lo que es indicativo de que ninguna de las impurezas presentes en la aleación actuó como un efectivo nucleante de esta fase. En contraste, la fase β aparentemente sí favoreció la nucleación del microconstituyente eutéctico, tal como lo muestra la detección de un subenfriamiento prácticamente nulo en la curva de enfriamiento, a la temperatura eutéctica de la aleación.

Con el fin de evidenciar aún más las tendencias anteriores, se sobrepone la primera derivada de la curva de enfriamiento correspondiente a la posición más cercana del centro geométrico de la pieza con la curva de enfriamiento, como se muestra en la Figura IV.18.

Esta figura, fue empleada para realizar un análisis más detallado de las regiones de la grafica en las cuales la solidificación primaria y eutéctica inician. Con ello se busca determinar la temperatura a la cual la nucleación de ambos microconstituyentes se lleva a cabo. De igual forma es posible estimar la máxima temperatura alcanzada por la aleación durante la recalcificación de los microconstituyentes primario y eutéctico.

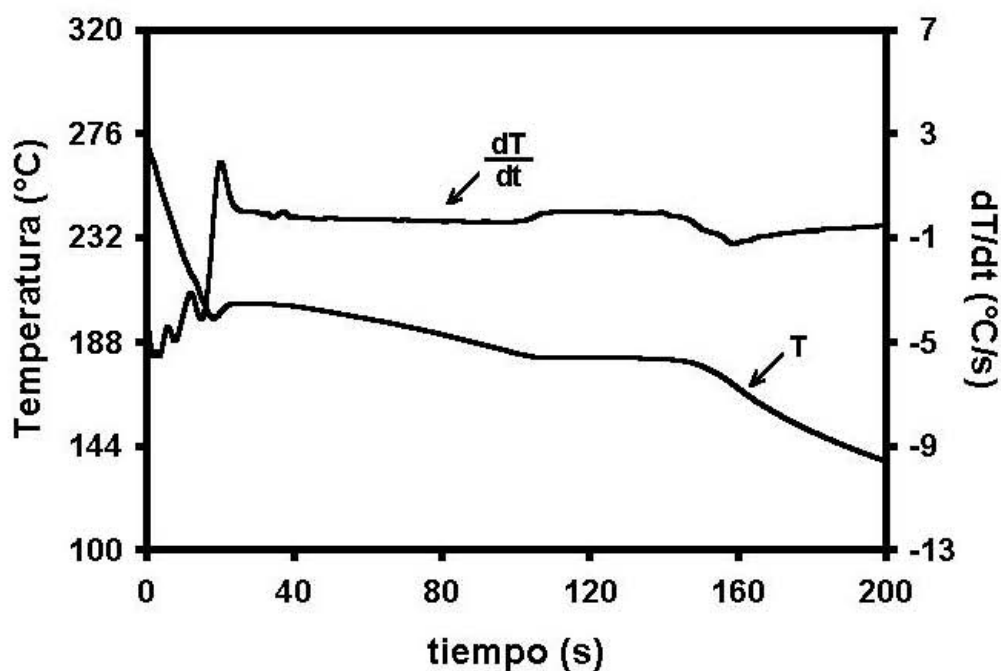


Fig. IV.18. Evolución de la curva de enfriamiento para el termopar interior de la muestra hipereutéctica (T) y su correspondiente velocidad de enfriamiento obtenida por la diferenciación numérica (dT/dt).

La Figura IV.19 ilustra el inicio de la solidificación primaria, cuya génesis la constituye la etapa de nucleación, esta etapa se estima a partir de la derivada asociada a la

curva de enfriamiento (dT/dt), mediante la presencia de una desviación apreciada en su tendencia, de acuerdo a lo anterior se estima que esto se suscita a una temperatura de 206.3°C en un tiempo cercano a los 15 segundos. Por otra parte la correspondiente a la máxima recalcancia de esta aleación es estimada en 204.7°C .

El uso de la primera derivada de la curva de enfriamiento (dT/dt), confirma que la nucleación de la fase primaria β induce una recalcancia en la aleación, reflejada en el máximo apreciado en la curva dT/dt (Figuras IV.18 y IV.19).

Al observar con mayor detenimiento a la Figura IV.19 es posible observar que la temperatura de nucleación de la fase β está por debajo de la temperatura de recalcancia lo que confirma que la formación de los núcleos de la solución sólida β se realizó en condiciones desfavorables lo cual provocó que fuera necesario alcanzar los elevados subenfriamientos observados para que se diera la nucleación y el posterior crecimiento.

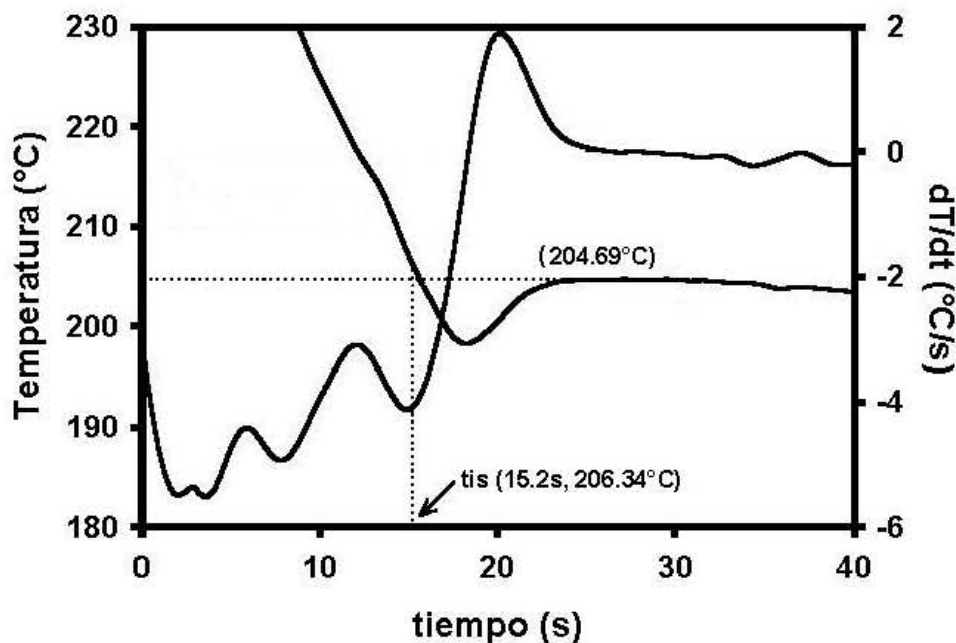


Fig. IV.19. Ampliación de la Figura IV.18. alrededor del inicio de la solidificación primaria.

Este comportamiento es completamente opuesto respecto a la solidificación del microconstituyente eutéctico, la cual se inicia a una temperatura estimada en 182.5°C este valor correspondería a la nucleación de este microconstituyente la cual es mayor a la máxima temperatura alcanzada por la aleación después de haber sido subenfriada. Este hecho indica que un substrato fungió como un efectivo nucleante para este micro

constituyente. Esto se confirma a través del registro de la temperatura a través de la meseta observada en la curva de enfriamiento como puede observarse en la Figura IV.20 así como por la oscilación alrededor del valor de cero en la curva dT/dt .

Al contrastar la evolución térmica de las aleaciones hipoeutéctica e hipereutéctica exhibida durante los experimentos aquí presentados y apoyados en investigaciones anteriormente realizadas sobre diversos sistemas binarios durante la solidificación de emulsiones metálicas (incluyendo este caso) [1,2,12,13,27-29] en los cuales un eutéctico anómalo se forma, es posible suponer que el fenómeno de la nucleación no recíproca es el responsable de las diferencias encontradas en las curvas de enfriamiento de estas dos aleaciones estudiadas, lo que corrobora lo encontrado por diversos investigadores [30-32] aunque no había sido corroborado mediante análisis de curvas de enfriamiento asociadas a muestras masivas.

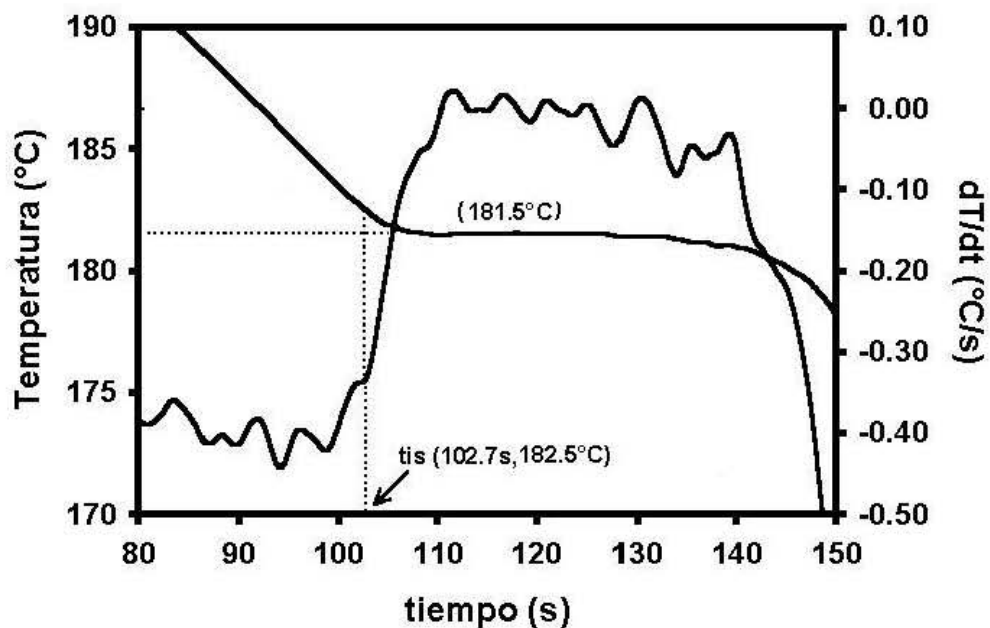


Fig. IV.20. Curva de enfriamiento y velocidad de enfriamiento alrededor de la solidificación eutéctica.

IV.2.2.2. Aplicación de los métodos de Newton y Fourier

Utilizando los datos proporcionados por las curvas de enfriamiento experimentales se procedió a su procesamiento numérico empleando los programas elaborados para la implementación de los métodos de Newton y Fourier. Los resultados obtenidos para ambos

métodos aplicados a las curvas de enfriamiento mostradas en la Figura IV.17, son mostrados en las Figuras IV.21(a) y IV.21(b).

En dichas figuras se muestran respectivamente las líneas base de los métodos de Newton (ZN_N) y Fourier (ZN_F) las cuales son sobrepuestas a la velocidad de enfriamiento correspondiente a una posición de 1.9 mm.

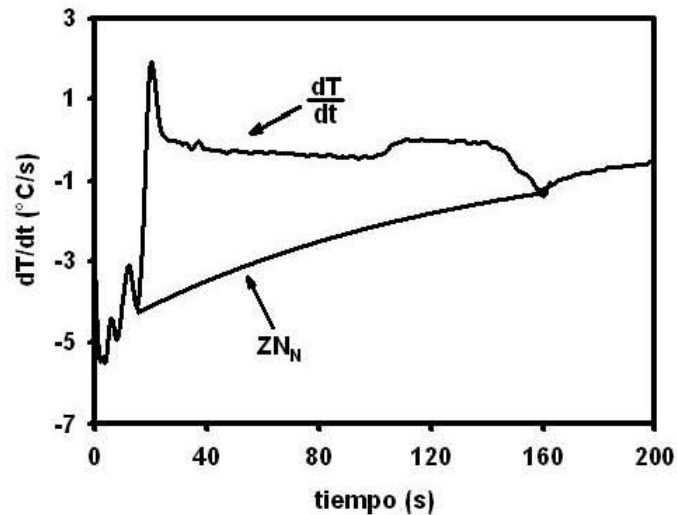


Figura IV.21 (a) Representación de la línea base de Newton (ZN_N) y de la velocidad de enfriamiento correspondiente a una posición de 1.9 mm,

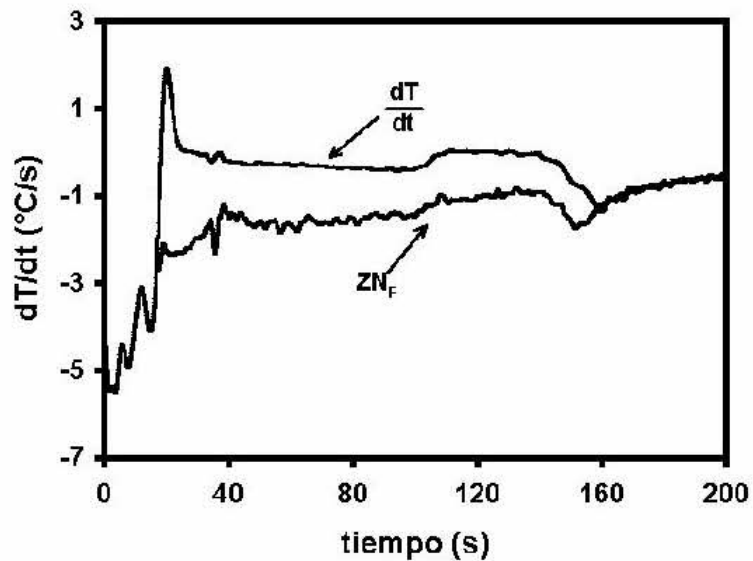


Fig. IV.21(b). Evolución de la velocidad de enfriamiento (dT/dt) y de la curva cero obtenida por la aplicación del método de Fourier (ZN_F)

Al observar, las figuras anteriores queda de manifiesto nuevamente, las notables diferencias existentes entre las líneas base asociadas a los métodos de Newton (ZN_N) y Fourier (ZN_F), por lo que es de esperar la obtención de resultados diferentes en los métodos señalados.

Con base en lo anterior, se calculó la evolución de la fracción sólida (f_s) y de la velocidad de formación de sólido (dfs/dt) con respecto al tiempo. Los resultados obtenidos son mostrados en las Figuras IV.22(a) y IV.22(b).

Al comparar las tendencias mostradas por la curva f_s vs t en las Figuras IV.22(a) y IV.22(b) es posible observar que este parámetro muestra un continuo ascenso en sus valores conforme el tiempo transcurre, esta tendencia se ve ligeramente modificada durante ciertos periodos de tiempo. Este comportamiento contrasta con el exhibido por la aleación hipoeutéctica en la cual era claramente discernible la formación de la fase primaria y del microconstituyente eutéctico a través de un abrupto cambio en la curva correspondiente a la evolución de la fracción sólida.

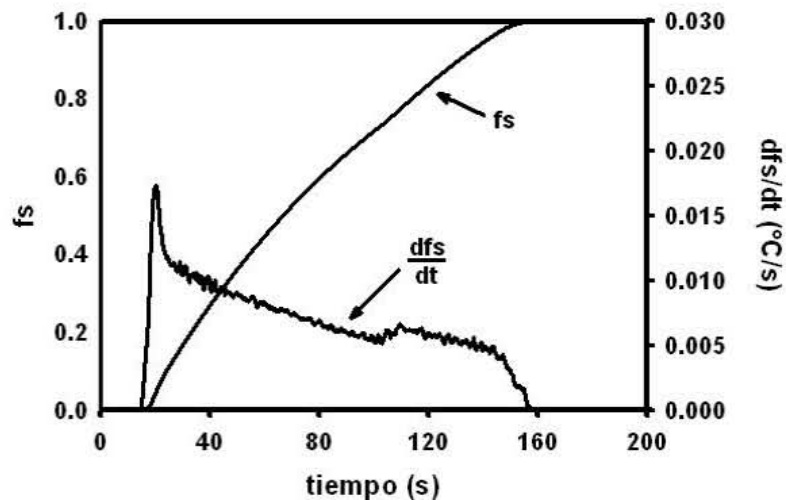


Figura IV.22(a) Evolución de la fracción sólida y de la velocidad de formación de fracción sólida (dfs/dt) calculadas a partir del método de Newton,

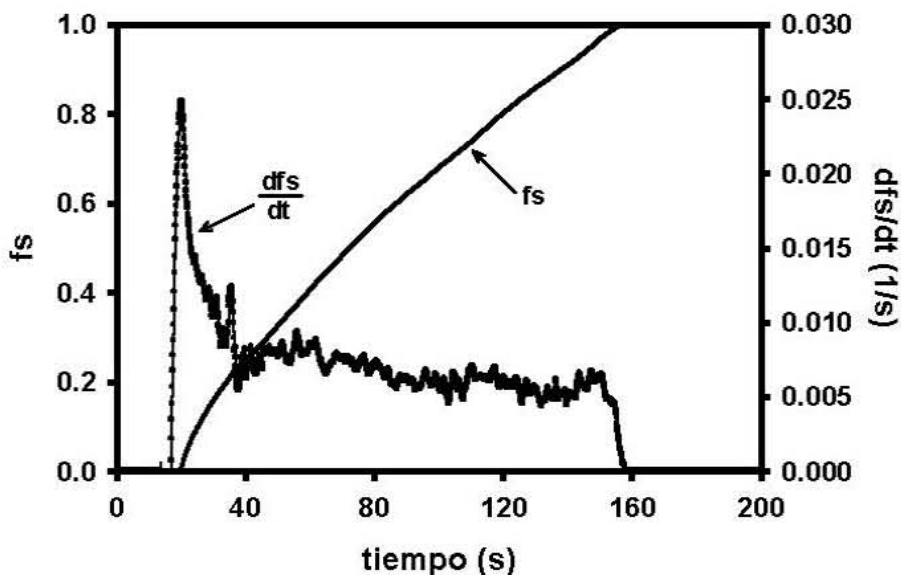


Fig. IV.22(b) Evolución de la fracción sólida y de la velocidad de formación de fracción sólida (dfs/dt) calculadas a partir del método de Fourier.

Con el fin de poder tener una mejor perspectiva respecto a la solidificación de esta aleación fue necesario recurrir al cálculo de la velocidad de formación de sólido (dfs/dt) mediante la derivación numérica de la fracción sólida respecto al tiempo, lo que permite apreciar de nueva cuenta similitudes y diferencias respecto a la evolución de este parámetro predicha por ambos métodos.

La comparación de las curvas dfs/dt coinciden en el hecho de la presencia de un pico asociado a la generación de calor producto de la nucleación de la fase primaria β , sin embargo las diferencias entre ambos métodos se presentan cuando la solidificación eutéctica inicia. Las discrepancias observadas obedecen al hecho de que el método de Newton predice un ligero aumento en la curva dfs/dt en el momento en el cual la solidificación eutéctica comienza. Lo anterior no es apreciado con claridad en los resultados estimados por el método de Fourier para este parámetro.

IV.2.2.3. Análisis macroestructural

La macroestructura revelada por el ataque realizado sobre las secciones transversal y longitudinal de la muestra solidificada muestra la presencia de granos equiaxiales, en toda la extensión de la misma, tal como se aprecia en las Figuras IV.23(a) y IV.23(b).

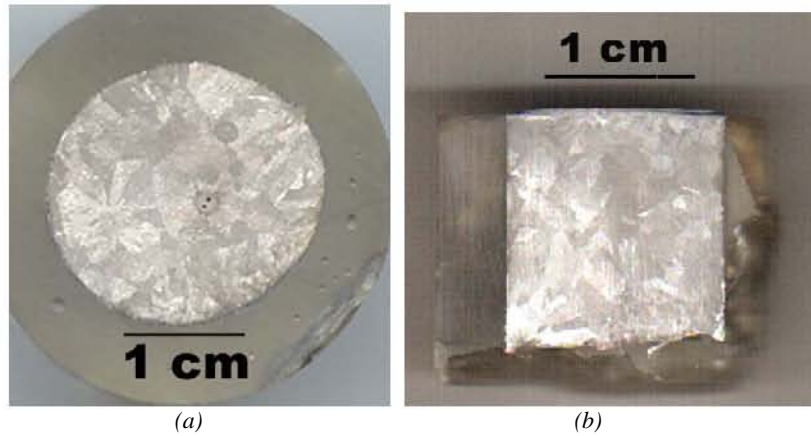
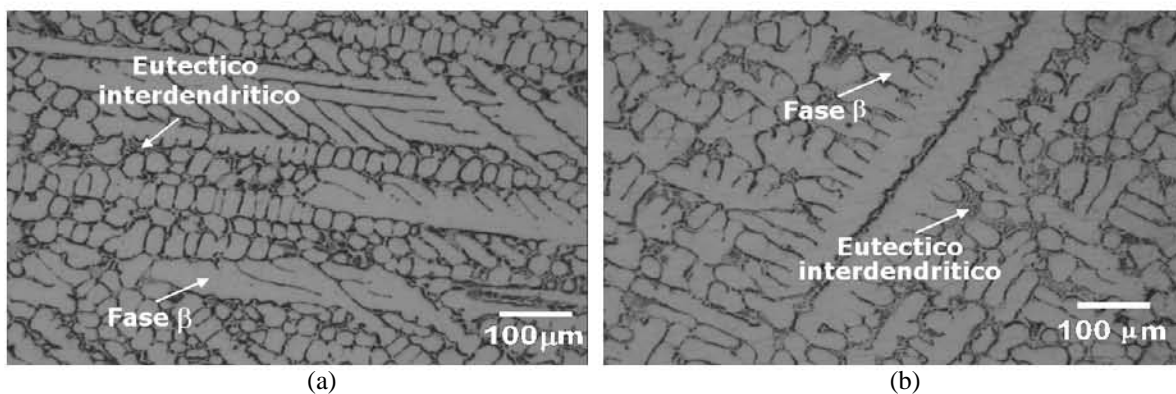


Fig. IV.23. Macrografías de las muestras bajo estudio en las direcciones (a) transversal y (b) longitudinal.

Por otro lado, los resultados mostrados por la curva de enfriamiento de esta aleación indican que la aleación líquida sufrió un cierto grado de subenfriamiento en el momento en el cual la solidificación primaria comenzó. Lo anterior es producto de las dificultades que la fase primaria enfrentó para su nucleación y que tuvo como consecuencia la formación de granos equiaxiales, los cuales crecieron gracias a la existencia del líquido subenfriado.

IV.2.2.4 Análisis por metalografía óptica

Aunado al análisis anterior se procedió a analizar las muestras obtenidas para esta aleación a partir de su análisis microestructural mediante el uso del microscopio óptico. En las Figuras IV.24(a) y IV.24(b) se muestran dos campos representativos de la microestructura presente en esta aleación. En estas Figuras es posible apreciar la presencia de dendritas ricas en estaño (fase clara). En los espacios ínter dendríticos se puede observar la presencia de un microconstituyente (fase oscura) embebido en una matriz rica en estaño.



Figuras IV.24 a) y b) Microestructuras típicas de una aleación hipereutéctica Pb-80%Sn

IV.2.2.5. Análisis por MEB

Las muestras de esta aleación fueron también observadas mediante el uso del microscopio electrónico de barrido (MEB), dicho análisis permitió la determinación de la composición de la aleación en regiones específicas de la muestra utilizando los electrones retrodispersados.

En la Figura IV.25 es posible apreciar la presencia de una región oscura, la cual representa presuntamente a la solución sólida rica en estaño, en cuyo interior se aprecian inmersas placas de una fase clara rica en plomo. Con el fin de corroborar estas suposiciones se determinó por EDX, la composición correspondiente al recuadro mostrado en esta figura.

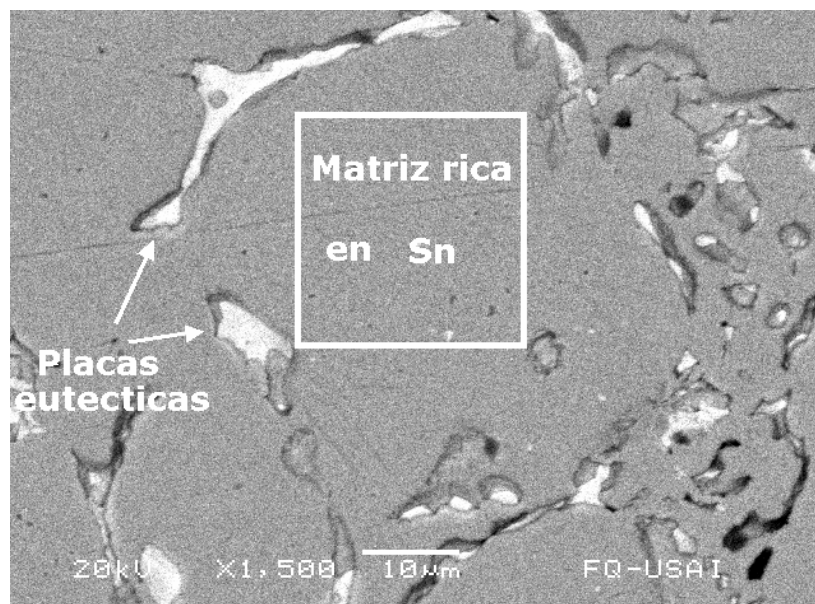


Fig IV.25. Imagen de la aleación hipereutéctica analizada.

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla IV.8. Composición de la matriz rica en estaño.

Fase	Composición Sn % en peso	Composición Pb % en peso
Matriz (β)	99.4	0.60

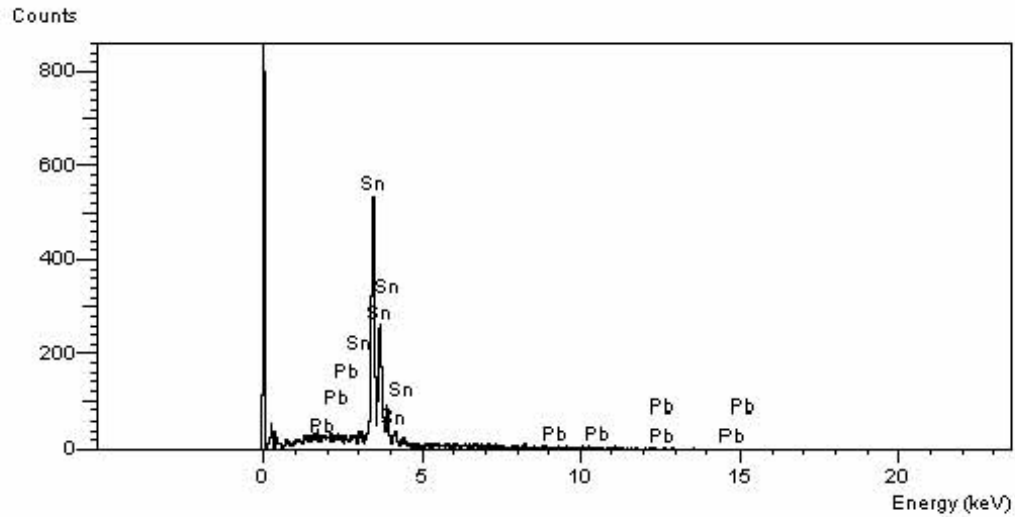


Fig. IV.26. Espectro de la matriz rica en estaño

Como se mencionó anteriormente, en el interior de la matriz rica en estaño (Fig. IV.25) hay la presencia de placas ricas en plomo. Con base en esta imagen, se seleccionó la placa ubicada en la región central superior de la Figura IV.25, un acercamiento de la misma se muestra en la Figura IV.27. Analizando con detenimiento a esta figura es posible apreciar la presencia de una partícula redonda en el interior de la aguja.

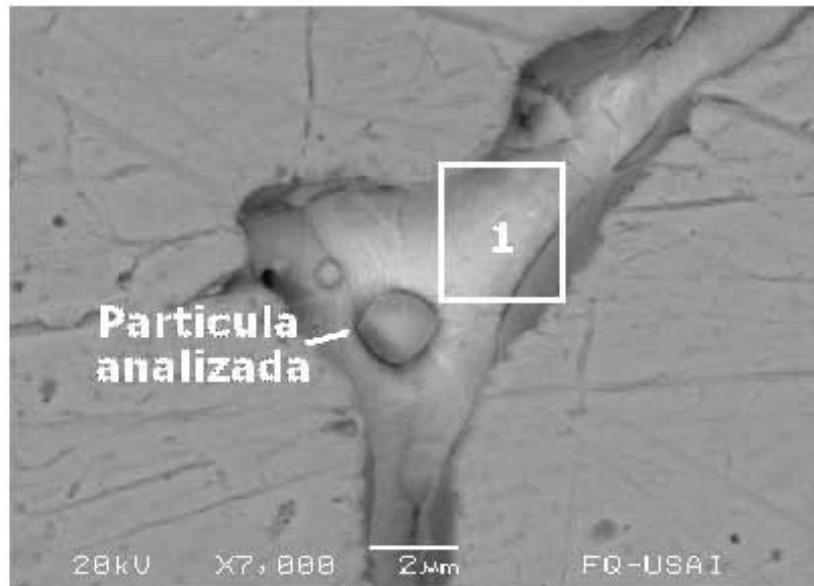


Fig. IV.27. Acercamiento sobre una de las partículas ricas en plomo

Con el fin de establecer la composición de las regiones mencionadas se empleó de nueva cuenta EDX para tal fin, en primera instancia se presenta la composición de la aguja medida en el recuadro 1 de la Figura IV.27.

Tabla IV.9. Composición química en el interior de la aguja.

Fase	Composición Sn %en peso	Composición Pb % en peso
Matriz (β)	38.69	61.31

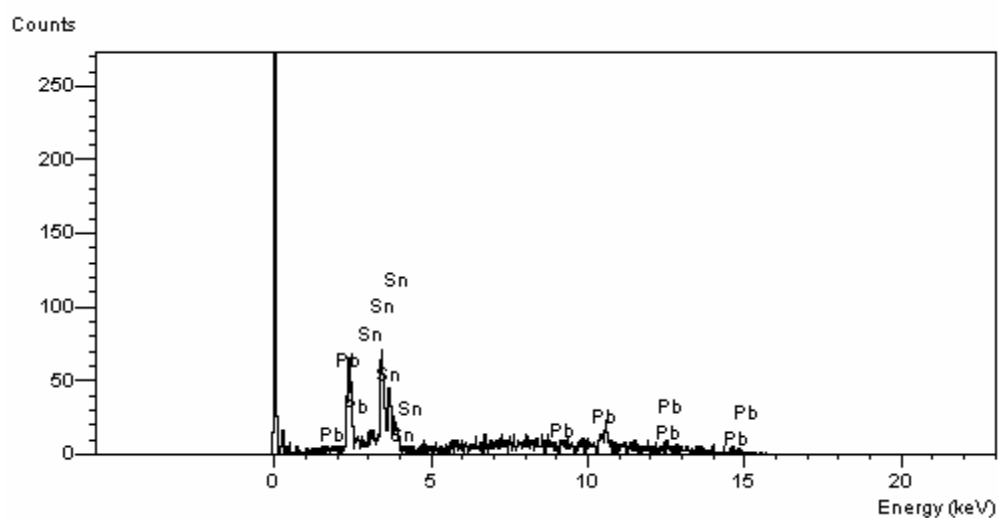


Fig. IV.28. Espectro de la aguja rica en plomo.

La composición química obtenida para la partícula redonda precipitada en la matriz rica en estaño se muestra a continuación.

Tabla IV.9. Composición química de la partícula redonda precipitada en el interior de la matriz rica en estaño.

Fase	Composición Sn %en peso	Composición Pb % en peso
Partícula	58.07	41.93

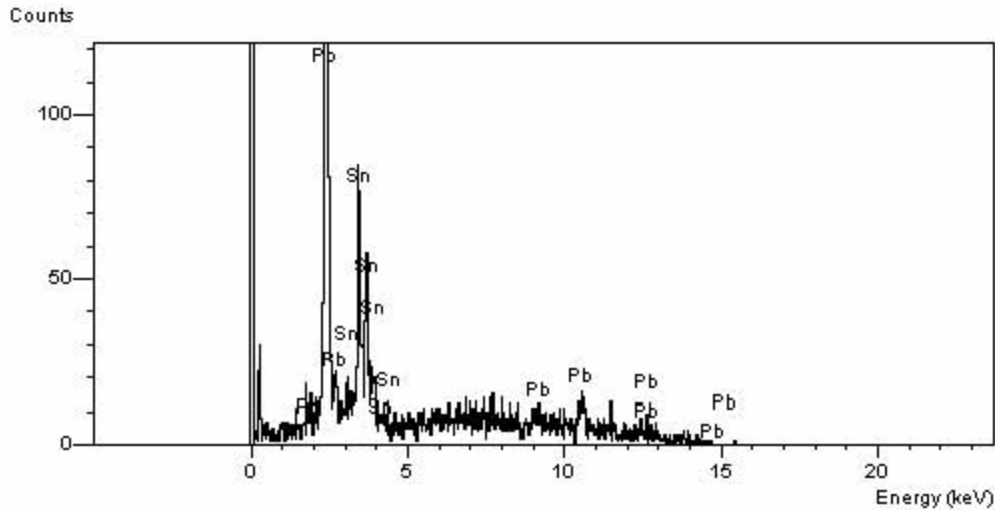


Fig. IV.29. Espectro de la partícula contenida en el interior de la aguja de fase alfa

IV.2.2.6. Discusión de resultados

Con base en el análisis de curvas de enfriamiento y el análisis térmico de Newton y Fourier se pudo establecer que si bien ambas aleaciones presentan dos microconstituyentes principales, una solución sólida y un microconstituyente eutéctico, la solidificación de la aleación hipereutéctica es diferente en diversos aspectos al exhibido por la aleación hipoeutéctica. La primera diferencia radica en la tendencia de las curvas de enfriamiento al inicio de la solidificación de la fase primaria. La fase primaria β de la aleación HEE requiere para su nucleación de un subenfriamiento significativo. En contraste la fase primaria α de la aleación hipoeutéctica no muestra subenfriamiento alguno durante su solidificación.

La macroestructura de ambas aleaciones reveló la causa del comportamiento observado ya que en el caso de la aleación hipoeutéctica los granos formados adoptan una estructura columnar a diferencia de los granos observados en la aleación hipereutéctica los cuales poseen una morfología equiaxial.

Las diferencias observadas entre las curvas de enfriamiento asociadas con las aleaciones hipoeutéctica e hipereutéctica se extienden a la región eutéctica. Estas diferencias consisten en la presencia de un notable subenfriamiento al inicio de la solidificación eutéctica desarrollado por la aleación hipoeutéctica que contrasta con un prácticamente nulo subenfriamiento mostrado por la aleación hipereutéctica. El análisis

microestructural de los microconstituyentes eutécticos presentes en cada aleación sugiere que las diferencias observadas en las curvas de enfriamiento son la manifestación de cambios en las condiciones en las que se realiza la solidificación del eutéctico que se traducen en cambios en la morfología del mismo, obteniéndose en la aleación hipoeutéctica un eutéctico anómalo mientras que en la aleación hipereutéctica se observa un eutéctico mas convencional que presenta microconstituyentes en forma de placas.

La morfología anómala presente en el caso de la aleación hipoeutéctica se caracteriza por la presencia de pequeñas partículas globulares de plomo diseminadas en una matriz de estaño. En contraste, la aleación hipereutéctica muestra una morfología laminar para dicho microconstituyente, con laminas de plomo embebidas en una matriz rica en estaño.

La formación de la clásica estructura laminar del eutéctico puede explicarse a partir de que conforme las dendritas de fase primaria β crecen, el líquido remanente se enfría y enriquece con respecto a su contenido de plomo. Una vez que la temperatura eutéctica es alcanzada, se dan las condiciones termodinámicas para la formación del microconstituyente eutéctico. Este fenómeno requiere de distintas etapas consistentes en la nucleación del microconstituyente eutéctico, en la cual, la fase primaria β previamente solidificada funge como un efectivo substrato para la nucleación del eutéctico. Lo cual se manifiesta a través de la ausencia de subenfriamiento y la dificultad para distinguir, ya sea mediante microscopía óptica o electrónica de barrido, la fase primaria β de la solución rica en estaño que constituye junto a la fase α al microconstituyente eutéctico.

Esto propicia que las composiciones correspondientes a las fases sólidas y a la fase líquida sean muy cercanas a las que predice el diagrama de estabilidad de fases del sistema Pb-Sn. Lo anterior tiene como consecuencia el establecimiento de las condiciones idóneas para el crecimiento de las láminas alternadas de las fases sólidas α y β .

IV.2.3. Aleación eutéctica

IV.2.3.1. Análisis Térmico

La Figura IV.30 muestra curvas de enfriamiento típicamente asociadas con el enfriamiento y solidificación de la aleación eutéctica. Las curvas que se muestran en esta

Figura fueron obtenidas mediante mediciones realizadas por dos termopares ubicados a 1.4 y 4.8 mm respecto al eje de simetría de la pieza.

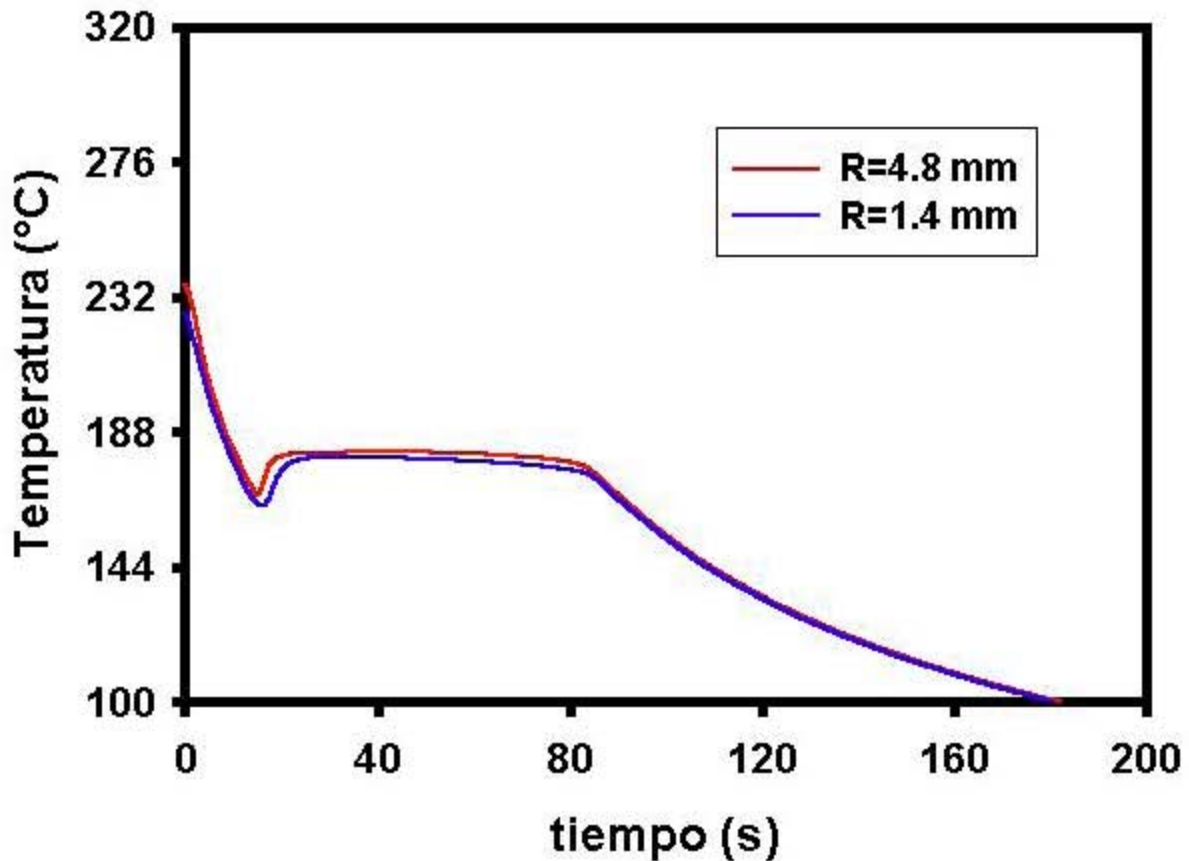


Fig. IV.30. Curvas de enfriamiento para las regiones ubicadas a 1.4 y 4.8 mm respecto al eje de simetría de la pieza de composición eutéctica.

La primera derivada de la curva de enfriamiento correspondiente a la región ubicada a 1.4 mm respecto al eje de simetría de la pieza fue obtenida mediante la derivación numérica de la misma, la cual se muestra en la Figura IV.30 junto con la superposición de la curva de enfriamiento original.

Los resultados obtenidos para ambas curvas muestran la precipitación de sólo un microconstituyente, como lo indica el abatimiento de la temperatura con respecto a la temperatura eutéctica de equilibrio (183.1°C). Esta disminución fue de 15.3°C lo que sugiere que la nucleación del microconstituyente eutéctico ha tenido que invertir una gran cantidad de energía para poder ser efectuada.

La curva de enfriamiento también permite apreciar la aparición de la recalcancia la cual se suscita después de que el subenfriamiento máximo se ha alcanzado. Dichas tendencias puede ser mejor apreciadas a través de la primera derivada de la curva de enfriamiento (dT/dt), tal como se muestra en la Figura IV.31.

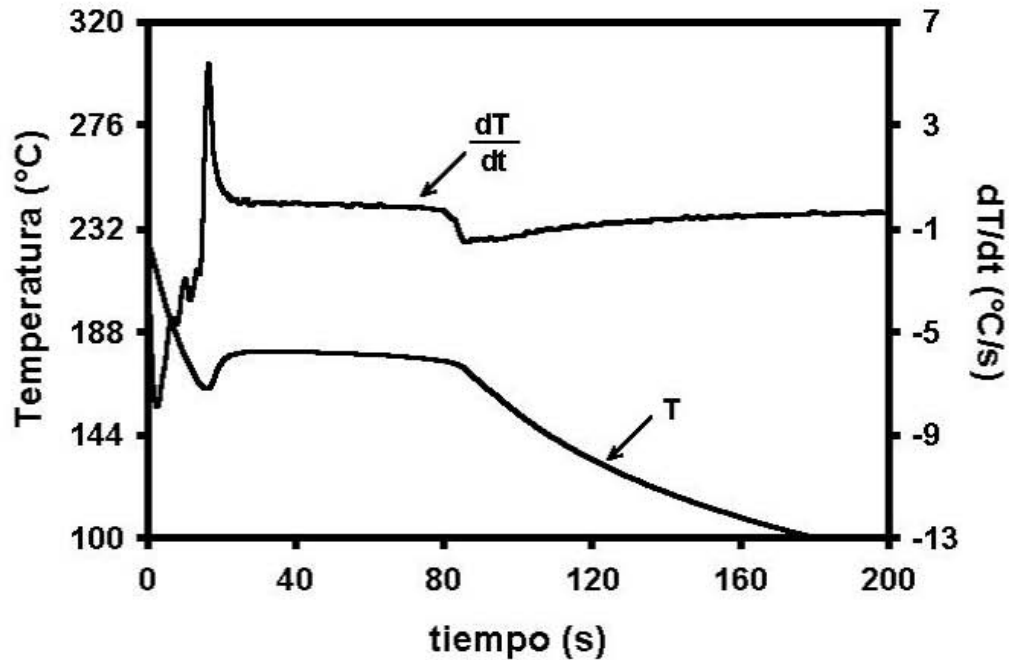


Fig. IV.31. Evolución de la curva de enfriamiento y de la primera derivada para la región ubicada a 1.4 mm respecto al centro de la pieza.

Como puede apreciarse en la figura anterior la recalcancia de esta aleación es muy marcada propiciando que la aleación se caliente durante esta etapa de forma más rápida y bajo el efecto de los subenfriamientos más grandes a una razón cercana a los 5°C/s tal como lo indica el máximo observado para la curva correspondiente a dT/dt .

Con el fin de evidenciar aun más las dificultades que la aleación eutéctica enfrenta para llevar a cabo su nucleación, se ha realizado un acercamiento alrededor de la región correspondiente al inicio de la solidificación para lo cual se consideró la Figura IV.32. De esta manera fue posible determinar los puntos de inicio de la solidificación así como la temperatura de recalcancia máxima, mismos que son mostrados a continuación.

Con base en la Figura IV.32 es posible establecer que la nucleación del microconstituyente eutéctico ocurrió alrededor de los 14s, a una temperatura de 165.7°C , luego de lo cual la aleación se recalienta hasta alcanzar una temperatura de 179.7°C .

Posterior a este punto la aleación mantiene una temperatura prácticamente constante durante un cierto periodo de tiempo hasta que un nuevo descenso en la misma ocurre, indicando con ello que la solidificación ha concluido.

El comportamiento anteriormente descrito se refleja también sobre la curva dT/dt en la cual se aprecia que la recaescencia de la aleación va acompañada de un máximo en los valores de dT/dt , luego de lo cual esta curva sufre un descenso en su valor hasta alcanzar una meseta ubicado alrededor de los 0°C/s .

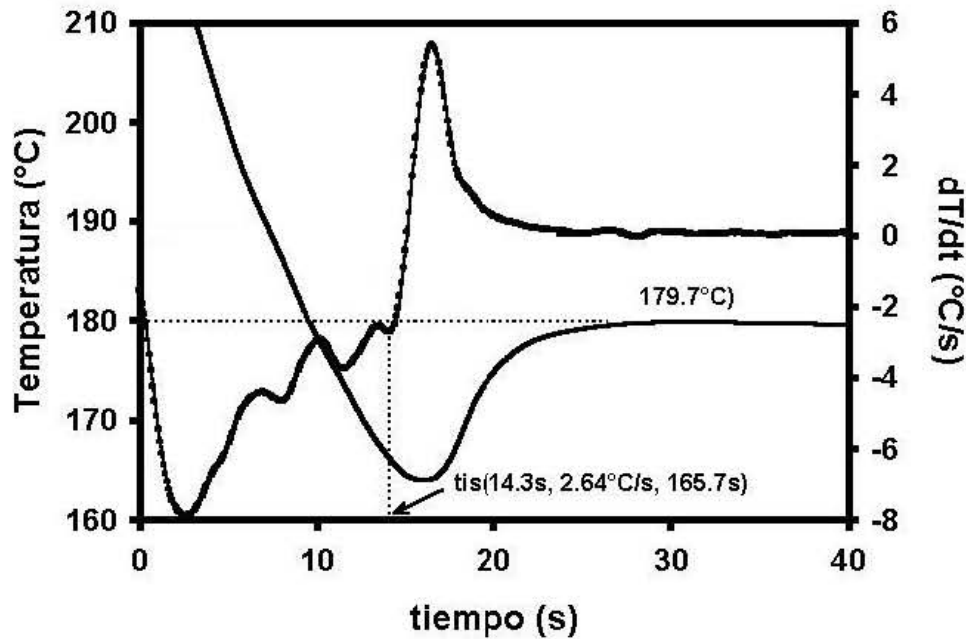


Fig. IV.32. Determinación del punto de inicio de solidificación eutéctica y de la temperatura de crecimiento eutéctico a partir de un acercamiento de la Figura IV.31.

IV.2.3.2. Aplicación de los métodos de Newton y Fourier

Utilizando los datos correspondientes a las curvas de enfriamiento de la aleación eutéctica, se procedió a introducirlos en los programas de computo en los cuales los métodos de Newton y Fourier se implementaron. Los resultados correspondientes a cada método se muestran respectivamente en las Figuras IV.33a y IV.33b en términos de la línea base y de la velocidad de enfriamiento de la aleación medida a una posición de 1.4 mm.

Al comparar las tendencias mostradas por las curvas cero ZN_N y ZN_F es todavía más evidente las diferencias entre una y otra metodología para este caso que con respecto a las aleaciones anteriores. Este contraste puede observarse en el hecho de que la línea base de

Newton (ZN_N Figura IV.33a) muestra una tendencia ascendente sin cambio alguno mientras que en el caso del método de Fourier, la línea base (ZN_F Figura IV.33b) presenta un mínimo muy marcado en su magnitud, el cual aparece poco después del inicio de la solidificación.

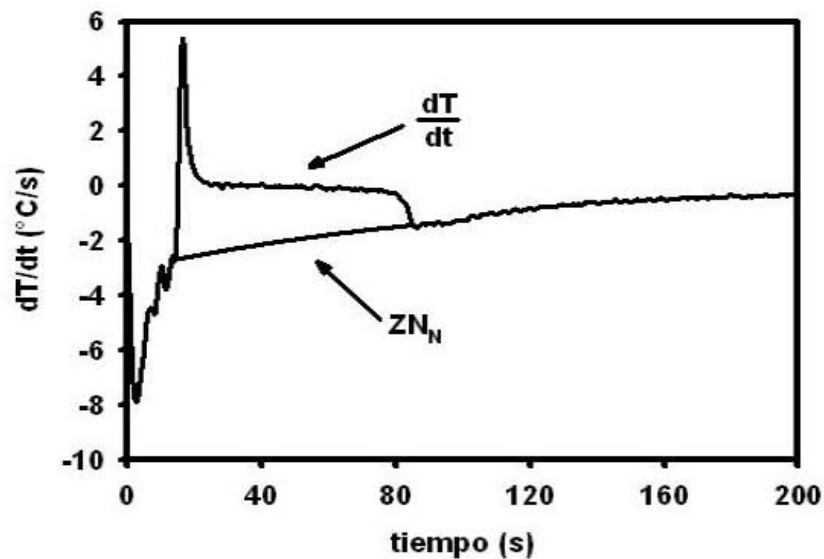


Figura IV.33(a) Evolución de la velocidad de enfriamiento de la aleación eutéctica a una posición de 1.4 mm (dT/dt) y de línea de Newton (ZN_N),

La presencia de este mínimo registrado por la curva cero de Fourier (ZN_F) coincide con el máximo observado en la primera derivada de la curva de enfriamiento (dT/dt), lo que sigue un comportamiento similar al mostrado por la nucleación de la fase primaria α en la aleación hipoeutéctica. Esta tendencia a la cual se denominó efecto “espejo” estaría vinculado a la nucleación de la fase α , sin embargo queda pendiente aún saber lo que ocurre en la aleación eutéctica.

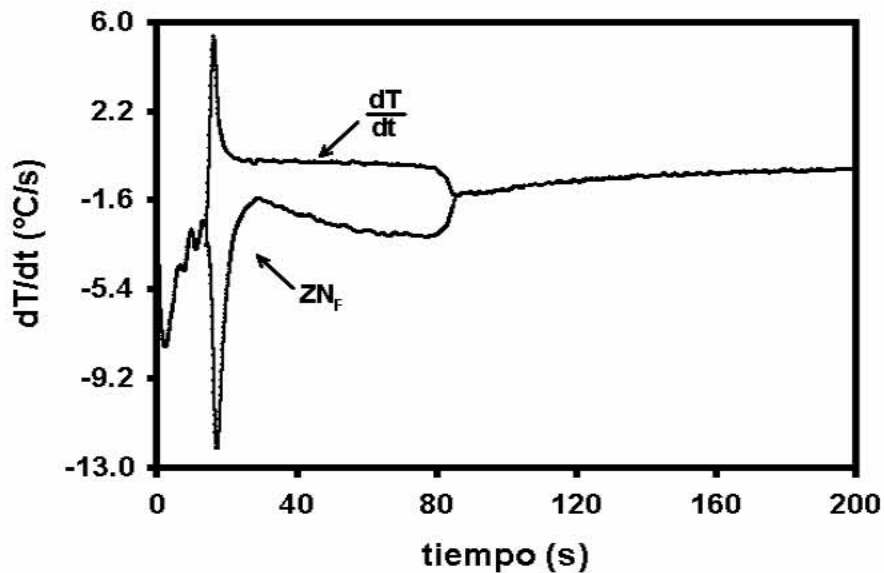


Fig. IV.33(b). Evolución de la velocidad de enfriamiento (dT/dt) y de la curva cero de Fourier (ZN_F) para la aleación eutéctica.

Posterior al máximo registrado por la curva de enfriamiento, la aleación tiende a enfriarse disminuyendo sus valores paulatinamente hasta alcanzar un valor cercano a cero. Sin embargo la curva cero de Fourier muestra en este mismo intervalo de tiempo, un paulatino ascenso en sus valores lo que puede ser asociado a que cada vez menos calor esta siendo transferido desde el centro hacia el exterior de la pieza. Lo anterior conduce a que un máximo sea alcanzado por ZN_F , posteriormente un nuevo descenso es apreciado en esta misma curva, lo que solo puede ser provocado por un descenso en la temperatura cercana a la orilla del molde o bien por un incremento en la temperatura del centro, lo cual sería una manifestación de un nuevo evento cinético. Este fenómeno provocaría la liberación de una nueva cantidad de energía la cual tendría que ser disipada desde el centro hacia el exterior, propiciando con ello la disminución en los valores de la curva cero.

Con base en la información extraída de las Figuras IV.33(a) y IV.33(b), se calculó la cantidad de calor liberada durante la solidificación lo que permitió establecer la evolución de la fracción sólida durante el transcurso del tiempo. Estos datos permitieron a la vez establecer la velocidad a la cual el sólido se forma (dfs/dt), ambas graficas han sido sobrepuestas en las Figuras IV.34(a) y IV.34(b), las cuales han empleado a los métodos de Newton y Fourier respectivamente.

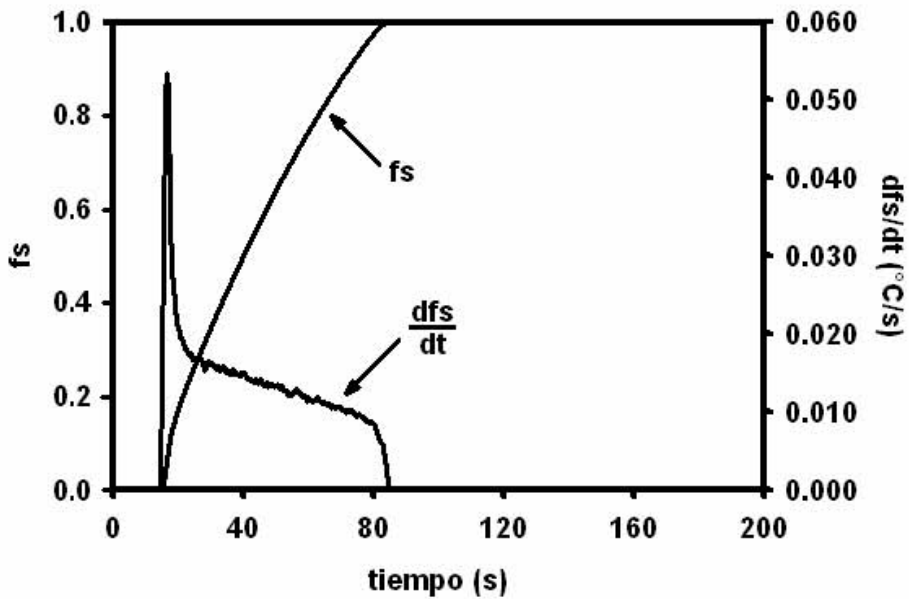


Fig. IV.34.(a) Evolución de la fracción sólida (f_s) y de la velocidad de fracción sólida (df_s/dt) para la elación eutéctica calculada a partir del método de Newton

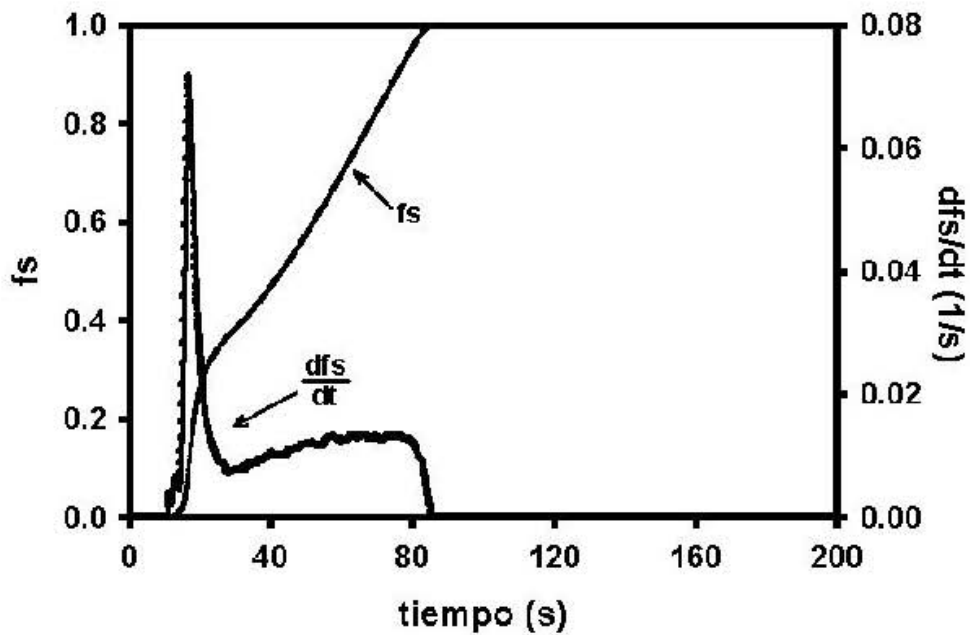


Fig. IV.34.(b). Evolución de la fracción sólida (f_s) y de la velocidad de fracción sólida (df_s/dt) para la elación eutéctica calculada a partir del método de Fourier.

Una vez que el máximo se alcanza en la derivada de la curva de enfriamiento, la aleación tiende a enfriarse disminuyendo sus valores paulatinamente hasta alcanzar un

valor ligeramente menor a cero, lo que indica que la cantidad de calor extraída por el molde supera a la generada por la formación de la fase α en la posición de 1.4 mm, hecho que solo indica crecimiento de esta fase.

Las figuras anteriores ponen de nueva cuenta en evidencia las diferencias existentes entre los métodos de Newton y Fourier. Dichas diferencias pueden observarse tanto en la evolución de la fracción sólida (curva f_s) y la velocidad a la cual el sólido se forma (curva df_s/dt). En el caso de la fracción sólida puede apreciarse que el método de Newton sólo muestra un continuo ascenso en los valores de la fracción sólida sin que aparezca una variación significativa. Esto contrasta con lo que el método de Fourier establece para tal parámetro en cuya evolución es posible apreciar dos etapas, la primera de ellas correspondería a un abrupto crecimiento de la curva f_s , luego del cual una segunda etapa caracterizada por un ascenso mas suave es apreciado.

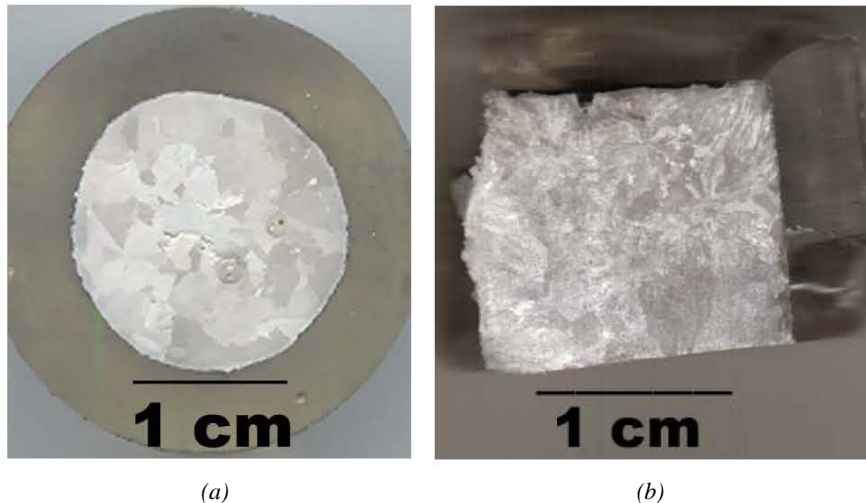
Al calcular la derivada de la fracción sólida (df_s/dt) es posible encontrar el porque de este comportamiento. En el caso del método de Newton, la curva df_s/dt muestra la presencia de un pico positivo muy marcado, luego de lo cual inicia un descenso continuo y sostenido hasta un cierto periodo a partir del cual desciende muy rápidamente (Figura IV.34a).

Esto contrasta con la evolución de la curva df_s/dt (Figura IV.34b) obtenida mediante el método de Fourier, en la cual se aprecia la presencia de un máximo de mayor magnitud al detectado por el método de Newton. Posteriormente, la curva df_s/dt inicia un descenso continuo en sus valores hasta que un mínimo es alcanzado. Conforme el tiempo transcurre, la curva df_s/dt experimenta un ligero aumento en su valor hasta alcanzar un punto en el cual este parámetro se mantiene constante con respecto al tiempo. El final de la solidificación, se considera una vez que la curva df_s/dt alcanza el valor de cero, momento precedido por un una abrupta caída en los valores de la rapidez de formación de sólido.

IV.2.3.3. Análisis Macroestructural

La macroestructura revelada por el ataque realizado sobre las secciones transversal y longitudinal de las muestras solidificadas de la aleación eutéctica muestra la presencia de granos equiaxiales, en toda la extensión de la misma. Lo anterior se aprecia en las Figuras IV.35a y IV.35b asociadas con la muestra cuyas curvas de enfriamiento han sido

procesadas en el análisis previo de los resultados experimentales y que se muestran en la Fig. IV.30.



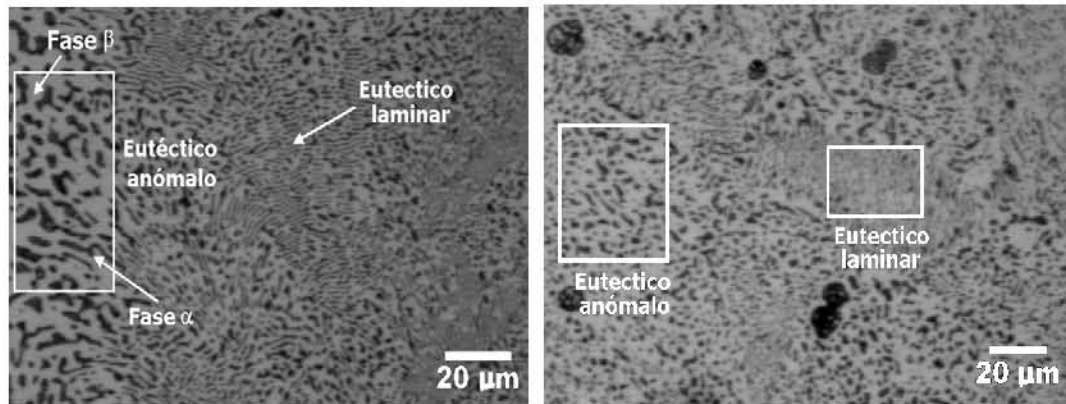
Figuras IV.35. Macroestructura de la aleación eutéctica en las direcciones (a) radial y (b) longitudinal

Se puede observar en la Figura IV.35(a) la presencia de granos equiaxiales a lo largo de toda la pieza. Esta presencia está asociada con los grandes subenfriamientos registrados por la aleación durante la etapa de nucleación al inicio de su solidificación.

IV.2.3.4. Análisis microestructural por metalografía óptica

El análisis de la microestructura de las muestras correspondientes a esta aleación se ilustra en las Figuras IV.36(a)-(b). Las micrografías obtenidas mediante microscopía óptica indican típicamente la coexistencia de microconstituyente eutéctico de las dos morfologías anómala y laminar.

Al observar con detenimiento, las figuras mencionadas se aprecia que el eutéctico con morfología anómala (ya observada en la aleación hipoeutéctica) consta de glóbulos de fase α oscuros diseminados en una matriz clara rica en estaño (β). Por otra parte también se puede constatar la presencia de zonas con eutéctico laminar. Por ejemplo en la zona central de la Fig. IV.36(a) es posible observar que entre dos colonias de eutéctico anómalo existe una región en la cual prevalece el eutéctico con morfología laminar.



(a)

(b)

Fig. IV.36. Metalografías de la aleación eutéctica

IV.2.3.5. Análisis microestructural por MEB

Con el fin de tener una mejor definición de las dos morfologías eutécticas presentes en esta aleación se procedió a observarla mediante MEB utilizando para ello la captación de electrones retro dispersados. A continuación en la Figura IV.37, se muestra una región en la cual la mezcla de las estructuras eutécticas anómala y laminar aparecen.

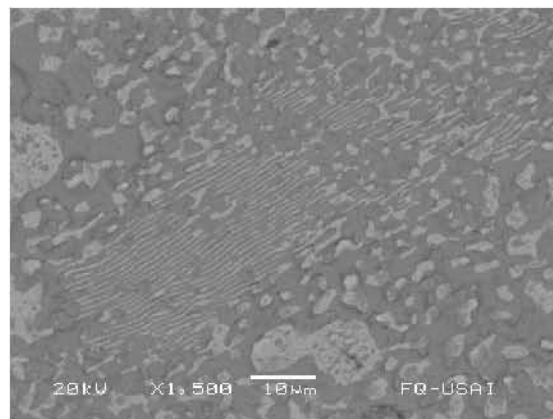


Fig. IV.37. Imagen de la aleación eutéctica en la cual se aprecian las morfologías laminar y globular.

La composición de cada una de las fases que integran ambas morfologías eutécticas fue determinada a partir de EDX, la morfología laminar fue analizada en primera instancia considerando para este análisis a la región mostrada por la Figura IV.38.

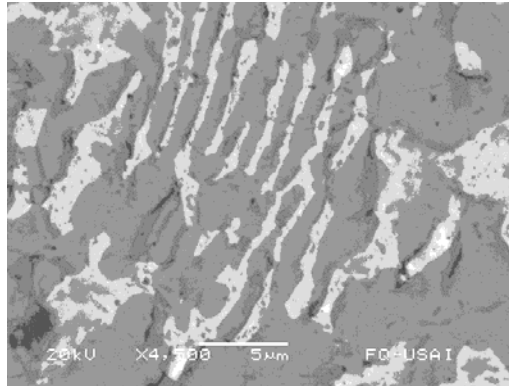


Fig. IV.38. Eutético de morfología laminar (imagen obtenida por electrones retro dispersados)

La composición promedio de la región laminar fue determinada haciendo incidir el haz de electrones en esta región, los resultados obtenidos se muestran a continuación en la tabla IV.10 así como por la Figura IV.39.

Tabla IV.10. Composición química promedio del eutético laminar.

Fase	Composición Sn %en peso	Composición Pb % en peso
Borde del eutético	65.37	34.63

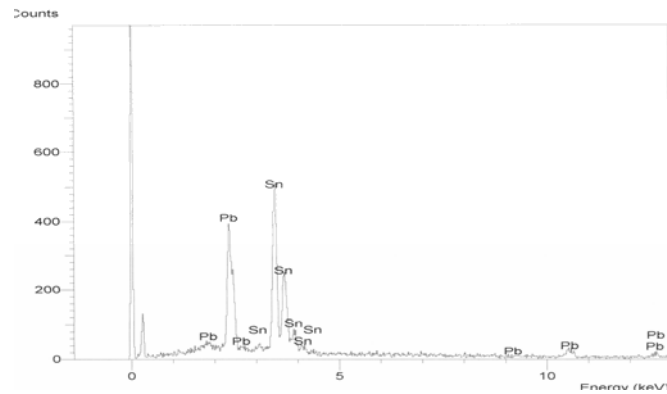


Fig. IV.39. Espectro asociado a la muestra eutética asociado al análisis químico del eutético laminar.(buscar la imagen)

Un análisis lineal que indicara la variación de la composición de las laminas alternadas de las fases α y β , constitutivas del microconstituyente eutético se realizó a

través del trazo de una línea recta que atravesara ambas fases, este procedimiento se ilustra mediante la siguiente figura.



Fig. IV.40. Variación del contenido de plomo y estaño a través de una línea recta que atraviesa las laminas de alfa y beta.

Los resultados obtenidos para este análisis se muestran a continuación en forma cualitativa a través de la Figura IV.41.

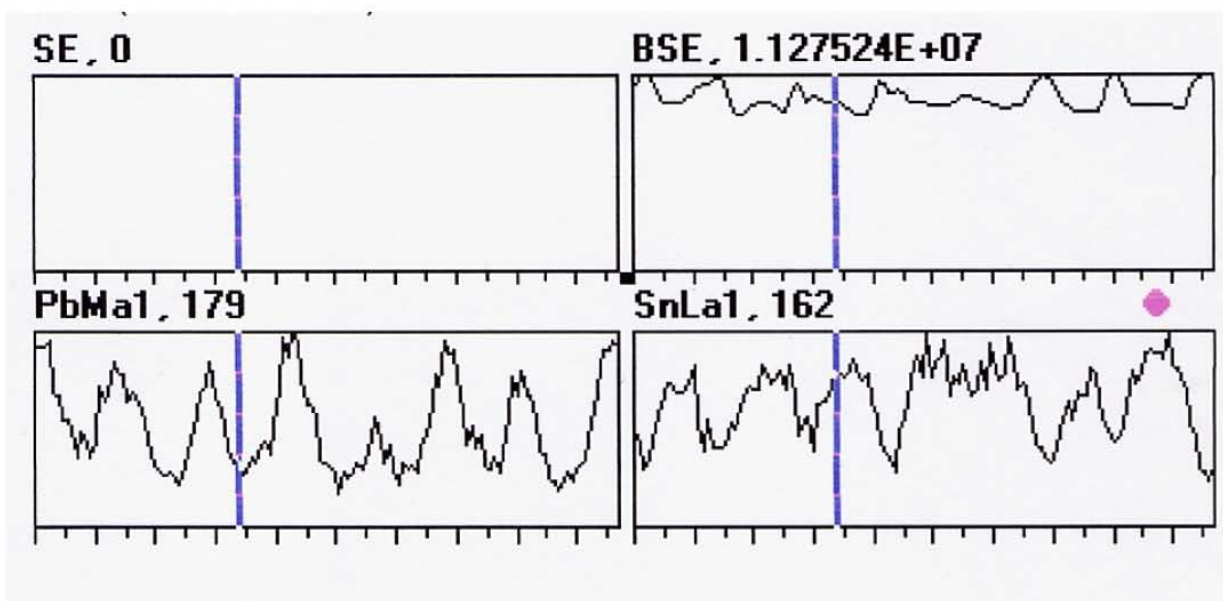


Fig. IV.41. Perfil cualitativo del contenido de Plomo y estaño a través de la línea recta trazada en la Figura IV.40.

Con base en los resultados anteriores es posible establecer que la composición de la morfología laminar es cercana a la predicha por el diagrama de fases binario de este sistema.

Posteriormente se procedió a analizar la composición de las fases que conforman al eutéctico globular, considerando para ello a la región mostrada por la Figura IV.42, la cual fue obtenida mediante la detección de electrones retro dispersados.

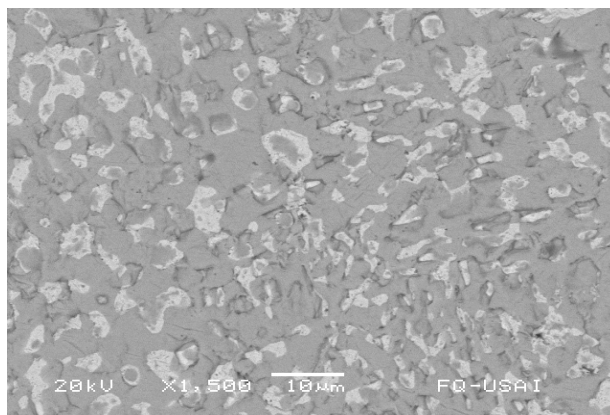


Fig. IV.42. Imagen correspondiente al eutéctico globular generadas por electrones retro dispersados.

La composición química de cada una de las fases que forman al eutéctico anómalo fue determinada, a continuación se muestra el análisis químico para la fase rica en plomo.

Tabla IV.11. Composición química de la fase α en el eutéctico globular.

Fase	Composición Sn en peso	Composición Pb % en peso
Glóbulo (α)	10.22	89.78

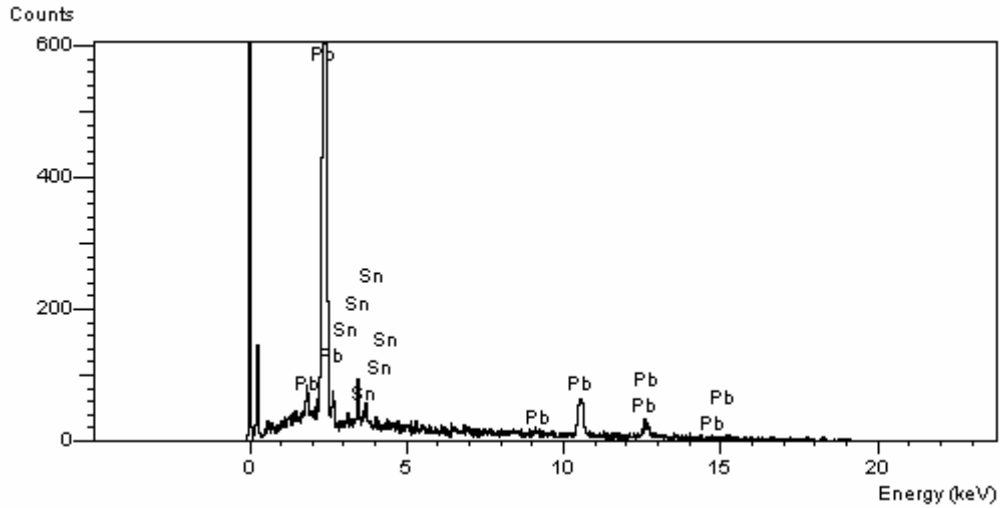


Fig. IV.43. Espectro asociado a la fase rica en plomo.

También se analizó la fase rica en estaño, los resultados obtenidos se muestran a continuación en la siguiente tabla.

Tabla IV.12. Composición química de la fase β en el eutéctico globular.

Fase	Composición Sn %en peso	Composición Pb % en peso
Beta (β)	99.32	0.68

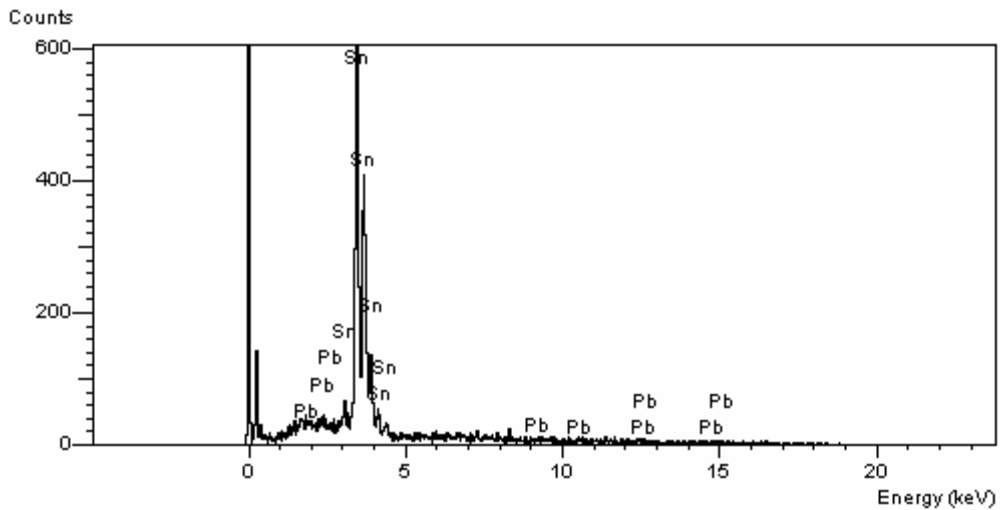


Fig. IV.44. Composición de la fase rica en estaño

Los resultados anteriores indican que al igual que en la aleación hipoeutéctica, existe la presencia de dos soluciones sólidas ricas en estaño y plomo.

V.2.3.6. Discusión de resultados

Los resultados proporcionados por las curvas de enfriamiento mostradas en la Figura IV.30, indican la nucleación de un microconstituyente único. Esta nucleación se da bajo un gran subenfriamiento producto de la existencia de una gran restricción energética para llevar a cabo tal evento. Sin embargo, al ocurrir esta nucleación y el consiguiente crecimiento a altos subenfriamientos libera una cantidad considerable de calor latente, lo cual provoca, la recalcificación de la aleación.

Este comportamiento se refleja también en el método de Newton, el cual indica la solidificación de un sólo microconstituyente representado por la evolución de la curva df_s/dt mostrada en la Figura IV.34a. La cual crece a una gran velocidad durante el inicio de la solidificación, posteriormente decrece continua y gradualmente hasta el final de la solidificación. Lo anterior es sugerido también por el suave ascenso regular mostrado por la evolución de la fracción sólida (Fig.IV.34(a)) determinada por este método.

Por otra parte, al analizar la evolución de la velocidad de solidificación de esta aleación a través del método de Fourier es posible constatar la presencia de dos eventos cinéticos separados por un mínimo local (Fig. IV.34b). El primero asociado con el eutéctico formado a grandes subenfriamientos el cual se agota conforme disminuye el subenfriamiento hasta llegar a un mínimo. El segundo después del mínimo local el cual se asocia con el eutéctico formado a bajos subenfriamientos.

La presencia de dos morfologías eutécticas plantea la disyuntiva del origen de las mismas, la cual sólo es apreciada por el método de Fourier por las razones anteriormente expuestas.

En este sentido la literatura señala un estudio realizado en gotas atomizadas de distintas aleaciones del sistema Pb-Sn [27]; en dicho estudio la nucleación heterogénea fue inhibida, los resultados del mismo revelaron que la nucleación de las fases ricas en estaño y plomo ocurrían de manera independiente, en aquellas aleaciones cuya composición era mayor al 20% en peso de Pb. En cada una de estas aleaciones incluyendo la eutéctica se encontró que la primer fase en formarse era la rica en plomo, posteriormente la nucleación de la fase β era efectuada.

Extendiendo el análisis de Chu [27] a los resultados arrojados por el método de Fourier a través de las curvas ZN_F , f_s y df_s/dt es posible pensar que el primer pico detectado correspondería a la nucleación de la fase rica en plomo (α), la cual en las presentes condiciones experimentales ocurriría a una temperatura de 15.3 °C por debajo de la temperatura eutéctica de equilibrio, esto propiciaría un enriquecimiento de la fase líquida respecto a la cantidad de estaño, esta cantidad puede ser aproximada mediante la extrapolación de la línea de líquidus que vincule al equilibrio entre la fase α y la fase líquida.

Una vez que se ha llevado a cabo la nucleación de la fase α , ésta también se habrá enriquecido, dado el alto subenfriamiento alcanzado por la aleación se liberará una gran cantidad de energía asociada a su crecimiento, el cual en las primeras etapas será muy rápido, esto se pone de manifiesto en la curva f_s a través de un abrupto incremento en sus valores durante un periodo de tiempo muy corto, lo anterior se manifiesta también mediante un notable máximo apreciado en la curva df_s/dt obtenido del análisis de Fourier.

Esto traería como consecuencia un rápido crecimiento de las dendritas de esta fase hasta que las mismas alcancen el punto de coherencia con gran rapidez induciendo con ello el crecimiento lateral de los brazos secundarios. Durante esta etapa es posible que una parte del calor producido por la formación de los núcleos de la fase (α) no sólo sea empleado para recalentar la aleación sino que también una porción del mismo sería capaz de refundir los nacientes brazos dendríticos secundarios en ciertas regiones de la pieza.

Simultáneamente, la aleación experimentará un incremento en su temperatura el cual provocará un menor potencial para el crecimiento de los brazos dendríticos secundarios ajenos a la posible refusión; dicho proceso ocurriría a una menor rapidez, hecho que explicaría el paulatino descenso de la curva df_s/dt , hasta alcanzar un mínimo.

Sin embargo, posterior a este mínimo, la curva df_s/dt muestra un suave pero sostenido incremento, lo que plantea la nucleación de una fase distinta a la ya formada. Esta fase sería presumiblemente la fase β rica en estaño, la cual podría ocurrir en los sitios en los que hay todavía líquido sin solidificar o bien por la ayuda de un substrato.

En todo caso; este evento se suscitaría durante la recalcencia de la fase primaria, por consiguiente la fase β , nuclearía a una temperatura mayor con respecto a la de la fase α .

Si esto es así, esta fase, tenderá a crecer, sin embargo hay la disyuntiva en la forma en la cual lo hace debido a que las micrografías indican que en ciertas regiones hay presencia de partículas ricas en estaño de diversos tamaños. Esto sugiere que en algunos sitios la fase β crece de forma dendrítica e independiente a la fase α , liberando con ello una cierta cantidad de calor que propiciaría el sutil ascenso observado en la curva asociada a la velocidad de formación de sólido.

Sin embargo, la presencia de eutéctico laminar sugiere que en algunas partes la fase β crece de manera acoplada a la fase rica en plomo, ello plantea que existen condiciones locales en las cuales se favorece uno u otro mecanismo.

Una revisión de la literatura arroja una serie de teorías en las cuales se trata de explicar la coexistencia de las morfologías laminar y anómala.

De acuerdo con diversos autores [28-34] existe un rango de subenfriamiento en el cual sólo existe eutéctico laminar a bajos valores de subenfriamiento. Existe sin embargo otro límite en el cual solo la morfología anómala está presente. Cuando se tienen valores intermedios entre el límite superior e inferior es posible apreciar la coexistencia de ambas morfologías para el eutéctico.

Goetzing [28] ha propuesto que el eutéctico laminar se forma a altos subenfriamientos. Esta condición provoca que el espaciamiento interlaminar sea muy pequeño, lo que a su vez se refleja en el almacenamiento de una gran cantidad de energía interfacial. Conforme la aleación se recalienta, esta energía se utiliza para romper el arreglo mencionado propiciando con ello la fragmentación de las fases α y β en cilindros y esferas.

En contraparte Wei [33] ha propuesto que la formación del eutéctico anómalo requiere el cumplimiento de dos condiciones, la primera de ellas es la nucleación por separado de las fases que constituyen al eutéctico, la segunda establece que el número de granos eutécticos anómalos y sus velocidades de crecimiento sean lo suficientemente grandes para asegurarse que los solo los espacios intergranulares más estrechos de la fase menor (eutéctico laminar) existan entre los granos anómalos vecinos cuando la recalcificación concluya.

Una tercer teoría ha sido propuesta por Li [34,35] y supone que la formación del eutéctico anómalo obedece fundamentalmente a las diferencias en la velocidad a la cual los átomos de las dos fases que constituyen al eutéctico son apilados en cada una de sus

interfases. Esto puede ser evaluado a través del coeficiente cinético de cada una de las fases, lo que se hace aun mas evidente a altos subenfriamientos. De acuerdo a la teoría del crecimiento eutéctico, la fuerza motriz para esta etapa recae sobre el subenfriamiento, el cual involucra los términos solutal, térmico y cinético, este último a bajos subenfriamientos es despreciable.

Sin embargo a altos subenfriamientos adquiere una vital importancia ya que propicia modificaciones en la velocidad a la cual crecen cada una de las fases de este microconstituyente provocando con ello que el crecimiento acoplado no sea posible.

Esto es muy evidente en eutécticos formados por fases cuyas interfases son facetada- no facetada (por ejemplo Al-Si o Fe-C) dado que ambas establecen distintas condiciones para la incorporación de nuevos átomos a sus respectivas interfases.

De acuerdo con los resultados emanados de los experimentos es posible establecer que el mecanismo más factible para explicar la coexistencia de las dos morfologías eutécticas es el propuesto por Wei [33] dado que el método de Fourier aprecia dos eventos cinéticos distintos, la teoría de Goetzinger [28] requiere la formación de un eutéctico laminar cuyo espaciamiento interlaminar tendría que ser muy pequeño para poder llevar a cabo la fragmentación de las láminas. Por otra parte, dado que el sistema Pb-Sn está constituido por un arreglo no facetado- no facetado es poco viable el mecanismo propuesto por Li [34,35] debido a la diferencia entre los coeficientes cinéticos de ambas fase tenderá a ser muy pequeña descartando con ello la fuerza motriz para la formación de esta morfología eutéctica.

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO IV

- [1] Sundquist B.E.; Mondolfo L.F.; Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 221, 1961, pp 157-164.
- [2] Sundquist B.E.; Bruscatto R.; Mondolfo L.F., Journal of Institute of Metals, Vol. 91, 1962-63, pp 204-208.
- [3] Gigliotti M.F.X.; Colligan G.A.; Powell G.L.F.; Metallurgical Transactions, Vol.1, 1970, pp 891-897.
- [4] Kehl G.L. The principles of metallographic laboratory practice, McGraw Hill, New York, USA, 1949, 520 p.
- [5] Petzow G. Metallographic Etching, ASM, Ohio, USA, 1976, 131 p
- [6] Backerud L.; Krol E.; Tamminen K. "Solidification characteristics of aluminum alloys, Vol. 1 , Skan/aluminum, Stockholm, Sweden, 1986.
- [7] Kattamis T.Z.; Flemings M.C., Metallurgical Transactions, Vol.1, 1970, pp 1449-1451.
- [8] Jones B.L., Metallurgical Transactions, Vol.2, 1971, 2950-2951.
- [9] Wei B.; Herlach D.M.; Sommer F.; Kurz W., Materials Science and Engineering A, A181/A182, 1994, pp 1150-1155.
- [10] Loeser W.; Hermann R.; Leonhardt M.; Stephan D.; Bormann R., Materials Science and Engineering A, A224, 1997, pp 53.-60.
- [11] Wei B.; Yang G.; Zhou Y., Acta Metallurgica et Materialia, Vol. 39, 1991, pp 1249.-1256.
- [12] de Castro W.B.; de Lucena-Maia M.; Kiminammi C.S.; Bolfarini C., Materials Science and Engineering A, A304/A306, 2001, pp 255-261.
- [13] Kang H.; Ion W., Materials Transactions, Vol. 45, 2004, pp 2956-2959.
- [14] Elliot R., Materials Science and Engineering, Vol. 65, 1984, pp 85-92.
- [15] Collins W.T.; Mondolfo L.F., Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol. 233, 1965, pp 1671-1676.
- [16] Perepezko J.H.. "Thermal analysis in solidification kinetics". En Robert D.Shull and A. Josh I. (eds), Thermal Analysis in Metallurgy, ASM, USA, 1992, pp 121-151.
- [17] Flemings M.C.; Shiohara Y., Materials Science and Engineering, Vol.65, 1983, pp 157-170.

- [18] Perepezko J.H., *Materials Science and Engineering*, Vol.65, 1984, pp 125-135.
- [19] Cao C.D.; Xie W.J.; Wei B.; *Materials Science and Engineering A*, Vol. A263, 2000, pp 86-93.
- [20] Perepezko J.H.; Sebright J.L.; Hockel P.G.; Wilde G., *Materials Science and Engineering A*, Vol. A326, 2002, pp 144-153.
- [21] Levi C.G.; Mehrabian R., *Metallurgical Transactions A*, Vol. 13A, 1982, pp 13-23.
- [22] Herlach D.M.; Cochrane R.F.; Egry I.; Fetch H.J.; Greer A.L., *International Materials Reviews*, Vol. 38, 1993, pp 20-25.
- [23] Levi C.G.; Mehrabian R., *Metallurgical Transactions A*, Vol. 13A, 1982, pp 221-234.
- [24] Jackson K.A.; Hunt J.D.; Uhlmann K.; Seward T.P., *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Vol. 236, 1966, pp 149-158.
- [25] Schwarz M.; Karma A.; Eckler K.; Herlach D.M., *Physical Review Letters*, Vol. 73, 1994, pp 1380-1384.
- [26] Herlach D.M.; Eckler K.; Karma A.; Schwarz M., *Materials Science and Engineering A*, Vol. A304/A306, 2001, pp 20-25.
- [27] Chu M.G.; Shiohara Y.; Flemings M.C., *Metallurgical Transactions A*, Vol. 15A, 1984, pp 1303-1310.
- [28] Goetzinger R.; Barth M.; Herlach D.M., *Acta Materialia*, Vol. 46, 1998, pp 1647-1655.
- [29] Li M.; Nagashio K.; Kuribayashi K.; *Acta Materialia*, Vol. 50, 2000, pp 3239-3250.
- [30] deGroh H.C.III.; Laxmanan V., *Metallurgical Transactions A*, Vol. 19A, 1988, pp 2651-2658.
- [31] deGroh H.C.III, "Macrosegregation and Nucleation Undercooled Pb-Sn alloys". Lewis Research Center, Cleveland, Ohio , 1989, (NASA T. M.102023).
- [32] Hua F.; Grugel R.N., *Metallurgical Transactions A*, Vol. 26A, 1995, pp 2699-2706.
- [33] Wei B.; Herlach D.M.; Feuerbacher B.; Sommer F., *Acta Metallurgica e Materialia*, Vol. 41, 1993, pp 1801-1809.
- [34] Li M.; Kuribayashi K., *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 34A, 2003, pp 2999-3008.
- [35] Li M.; Yoda S.; Kuribayashi K, *Philosophical Magazine*, Vol. 85, 2005, 2581-2591.

CAPÍTULO V

CÁLCULO DE LAS CANTIDADES RELATIVAS DE LOS MICROCONSTITUYENTES

V.1 INTRODUCCIÓN

Como se ha mencionado con anterioridad las propiedades mecánicas de una pieza fabricada por el proceso de fundición dependen en gran medida de las características microestructurales obtenidas al final del mismo, las cuales pueden ser analizadas a partir de su morfología, longitud, distribución y proporción de cada una de las fases y microconstituyentes.

Existen pocos estudios acerca de la relación entre las proporciones relativas de las fases presentes en una aleación y las propiedades mecánicas obtenidas en ellas. Uno de ellos se remonta a mediados de los años sesenta y en él se establece la variación de la ductilidad en términos de las cantidades relativas de ciertas dispersiones encontradas en aleaciones base cobre [1]. Sin embargo, este estudio al mismo tiempo señala que uno de los mayores inconvenientes para estimar esta relación lo constituye que esta tarea demanda una gran cantidad de tiempo por parte de la persona asignada a su cargo.

Esta actividad es hoy en día mucho más sencilla de realizar debido al desarrollo de sistemas de análisis de imágenes, los cuales permiten cuantificar una gran cantidad de patrones, formas y relaciones espaciales de manera muy rápida y precisa. Esto es posible, debido a que este tipo de dispositivos están integrados por una cámara digital que se conecta a un microscopio metalográfico y una computadora. Lo que permite almacenar en archivos de imagen cada una de las estructuras observadas en el microscopio.

Posteriormente estas imágenes son analizadas posteriormente a partir de un software que el fabricante proporciona, el cual está destinado a la cuantificación de las características mencionadas convirtiéndose en una poderosa herramienta para el aseguramiento de calidad de un sinnúmero de empresas manufactureras.

Pese a lo anterior, se requiere realizar una buena preparación de la muestra con el fin de poder establecer con nitidez las características microestructurales señaladas a fin de garantizar una buena determinación de sus cantidades proporcionales, ello también está en

función de la cantidad de campos evaluados, lo que implica recurrir a la estadística para poder tener un buen estimado.

En este sentido, el análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora ha sido planteado como una opción para la evaluación de las cantidades relativas de cada fase sin la necesidad de llevar a cabo la preparación metalográfica de la misma, ello sin embargo aun esta en una etapa de evaluación.

Este planteamiento fue originalmente propuesto por Fras [2] quien consideró que las cantidades relativas de cada fase son directamente proporcionales a la cantidad de calor liberada por cada una de ellas durante la solidificación, dado que la cantidad total de calor generada durante este fenómeno puede ser evaluada a partir del área comprendida entre la primera derivada de la curva de enfriamiento y la línea base del método de Fourier. El rango en el cual este cálculo es realizado abarca a partir del tiempo transcurrido desde el inicio hasta la conclusión de la solidificación.

La evaluación de la cantidad de calor liberada por una fase específica implica determinar con precisión el periodo de tiempo durante el cual esta se lleva a cabo, con ello es posible establecer la porción que esta representa con respecto a la totalidad del calor generado durante la solidificación.

Esta idea ha sido el punto de partida de diversos estudios encaminados a la evaluación de las cantidades relativas de cada una de las fases que constituyen una aleación binaria, los cuales han sido realizados desde la perspectiva de los métodos de Fourier [2] y de Newton [3-4], sin embargo en ellos no se comparan estas predicciones con determinaciones metalográficas.

Uno de los mayores inconvenientes para la aplicación del método de Fourier en este tipo de determinaciones, lo constituye la calibración de los dos termopares utilizados para generar la curva cero de Fourier. Esta operación requiere de una continua inversión de tiempo a fin de garantizar resultados confiables, por otra parte demanda el uso de mejores sistemas de adquisición de datos que los actualmente disponibles en el mercado, cuya precisión máxima de ± 0.5 °C.

Lo anterior, ha llevado a los fabricantes de equipos especializados en el control del tratamiento de metal líquido a optar por la programación del algoritmo asociado al método de Newton para desarrollar nuevos productos. Esto se debe a que este método solo requiere

de un solo termopar para registrar la historia térmica de la aleación líquida así como en la estimación de la rapidez de enfriamiento, tarea que no requiere de una calibración tan precisa.

Considerando lo anteriormente expuesto, este trabajo plantea en primera instancia, aplicar al método de Newton con el fin de estimar las cantidades relativas de los microconstituyentes primario y eutéctico presentes al final de la solidificación.

Para ello se emplearon tres aleaciones de composición hipereutéctica del sistema Pb-Sn, se ha elegido esta parte del diagrama debido a que estas aleaciones se encuentran constituidas por dos microconstituyentes distintos, fácilmente distinguibles entre si como se ha podido constatar en las metalografías previamente obtenidas para la aleación Pb- 80.0 % Sn (Figuras IV.24 a-b).

Con los resultados arrojados por el método de Newton, es posible hacer un estudio comparativo con los estimados a partir del uso del sistema de análisis de imágenes, buscando con ello establecer si el método de Newton constituye una herramienta confiable para lograr una adecuada determinación de las cantidades relativas de los microconstituyentes primario y eutéctico en aleaciones hipereutécticas Pb-Sn.

V.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se consideraron tres aleaciones hipereutécticas para realizar este estudio, cuyas composiciones se dan a continuación:

- a) Pb - 71.5 % Sn
- b) Pb - 77.5 % Sn
- c) Pb - 88.0 % Sn

Estas composiciones se eligieron con el fin de poder distinguir con claridad el incremento que por efecto de la composición tienen las cantidades relativas de fase primaria y eutéctica.

La técnica para la fabricación de cada una de estas aleaciones así como la obtención de las curvas de enfriamiento experimentales han sido ya descritas en la sección IV.1.

Debido a que el primer objetivo planteado en esta sección corresponde a la evaluación de las opciones para la generación de la línea base del método de Newton solo se insertó un termopar en el centro de la pieza obtenida a partir del empleo del primer

dispositivo en el cual el vaciado se realizó en molde en arena, previo a esta etapa cada una de estas aleaciones fue sobrecalentada 100°C por encima de su temperatura de líquido, las temperaturas de vaciado han sido resumidas en la Tabla V.1.

Tabla V.1. Temperaturas de vaciado para las aleaciones bajo estudio.

Aleación	Pb-71.5 %Sn	Pb-77.5 %Sn	Pb-88 %Sn
T vaciado (°C)	295 °C	305 °C	315 °C

Cabe mencionar que cada una de las aleaciones consideradas en este estudio fue colada por triplicado y sus curvas de enfriamiento procesadas por el método de Newton.

Una vez que las muestras de cada aleación solidificaban, se procedió a desmoldearlas y cortarlas radialmente a una posición longitudinal cercana a la ubicación del termopar, posteriormente se procedió a preparar metalográficamente cada una de las muestras, con el fin de poder contrastar cada una de las fases que se formaron durante la solidificación y de esta manera determinar sus cantidades relativas.

Esta determinación implicó el uso de un microscopio metalográfico marca OLYMPUS PMG3 conectado a una cámara digital, la cual permitió capturar con una resolución de 300 pixeles por pulgada cada una de las zonas observadas a diferentes posiciones de la pieza a una cierta magnificación determinada por un compromiso entre el número de campos requerido para obtener una representación confiable y el contraste necesario para distinguir cada una de las fases observadas.

Una vez que se almacenaron cada una de estas imágenes, se procedió a realizar la determinación del área ocupada por cada una de las fases presentes en cada uno de las aleaciones, para ello se utilizó un software comercial (Gobal Lab V.) a partir del cual se encontró la tonalidad de gris idónea para un adecuado contraste entre las fases.

Una vez hecho lo anterior, el software es capaz de determinar mediante una instrucción el área relativa ocupada por cada fase correspondiente a un campo visual, esta operación fue repetida para todos los campos analizados, lo que generó una serie de datos los cuales fueron tratados estadísticamente con el fin de determinar un intervalo de confianza correspondiente a las tres muestras analizadas.

Como se mencionó con antelación uno de los objetivos planteados en esta parte del proyecto fue la evaluación de cada uno de los criterios para la construcción de la línea base.

Sin embargo existen ciertas características asociadas al comportamiento de la segunda derivada de la curva de enfriamiento que eventualmente podrían servir como un criterio alternativo al descrito en el capítulo III, tendiente a la determinación del tiempo de inicio de solidificación. Esto llevó a plantear cual de los dos criterios sería el más adecuado para establecer el momento en el cual la solidificación comienza, el análisis combinatorio entre ambos aspectos dio como resultado ocho procedimientos diferentes entre sí, los cuales han sido indicados en la Tabla V.2.

El criterio alternativo para la determinación del tiempo de inicio de solidificación consiste en el uso de la segunda derivada de la curva de enfriamiento, la cual como puede observarse en la Figura V.1 muestra una meseta luego de haber alcanzado un máximo, este comportamiento es modificado debido al inicio de la solidificación, propiciando que los valores de este parámetro se incrementen paulatinamente, el tiempo de inicio de solidificación se da en el momento en el que el primer cambio es apreciado tal como lo muestra el punto “p” cuyo tiempo sería el tiempo (t_{s2}), el otro criterio considerado es el ya descrito en el capítulo anterior el cual es representado por el punto “o” el cual indica un cambio en la tendencia mostrada por la primera derivada de la curva de enfriamiento al tiempo (t_{s1}).

Una combinación de los criterios para la determinación de la línea base de Newton y del tiempo inicial de solidificación dio como resultado la obtención de ocho procedimientos distintos a partir de los cuales es posible establecer la cantidad relativa de cada uno de los microconstituyentes solidificados durante el enfriamiento de la aleación, la tabla V.2 resume cada uno de ellos.

Aunado a lo anterior, es necesario determinar también los tiempos correspondientes al inicio de la solidificación eutéctica así como el asociado al final de la solidificación.

Ambos puntos son determinados con base a un cambio en la inercia térmica de la aleación el cual es reflejado en la primera derivada de la curva de enfriamiento, los cuales han sido descritos detalladamente en el capítulo III.

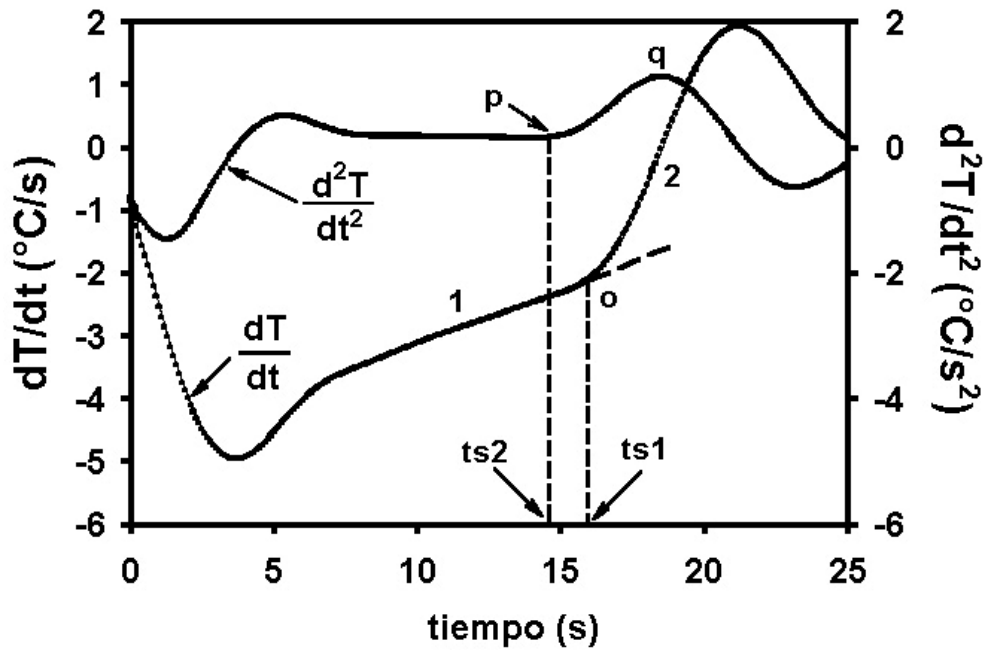


Figura V.1. Descripción de los métodos para la determinación del tiempo de inicio de solidificación.

Tabla V.2.- Procedimientos generales seleccionados para la implementación del método de Newton.

PROCEDIMIENTO O MÉTODO.	DETERMINACION DEL TIEMPO DE INICIO DE SOLIDIFICACIÓN	MÉTODO PARA GENERAR LA CURVA CERO DE NEWTON (ZN)
1	TS1	ZN1
2	TS2	ZN1
3	TS1	ZN2
4	TS2	ZN2
5	TS1	ZN3
6	TS2	ZN3
7	TS1	ZN4
8	TS2	ZN4

Alternativamente, el tiempo de inicio de la solidificación eutéctica puede determinarse con mayor precisión mediante el uso de la segunda derivada de la curva de enfriamiento (d^2T/dt^2). Para ello es necesario ubicar la zona alrededor de la cual la solidificación eutéctica inicia, una vez establecido lo anterior se procede a determinar el punto en el cual la tendencia seguida por la curva d^2T/dt^2 cambia de valores negativos a valores positivos de manera consistente. El punto en el cual esto ocurre se considera como el

inicio de la solidificación eutéctica (representado como t_{se} en la Figura V.2). En este punto se considera que la etapa de crecimiento de la fase primaria cesa y da comienzo la formación del microconstituyente eutéctico.

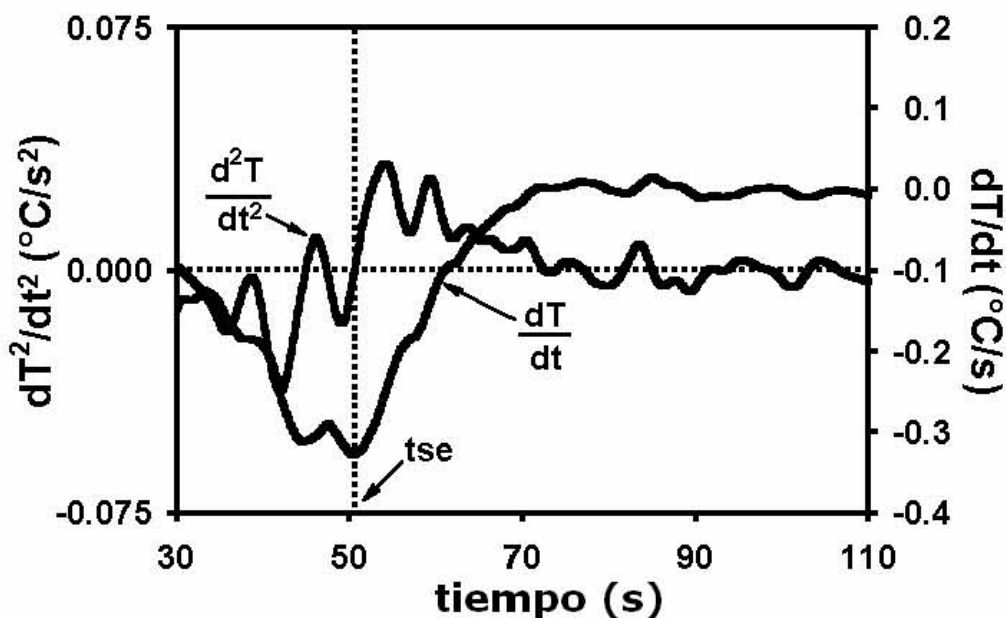


Figura V.2. Uso de la segunda derivada de la curva de enfriamiento para la determinación del tiempo de inicio de solidificación eutéctica.

V.3. RESULTADOS

A continuación se muestran resultados más representativos de esta etapa, en primera instancia se presentan las curvas de enfriamiento típicas para cada una de las aleaciones bajo estudio a través de la Figura V.3.

A partir de los datos aportados por las curvas de enfriamiento experimentales correspondientes a cada aleación, el método de Newton se aplicó considerando los procedimientos resumidos en la Tabla V.2, los resultados obtenidos se muestran a continuación para el caso de las aleaciones Pb-71.5%Sn (Fig. V.4) y Pb-88.0 %Sn (Fig. V.5).

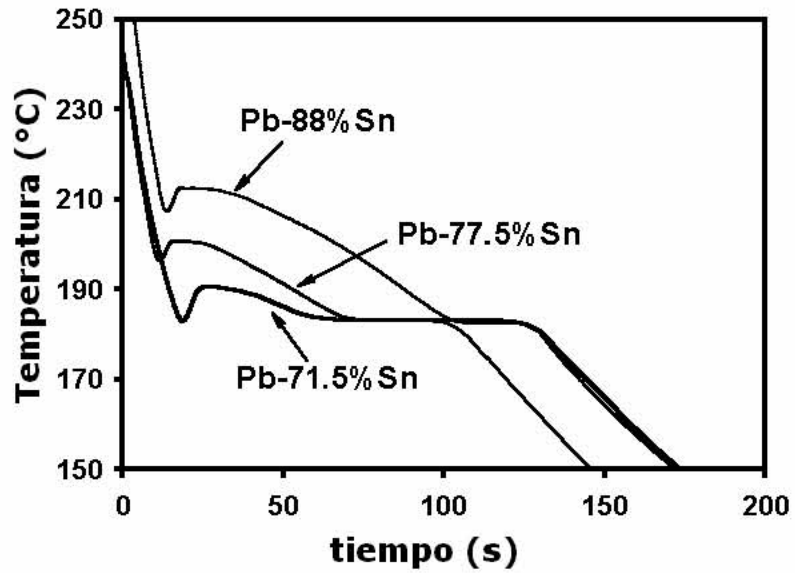


Fig. V.3 Curvas de enfriamiento para las aleaciones Pb-71.5%Sn, Pb-77.5%Sn y Pb-88.0 %Sn.

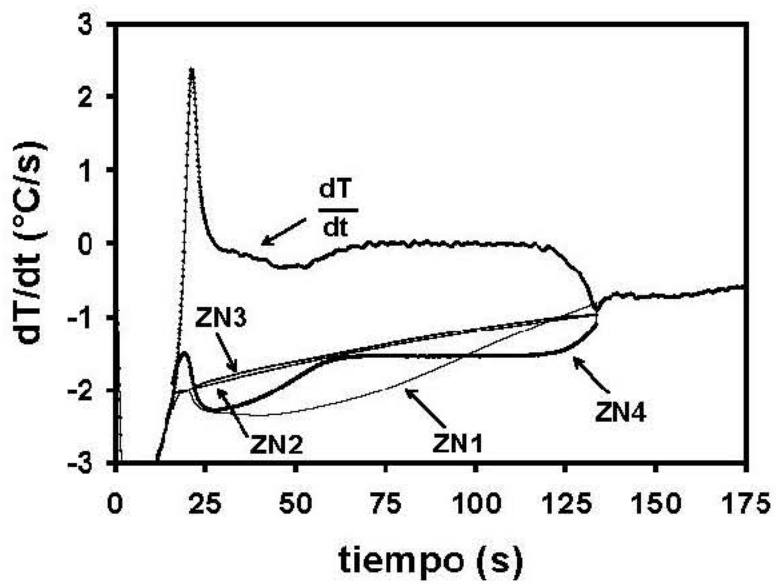


Fig. V.4. Evolución de la velocidad de enfriamiento (dt/dT) y de la curva cero calculada a partir de los procedimientos 1,2,3 y 4 considerando el criterio $ts1$ para la determinación del tiempo de inicio de solidificación (Aleación Pb-71.5%Sn).

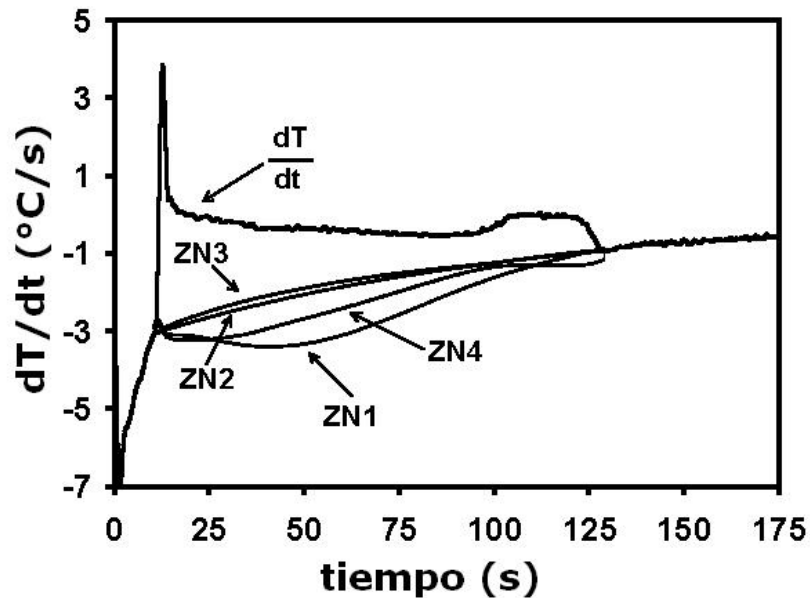


Fig. V.5. Evolución de la velocidad de enfriamiento (dT/dt) y de la curva cero calculada a partir de los procedimientos 5,6,7 y 8 considerando el criterio ts_2 para la determinación del tiempo de inicio de solidificación (Aleación Pb-88%Sn).

A partir de las figuras anteriores es posible apreciar que cada uno de los métodos origina una curva cero distinta cuya posición respecto a la primera derivada de la curva de enfriamiento (dT/dt) determina la cantidad de calor latente liberada, las siguientes tablas muestran estas cantidades y corresponden a los cálculos derivados de las Figuras V.4 y V.5.

Tabla V.3. Evaluación del calor latente para una aleación Pb-71.5%Sn

Método	Calor latente (J/m^3)
1	3.89×10^8
2	3.09×10^8
3	3.05×10^8
4	3.46×10^8

Tabla V.4. Evaluación del calor latente para una aleación Pb - 88.0 %Sn

Método	Calor latente (J/m^3)
5	5.08×10^8
6	3.61×10^8
7	3.34×10^8
8	4.42×10^8

A continuación se muestran algunas de las microestructuras obtenidas para las aleaciones consideradas en este estudio, las cuales muestran en todos los casos la presencia de la fase primaria rica en estaño la cual adopta un color gris claro alrededor de la cual se forma el microconstituyente eutéctico el cual puede apreciarse como la regiones oscuras mostradas por las siguientes figuras.

Las Figuras IV.6a y IV.6b corresponden a las microestructuras típicas encontradas en la aleación Pb-71.5%Sn.

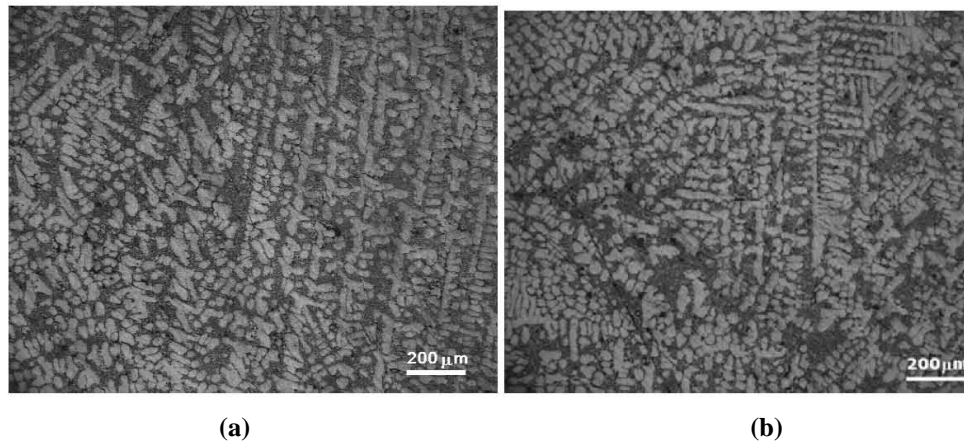


Fig. V.6. Metalografías correspondientes a la aleación Pb-71.5%Sn .

A continuación se muestra la microestructura obtenida para la solidificación de una aleación Pb-77.5% Sn, la cual puede apreciarse en las Figuras IV.7a) y IV.7b)

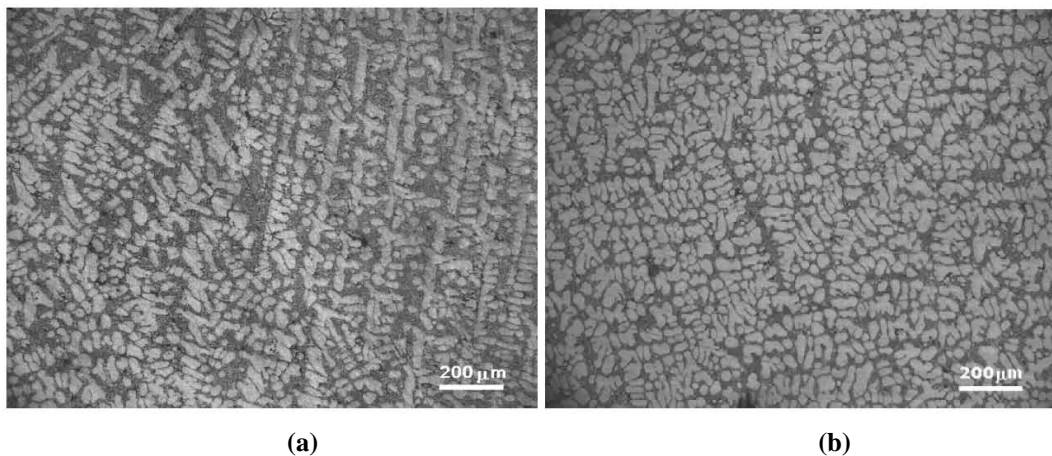


Fig. V.7. Metalografías correspondientes a la aleación Pb-77.5%Sn .

Finalmente, la microestructura correspondiente a una aleación Pb-88%Sn es mostrada a continuación para una aleación Pb-88% Sn a través de las Figuras V.8(a) y V.8(b).

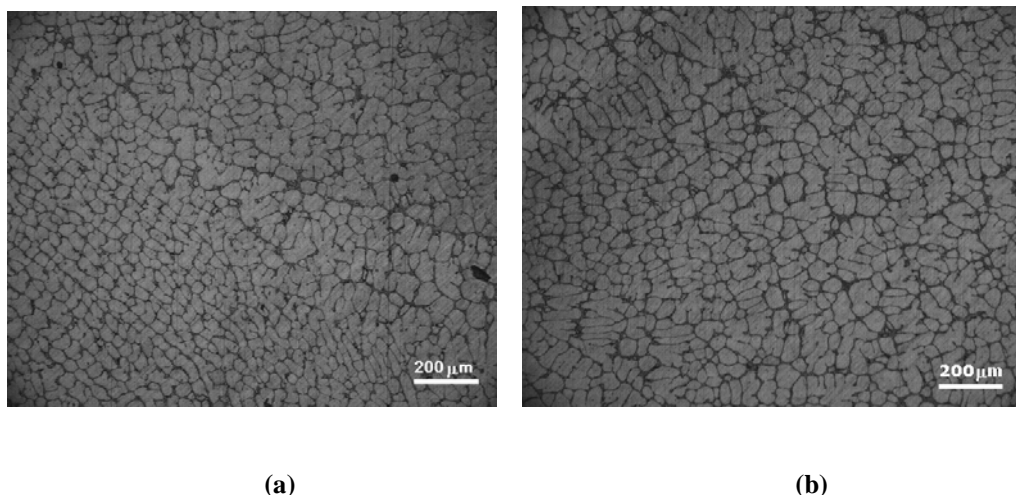


Fig. V.8. Metalografías correspondientes a la aleación Pb-88 %Sn.

Las cantidades relativas de la fase primaria y del microconstituyente eutéctico fueron estimadas a partir de encontrar el umbral de tonos de gris que permitiera determinar con precisión, las áreas representativas de cada una de las fases observadas en cada uno de los campos visuales analizados para cada aleación, estos resultados fueron registrados con el fin de tener una base de datos, la cual posteriormente fue utilizada para realizar un tratamiento estadístico con el fin de estimar un intervalo de confianza al 95%, que resumiera numéricamente las cantidades relativas de la fase primaria y del microconstituyente eutéctico para cada una de las aleaciones bajo estudio.

Tabla V.5. Determinaciones de la cantidad relativa de fase primaria en las aleaciones bajo estudio.

Aleación	Intervalo de confianza para el porcentaje de fase primaria en cada aleación
Pb-71.5%Sn	49 +/- 1.5
Pb-77.5%Sn	58 +/- 2.0
Pb-88.0%Sn	84 +/- 1.4

Por otra parte, los resultados arrojados por los ocho procedimientos considerados en la aplicación del método de Newton han sido representados en las siguientes gráficas, las

cuales indican el intervalo de confianza calculado para el contenido de fase primaria (franja sombreada) obtenido a partir de la muestra analizada mas sus replicas por cada aleación.

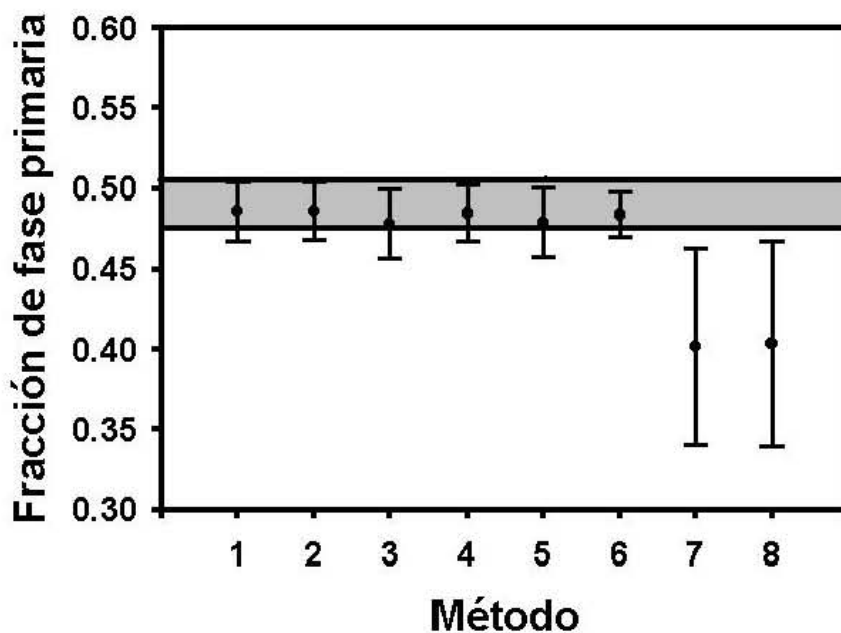


Fig. V.9. Fracción de fase primaria calculada a partir de análisis de imágenes (región sombreada) y por los ocho métodos de aplicación del método de Newton en una aleación Pb-71.5%Sn

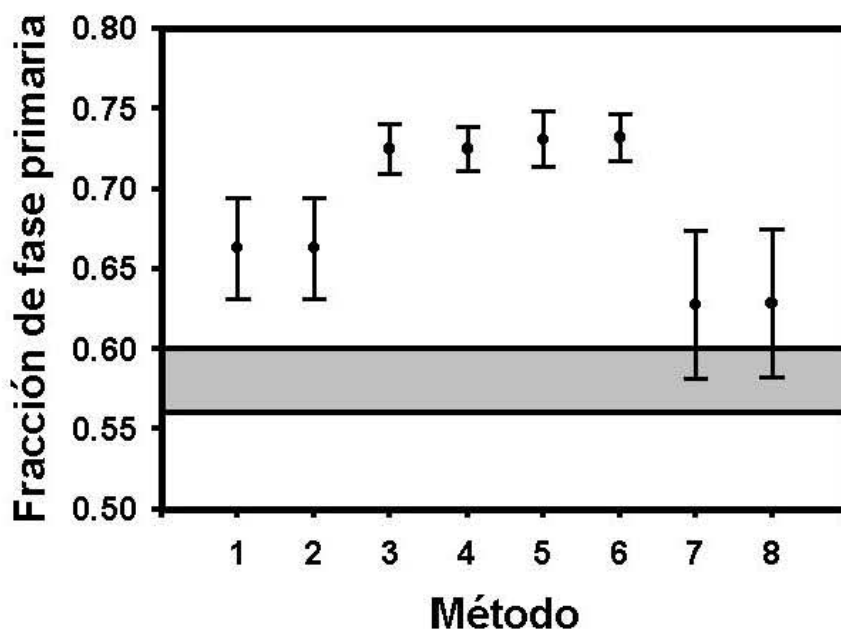


Fig. V.10 Fracción de fase primaria calculada a partir de análisis de imágenes (región sombreada) y por los ocho métodos de aplicación del método de Newton en una aleación Pb-77.5%Sn.

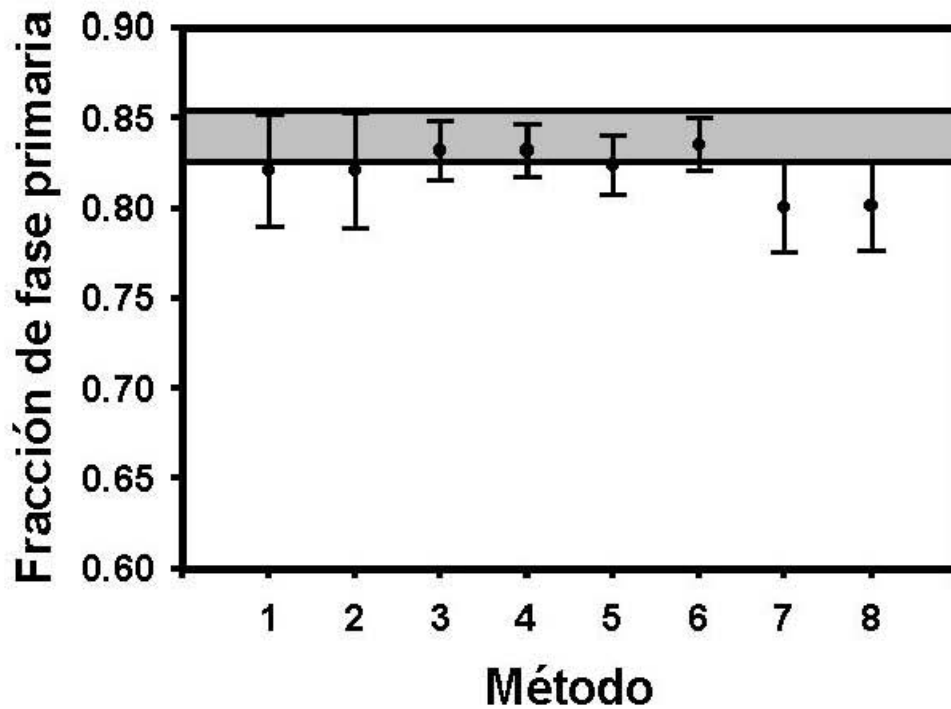


Fig.IV.11. Fracción de fase primaria calculada a partir de análisis de imágenes (región sombreada) y por los ocho métodos de aplicación del método de Newton en una aleación Pb-88.0%Sn

V.4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos para los experimentos realizados en esta sección muestran una buena concordancia entre la cantidad de fase primaria estimada a partir del método de Newton con respecto a la determinada mediante el análisis de imágenes para el caso de las aleaciones con contenidos de 71.5 y 88 por ciento en peso de Sn, mientras que en el caso de la aleación Pb-77.5%Sn existen claras discrepancias entre los resultados obtenidos por el método de Newton y los determinados mediante el análisis de imágenes.

Analizando en primera instancia las opciones planteadas para estimar la cantidad de fase primaria a partir del método de Newton, es claro que el criterio para estimar el tiempo de inicio de solidificación no incide de manera notable sobre estas determinaciones, como lo indican las semejanzas entre los intervalos de confianza para los procedimientos uno y dos, tres y cuatro, cinco y seis así como entre el séptimo y octavo procedimiento, estas coincidencias se presentan en cada una de las tres aleaciones estudiadas.

Lo que si juega un papel preponderante en la estimación de la cantidad relativa de la fase primaria a partir del método de Newton, es la manera en la cual la curva cero se genera, como lo indican las discrepancias encontradas entre los intervalos de confianza correspondientes a los métodos 1,3 y 7 así como los métodos 2,4 y 8, los cuales consideran un mismo criterio para la determinación del tiempo de inicio de solidificación (t_{s1} y t_{s2} respectivamente).

Sin embargo, es posible apreciar que el par de procedimientos 3 y 5 así como el par 4 y 6 arrojan intervalos de confianza muy semejantes entre sí, esto indica que el hecho de suponer a las propiedades termofísicas de la aleación como un promedio ponderado tiene un papel poco relevante en los resultados finales.

Volviendo a la comparación entre las alternativas para generar la línea base de Newton, es posible establecer que la regresión polinomial de la velocidad de enfriamiento en términos de temperatura para generar la línea base, la cual fue plasmada por los métodos 7 y 8 genera los intervalos de confianza más amplios en la determinación de la cantidad relativa de fase primaria, para cada uno de los casos analizados, por lo que su uso es poco propicio para estos fines.

Al comparar los procedimientos 1 y 3 es posible encontrar que este último arroja los intervalos de confianza más cerrados, ello se debe a su mayor simplicidad ya que sólo requiere determinar dos puntos para llevar a cabo la construcción de la línea base a partir de una interpolación exponencial, si bien el método uno plantea la generación de la línea base mediante la interpolación de dos curvas cero correspondientes a las fases líquida y sólida, su uso adolece de una base fenomenológica y en este caso arroja intervalos de confianza más abiertos con respecto al tercer método.

Basados en la discusión anterior y en el hecho de que las determinaciones arrojadas por el tercer método propuesto para la generación de la línea base de Newton caen en la franja establecida por el intervalo de confianza construido a partir de las estimaciones realizadas por análisis de imágenes para las aleaciones Pb-71.5% Sn y Pb-88%Sn. Es posible afirmar que éste método es la mejor opción para tal fin. Sin embargo, los resultados obtenidos para la aleación Pb-77.5% Sn establecen que la aplicación del método de Newton en la estimación de la cantidad de fase primaria es aún sujeto de un estudio más exhaustivo.

Este estudio debe enfocarse en los aspectos que fundamentan esta propuesta, uno de los cuales es el cálculo de las propiedades termofísicas de cada uno de los microconstituyentes formados. En este sentido la literatura considera que dichas propiedades constituyen un promedio ponderado de las mismas, suponiendo para ello que los valores asociados a las fases líquida y sólida son constantes con respecto a la temperatura (ver apéndice B de este trabajo).

Sin embargo, si se analiza la secuencia de solidificación adoptada por la presunta fase líquida, se encuentra que una vez que la aleación alcanza la temperatura de líquidos, la aleación sufre una distribución de soluto en dos fases distintas entre sí. Una de las cuales es la solución sólida β rica en estaño y la otra es en si la fase líquida ubicada alrededor de los brazos dendríticos. Este esquema es sumamente dinámico ya que la distribución de soluto cambia conforme la aleación se enfría, situación que prevalecerá hasta que la temperatura eutéctica es alcanzada.

Posteriormente, este esquema se torna aún más complejo, debido a que en sentido estricto se tienen tres microconstituyentes diferentes entre si, uno de ellos es la solución sólida rica en estaño, otro de ellos lo constituye el líquido remanente y el último es el eutéctico, cada uno con diferente densidad, capacidad calorífica y conductividad térmica.

Lo anteriormente expuesto, plantea preguntarse que tanto inciden los valores asociados a las propiedades termofísicas en la suposición que considera que la rapidez de liberación de calor asociada a la formación de cada una de las fases formadas durante la evolución de la solidificación es directamente proporcional a la cantidad de las mismas y por ende en la cantidad de microconstituyentes obtenida por este método.

Un inconveniente adicional radica en el hecho de que el método de Newton considera tajantemente que la solidificación primaria cesa una vez que se alcanza el mínimo en la primera derivada de la curva de enfriamiento, situación que pudiera no ser representativa del crecimiento eutéctico y primario.

REFERENCIAS DEL CAPÍTULO V

- [1] Underwood E. “Quantitative Metallography”. En Metals Handbook, Vol. 9, ASM, 1988, pp 123-134.
- [2] Fras E.; Kapturkiewicz W., Transactions of the American Foundrymen Society, Vol. 101, 1993, pp. 505-510.
- [3] Djurdjevic M.B.; Kasprzak W.; Kierkus C.A.; Kierkus W.T.; Sokolowski J.H., Transactions of the American Foundrymen, Vol 109, 2001, pp 517-527.
- [4] Thompson S.; Cockcroft S.L.; Wells M.A., Materials Science and Technology, Vol. 20, 2004, pp 497-504.

CONCLUSIONES

- Se encontró que la aleación hipoeutéctica estudiada en este trabajo presentó una curva de enfriamiento con nulo subenfriamiento primario y un considerable subenfriamiento al inicio de la solidificación eutéctica. El análisis macroestructural mostró que esta aleación presenta una morfología de granos columnares lo cual puede explicar la ausencia del subenfriamiento primario. La microestructura consiste de dendritas de solución sólida rica en plomo y de un microconstituyente eutéctico de morfología anómala. El eutéctico anómalo se caracterizó por mostrar glóbulos de solución sólida rica en plomo dentro de una matriz rica en estaño.
- Se encontró que la aleación hipereutéctica estudiada en este trabajo presentó una curva de enfriamiento con un marcado subenfriamiento primario y un prácticamente nulo subenfriamiento al inicio de la solidificación eutéctica. El análisis macroestructural mostró que esta aleación presenta una morfología de granos equiaxiales lo cual puede explicar la presencia del marcado subenfriamiento primario. La microestructura consiste de dendritas de solución sólida rica en estaño y de un microconstituyente eutéctico de morfología laminar. El eutéctico laminar se caracterizó por mostrar placas de solución sólida rica en plomo dentro de una matriz rica en estaño que se confundía con la solución sólida primaria sugiriendo que ésta fungió como substrato efectivo para la nucleación del eutéctico lo que podría explicar el nulo subenfriamiento eutéctico.
- Se encontró que la aleación eutéctica estudiada en este trabajo presentó una curva de enfriamiento con un gran subenfriamiento eutéctico, superior al de la aleación hipoeutéctica. El análisis macroestructural mostró que esta aleación presenta una morfología de granos equiaxiales propiciada por este subenfriamiento. La microestructura consiste de colonias de eutéctico anómalo y de eutéctico laminar de las características microestructurales previamente detectadas en las otras aleaciones bajo estudio.
- En el caso de la aplicación de los métodos de Newton y Fourier a la caracterización de la solidificación de las aleaciones bajo estudio, para la aleación hipoeutéctica ambos métodos presentan una evolución de la velocidad de formación de sólido que

presenta dos picos correspondientes a la nucleación de los microconstituyentes primario y eutéctico. Sin embargo, y a diferencia del método de Newton que predice una velocidad de solidificación que decrece suavemente a partir de los elevados valores presentes al inicio de la solidificación primaria, el método de Fourier muestra que la velocidad elevada de formación de sólido solo se presenta al inicio de la solidificación y por un periodo relativamente corto de tiempo luego de lo cual cae abruptamente y el crecimiento del resto de la fase primaria se realiza a valores de este parámetro mas bajos y relativamente constantes hasta el inicio de la solidificación eutéctica. En cuanto a la solidificación eutéctica, ambos métodos detectan un segundo pico de mayor magnitud que el primero, asociado a la nucleación del microconstituyente eutéctico. Esta mayor magnitud del segundo pico indica que la activación de las nucleación requirió de elevados subenfriamientos lo cual sugiere la presencia de importantes barreras para la nucleación eutéctica. Ambos métodos predicen que el eutéctico se seguirá formando a velocidades de solidificación cada vez menores.

- Para la aleación hipereutéctica, los métodos de Newton y Fourier predicen tendencias diferentes en la evolución de la cinética de solidificación. El método de Newton indica la presencia de dos máximos en la evolución de la velocidad de solidificación. El primero corresponde a la nucleación de la fase primaria beta y el segundo a la del microconstituyente eutéctico. El método de Fourier también detecta eventos iniciales de nucleación asociados con la fase primaria luego de lo cual el resto de la fase primaria así como el eutéctico se forman a una velocidad de solidificación relativamente constante, indicando con esto la presencia de impedimentos mínimos para la nucleación del eutéctico. Lo anterior sugiere que la fase primaria funge como un sustrato muy efectivo para nuclear al microconstituyente eutéctico.
- En el caso de la aleación eutéctica ambos métodos vuelven a presentar cinéticas de solidificación diferentes. El método de Newton solo registra un máximo en la evolución de la velocidad de formación de sólido mientras que el método de Fourier detecta la presencia de dos máximos en dicha evolución. La evidencia microestructural que muestra la presencia del eutéctico anómalo y del laminar en esta

aleación sugieren que la cinética de solidificación más acertada es la obtenida por el método de Fourier.

Con base en los resultados térmicos, cinéticos y microestructurales descritos anteriormente, es posible establecer que el fenómeno de la nucleación no recíproca se ha manifestado en la solidificación de muestras masivas de aleaciones Pb-Sn.

- La aplicación del método de Newton como herramienta para la estimación de las cantidades relativas de los microconstituyentes primario y eutéctico en aleaciones hipereutécticas del sistema Pb-Sn presenta diferentes aspectos dignos de ser analizados con detenimiento. El primero de ellos lo constituyen los diferentes criterios para estimar el tiempo inicial de solidificación y la línea base de Newton. Los resultados obtenidos revelan que la determinación del tiempo de inicio de solidificación a partir de los dos métodos propuestos para tal fin, no tiene un efecto significativo sobre las determinaciones obtenidas. En el caso de los procedimientos propuestos para la construcción de la línea base de Newton es posible establecer que los procedimientos basados en una interpolación exponencial (procedimientos 2 y 3) constituyen la mejor alternativa para la construcción de este parámetro de referencia, debido a que sus estimaciones muestran el menor grado de incertidumbre. Como resultado de lo anterior es posible establecer que los métodos 3, 4, 5 y 6 constituyen la mejor alternativa para calcular las cantidades relativas de los microconstituyentes primario y eutéctico mediante el método de Newton. Sin embargo, el principal aspecto de evaluación para el método de Newton lo constituyen la comparación de sus resultados con las determinaciones hechas sobre las muestras de las aleaciones de interés mediante el empleo del sistema de análisis de imágenes. En este sentido, las estimaciones arrojadas por el método de Newton para las aleaciones Pb-71.5% Sn y Pb-88.0% Sn se ubican dentro del intervalo de confianza calculado a partir del uso del análisis de imágenes. Sin embargo, en el caso de la aleación Pb-77.5%Sn los estimados de la cantidad de fase primaria calculados por el método de Newton y por el análisis de imágenes no concuerdan. Con base en lo anterior es posible establecer que el método de Newton no constituye una herramienta confiable para la estimación de las cantidades relativas de los microconstituyentes presentes en un sistema binario.

ANEXOS

APÉNDICE A

MÉTODOS PARA EL TRATAMIENTO NUMÉRICO DE LOS DATOS DE UNA CURVA DE ENFRIAMIENTO.

Introducción.

Los datos obtenidos durante la realización de un experimento constituyen una fuente de información cuantitativa la cual tiene por objeto medir al fenómeno de interés bajo ciertas condiciones.

Sin embargo, es frecuente encontrar que esta información contiene una superposición de factores asociados a errores aleatorios, los cuales independientemente de su origen se denominan como “ruido”.

Por consiguiente una de las tareas previas al análisis de los resultados experimentales es la remoción de la mayor cantidad de ruido sin degradar indebidamente la información subyacente.

En el caso particular de una curva de enfriamiento, los datos obtenidos corresponden a la temperatura del metal y debido a que previamente se seleccionó en la tarjeta de adquisición la frecuencia a la que cada medición es realizada, de tal manera que es posible establecer el tiempo que corresponde a cada temperatura, teniendo con ello un archivo que contiene dos columnas de datos.

Posteriormente, una gráfica de los datos correspondientes a cada columna es realizada obteniendo con ello la curva de enfriamiento del metal, sin embargo como se mencionó con anterioridad esta curva contiene un cierto ruido, el cual puede conducir a malas interpretaciones del fenómeno bajo estudio.

Por tal motivo es necesario el uso de métodos numéricos cuyo fin es suavizar las fluctuaciones producidas por el ruido. Existen sin embargo dos importantes restricciones en la aplicación de estos tratamientos: la primera de ellas establece que los puntos deben estar distribuidos en un intervalo fijo con respecto a las abscisas de la gráfica experimental, en nuestro caso esta variable es el tiempo.

La segunda condición está relacionada con la curva formada al graficar los puntos experimentales, la cual debe ser continua y relativamente suave.

Sin embargo, como se mencionó en el capítulo III, la información arrojada por una curva de enfriamiento es poco clara con respecto a las manifestaciones producidas por la formación de fases sólidas durante la solidificación, una manera de apreciar con mayor claridad estos cambios consiste en establecer la razón de cambio que el metal sufre durante su enfriamiento lo cual es realizado a través de la primera derivada de la curva de enfriamiento, entre los métodos utilizados para tal fin se tiene el uso de diferencias finitas o bien el método de Savitzky-Golay [1], este último no solo permite la derivación de la curva de enfriamiento sino que también puede utilizarse como un método de suavizado para la curva de enfriamiento.

Una breve descripción de los fundamentos en los que se basan los métodos más comunes para el suavizado y diferenciación de datos experimentales es dada a continuación.

Métodos de suavizado.

Uno de los métodos más simples para el suavizado de curvas de enfriamiento es el cálculo del promedio móvil. Este método consiste en considerar un número constante de datos correspondientes a una grafica. Posteriormente se suman las ordenadas de este conjunto de datos, el resultado obtenido se divide entre el número de datos considerado, obteniendo de esta manera el promedio de las ordenadas.

Posteriormente, un punto ubicado en uno de los extremos del intervalo es eliminado y el siguiente punto con respecto al otro extremo del intervalo es considerado, este proceso es repetido una y otra vez hasta que los datos son agotados.

Sin embargo, existen algoritmos más flexibles que pueden ser aplicados al calculo del promedio móvil y constituyen a la vez la base para el desarrollo de métodos de suavizado más eficientes y sofisticados.

Uno de estos métodos es la convolución, el cual será explicado a partir de los datos correspondientes a la siguiente tabla, en la cual se ha señalan las posiciones de las abscisas (tiempo) y las ordenadas (temperatura) con respecto a un punto denominado formado por

los pares X_0 y Y_0 , la quinta columna de izquierda a derecha representa los enteros de convolución para cada valor.

Tabla A.1. Coeficientes asociados a la convolución de una serie de puntos.

Tiempo (s)	Posición	Temperatura (°C)	Posición	Entero de convolución
2	X_{0-3}	318	Y_{0-3}	C_{0-3}
3	X_{0-2}	317	Y_{0-2}	C_{0-2}
4	X_{0-1}	316	Y_{0-1}	C_{0-1}
5	X_0	315	Y_0	C_0
6	X_{0+1}	314	Y_{0+1}	C_{0+1}
7	X_{0+2}	313	Y_{0+2}	C_{0+2}
8	X_{0+3}	312	Y_{0+3}	C_{0+3}

En el caso particular del promedio móvil los enteros de convolución tendrán un valor de uno, el calculo de la convolución del punto central implica calcular la suma del producto de los enteros de convolución por el valor correspondiente a las ordenadas, el total de la suma es dividido entre el número de enteros de convolución considerados, en este caso 7, este resultado se le denomina factor de normalización.

El concepto de convolución puede extenderse más allá del concepto de promedio móvil, debido a que los enteros de convolución pueden ser diferentes de uno, dando con ello una diferente ponderación a los datos previos o posteriores con respecto al punto X_0 , este proceso depende del fenómeno de interés, del equipo utilizado para su medición así como el efecto que desea introducirse en los datos experimentales.

Una vez que el tratamiento de convolución ha sido aplicado, el experimentador deberá discernir si este ajuste proporcionó el efecto deseado y tenderá en primera instancia a unir los puntos “corregidos” a través de una línea que se ajuste mejor a la tendencia que de ellos se obtiene.

Este proceso puede realizarse de manera numérica a través del criterio de mínimos cuadrados el cual establece que una serie de puntos puede ser ajustado a través de una función polinomial que en el caso de un polinomio de tercer grado tendría la forma:

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 \quad (A.1)$$

Las constantes a 's de la ecuación A.1 permiten que al sustituir los valores correspondientes a cada abscisa en esta ecuación, el cuadrado de las diferencias entre los valores calculados (y) y los valores observados sea un mínimo para el total de las observaciones realizadas durante la determinación de los coeficientes, de tal forma que el error se asume a las ordenadas y no a las abscisas.

Si el número total de mediciones experimentales excede a siete, el procedimiento para calcular los coeficientes a 's tendría que ser repetido sucesivamente para cada conjunto de siete datos, este conjunto tendría que ser renovado continuamente, siguiendo el mismo procedimiento que el del promedio móvil, este hecho implicaría el consumo de una excesiva capacidad de computo.

Sin embargo, es importante recordar que este procedimiento es solo un medio para encontrar el mejor ajuste al valor correspondiente al punto central de los siete puntos que se toman en cuenta para encontrar los coeficientes a 's.

Aplicando estas restricciones al método de mínimos cuadrados Savitzky y Golay desarrollaron un procedimiento numérico a través del cual una serie de enteros es obtenida para generar una función de peso.

Con esta serie de enteros, el valor del punto central es evaluado por el procedimiento de convulsión ya descrito con anterioridad.

Métodos numéricos para la derivación de una función.

El método de Savitzky-Golay [1] no sólo es útil para suavizar una función sino que también permite calcular numéricamente la primera derivada de una serie de datos, que en el caso particular de este trabajo corresponden a una curva de enfriamiento.

Las consideraciones que se realizan para este cálculo son las mismas que para realizar el suavizado de una función es decir se evalúa el valor de la derivada en un punto central de un conjunto de datos igualmente espaciado, determinando con ello una serie de enteros de convolución característicos.

Otra alternativa para derivar una función es el uso de diferencias finitas [2], cuya definición es obtenida a partir de la aplicación de la serie de Taylor la cual permite evaluar el valor de una función en un punto denominado X_{i+1} a partir de la función y sus derivadas determinadas en una punto vecindad al punto X_i , de acuerdo con la ecuación A.1

$$f(X_{i+1}) = f(X_i) + f'(X_i)h + \frac{f''(X_i)}{2!}h^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(X_i)}{n!}h^n + R_n \quad (\text{A.2})$$

Dónde :

$$h = X_{i+1} - X_i \quad (\text{A.3})$$

$$R_n = \frac{f^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!}h^{n+1} \quad (\text{A.4})$$

El término h se refiere al intervalo establecido por los puntos X_i y X_{i+1} , mientras que el término R_n establece el término residual.

Si la serie representada por la ecuación A.2 es truncada en el segundo término, es posible establecer el valor de la primera derivada de la función, considerando que el error de truncamiento es despreciable, obteniendo con ello la ecuación A.5

$$f'(X_i) = \frac{f(X_{i+1}) - f(X_i)}{X_{i+1} - X_i} \quad (\text{A.5})$$

Este procedimiento recibe el nombre de diferencias finitas hacia delante debido a que requiere conocer el valor de la función en el punto X_i así como también en un valor adelante de esta posición. La serie de Taylor puede ser expandida hacia atrás para evaluar la función en un punto anterior a partir del valor actual X_i de acuerdo con la ecuación A.3

$$f(X_{i+1}) = f(X_i) - f'(X_i)h + \frac{f''(x_i)}{2!}h^2 - \dots - \frac{f^{(n)}(x_i)}{n!}h^n + R_n \quad (\text{A.6})$$

Dónde :

$$h = X_i - X_{i-1} \quad (\text{A.7})$$

$$R_n = \frac{f^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!}h^{n+1} \quad (\text{A.8})$$

Haciendo las mismas consideraciones que en el caso anterior, la primera derivada de la función en el punto X_i se obtiene a partir de la ecuación A.9, la cual se denomina como diferencias finitas hacia atrás.

$$f'(X_i) = \frac{f(X_i) - f(X_{i-1})}{h} \quad (\text{A.9})$$

Un tercer esquema de aplicación de diferencias finitas consiste en restar la ecuación A.6 a la ecuación A.2., obteniendo con ello.

$$f(X_i + 1) - f(X_i - 1) = 2f'(X_i)h + \frac{f''(X_i)}{3!}h^3 + \dots \quad (\text{A.10})$$

La cual permite encontrar el valor de la derivada de la función en el punto x_i a partir de la relación:

$$f'(X_i) = \frac{f(X_i + 1) - f(X_i - 1)}{2h} \quad (\text{A.11})$$

En la cual se ha omitido el valor del residuo, el cual es de un orden superior al utilizado para el cálculo de la derivada en los esquemas hacia atrás y hacia delante, llevando con ello a una mejor determinación de la derivada mediante este procedimiento al cual se denominó como diferencias finitas centradas.

Este mismo procedimiento puede ser utilizado para calcular derivadas de orden superior a dos, en los esquemas ya señalados.

Referencias.

- [1] Savitzky A.; Golay M.J.E., Analytical chemistry, Vol. 36, 1964, pp 1627-1639
- [2] Chapra S.C.; Canale R.P, "Ajuste de curvas". En Métodos Numéricos para ingenieros, Ed McGraw Hill, México, 1994, pp 307-382.

APENDICE B

CALCULO DE LAS PROPIEDADES TERMOFISICAS DE ALEACIONES Pb-Sn.

Uno de los aspectos más importantes en la implementación de los métodos de Newton y Fourier es el cálculo de las propiedades termofísicas (densidad, capacidad calorífica y conductividad térmica) de las aleaciones bajo estudio durante la solidificación.

Para ello, se asume que dichas propiedades pueden ser representadas a partir de un promedio ponderado correspondiente a los valores adoptados por cada una de ellas en los estados líquido y sólido, siendo el término de ponderación la fracción sólida calculada a partir de los métodos de Newton y Fourier.

Por otra parte en este mismo apéndice se ha incluido el cálculo teórico del calor de fusión asociado a cada una de las aleaciones analizadas debido a que esta propiedad es uno de los parámetros arrojados por la aplicación de los métodos de Newton y Fourier.

B.1. Cálculo de la densidad de las aleaciones Pb-Sn.

En el caso de la densidad de las aleaciones analizadas existe en la literatura [1] una serie de correlaciones que establecen la dependencia de esta propiedad en términos de la temperatura y de la composición, para ello se establece las densidades de las dos fases sólidas en función de los coeficientes de expansión térmica asociados al rango de estabilidad de estas dos soluciones sólidas determinado por la temperatura y composición tal como puede apreciarse en el diagrama de fases para el sistema Pb-Sn.

En el caso de la solución líquida Poirier [1] considera una variación lineal de la densidad de las aleaciones de este sistema con respecto a la temperatura.

Con los resultados anteriores, la densidad de cada una de las aleaciones durante la solidificación es calculada partiendo de que el soluto es distribuido a las fases líquida y sólida de acuerdo a la ecuación de Sheil, lo que implica la necesidad de expresar la variación del coeficiente de partición de soluto en términos de la temperatura (ecuación 2 referencia 1) así como también establecer una expresión para la línea de líquidus (ecuación 3 referencia 1).

Con ello dos expresiones son generadas para estimar la densidad de las dos soluciones sólidas (ecuaciones 15 y 16 de la referencia 1) por otra parte las densidades de la fase líquida en los casos hipoeutéctico e hipereutéctico son expresadas a partir de las ecuaciones 24 y 25 de la referencia 1, las ecuaciones anteriores fueron utilizadas directamente en los programas asociados a la implementación de los métodos de Newton y Fourier.

B.2 Cálculo de la capacidad calorífica en las aleaciones bajo estudio.

En el caso de la capacidad calorífica, se parte de las correlaciones obtenidas por Poirier [2] para representar la entalpía de las soluciones líquida, sólida (α) y sólida (β) en función de la temperatura, las cuales han sido obtenidas a partir de la siguiente relación.

$$H = x_{Pb} H_{Pb}^o + x_{Sn} H_{Sn}^o + H^M \quad (B1)$$

Donde:

H_{Pb}^o y H_{Sn}^o representan las entalpías del plomo y estaño puro respectivamente

H^M es la entalpía de mezclado de la solución representadas por las expresiones obtenidas por Fetch [3]

X_{Sn} y X_{Pb} son las composiciones molares del plomo y estaño en cada una de las aleaciones.

Con ello se generan tres correlaciones distintas en las cuales se establece la dependencia de la entalpía en función de la temperatura y la composición para las soluciones líquida, sólida (α) y sólida (β) que corresponden a las ecuaciones 6, 7 y 8 de la referencia 2.

Las citadas ecuaciones derivadas respecto a la temperatura con el fin de establecer nuevas correlaciones que establezcan la variación de la capacidad calorífica de cada una de las soluciones, este procedimiento se fundamenta en la definición de la capacidad calorífica representada por la ecuación (B.2).

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (B.2)$$

Con las expresiones anteriores la capacidad calorífica para cada una de las aleaciones hipoeutécticas durante la solidificación es obtenida a partir del promedio

ponderado de la capacidad calorífica de las fases líquida y sólida α , mientras que en el caso de las aleaciones hipereutécticas las capacidades caloríficas de las líquida y sólida β son consideradas, como se menciono anteriormente el término de ponderación lo constituye la fracción sólida, obtenida durante la aplicación de los métodos de Newton y Fourier.

B.3 Cálculo de la conductividad térmica de las aleaciones bajo estudio.

La estimación de las conductividades térmicas para la solución sólida (α) durante la solidificación es obtenida a partir de la metodología propuesta por Poirier [4], el cual supone que esta propiedad puede ser representada por la siguiente relación:

$$\delta = \frac{1}{k} = \delta_{pb}(T) + \delta_o X_{Sn} \quad (B.3)$$

En la cual δ , δ_{pb} y δ_o representan la resistividad térmica de la aleación sólida, del plomo puro en estado sólido y del estaño, k equivale a la conductividad térmica de la aleación sólida durante la solidificación, mientras que X_{Sn} es la composición del estaño expresada en fracción mol.

En el caso de la resistividad térmica del plomo sólido (δ_{pb}) se ha encontrado que esta varía de acuerdo con la siguiente expresión.

$$\delta_{pb} = \exp(-0.1708 \ln T + 0.06294) \quad (B.4)$$

Por otra parte el término δ_o es calculado a partir de la siguiente ecuación

$$\delta_o = 1.2581E - 3 + 0.1853 X_{Sn}^{1/4} + 6.9496E - 2(X_{Sn}^{1/2}) \quad (B.5)$$

Para estimar la conductividad térmica de la solución sólida (β) se parte de las conductividades térmicas del plomo (ecuación B4) y estaño [5-6] puros en estado sólido, posteriormente un promedio ponderado por la composición es obtenido.

En el caso de la solución líquida su conductividad térmica es estimada partiendo de las siguientes ecuaciones.

$$k_L = k_{Pb} + (k_{Sn} - k_{Pb})(C_{Sn} / 100) \quad (B.6)$$

$$\ln k_{Pb} = -6.777 + 0.7521 \ln T \quad (B.7)$$

$$\ln k_{Sn} = -3.7518 + 0.4109 \ln T \quad (B.8)$$

Donde k_L , k_{Pb} y k_{Sn} son las conductividades térmicas de la aleación líquida, del plomo y del estaño puros respectivamente, el término C_{Sn} representa la composición del estaño expresada en por ciento en peso.

Finalmente la conductividad térmica de cada una de las aleaciones es obtenida suponiendo un modelo dado por la siguiente ecuación.

$$\frac{1}{k} = \frac{g_L}{k_L} + \frac{g_s}{k_s} \quad (B.9)$$

Donde k_L y k_s son las conductividades térmicas de las soluciones líquida y sólida respectivamente, mientras que G_L y G_s son las fracciones volumétricas para cada una de las soluciones involucradas.

B.4 Cálculo del calor latente liberado durante la solidificación.

El cálculo de la entalpía asociada a la solidificación de cada una de las aleaciones, es obtenida partiendo del trabajo de Poirier [2] el cual fue utilizado como guía para el cálculo de las capacidades caloríficas de cada una de las soluciones involucradas.

Para ello es necesario retomar las ecuaciones 6, 7 y 8 de esta referencia [2] y aplicando la ecuación de Sheil utilizando para ello las correlaciones 2 y 3 de la referencia [1], es posible encontrar dos nuevas correlaciones que describen la variación de esta propiedad termodinámica en función de la composición.

Las correlaciones para el caso del líquido interdendrítico y del sólido dendrítico α (aleaciones hipoeutécticas) están dadas por las ecuaciones 13 y 14 de la referencia 2, al realizar la resta entre ambas ecuaciones se obtiene el calor de fusión para el rango de composiciones fijado entre 0 y 61.9% en peso de estaño).

$$\Delta H_f = 23.017 - 0.57749C_L^{1/2} + 0.30207C_L + 9.3936E - 2C_L^{3/2} - 1.00935E - 2C_L^2 \quad (B.10)$$

Análogamente la resta de las ecuaciones 16 y 17 de la referencia 2 da como resultado la ecuación (B.11) la cual representa el calor de fusión para las aleaciones hipereutécticas comprendidas desde 61.9 hasta 100 por ciento en peso de estaño.

$$\Delta H_f = 3.949 + 0.91623C_L - 5.6966E - 3C_L^2 + 2.032789E - 5C_L^3 \quad (B.11)$$

B.5. Valores considerados para la densidad, la capacidad calorífica y la conductividad térmica de las aleaciones bajo estudio.

Como resultado de lo anterior los siguientes valores fueron obtenidos para cada una de las propiedades termofísicas correspondientes a las aleaciones bajo estudio.

Tabla B.2.-Propiedades termofísicas consideradas durante la aplicación del método de Fourier.

Aleación	T _L (°C)	ρ _L (kg/m ³)	k _L (W/m °C)	Cp _L (J/kg °C)	T _E (°C)	ρ _S (kg/m ³)	k _S (W/m °C)	Cp _S (J/Kg °C)
Pb-41.8 %Sn	235	8815	20.75	192	183.1	8740	30.94	181.7
Pb-62.2 %Sn	-----	8050	22.77	211	183.1	8366	31.22	207.3
Pb-80.2 %Sn	203	7720	26.18	269	183.1	7800	33.05	229

Tabla B.2.-Propiedades termofísicas consideradas durante la aplicación del método de Newton.

Aleación	T _L (°C)	ρ _L (kg/m ³)	Cp _L (J/kg °C)	T _E (°C)	ρ _S (kg/m ³)	Cp _S (J/Kg °C)
Pb-71.5%Sn	194	7973	261	183.1	8048	219
Pb-77.5%Sn	200	7837	267	183.1	7920	226
Pb-88.0%Sn	213	7454	276	183.1	7580	239

REFERENCIAS.

[1] Poirier D.R., Metallurgical Transactions A, Vol. 19A, 1988, pp 2349-2354.
 [2] Poirier D.R., Nandapurkar P., Metallurgical Transactions A, Vol. 19A, 1988, pp 3057-3061
 [3] Fecht H.J.; Perepezko J.H., Metallurgical Transactions A, Vol. 20A, 1989, pp 785-794.
 [4] Poirier D.R.; Nandapurkar P.J.; Ganesan S., Metallurgical Transactions B, Vol. 22B, 1991, pp 898-900.

[5] Mills K.C.; Monaghan B.J.; Ganesan S., International Materials Reviews, Vol. 41, 1996, pp 209-244.

[6] Metals Handbook Vol. 2, ASM Pub, 1989, 1045 p.

APENDICE C
ARTICULOS PUBLICADOS

1. Use of Newton Thermal Analysis for the prediction of the amount of microconstituents formed during solidification.

Advanced Structural Material. Materials Science Forum Vol. 509, pp 147-152 (March 2006).

H. Cruz , L. López, B. Campillo, C. Gonzalez-Rivera.

2. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method

Journal of Materials Processing Technology, Vol. 178, No 1-3, pp 128-134 (September 2006).

H. Cruz, C. Gonzalez, A. Juárez, M. Herrera and J. Juarez.