

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
"Prof. Jorge A. Sabato"

**Predicción de la Transición de Estructura Columnar
Equiaxial Durante la Solidificación de Aleaciones
Binarias Pb-Sn. ^(a)**

por Magister Alicia Esther Ares

Director

Dr. Carlos E. Schvezov

**^(a) Tesis para optar al título de *Doctora en Ciencia y Tecnología*
*Mención Materiales***

República Argentina

2000

AGRADECIMIENTOS

Esta Tesis no es la labor de un solo individuo, es el esfuerzo conjunto de varias personas que aportaron su colaboración desinteresada y que de una u otra forma coadyuvaron con la realización del presente trabajo.

Deseo expresar mi agradecimiento a:

- ❖ El **Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)**, Institución por la que fui becada, para la realización y concreción de este trabajo de Tesis. La misma se realizó en el laboratorio de Modelado Físico Matemático de Procesos de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales - Universidad Nacional de Misiones.
- ❖ Mi Director, el **Dr. Carlos E. Schvezov**, por dirigirme nuevamente, además, por su apoyo permanente en todo el transcurso de esta Tesis, por todas las sugerencias e ideas aportadas en el análisis de los resultados experimentales y por la dedicada corrección de los manuscritos.
- ❖ Al **Magister Sergio F. Gueijman**, quien colaboró de manera importante en las discusiones y realización de los cálculos teóricos de este trabajo, y además, en la elaboración de los programas computacionales.
- ❖ Al **Dr. Luis Gribaudo**, quien realizó valiosas sugerencias sobre los cálculos de las entalpías de las aleaciones Pb-Sn, y además, por facilitarme datos reportados en la literatura.
- ❖ Las autoridades del Instituto de Tecnología Prof. "Jorge A. Sabato", **Dr. José Rodolfo Galvele** y a la Directora Académica de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, la **Dra. Alicia Sarce**, por su constante estímulo en el transcurso de estos años.
- ❖ Los **docentes del Instituto de Tecnología**, muy especialmente al **Dr. J. Ovejero García**, **Dr. M. Hipohorski**, **Dra. D. Arias**, **Dra. F. Dymant** y **Dra. A. M. Monti**.
- ❖ La **Sra. Laura Foz** de la Biblioteca de CNEA, por la excelente predisposición en la búsqueda de material bibliográfico solicitado sobre el tema.
- ❖ Mis compañeros del laboratorio, en forma especial al **Profesor Marcelo Marinelli**, al **Magister Rafael Auras** y al **Ing. Javier Gómez del Río** por su constante apoyo.
- ❖ Todos mis compañeros de la Maestría, en especial a la **Magister Paula Alonso** y al **Dr. Sergio Aricó** y también al **Magister Marcelo Canay**, la **Lic. Alicia Alcaraz** y la **Lic. Claudia Pérez**.

- ❖ Los miembros del Jurado, **Dr. Eduardo Vicente** de la **CNEA-CAC**, **Dr. Gustavo Sánchez Sarmiento** de la **UBA**, y al **Ing. Juan Carlos González** de **TECHINT** por la dedicada revisión de esta Tesis y por haberme hecho el honor de participar en la defensa.
- ❖ Por último, y no menos importante, deseo agradecer el apoyo inestimable de mi familia.

Alicia E. Ares

Noviembre de 2000

ÍNDICE TEMÁTICO

	Página
AGRADECIMIENTOS.	i
ÍNDICE TEMÁTICO.	iii
RESUMEN.	1
ABSTRACT.	2
<u>INTRODUCCION</u>	3
IMPORTANCIA DEL ESTUDIO	4
OBJETIVOS DE LA SIMULACION DE LA SOLIDIFICACIÓN	5
DESARROLLO DE LA TESIS	5
PRINCIPALES LOGROS	6
CAPÍTULO I. <u>REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</u>	7
1.1. INTRODUCCION	7
1.2. MODELADO MACROSCOPICO	8
1.3. LA ECUACION DE DIFUSION EN SOLIDIFICACIÓN	9
1.4. CONDICIONES DE BORDE	13
1.5. SOLUCIONES NUMERICAS DE LA ECUACION DE FLUJO DE CALOR.....	14
1.6. MODELADO MICROSCOPICO.....	17
1.7. NUCLEACION.....	18
1.8. CRECIMIENTO DE MICROESTRUCTURAS.....	20
1.9. MODELADO DE LA SOLIDIFICACION EQUIAXIAL.....	20
1.10. ALEACIONES DENDRITICAS.....	21
1.11. MODELADO MICRO-MACROSCOPICO.....	22
CAPÍTULO II. <u>ANALISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>	27
2.1. INTRODUCCION.....	27
2.2. PREPARACIÓN DE LAS ALEACIONES.....	27
2.3. SOLIDIFICACIÓN DIRECCIONAL.....	27
2.4. MEDICIONES DE TEMPERATURA.....	28
2.5. METALOGRAFÍA.....	29
2.6. RESULTADOS.....	29
2.6.1. OBSERVACIONES DE LA TCE.....	29
2.6.2. CURVAS DE TEMPERATURA VERSUS TIEMPO.....	32
2.7. PARÁMETROS DE SOLIDIFICACIÓN.....	33
2.8. CALCULO DE LAS CONDUCTIVIDADES TERMICAS DE LAS ALEACIONES	
Pb-Sn.....	44
2.9. CALCULO DEL TAMAÑO DE GRANO.....	44

	Página
CAPÍTULO III. <u>CALCULO DE LAS PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES.</u>	49
3.1. INTRODUCCION	49
3.2. FUNCIONES DEL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO Pb-Sn EN LA REGIÓN RICA EN Pb HASTA UNA CONCENTRACIÓN ATÓMICA DE Sn DE 0.74.....	49
3.3. FUNCIONES PARA CALCULAR LAS CONCENTRACIONES ATOMICAS DEL ESTAÑO LÍQUIDO Y SÓLIDO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.....	50
3.4. FUNCION DE TRANSFORMACION DE LA CONCENTRACIÓN EN PESO A CONCENTRACIÓN ATÓMICA	51
3.5. CALCULO DEL CALOR ESPECÍFICO COMO UNA FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN	51
3.6. CALCULO DE LA DENSIDAD COMO UNA FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DE LA ALEACIÓN.....	53
3.7. CALCULO DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA COMO UNA FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DE LA ALEACIÓN.....	55
3.8. CALCULO DE LA FRACCIÓN DE SÓLIDO.....	57
3.9.CALCULO DE LA ENTALPÍA COMO UNA FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DE LA ALEACIÓN.....	60
CAPÍTULO IV. <u>MODELO NUMÉRICO PARA LA TRANSFERENCIA DE CALOR.</u>	64
4.1. INTRODUCCION	64
4.2. ECUACIONES A RESOLVER.....	64
4.3. MODELO SIMPLIDIFICADO.....	66
4.3.1. METODO DE SOLUCION.....	66
4.3.2. SUPOSICIONES DEL MODELO.....	70
4.3.3. CONDICIONES DE CONTORNO.....	70
4.3.4. CONDICIONES INICIALES.....	71
4.3.5. CALOR LATENTE ALCANZADO.....	72
4.3.6. BALANCE DE CALOR POST-ITERATIVO.....	73
4.3.7. REPRESENTACIÓN DEL DIAGRAMA DE FASE.....	74
4.3.8. POSICIÓN DE LA INTERFAZ (L)/(S+L) Y CÁLCULO DE G_L	75
4.3.9. VALIDACIÓN DEL MODELO SIMPLIFICADO.....	76
4.4. MODELO ELABORADO.....	77
4.4.1. METODO DE SOLUCIÓN.....	77
4.4.1.1. ESTIMACIÓN DEL TÉRMINO $\nabla \cdot (k \nabla T)$	77
4.4.1.1. ESTIMACIÓN DEL TÉRMINO $\frac{\partial H}{\partial T}$	79
4.4.2. SUPOSICIONES E HIPÓTESIS DEL MODELO DINÁMICO UNIDIMENSIONAL.....	79
4.4.3. CONDICIONES DE CONTORNO.....	80

	Página
4.4.4. CONDICIONES INICIALES.....	82
4.4.5. MODELO NUMÉRICO. DISCRETIZACIÓN ESPACIAL.....	83
4.4.6. DISCRETIZACIÓN DEL PROBLEMA TÉRMICO.....	84
4.4.7. INTERFACES.....	85
4.4.8. INTERFASES.....	85
4.4.9. ZONA PASTOSA.....	85
4.4.10. CALCULO DE LAS TEMPERATURAS MODIFICADAS, ϕ_j	86
4.4.11. DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA TÉRMICA INFERIOR Y SUPERIOR.....	90
4.4.11.1. METODOLOGÍA DE CÁLCULO. ECUACIÓN DE BALANCE DE CALOR.....	90
4.4.11.2. OPTIMIZACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA TÉRMICA Y DE LAS TEMPERATURAS EXTERIORES PARA VALORES MEDIDOS DE TEMPERATURA EN EL INTERIOR DE LA PROBETA.....	90
4.4.11.2.1. RESULTADOS.....	92
4.4.12. CALCULOS Y EVOLUCION DEL CALOR LATENTE DE CAMBIO DE FASE	93
4.4.13. DIAGRAMA DE FLUJO.....	97
4.4.14. VALIDACIÓN DEL MODELO.....	100
4.4.15. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD.....	101
CAPÍTULO V. <u>MODELADO DE LA ZONA COLUMNAR</u>	103
5.1. INTRODUCCION.....	103
5.2. CALCULO DEL ANCHO DE LAS COLUMNAS.....	103
5.3. CALCULO DE LA LONGITUD DE LAS COLUMNAS.....	106
5.3.1. VALIDACIÓN.....	110
CAPÍTULO VI. <u>MODELADO DE LA NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE LA ZONA EQUIAXIAL</u>	111
6.1. INTRODUCCION	111
6.2. DETERMINACIÓN DEL $\Delta T(t)$ INSTANTANEO REAL	111
6.3. DETERMINACIÓN DE UNA LEY DE CRECIMIENTO	112
6.4. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE GRANOS EN FUNCION DEL TIEMPO.....	119
6.5. VALIDACIÓN.....	121
CAPÍTULO VII. <u>MODELADO DE LA TRANSICIÓN DE ESTRUCTURA COLUMNAR A EQUIAXIAL.</u>	123
7.1. INTRODUCCION.....	123
7.2. DISCUSIÓN.....	123

	Página
CAPÍTULO VIII. <u>CONCLUSIONES</u>	130
8.1. CONCLUSIONES DEL MODELO NUMÉRICO PARA LA TRANSFERENCIA DE CALOR.....	130
8.2. CONCLUSIONES DEL MODELADO DE LA ZONA COLUMNAR.....	131
8.3. CONCLUSIONES DEL MODELADO DE LA ZONA EQUIAXIAL.....	132
8.4. TAREAS A REALIZAR EN FUTUROS TRABAJOS.....	132
<u>REFERENCIAS</u>	133
<u>PRESENTACIONES REALIZADAS</u>	138

RESUMEN

A partir de evidencias experimentales propias del estudio de la transición de estructura columnar a equiaxial (TCE) en aleaciones binarias Plomo Estaño solidificadas direccionalmente desde la base, y considerando los principales parámetros involucrados, que incluyen, los gradientes de temperatura en el líquido y las velocidades de solidificación de los frentes líquido y sólido se elaboró un modelo numérico para la transferencia de calor.

Se realizó un método para el cálculo del calor latente de solidificación de aleaciones Plomo Estaño basado en cálculos de entalpía. El mismo permite el cálculo del calor en un amplio rango de concentraciones de la aleación y durante la solidificación, que es particularmente conveniente para el modelado matemático. El calor latente total para la solidificación completa de aleaciones Plomo-Estaño calculado con el presente modelo está en buena concordancia con los valores reportados en la literatura. El método de cálculo del calor latente se puede extender a otras aleaciones binarias.

Los coeficientes de transferencia térmica son condiciones de contorno en la mayoría de los modelos matemáticos que simulan la solidificación. Partiendo de un conjunto de valores medidos de temperatura es posible determinar los coeficientes globales de transferencia, de tal forma que las temperaturas predichas por las ecuaciones de transferencia de calor sean lo más cercano posible a dichos valores medidos. Se presenta la estructura de un programa computacional con la metodología para la estimación de los coeficientes globales de transferencia térmica superior e inferior para probetas de aleaciones solidificadas unidireccionalmente y algunos de los resultados obtenidos mediante el programa escrito en lenguaje Basic.

A partir de las velocidades de enfriamiento y las posiciones de los frentes líquido y sólido se determinó la forma de predecir el ancho y la longitud de los granos columnares. A medida que la velocidad de enfriamiento aumenta se produce un afinamiento de la estructura columnar.

A partir de las mediciones del sobreenfriamiento real instantáneo y del tamaño de grano en las probetas se elaboró un modelo para la nucleación y crecimiento de los granos equiaxiales. El modelo predice una mayor densidad de núcleos equiaxiales en la posición de la transición de estructura columnar a equiaxial.

Se determinó, de acuerdo con las evidencias experimentales, que la transición de estructura columnar a equiaxial resulta de la competencia entre el crecimiento de las dendritas columnares y equiaxiales. En el modelo se detecta que ocurre la transición de estructura columnar a equiaxial cuando el gradiente de temperatura en el líquido alcanza valores entre 1 °C/cm y 0 °C/cm y la velocidad del frente líquido se incrementa a valores de 0.01 cm/s.

ABSTRACT

We introduced in the model a numerical model for the heat transfer from the own experimental observations in the columnar to equiaxed transition (CET) studies in binary Lead-Tin alloys. The alloys were solidified directionally from the chill face and the principal parameters involved such as the temperature gradients and solidification velocities of the liquidus and solidus fronts.

From the calculated enthalpies, a method to evaluate a latent heat released during solidification of Lead-Tin alloys has been developed. The total integrated heat released for complete solidification of Lead-Tin alloys calculated with the present model is in good agreement. The method can be extended to other alloys where the enthalpies of the constituents are known.

The thermal transfer coefficients are contour conditions in most of the mathematical models that simulate the solidification. Departing of a set of measured temperature is possible to determine the global transfer coefficients, of such form that the predicted temperatures for the equations of heat transfer will be what is nearest possible to said measured temperatures. It is presented the structure of a computational program with the methodology for the estimate of superior and inferior global coefficients thermal transfer for alloys unidirectional solidified and some of the obtained results through the program written in language Basic.

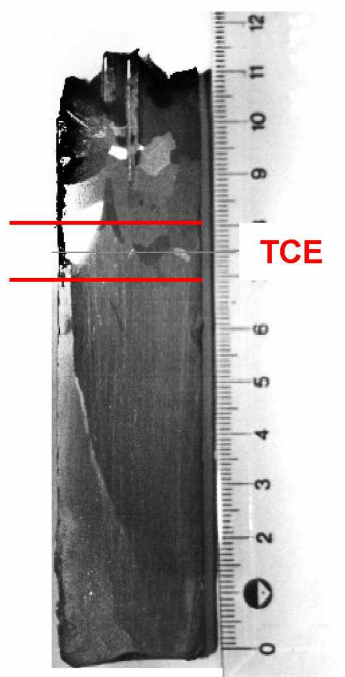
From the cooling velocity and the positions of the liquidus and solidus fronts has been calculated the broad and the length of the columnar grains. While the cooling velocity increases are obtained columnar grains longer and narrow.

From the real instantaneous supercooling and the equiaxed grain size has been elaborated a nucleation and growth model. A model predicts a greater equiaxed nucleus in the position of the columnar to equiaxed transition.

The comparison with the own experimental observations indicates that the CET is the result of the competition between coarse columnar dendrite and finer equiaxed dendrites. In the model the transition was observed to occur when the temperature gradient in the melt decreases to values between $-1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ to $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ and the solidification velocities of the liquidus front increases to 0.01 cm/s .

INTRODUCCION

La solidificación de aleaciones metálicas, que se inicia en la región equiaxial externa (zona chill)⁽¹⁻¹⁷⁾, resulta en dos tipos de estructuras principales y básicas en una misma aleación: columnar⁽¹⁸⁻²⁸⁾ y equiaxial⁽²⁹⁻⁴⁵⁾. La presencia de ambas indica la ocurrencia de una transición de estructura columnar a equiaxial, TCE⁽⁴⁶⁻⁷⁷⁾, como se observa en la Figura 1^(78,79).



Escala 1.4 : 1

Figura 1. Transición columnar a equiaxial en aleaciones Pb-2%Sn^(78,79).

En experiencias propias realizadas con aleaciones de bajo punto de fusión (Plomo - Estaño)^(78,79), teniendo en cuenta factores tales como la velocidad de enfriamiento, la velocidad de las interfases (Líquido)/(Sólido + Líquido) y (Sólido + Líquido)/(Sólido), la composición de la aleación, los gradientes de temperatura en el líquido adelante de la interfaz (Líquido)/(Sólido + Líquido), se obtuvieron evidencias experimentales que sugieren que la transición de estructura columnar /equiaxial ocurre cuando se presentan una combinación de factores en situaciones térmicas y dinámicas, entre los factores se incluyen el movimiento en el líquido, la transferencia de calor y el proceso de solidificación o cambio de estructura.

La predicción de la transición de estructura columnar a equiaxial, TCE, resulta de gran interés tecnológico, para la evaluación y diseño de las propiedades mecánicas de los productos de solidificación. Para este fin es necesario comprender los mecanismos de la TCE y desarrollar un modelo que logre cuantificar aspectos importantes de la estructura compuesta, tal como el tamaño relativo de las dos zonas. Como se encontró en diversos estudios previos⁽⁴⁶⁻⁷⁷⁾, la TCE ocurre por la

competencia entre el crecimiento columnar y el equiaxial. Principalmente está controlada por los parámetros de la fundición, tales como la composición de la aleación, la densidad de núcleos presentes en el líquido, la capacidad de enfriamiento de la interfase metal / molde, y la convección del líquido⁽⁸⁰⁻⁸⁴⁾.

Cualitativamente pudo anticiparse que la TCE ocurre antes cuando la aleación tiene un nivel de soluto mayor, baja temperatura de vaciado, pequeño gradiente térmico, elevada densidad de núcleos presentes en el líquido, y una vigorosa convección en el líquido. Sin embargo, las predicciones cuantitativas de la TCE requieren de una comprensión más completa y que de cuenta de todos los mecanismos físicos involucrados. En pequeñas probetas con temperatura más uniforme, las observaciones experimentales indican que la nucleación y crecimiento de los granos adelante del frente columnar, es el mecanismo más importante por el cual ocurre la TCE⁽³⁾. En las fundiciones de distinto tamaño, el campo de temperatura afecta significativamente la competencia entre la solidificación columnar y equiaxial, así, el crecimiento columnar está limitado por el movimiento de las isothermas, y el crecimiento equiaxial adelante del frente columnar, a la vez, altera el campo de temperatura debido al calor latente alcanzado. La combinación de estos múltiples factores y la complejidad del fenómeno han dificultado la modelización matemática del fenómeno de la TCE.

IMPORTANCIA DEL ESTUDIO.

La predicción de la estructura de solidificación de aleaciones binarias es de importancia para avanzar en el conocimiento del propio campo y de materiales en general. La validación y aplicación de los modelos numéricos desarrollados al presente contribuye a ampliar el conocimiento y sus aplicaciones en el área de la Metalurgia. Particularmente se benefician las empresas metalúrgicas de fundición, que constituyen un área muy activa en estos momentos.

El control adecuado de la estructura de solidificación es de primordial importancia en varios procesos industriales de solidificación donde las propiedades de los componentes fundidos quedan determinadas en gran parte por esta estructura. La utilización de modelos computacionales validados y robustos puede proporcionar grandes ventajas económicas y tecnológicas a las empresas involucradas.

El impacto de la investigación en el desarrollo económico social radica fundamentalmente en que el proyecto contribuye a mejorar la comprensión del fenómeno, sus aplicaciones al mejoramiento de las propiedades de materiales avanzados y por lo tanto es de vital importancia en el desarrollo económico/social, y además los resultados son de un gran interés práctico. En consecuencia el tema de investigación propuesto es de interés tanto científico como tecnológico.

OBJETIVOS DE LA SIMULACION DE LA SOLIDIFICACION.

OBJETIVO PRINCIPAL.

Proporcionar una mejor comprensión de los varios factores que afectan a los procesos de solidificación de aleaciones binarias y al crecimiento de las diferentes estructuras columnar/equiaxial y los cambios de estructura dendrítica.

OBJETIVOS SECUNDARIOS.

Predecir las estructuras y los cambios de estructura a escala macroscópica y microscópica.

Controlar los procesos de solidificación a fin de controlar los cambios de estructura y la estructura.

OBJETIVOS DEL TRABAJO.

El objetivo del presente trabajo consiste en desarrollar un modelo integrado de solidificación basado en:

- un modelo numérico para la transferencia de calor,
- un modelo de nucleación y crecimiento,
- el modelado de la transición de estructura columnar a equiaxial, TCE.

Dicho modelo será validado por las evidencias experimentales obtenidas en aleaciones binarias Pb-Sn de distintas concentraciones^(78,79).

DESARROLLO DE LA TESIS.

El presente trabajo consta de 8 Capítulos:

- En el primer Capítulo se presentan los antecedentes del tema en estudio. Allí se describe toda la información previa que se conoce hasta el momento y que está directamente involucrada con el modelado de la transición de estructura columnar a equiaxial, TCE.
- En el segundo Capítulo se realiza una descripción de los resultados experimentales obtenidos en aleaciones binarias Pb-Sn en un trabajo previo⁽⁷⁸⁾, y además, los análisis que forman parte del presente trabajo y que sirven para la validación del modelo integrado de solidificación.

- En el tercer Capítulo se describe la metodología empleada en la determinación de las propiedades de las aleaciones.
- En el cuarto Capítulo se analiza la ecuación de balance de calor empleada, se hace una reseña del cálculo computacional realizado y particularmente se presentan y discuten los resultados obtenidos con el modelo simplificado y el modelo elaborado.
- En el quinto Capítulo se realiza el análisis del modelado del crecimiento columnar, se presentan las hipótesis empleadas en el modelo y la validación del mismo.
- En el sexto Capítulo se realiza el análisis del modelado del crecimiento equiaxial, se presentan las hipótesis empleadas en el modelo y la validación del mismo.
- En el séptimo Capítulo se realiza el análisis de los principales parámetros que influyen en la predicción de la transición de estructura columnar a equiaxial, TCE.
- En el octavo Capítulo se enuncian las conclusiones a las que se arriban en cada uno de los análisis realizados en los Capítulos anteriores, por intermedio del cálculo teórico, y se enuncian los posibles trabajos futuros.

PRINCIPALES LOGROS.

Los principales logros obtenidos en el desarrollo de este trabajo son:

1. Se elaboró de un modelo numérico para la transferencia de calor durante la solidificación de aleaciones Plomo Estaño.
2. Se obtuvieron las curvas de enfriamiento y los gradientes de temperatura mínimos en la TCE predichos por el modelo.
3. Se elaboró un método para el cálculo del calor latente de solidificación de aleaciones Plomo Estaño basado en cálculos de entalpía.
4. Se elaboró un modelo semi empírico para la predicción del ancho y la longitud de los granos columnares y la nucleación y crecimiento de los granos equiaxiales.

CAPITULO I

REVISION BIBLIOGRAFICA

1.1. INTRODUCCIÓN.

En los últimos años, se realizó un esfuerzo significativo en el campo del modelado de la solidificación de fundiciones mediante la simulación computacional. Un modelo completo de simulación de la solidificación de fundiciones debe incluir el modelo macroscópico para describir transferencia de calor, masa y momentum, y el modelo microscópico para la evolución de la fase que está solidificando y el calor latente alcanzado durante la solidificación. Actualmente, varios paquetes de software se utilizan para analizar el comportamiento de la solidificación de fundiciones, los mismos utilizan varias aproximaciones para obtener la historia del enfriamiento en la fundición. Un cuadro completo "del árbol familiar" del modelado de la solidificación⁽⁸⁵⁾ se muestra en la Figura 1.1. La misma detalla varias aproximaciones utilizadas en el modelado macro - microscópico de solidificación junto con la información que se obtiene de cada aproximación. Hay varias referencias⁽⁸⁵⁻⁹³⁾ que describen, individualmente, varios componentes de la Figura 1.1., pero no hay una referencia adecuada que acople completamente el trasciente flujo de fluido tridimensional y la transferencia de calor para la cinética de la solidificación.

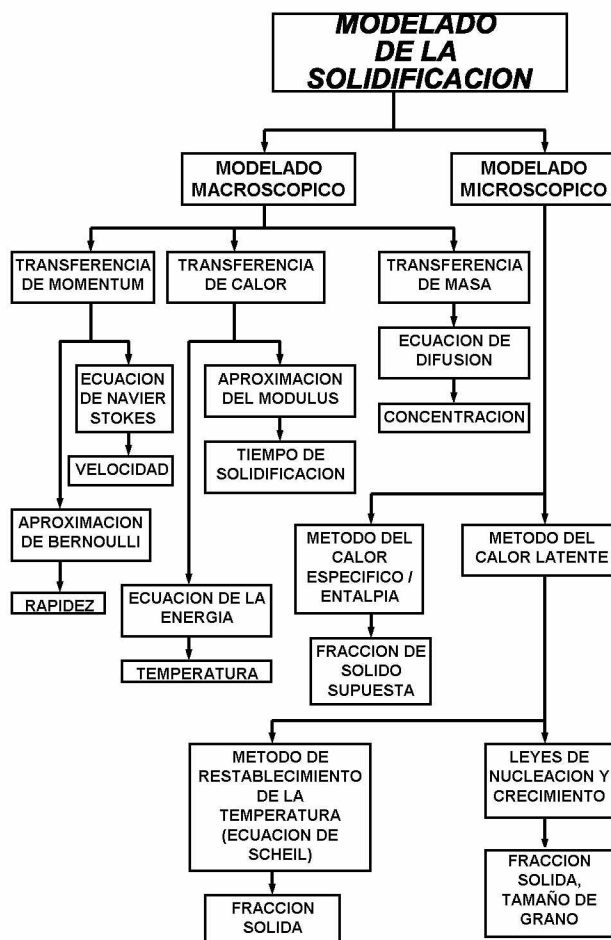
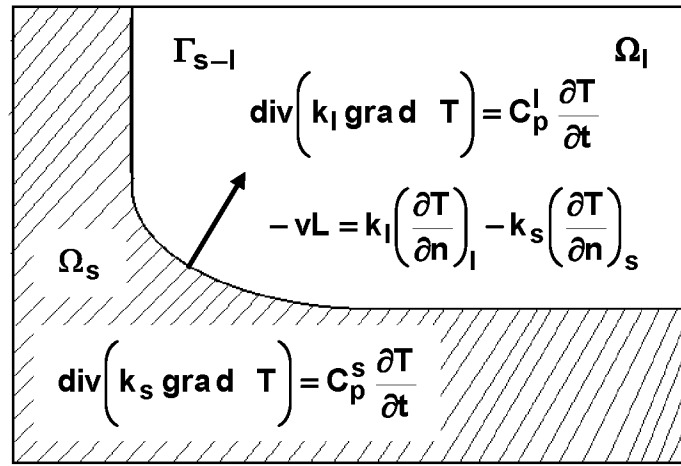


Figura 1.1. Modelado de la Solidificación. Arbol familiar⁽⁸⁵⁾.

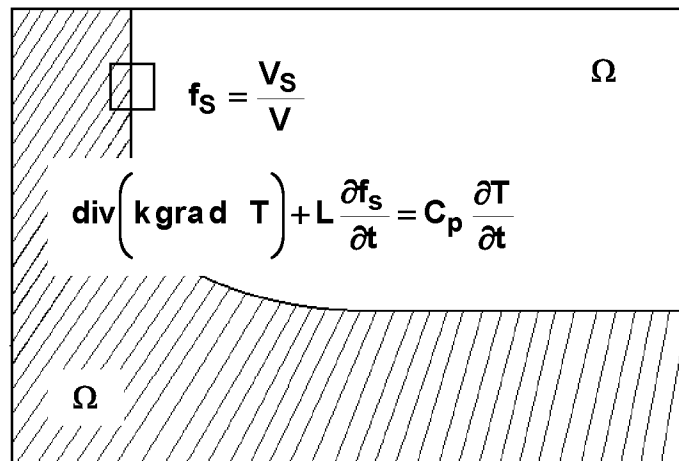
1.2. MODELADO MACROSCÓPICO.

Las técnicas numéricas que se aplicaron en el modelado de la solidificación son bastante diversas, entre ellas, se pueden mencionar el método de diferencias finitas (MDF)⁽⁹⁴⁾ con o sin la dirección alternativa implícita del esquema de paso de tiempo (ADI)⁽⁹⁵⁾, el método de elementos finitos (MEF)⁽⁹⁶⁾, el método de elementos de borde (BEM)⁽⁹⁷⁾, el método directo de diferencias finitas (MDDF)⁽⁹⁸⁾, el método de elementos de volumen de control (MEV)⁽⁹⁹⁾ y muchos otros que se derivan, usualmente, de alguna de las técnicas mencionadas.

No obstante, es interesante notar que estas técnicas se aplicaron a dos situaciones diferentes⁽¹⁰⁰⁾, que se ilustran esquemáticamente en la Figura 1.2., sólo para el problema del campo térmico.



(a)



(b)

Figura 1.2. Representación esquemática de dos situaciones diferentes que se encuentran en el modelado del flujo de calor de la solidificación.

(a) Rastreo del frente o método 2-dominios. (b) Método 1-dominio.

En el primer caso, (Figura 1.2.(a)), las fases sólidas y líquidas se consideran como dos medios diferentes. Por lo tanto, las ecuaciones de continuidad se aplican en forma separada en cada dominio, más una ecuación de continuidad para la interfase sólido/líquido^(101,102), (continuidad de temperatura y de flujo de calor para el campo térmico) estas se llaman métodos de dos dominios⁽¹⁰¹⁾ o de rastreo del frente y se utilizan en el caso de solidificación de una sustancia pura^(102,103) o para cálculos de celdas aisladas^(104,105) o formas de dendritas⁽¹⁰⁶⁾.

En el segundo caso (Figura 1.2.(b)), las fases sólidas y líquidas se consideran como dominios únicos, con cantidades promedio definidas en cada nodo de la malla. Entre los métodos de un dominio, cuyo objetivo es resolver la ecuación de continuidad de energía^(107,108), se pueden mencionar el método del calor específico efectivo⁽¹⁰⁹⁻¹¹⁴⁾, el método de la entalpía^(112,113,115-121) y su origen, el método de recuperación de temperatura⁽¹²²⁾. Como los valores promedios de la entalpía o de la fracción de sólido se definen en varios puntos de la malla, estas técnicas son más adecuadas para el tratamiento de la solidificación de aleaciones que exhiben un rango de solidificación y, en general, para problemas de formación de la zona pastosa. Por lo tanto, son más adecuadas para describir la formación de microestructura en los procesos de solidificación que las técnicas de localización del frente.

1.3. LA ECUACION DE DIFUSION EN SOLIDIFICACION.

A escala macroscópica, por ejemplo, en la escala del proceso completo de solidificación, la solidificación de aleaciones está controlada, en primer lugar, por la ecuación de difusión y por la convección en el líquido. Por lo tanto, primero hay que considerar en detalle el modelado del flujo de calor, y en una segunda etapa el modelado del flujo de fluido, como se indica esquemáticamente en la Figura 1.3. En la misma, se escriben los tipos de análisis para el modelado de la solidificación y su utilidad.

La ecuación de difusión de calor para ambas regiones sólida y líquida se puede escribir

como:

$$\text{div} \left[k \text{ grad } T(r,t) \right] + Q = c_p \cdot T(r,t) \quad (1.1.)$$

Se debe notar que, en lo que sigue, todas las propiedades termofísicas de los materiales, k y c_p en particular, son dependientes de la temperatura, el espacio y el tiempo. Aquí, Q es el calor latente alcanzado, que está asociado con la transformación de fase, y se puede escribir como

$$Q = Lf_s(r,t) \quad (1.2.)$$

donde f_s es la fracción de sólido 'en un dado punto'.

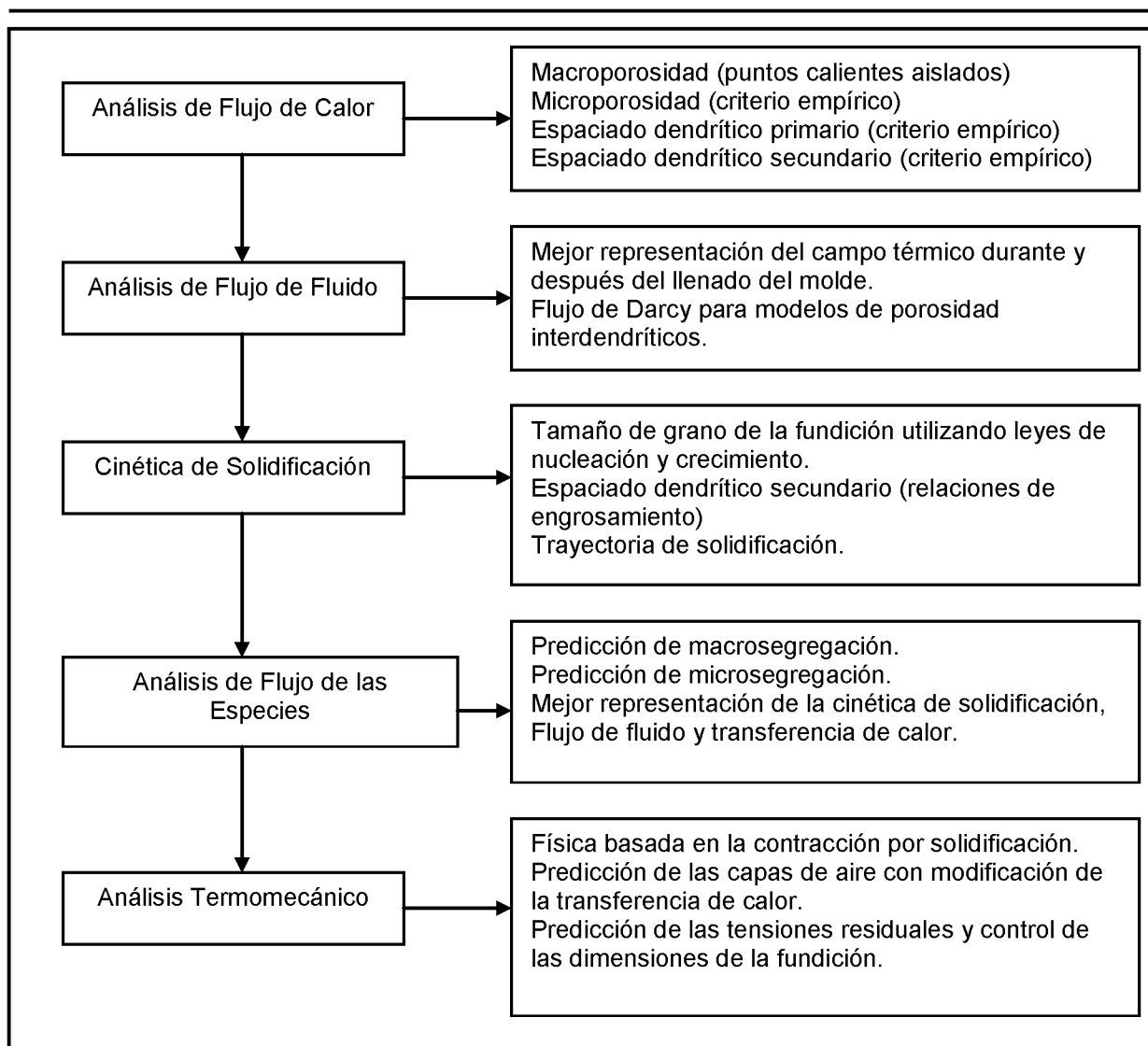


Figura 1.3. Tipos de análisis disponibles en el modelado de la solidificación y su utilidad.

Estrictamente hablando, f_s no tiene significado real en un modelo continuo, en un dado punto, puede valer cero (sólido) o uno (líquido). Entonces, en una aproximación unidimensional, se considera un elemento de volumen que se asocia con un punto; dentro del cual se promedia la fracción de sólido o de líquido. Evidentemente, haciendo esto, se pierde información concerniente a la microestructura. La elección del elemento de volumen que se asocia con la definición de f_s es crítica. El volumen tiene que ser suficientemente grande como para promediar valores que pueden definirse (por ejemplo, en la solidificación equiaxial, este volumen debe ser mayor que el tamaño de grano), pero pequeño con respecto a las inhomogeneidades térmicas. Insertando la ecuación (1.2) en la ecuación (1.1), se obtiene:

$$\text{div} \left[k \text{ grad } T(r,t) \right] = c_p T(r,t) - L f_s(r,t) \quad (1.3.)$$

Como aparecen dos campos en la ecuación de arriba, $T(r,t)$ y $f_s(r,t)$, se debe encontrar una ecuación adicional que relacione a ambos. En el caso del modelado macroscópico estándar de la solidificación, se utiliza una simple y única relación $f_s(T)$. Cuando se trata del modelado micro-macroscópico, se debe deducir una relación, $f_s(T, v_s)$ para el caso de las morfologías columnares, y $f_s(T, n, T)$ para la solidificación equiaxial.

Asumiendo que primero la solidificación ocurre a lo largo de un único camino, por ejemplo, sólo la relación $f_s(T)$, entonces se puede escribir la ecuación (1.3) de la siguiente manera

$$\text{div} \left[k \text{ grad } T(r,t) \right] = \left(c_p - L \frac{df_s}{dT} \right) T(r,t) \quad (1.4.)$$

El lado derecho de la ecuación (1.4) se puede escribir de acuerdo a dos técnicas diferentes. En el primer caso, el calor específico efectivo, $c_p^e(T)$, se define como⁽¹⁰⁹⁻¹¹⁴⁾

$$c_p^e(T) = \left(c_p - L \frac{df_s}{dT} \right) \quad (1.5.)$$

y así se tiene

$$\text{div} \left[k \text{ grad } T(r,t) \right] = c_p^e(T) T(r,t) \quad (1.6.)$$

Las soluciones numéricas basadas en la solución de la ecuación (1.6) se refieren al método del calor específico equivalente. En el método de la entalpía^(112,113,115-121) la entalpía volumétrica H

$$H(T) = \int_0^T c_p(T') dT' + L(1 - f_s(T)) \quad (1.7.)$$

se introduce en la ecuación (1.4), obteniéndose

$$\text{div} \left[k \text{ grad } T(r,t) \right] = H[T(r,t)] \quad (1.8.)$$

En los modelos macroscópicos estándar de solidificación, la relación $f_s(T)$, $c_p^e(T)$, o $H(T)$, se pueden deducir de mediciones tipo DTA o de modelos de difusión de soluto tales como los de Scheil o Brody y Flemings⁽¹²³⁻¹²⁶⁾. (Ver la Figura 1.4.). Debe notarse que todos estos modelos asumen mezcla completa de soluto dentro de la fase líquida y desprecian el sobreenfriamiento. Por lo tanto, la posición de la punta de la dendrita se localiza a la temperatura liquidus de equilibrio.

Como puede verse, no hay ninguna diferencia importante entre el método del calor específico equivalente (ecuación (1.6)) y el método del calor latente (ecuación (1.8)), ya que $H(T)$ no es otra cosa que la integral sobre T de $c_p^e(T)$ (ver Figura 1.4.).

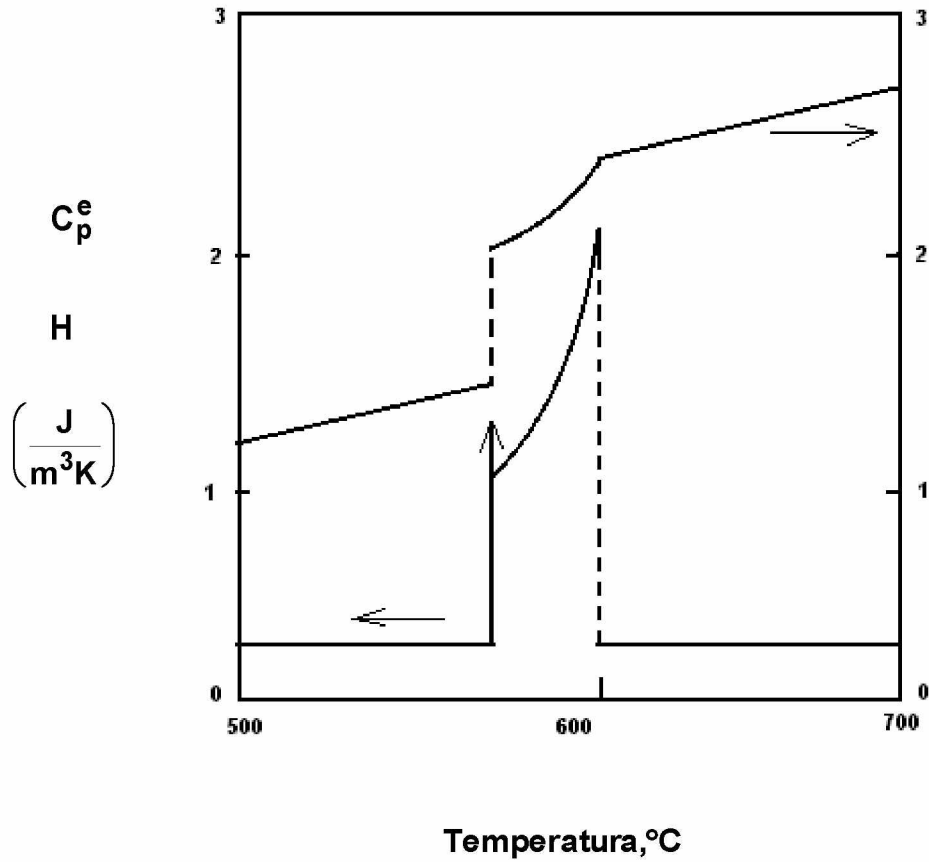


Figura 1.4. Relación entre el calor específico efectivo, C_p^e , la entalpía volumétrica, H , y la temperatura, T , utilizando el modelo de Brody-Flemings.^(127,100)

Sin embargo, como se ilustra en la Figura 1.4., la curva temperatura - entalpía exhibe una discontinuidad en el punto eutéctico de una aleación o a la temperatura de fusión de la sustancia pura. El método de la entalpía puede superar este problema eligiendo variar la entalpía en vez de la temperatura. Así, se puede escribir

$$\text{div} \left[k \text{ grad } T(r,t) \right] = H(r,t) \quad (1.9.)$$

En el método del calor específico equivalente, la divergencia o la discontinuidad de la curva de $c_p^e(T)$ que se muestra en la Figura 1.4. se puede suavizar en los cálculos numéricos alterando ligeramente la curva $f_s(T)$ (por ejemplo, introduciendo un pequeño intervalo de solidificación para la reacción eutéctica)⁽¹²⁷⁾.

No obstante, resulta difícil asegurar la conservación de la energía utilizando el método del c_p , ya que generalmente no se impone ninguna condición sobre la integral de la curva $c_p^e(T)$, cuando se computa el campo de temperatura dentro del dominio. La principal razón por la que este método se

utilizó ampliamente en el modelado de la solidificación es que se puede implementar dentro de los códigos estándares existentes que dan cuenta de una dependencia de $c_p(T)$. El método de la entalpía es más difícil de implementar en los códigos existentes pero tiene varias ventajas^(107,128). Primero, se asegura la conservación de la energía. Segundo, la curva $T(H)$ no tiene singularidad, y tercero, cualquier trayectoria de solidificación se caracteriza por una estricta disminución de la entalpía; a menudo durante la recalcificación. Estos son los puntos más importantes que se tratan en la solidificación equiaxial.

El método de la entalpía, así como el método de recuperación de la temperatura se conoce que producen 'oscilaciones' o 'falsos platós de eutécticos' en las curvas de enfriamiento. Este efecto, que fuera analizado por Bell⁽¹²⁹⁾, es debido al hecho de que volúmenes finitos tienen una temperatura constante durante la solidificación de eutécticos o de metales puros.

1.4. CONDICIONES DE BORDE.

La ecuación parabólica de difusión de calor requiere tener condiciones iniciales y de contorno apropiadas. En el modelado de la solidificación, las condiciones iniciales usualmente son una temperatura constante en cada medio. Sin embargo, tal hipótesis puede que no sea cierta, por ejemplo, en los procesos de fundición, donde el tiempo de llenado del molde es mayor que el tiempo total de solidificación. Se realizó mucho esfuerzo en esta área a fin de determinar más adecuadamente las condiciones iniciales de los cálculos de llenado del molde^(130,131). De otro modo, las condiciones de borde son difíciles de evaluar. Esto es el resultado de fenómenos complejos de transferencia de calor con el medio circundante y de posible formación de espacios de aire entre dos medios diferentes^(116,132-134), según proceda la solidificación. Las condiciones externas de borde que pueden aplicarse a una parte, Γ_Ω , de la superficie del dominio Ω_V , pueden ser de tres tipos:

$$T(r_i, t) = \hat{T}(r_i, t) \quad \text{para} \quad r_i \in \Gamma_\Omega \quad (\text{Condición de Dirichlet}) \quad (1.10. a)$$

$$k \frac{\partial T}{\partial n}(r_i, t) = \hat{Q}_{\text{ext}}(r_i, t) \quad \text{para} \quad r_i \in \Gamma_\Omega \quad (\text{Condición de Neumann}) \quad (1.10. b)$$

$$k \frac{\partial T}{\partial n}(r_i, t) = h(r_i, t)[T(r_i, t) - T_a] \quad \text{para} \quad r_i \in \Gamma_\Omega \quad (\text{Condición de Cauchy}) \quad (1.10. c)$$

donde $\partial/\partial n$ es la derivada normal hacia afuera del dominio de la interfase Ω_V .

Cuando se forma un espacio de aire en los bordes internos, por ejemplo, entre el molde y el metal, la discontinuidad de temperatura en el borde está sujeta a la condición que es similar al caso de Cauchy en la ecuación (1.10 c). Se tiene⁽¹¹⁶⁾

$$k \frac{\partial T^{(1)}}{\partial n}(r_i, t) = k \frac{\partial T^{(2)}}{\partial n}(r_i, t) = h(r_i, t) [T^{(2)}(r_i, t) - T^{(1)}(r_i, t)] \quad \text{para } r_i \in \Gamma_\Omega \quad (1.11.)$$

donde ⁽¹⁾ y ⁽²⁾ son los índices de los dos medios sobre cada lado del borde interno Γ_Ω , del dominio Ω_v , y n es la normal al borde, apuntando hacia afuera del medio (1). El modelado de la resistencia de calor interno sobre la base de la ecuación (1.11) requiere introducir elementos especiales^(116,135) o procedimientos⁽¹³⁶⁾ en los códigos numéricos a fin de permitir dos grados de libertad para los nodos localizados en los bordes internos.

1.5. SOLUCIONES NUMERICAS DE LA ECUACION DE FLUJO DE CALOR.

Los esquemas bi - dimensionales de mallas que se asocian con las cinco técnicas computacionales principales mencionadas anteriormente se ilustran en la Figura 1.5.

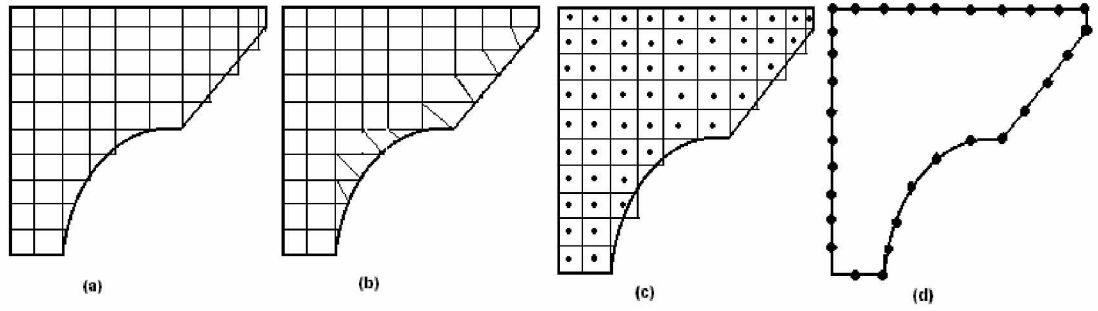


Figura 1.5. Tipos de mallas utilizadas en técnicas numéricas que se aplican a la solidificación.^(127,100)

Los principios de cada una de ellas, así también como, las ventajas e inconvenientes se describen brevemente a continuación. El sistema de ecuaciones no-lineales obtenido de la formulación se puede escribir en el caso del método del calor específico como

$$k(T)T + bc = c_p^e(T) \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (1.12.)$$

y para el método del calor latente como

$$k(T)T + bc = M \frac{\Delta H}{\Delta t} \quad (1.13.)$$

En las ecuaciones (1.12.) y (1.13.), $k(T)$ es la matriz conductividad dependiente de la temperatura, $c_p^e(T)$ es la matriz calor específico dependiente de la temperatura, M es la matriz masa (constante para una malla dada), T es el vector temperatura, H es el vector entalpía, en todos los nodos respectivamente, y bc es el vector correspondiente a las condiciones de borde.

Tan pronto como se trata el paso del tiempo, la mayoría de los códigos consideran un paso de tiempo (por ejemplo, dos niveles de tiempo). Si el vector temperatura que aparece en el término de difusividad (en el lado izquierdo de las ecuaciones (1.12.) y (1.13.)) se toma al tiempo t , el esquema

explícito resultante es condicionalmente estable⁽¹³⁴⁾. Tomando este vector al tiempo $t + \Delta t$ o $t + \Delta t / 2$ correspondiente al esquema implícito hacia atrás de Euler o de Crank - Nicolson, respectivamente, son incondicionalmente estables. Como informaron Dalhuijsen y Segal⁽¹³⁷⁾, el esquema de Euler hacia atrás se adapta mejor a los problemas de solidificación. También se desarrolló un esquema basado en dos pasos de tiempo^(138,139) (por ejemplo, tres niveles de tiempo), pero ellos no parecen mejorar apreciablemente la exactitud de la solución.

Para el manejo de la no - linealidad de $c_p^e(T)$ o de $T(H)$ (ver Figura 1.4.) se pueden implementar varias estrategias. En los esquemas explícitos, la variación en la temperatura o la entalpía de todos los nodos se deducen directamente de las ecuaciones (1.12.) o (1.13.), respectivamente, también se calculó el equivalente de la matriz $c_p^e(T)$ a partir de las temperaturas y el tiempo t . En los esquemas implícitos se necesita utilizar una técnica de iteración a fin de resolver las ecuaciones no - lineales; especialmente en el método del calor específico, donde $c_p^e(T)$ podría variar dramáticamente sobre intervalos de temperatura muy estrechos. El método de la entalpía es menos crítico ya que conserva la energía independientemente del esquema de iteración. Se puede alcanzar la linealización de la ecuación (1.13.), por ejemplo, utilizando el método de Newton. Como la entalpía es la variable, se reemplaza $T^{t+\Delta t}$ en la ecuación (1.13.) por

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)^t \Delta H \quad (1.14.)$$

donde $\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)^t$ no es otra cosa que $c_p^e[T(t)]^{-1}$. Como la energía se conserva en el método de la entalpía, se podrían obtener resultados más seguros haciendo solamente el tipo de iteración de Newton durante un pequeño paso de tiempo, en vez de buscar una solución iterativa exacta utilizando un paso de tiempo muy grande.

Finalmente, algunos autores^(140,141) trataron de tomar en cuenta la dirección de solidificación en el método de la entalpía o del calor específico. Basados en la ubicación espacial de la temperatura y la entalpía a un dado tiempo, Del Giudice et al.⁽¹⁴⁰⁾ definieron el calor específico equivalente:

$$c_p^e = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right) = \frac{\text{grad } H \times \text{grad } T}{\text{grad } T \times \text{grad } T} \quad (1.15.)$$

mientras que Lemmon⁽¹⁴¹⁾ propuso la relación:

$$c_p^e = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right) = \frac{\text{grad } H \times \text{grad } H}{\text{grad } T \times \text{grad } T} \quad (1.16.)$$

La derivada que aparece en la ecuación (1.14.) para el método de la entalpía se puede calcular en una forma similar, en vez de deducirla de la curva T vs H de la Figura 1.5. Tal procedimiento, que podría mejorar la exactitud de los resultados (especialmente cuando existe una brusca transición de fase), fueron comparados por Dalhuijsen y Segal⁽¹³⁷⁾.

En la Figura 1.5. se muestran algunas de las ventajas e inconvenientes de los métodos numéricos asociados con el tipo de malla, los cuales se revisan a continuación:

En el MDF^(94,143,144) se tiene que definir una malla que siga básicamente las coordenadas del sistema. Por lo tanto, se pueden escribir fácilmente ecuaciones diferenciales parciales en la forma de diferencias finitas a fin de obtener la ecuación (1.12.) o la (1.13.). Los aspectos principales del método son los siguientes: i) la matriz calor específico (masa) es diagonal, lo cual es una ventaja real cuando se utilizan métodos explícitos (no una inversión de la matriz); ii) la matriz conductividad, usualmente, es 3-, 5-, o 7- diagonal en 1-, 2-, o 3- casos dimensionales, respectivamente, que favorecen el procesamiento paralelo y permiten utilizar el esquema implícito de rápida dirección alternativa (ADI)^(95,142); iii) la introducción del fenómeno complejo se formula más rápidamente; iv) las ventajas mencionadas en los puntos i) - iii) resultan algo contrabalanceadas por el hecho de que, para una dada geometría compleja se requieren muchos puntos de la red si desea describir correctamente el contorno (ver Figura 1.5. (a)).

El MEF^(96,143,145) se volvió una de las técnicas más populares por dos razones principales. Primero, es capaz de reproducir, utilizando menos nodos que para MDF, la forma del dominio complejo (ver Figura 1.5. (b)). Segundo, ya se desarrollaron grandes códigos de dominio comercial o público. La formulación es más complicada pero no existen diferencias significativas con respecto al MDF. Aunque la matriz calor específico (masa) es no-diagonal en la formulación estándar, puede resultar 'abultada'^(135,146) cuando se utiliza en esquemas explícitos. Esta técnica de abultamiento, que introduce una 'difusión numérica' similar a la viscosidad numérica encontrada en los esquemas de conclusión de los cálculos de convección⁽¹⁴⁷⁾ es sólo ligeramente menos precisa que el método exacto de integración⁽¹³⁷⁾. Además, puede remover algunas inconsistencias en el campo de temperatura calculado⁽¹³⁷⁾; por ejemplo, cuando dos medios a diferentes temperaturas entran repentinamente en contacto térmico. Por último, no existen algoritmos ADI en el MEF, la técnica de super paso de tiempo⁽¹⁴⁸⁾ puede remover parcialmente el criterio de estabilidad de los esquemas implícitos.

La técnica del MDDF de Ohnaka⁽⁹⁸⁾ combina la formulación simplista del MDF con la facilidad de mallado del MEF. Se escribe el balance de calor local en forma similar al del MDF, pero con una malla tal como la que se muestra en la Figura (1.5. (b)). Thomas et al.⁽¹⁴⁹⁾ compararon las técnicas MEF y ADI-MDF.

En la técnica del MEV⁽⁹⁹⁾ la malla es similar a la utilizada por el MDF, pero los puntos nodales en los cuales se definen las variables y se ubican son los centros de las celdas más bien que en los

puntos de las rejillas (Figura 1.5. (c)). La diferencia entre estas dos técnicas es por lo tanto similar a la existente entre 'el punto nodal externo' y 'el punto nodal interno' del MDDF de Ohnaka⁽⁹⁸⁾.

Finalmente, la técnica del MEB, es una técnica que reduce, después de la integración apropiada, la dimensionalidad del problema por unidad. Por lo tanto, sólo el borde del dominio debe ser mallado (ver Figura (1.5. d)). Esta técnica cuya formulación es bastante compleja, ofrece ventajas reales en problemas estacionarios. Así, MEB o el método equivalente basado en la función de Green se aplicó exitosamente a problemas de contorno libre tal como el cálculo de celdas individuales⁽¹⁰⁴⁾ o dendritas⁽¹⁰⁶⁾. Sin embargo, en el modelado de los procesos de solidificación no estacionarios, esta técnica es de un valor más bien limitado, porque, primero, las temperaturas en los puntos interiores tienen que calcularse entre pasos de tiempo, y segundo, se deben asumir las propiedades térmicas constantes en la formulación^(150,151). No obstante, el uso de BEM en cálculos de moldes de arena, acoplado a MDF y/o MEF en la solidificación de un metal⁽¹⁵¹⁾, puede disminuir substancialmente el número de puntos nodales del problema.

Como una conclusión de esta sección se puede decir que muchos científicos trabajan en el campo del modelado de la solidificación utilizando alguna de estas técnicas numéricas; con su elección dependiendo de la complejidad del problema, la complejidad del mecanismo físico involucrado, los códigos de software a los cuales se podría acceder, y a sus propios conocimientos.

1.6. MODELADO MICROSCOPICO.

A fin de predecir correctamente la formación de microestructura en los procesos de solidificación, se deben tener en cuenta los mecanismos básicos de nucleación y crecimiento a escala microscópica, junto con las ecuaciones de continuidad macroscópicas. Una solución exacta de la parte de crecimiento solamente (por ejemplo, sin nucleación) requeriría que se considerara un método de localización del frente en la escala del proceso entero pero con una forma increíblemente intrincada de la interfase sólido/líquido. Ya que tal tarea es imposible sin una poderosa herramienta computacional, se deben buscar soluciones aproximadas para acoplar el fenómeno microscópico de formación de microestructura a las ecuaciones macroscópicas de continuidad.

Los aspectos microestructurales de las morfologías columnares se pueden predecir utilizando cálculos macroscópicos estándares que incluyen⁽¹⁵²⁻¹⁵⁶⁾ o no^(109,157) el sobreenfriamiento del frente en las ecuaciones de continuidad.

Para las microestructuras equiaxiales, el enfoque tiene que ser diferente ya que la velocidad de crecimiento no está directamente relacionada a la velocidad de las isotermas y además depende en sí misma de la densidad de granos. Aunque los conceptos básicos del modelado de solidificación equiaxial se introdujeron en los trabajos de Oldfield⁽¹⁵⁸⁾ en 1966, sólo en forma reciente este enfoque se ha extendido a cálculos de solidificación de fundición de hierro gris⁽¹⁵⁹⁻¹⁶¹⁾, fundición de hierro blanco⁽¹⁶²⁻¹⁶⁵⁾, hierro gris esferoidal^(162-165, 166), y aleaciones dendríticas^(156, 161, 167, 168, 169).

1.7. NUCLEACION.

Si bien existe la posibilidad de dos tipos de eventos de nucleación: homogénea⁽¹⁷⁰⁻¹⁷⁶⁾ y heterogénea⁽¹⁷⁷⁻¹⁸⁵⁾, en esta sección se focaliza en la nucleación heterogénea del volumen de líquido en sitios externos, los cuales, o bien realmente ya están presentes, o fueron intencionalmente adicionados al líquido. Este enfoque se destina, por lo tanto, principalmente a modelar la solidificación equiaxial dentro de la región interna de las fundiciones. Podría adaptarse para describir otros fenómenos de nucleación relacionados, tales como la formación de granos equiaxiales sobre la superficie del molde (región equiaxial externa) o los brazos dendríticos que se separan por convección.

La teoría básica de nucleación heterogénea fue delineada por Turnbull y Fisher⁽¹⁸⁶⁾. Teniendo en cuenta que la densidad de sitios de nucleación inicial, n_0 dentro del líquido disminuirá de acuerdo a como procede la nucleación (por ejemplo, la extinción de sitios de inoculantes)⁽¹⁸⁷⁾, la velocidad de nucleación n a un dado sobreenfriamiento ΔT está dada por la siguiente expresión:

$$n = K_1 [n_0 - n(t)] \exp\left(\frac{-K_2}{T(\Delta T)^2}\right) \quad (1.17.)$$

donde K_1 es proporcional a la frecuencia de colisión de los átomos del líquido con los sitios de nucleación de partículas heterogéneas y K_2 está relacionada al balance de energía interfacial entre los núcleos, el líquido, y el substrato extraño sobre el cual ocurre la nucleación.

Aunque esta teoría de nucleación se utilizó en enfoques más recientes del modelado de solidificación equiaxial^(160, 167, 171) fracasa en predecir el tamaño de grano correcto^(159, 160, 163). La razón de esta falla es que a pequeños sobreenfriamientos de nucleación; que se encuentran usualmente en procesos convencionales de solidificación (ΔT del orden de $1 - 10$ K), se asocia un sobreenfriamiento crítico, ΔT_N , con la ecuación (1.17.). Si el factor exponencial tiene un valor de -1 , entonces ΔT_N es proporcional a:

$$\Delta T \propto \sqrt{\frac{K_2}{T_N}} \approx \sqrt{\frac{K_2}{T_E}} \text{ o } \sqrt{\frac{K_2}{T_L}} \quad (1.18.)$$

Arriba, considerando que mientras casi ningún núcleo se formó; tan pronto como se alcanza la densidad de nucleación, $n(t)$, rápidamente se incrementa al límite de saturación dado por n_0 . Por lo tanto, la densidad final de granos es casi independiente de las condiciones de solidificación, un hecho que no se encontró experimentalmente.

La teoría de nucleación heterogénea no solamente es inadecuada para reproducir resultados experimentales, también no puede reflejar fenómenos de nucleación complejos en aleaciones reales. En particular, la existencia de más de un tipo de sitio de nucleación, lo cual ocurre en la mayoría de las aleaciones técnicas^(172,173), introduciría varias ternas de parámetros ajustables ($n_{0,i}$, $K_{1,i}$, $K_{2,i}$). Además, el mecanismo básico de inoculación, aún, no ha sido completamente entendido⁽¹⁷²⁾.

Por todas estas razones, el modelado de la nucleación fue recientemente reconsiderado utilizando la pragmática aproximación originada por el desarrollo de Oldfield⁽⁷⁴⁾, pero con los antecedentes teóricos adicionales de la nucleación heterogénea. Tomando una aproximación estadística, Rappaz et al.^(159,168,196) asumieron que el comportamiento cuasi - instantáneo de la nucleación ocurre en una familia de sitios de nucleación, que se caracteriza por una distribución continua más bien que por una discreta, (ver Figura 1.6.).

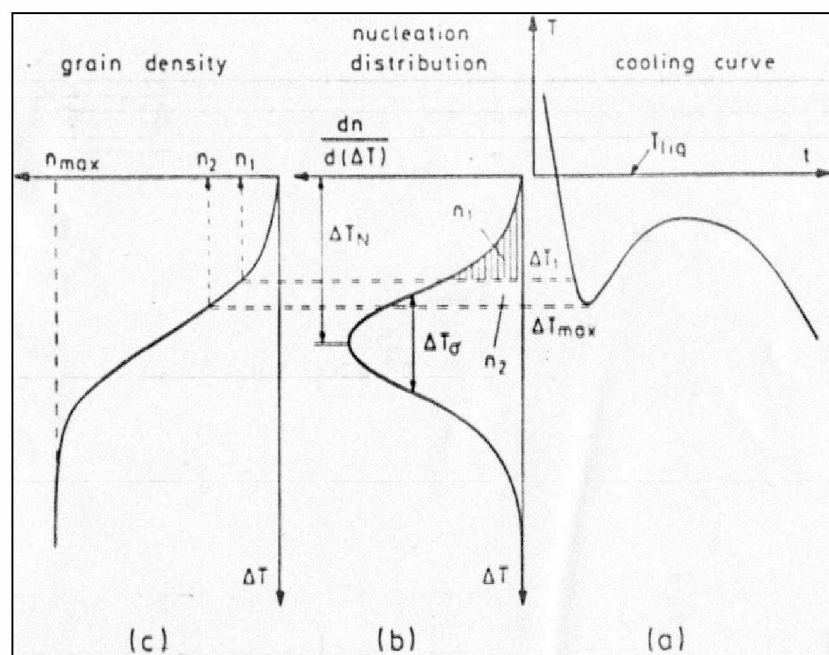


Figura 1.6. Distribución continua de sitios de nucleación utilizada en un modelo de solidificación equiaxial^(159,168).

A un dado sobreenfriamiento ΔT , la densidad de granos está dada simplemente por una integral de distribución (por ejemplo, Gaussiana), los parámetros de nucleación ajustables que se asocian con esta distribución se pueden deducir fácilmente de unos pocos experimentos tipo - DTA. Este enfoque se aplicó exitosamente a aleaciones dendríticas^(174,168,188) y eutécticas^(161,165), podría adaptarse también a fin de describir cambios temporales en el inoculante asumiendo una apropiada dependencia con el tiempo de los parámetros de distribución. Por lo tanto, este modelo es bastante

general y puede implementarse fácilmente en cálculos numéricos; sin proporcionar problemas de convergencia en los cálculos de densidad final de granos.

Stefanescu et.al.⁽¹⁸⁹⁾ propusieron una ley de nucleación instantánea, que ha sido utilizada en otros trabajos⁽¹⁹⁰⁻¹⁹⁴⁾. En este modelo se asume que un cierto número de núcleos aparecen instantáneamente tan pronto como la temperatura en el líquido alcanza el valor de la temperatura de nucleación, T_N , por ejemplo: $n = n_0 \delta(T - T_N)$, donde n_0 es constante y δ es la función delta de Dirac. Por lo tanto, la nucleación solamente puede ocurrir si la densidad local de granos antes de la nucleación es igual a cero.

1.8. CRECIMIENTO DE MICROESTRUCTURAS.

Una vez que los núcleos sólidos se formaron, crecerán. Considerando que la nucleación se aborda desde un punto de vista atómico, las teorías básicas que describen el crecimiento a escala microestructural se basan en las mismas ecuaciones de continuidad, en particular las de calor y difusión de soluto, que controlan los aspectos macroscópicos de la solidificación. Sin embargo, en este caso se considera un estado estacionario y fenómenos adicionales tales como efectos de capilaridad, equilibrio local de varias fases sólidas, y también deben tenerse en cuenta los posibles efectos cinéticos a elevadas velocidades de solidificación.

El tema es muy extenso, pero limitándonos a la situación simple de aleaciones binarias, se puede realizar una clara separación en dos clases principales de microestructuras: las aleaciones dendríticas y las aleaciones eutécticas. A continuación se verá únicamente lo relativo a aleaciones dendríticas.

1.9. MODELADO DE LA SOLIDIFICACION EQUIAXIAL.

Como se indica esquemáticamente en la Figura 1.7., el modelado de la formación de la estructura columnar se basa en el conocimiento de la velocidad del frente de solidificación. Este valor se puede deducir de los cálculos del campo térmico macroscópico. En el caso de las microestructuras equiaxiales, la velocidad de la interfase es más relativa a la velocidad de las isothermas que al sobreenfriamiento local ΔT . Además, la densidad de granos deducida de la ley de nucleación es también una función del sobreenfriamiento.

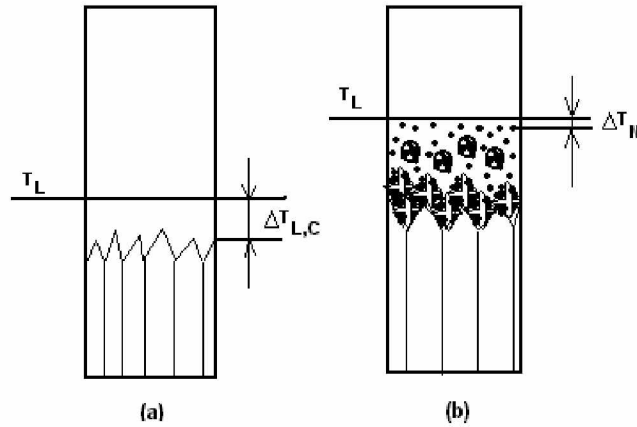


Figura 1.7. Representación esquemática de a) morfologías columnares, b) morfologías equiaxiales para aleaciones dendríticas.

Por lo tanto, la simulación de la formación de microestructura equiaxial se puede alcanzar únicamente si se logra incluir directamente los modelos de nucleación y el crecimiento en cálculos de flujo de calor macroscópicos. A fin de acoplar estos dos aspectos, la solidificación equiaxial de un pequeño elemento de volumen cuya temperatura se asume uniforme, se puede modelar considerando la nucleación, cinética de crecimiento, difusión de soluto y sobreenfriamiento térmico.

1.10. ALEACIONES DENDRÍTICAS.

El caso de solidificación dendrítica equiaxial difiere del de las eutécticas en que los granos no son completamente sólidos. Si la siguiente ecuación describe la fracción de sólido total,

$$f_s = f_g f_i \quad (1.19.)$$

donde:

f_g = es la fracción de granos en el líquido

f_i = es el volumen de fracción de sólido interno dentro del grano esférico.

entonces se tiene, después de diferenciar:

$$\frac{df_s}{dt} = \frac{df_g}{dt} f_i + f_g \frac{df_i}{dt} \quad (1.20.)$$

La variación de la fracción de grano, $\frac{df_g}{dt}$, está dada por la ecuación :

$$\frac{df_s(t)}{dt} = n(t) 4\pi R^2(t) v(t) \quad (1.21.)$$

donde la densidad de los granos $n(t)$ está dada por

$$n(t) = \int_0^t n(\tau) d\tau \quad (1.22.)$$

y la media cuadrática del radio de los granos se define por

$$R^2(t)n(t) = \int_0^t n(\tau)R^2(\tau,t)d\tau \quad (1.23.)$$

1.11. MODELADO MICRO-MACROSCOPICO.

En los cálculos de flujo de calor macroscópicos, el flujo de calor $Q_{ext,i}$ que sale de la superficie S_i de la malla se puede estimar de la temperatura de repartición y de las condiciones de borde que se toman al tiempo t (esquema explícito) o al tiempo $t + \Delta t$ (esquema implícito). Sin embargo, a fin de incorporar el modelado microscópico de solidificación equiaxial previamente descrito al caso de fundiciones (o volúmenes) en que la temperatura ya no es más uniforme, el volumen total se subdivide en pequeños elementos de volumen o mallas y la ecuación de flujo de calor se integra de nuevo sobre el volumen de una de estas mallas, i . Esto da:

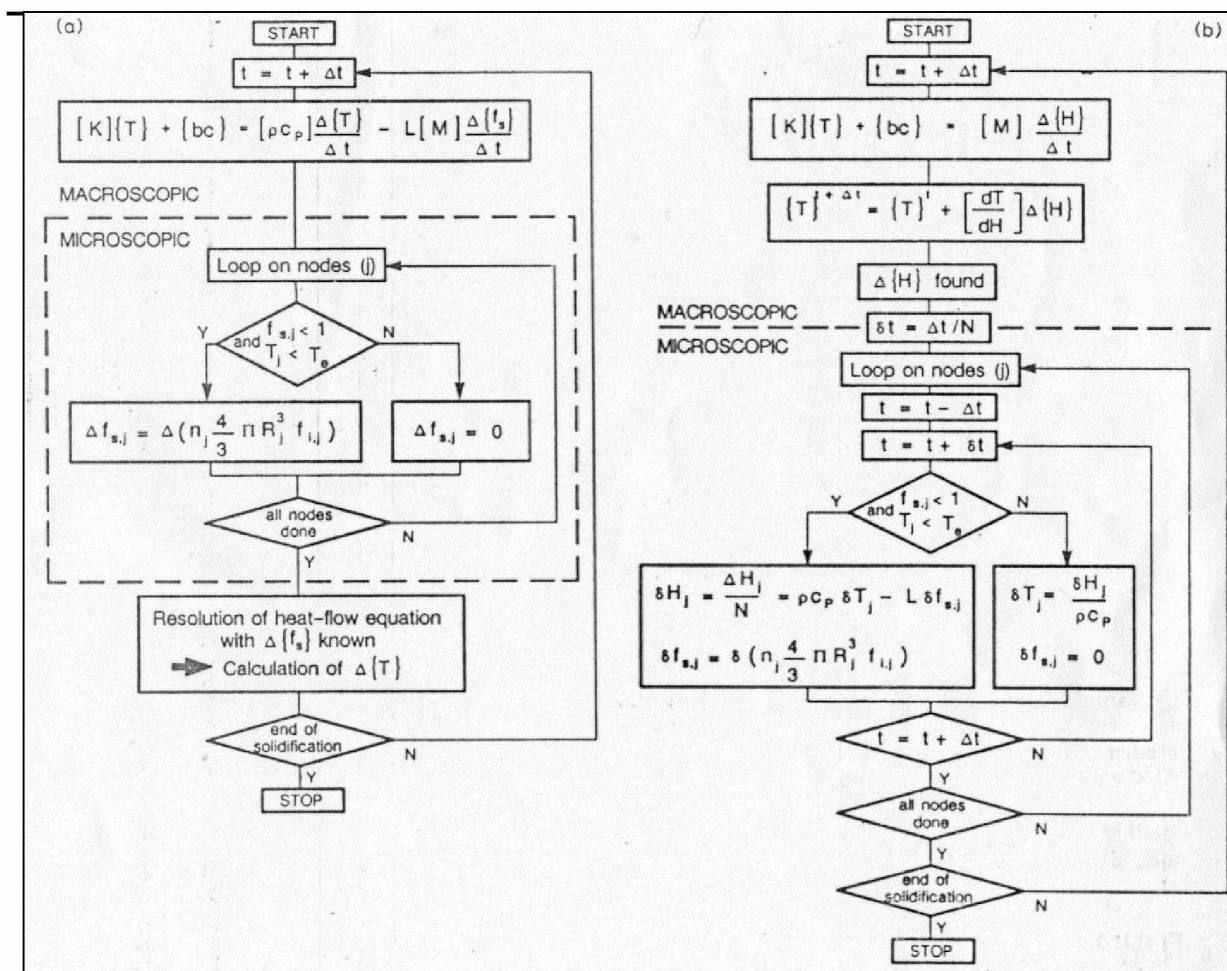
$$\int_{\Gamma_{S,i}} k \text{ grad } T(r,t) n_i d\Gamma_{S,i} = Q_{ext,i} S_i = \quad (1.24.)$$

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega_{V,i}} H(r,t) d\Omega_{V,i} = \frac{d}{dt} \int_{\Omega_{V,i}} (c_p T(r,t) - L f_s(r,t)) d\Omega_{V,i} = \frac{dH_i}{dt} V_i = (c_p \frac{dT_i}{dt} - L \frac{df_{s,i}}{dt}) V_i$$

Para calcular la variación del tiempo de la integral de volumen de la ecuación (1.24.) se pueden utilizar los dos diferentes esquemas de acoplamiento de la Figura 1.8.

En el llamado método del calor latente (Figura 1.8. (a))^(162,163), la variación en la fracción de sólido dentro de una malla durante el paso de tiempo, $\Delta f_{s,i}$, se calcula explícitamente a partir del sobreenfriamiento, ΔT_i , al tiempo t como se indica en el diagrama de flujo de la Figura 1.9.

El conocido término del calor latente se puede resolver de la ecuación (1.24.) explícitamente o implícitamente para todas las mallas a fin de deducir las nuevas temperaturas, $T_i(t + \Delta t)$, en el nuevo paso de tiempo. Este procedimiento de acoplamiento micro - macroscópico, que fue ya planteado por Oldfield⁽¹⁵⁸⁾ en su trabajo original, es lo más directo y ha sido utilizado por varios autores para calcular la solidificación de varias aleaciones de hierro^(160,163,166) y aleaciones de aluminio de composición eutéctica⁽¹⁹⁸⁾.



a) Método del calor latente

b) Método de la microentalpía.

Figura 1.8. Diagramas de flujo de dos esquemas de acoplamiento entre cálculos de flujo de calor y rutinas que describen la formación de microestructura equiaxial. ([] matriz, { } vector)⁽¹⁶³⁾

Sin embargo, tiene varias desventajas, especialmente cuando se aplica al caso de la solidificación de aleaciones dendríticas equiaxiales.^(168,196) Primero, el incremento del paso del tiempo que utiliza para resolver la ecuación de flujo de calor está limitada por el fenómeno microscópico de solidificación, no más por el criterio de estabilidad; tiene que ser mucho más pequeño que el período de recalcencia si uno desea describir adecuadamente la etapa de nucleación - crecimiento del desarrollo microestructural. Esta condición usualmente es mucho más severa que la del criterio de estabilidad del esquema explícito, haciendo así obsoleto el uso de un método implícito. Esto puede ser una desventaja importante cuando se consideran geometrías bi o tri dimensionales. Segundo, este acoplamiento produce usualmente exagerados efectos indeseados en las curvas de enfriamiento. El efecto exagerado en las curvas de enfriamiento se observa a menudo en los cálculos de flujo de calor cuando las curvas de enfriamiento exhiben cambios súbitos en la primera derivada (por ejemplo, en el plató eutéctico o cuando ocurre la recalcencia). Este fenómeno numérico, que

se asocia con el recalentamiento ($\Delta T_i > 0$ con $\Delta H_i > 0$) de puntos localizados cercanos a la malla en el estado de la recalcencia ($\Delta T_i > 0$ con $\Delta H_i < 0$, es similar al 'falso' plató eutéctico (oscilaciones) que se observan en los cálculos de solidificación estándar de aleaciones eutécticas^(195,129).

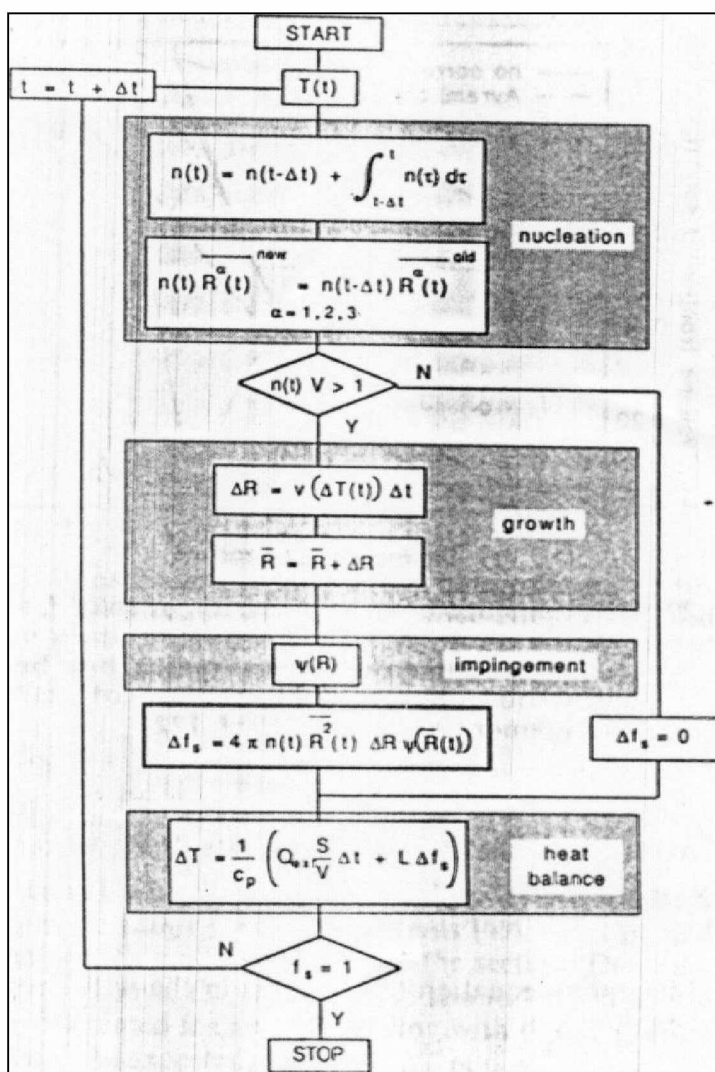


Figura 1.9. Diagrama de flujo del modelado microscópico para la solidificación de aleaciones.

Sin embargo, el recalentamiento de los puntos vecinos en los cálculos micro - macroscópicos no solamente disturban la presentación de las curvas de enfriamiento sino que también modifican los cálculos de nucleación y crecimiento durante la recalcencia.

El segundo método de acoplamiento que se muestra en la Figura 1.8.(b), llamado esquema de microentalpía^(168,196), se basa en el método de la entalpía descrito. Para un dado flujo de calor externo, $Q_{ext, i}$, la variación de entalpía del elemento de volumen es independiente del camino de

solidificación. Esto puede calcularse directamente utilizando la ecuación (1.24.) y la formulación de entalpía. En este caso, la derivada $\partial T / \partial H$, que aparece en el procedimiento de linearización puede deducirse de las variaciones en temperatura y entalpía durante el paso de tiempo previo. Sin embargo, la parte macroscópica de este cálculo microscópico a menudo no se modifica con respecto al método de entalpía estándar. Una vez que se calculó la variación de entalpía, ΔH_i , durante el siguiente paso de tiempo se calcula para cada nodo, y pueden convertirse entonces en términos de calor específico y calor latente. Asumiendo que la velocidad de cambio de la entalpía (o de extracción de calor por unidad de volumen) es constante durante el paso de tiempo, el cálculo de la nucleación y crecimiento se puede realizar utilizando un paso de tiempo más pequeño a fin de describir cuidadosamente la etapa de la recalcificación mientras ocurre la retención de un tiempo bastante grande en la escala macroscópica. Como fuera indicado por Thévoz et al.^(168,196) tal procedimiento en dos pasos permite disminuir considerablemente el tiempo de cálculo mientras mejora la convergencia de los aspectos microestructurales calculados (tamaño de grano o características de la recalcificación).

Stefanescu y Kanetkar⁽¹⁹⁷⁾ implementaron el método del calor latente en un cálculo en diferencias finitas axisimétrico unidimensional de flujo de calor a fin de predecir la transición del hierro blanco/gris en lingotes cilíndricos de fundición. La solidificación de una fundición de hierro nodular y axisimétrica fue calculada por Su et al.⁽¹⁹⁸⁾ utilizando un procedimiento similar, basado en un método de diferencias finitas bi - dimensional.

Una conclusión similar a la de Stefanescu y Kanetkar⁽¹⁹⁷⁾ fue alcanzada por Su et al.⁽¹⁹⁸⁾. Esto es, la diferencia entre las recalcificaciones medidas y calculadas es debido o a la ecuación de crecimiento o al modelo de nucleación, los cuales podrían no reflejar todos los mecanismos de solidificación de esa aleación en especial, o de otro efecto de segregación que fue tenido en cuenta en el modelo.

Wang y Beckermann⁽¹⁹⁰⁻¹⁹⁴⁾ describen varios elementos de su modelo multifase para solidificación dendrítica equiaxial, incluyendo transporte de soluto, crecimiento dendrítico y transporte de granos equiaxiales (Ver Figura 1.10.). Hellawell, Liu y Lu⁽¹⁹⁹⁾ modelan la influencia de la convección en el transporte dendrítico que contribuye a la formación de granos equiaxiales en el lingote. Felicelli et.al.^(200,201) realizan un detallado modelo matemático de la solidificación dendrítica de aleaciones multicomponentes incluyendo convección termosolutal y macrosegregación aplicado a aleaciones de base Níquel⁽²⁰⁰⁾ y a la solidificación direccional de aleaciones Pb-Sn incluyendo microsegregación y microporosidad⁽²⁰¹⁾.

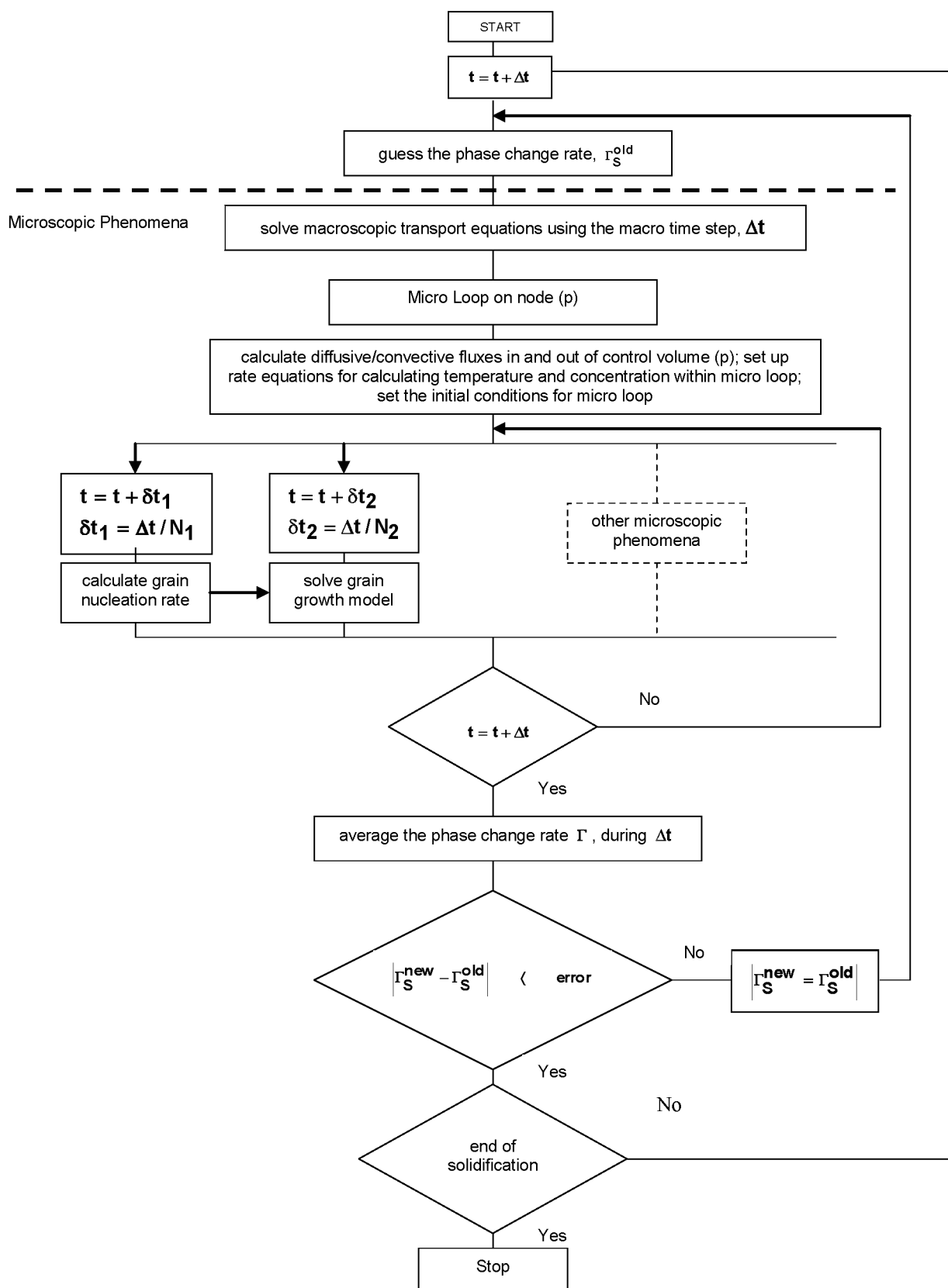


Figura 1.10. Diagrama de flujo del esquema de paso de tiempo múltiple para acoplar el fenómeno de transporte macroscópico al fenómeno microscópico de solidificación⁽¹⁹⁰⁻¹⁹⁴⁾.

CAPITULO II

ANALISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

2.1. INTRODUCCION.

En este Capítulo se explica en forma resumida la preparación de las aleaciones y el dispositivo experimental empleado para la realización de las experiencias de solidificación direccional que sirven para validar el presente modelo. Los resultados obtenidos en este trabajo previo^(78,79) incluyen: mediciones de temperatura, metalografía, observaciones de la TCE, las curvas de temperatura versus tiempo, las curvas de temperatura versus posición; que involucra la posición de las interfases (líquido)/(sólido + líquido) (ó interfaz líquida) y (sólido + líquido)/(sólido) (ó interfaz sólida), la determinación de la posición de la TCE, el efecto de la velocidad de enfriamiento y la concentración en la longitud de la zona columnar, la determinación de los gradientes de temperatura en el líquido adelante de la interfaz (líquido)/(sólido + líquido), la recalcencia y el cálculo de las conductividades térmicas de las aleaciones sólidas y líquidas.

Además, se incluyen como parte de este trabajo: el cálculo de la velocidad de enfriamiento versus tiempo, el cálculo del tiempo de solidificación local, las velocidades de las interfases (líquido)/(sólido + líquido) y (sólido + líquido)/(sólido), y por último el cálculo del tamaño de grano columnar y equiaxial.

2.2. PREPARACION DE LAS ALEACIONES.

Las aleaciones de diferentes composiciones se prepararon utilizando Plomo de 99.9 por ciento de pureza y Estaño de 99.999 por ciento de pureza directamente dentro del molde. Los moldes se hicieron con vidrio PIREX de 2.7 cm de diámetro interno, normalmente, de sección uniforme. En algunas experiencias se modificó la sección para producir un angostamiento en la geometría de la probeta. La pared interna del molde se cubrió con una fina capa de grafito para prevenir que la fundición se adhiriera a la pared del molde.

2.3. SOLIDIFICACION DIRECCIONAL.

Las aleaciones se fundieron y solidificaron direccionalmente en el horno que se muestra esquemáticamente en la Figura 2.1. Inicialmente, se dejó que la fundición alcance la temperatura elegida, y entonces, se desconectó el horno y la aleación comenzó a solidificar desde la base. El calor fue extraído con un sistema de enfriamiento, que consiste de un disco de cobre unido a una espiral de cobre dentro del cual circuló el refrigerante (agua corriente). La velocidad de solidificación se ajustó cambiando el flujo de agua y también adicionando discos de otros materiales entre el disco de cobre y el crisol, lo que cambió el valor efectivo de la conductividad térmica. El crisol también se

aisló en la parte superior para reducir a un mínimo las pérdidas de calor en la parte superior del horno.

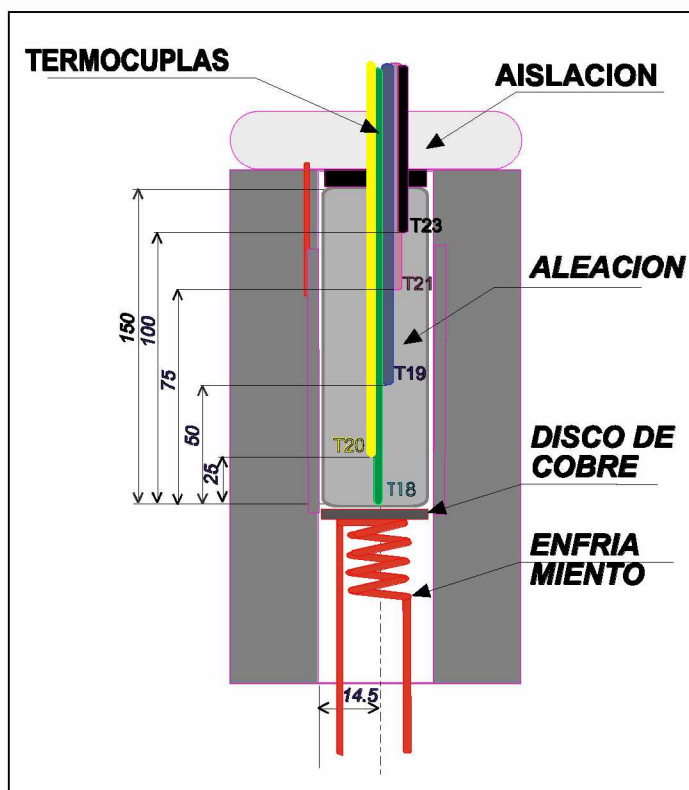


Figura 2.1. Dispositivo experimental empleado para la solidificación direccional^(78,79).

2.4. MEDICIONES DE TEMPERATURA.

Durante el proceso de solidificación, se midieron las temperaturas en diferentes posiciones de la probeta de aleación y los datos se adquirieron automáticamente utilizando un adquisidor de datos⁽²⁰²⁾. Para las mediciones se utilizó un set de seis termocuplas distribuidas como se indica en la Figura 2.1.

Las termocuplas utilizadas son del tipo K (2 mm)⁽²⁰³⁾ insertas individualmente en tubos de vidrio PIREX (D.I.=2.5mm, D.E.=3mm). Las termocuplas fueron previamente calibradas, utilizando cuatro puntos: agua desmineralizada en los puntos de ebullición y congelación (corregidos por presión atmosférica) y los puntos de fusión del Plomo (99.9 % de pureza) y del Estaño (99.999 % de pureza). La exactitud de las termocuplas se determinó entre ± 0.3 °C y ± 0.5 °C. Se utilizó como referencia el valor de punto cero común que se obtuvo utilizando agua desmineralizada con hielo en un baño agitado. Con las lecturas de cada termocupla, se calculó una línea de regresión que se utilizó para corregir por la menor dispersión y las ecuaciones se introdujeron utilizando un software en el adquisidor de datos. Durante la experiencia de solidificación, la temperatura medida por cada termocupla se registró a intervalos regulares de tiempo. Previamente se probaron diferentes

intervalos de tiempo y como resultado del ejercicio se seleccionó un intervalo de 10 segundos. Para el procesamiento de los datos, las lecturas realizadas cada diez segundos se promediaron durante un minuto y el valor se asoció a la mitad del intervalo promediado. Este procedimiento se seleccionó como un resultado de un compromiso entre la memoria disponible del adquisidor de datos, el tiempo que dura la solidificación completa, el grado de precisión para capturar el principal fenómeno que ocurre durante la TCE y la constante de tiempo de las termocupas. La constante de tiempo para cada una de las seis termocupas con sus correspondientes tubos de vidrio se determinó entre 8 y 13 segundos. Las constantes de tiempo se determinaron introduciendo la termocupla con su tubo en un baño de agua desmineralizada y hielo, rápidamente se la sacó del baño y se la introdujo en agua desmineralizada en ebullición, registrándose el tiempo que le toma alcanzar la temperatura final.

2.5. METALOGRAFIA.

Luego de la solidificación se cortaron las probetas en dirección longitudinal, paralela al eje de la muestra y a la dirección de solidificación. Después de esto, las muestras se pulieron con lijas de diferentes granulometrías y se atacaron químicamente mediante una solución conteniendo 4 partes de ácido nítrico, 3 partes de ácido acético glacial y 16 partes de agua a una temperatura entre 38 y 42 °C durante aproximadamente 10 minutos⁽²⁰⁴⁾. Se determinaron las posiciones en las que ocurrió la transición de estructura columnar a equiaxial en las probetas, por observación visual y mediante microscopía óptica, y la distancia desde la base de la probeta se midió con una regla. El tamaño de grano equiaxial se determinó de las micrografías utilizando una técnica estándar.

2.6. RESULTADOS.

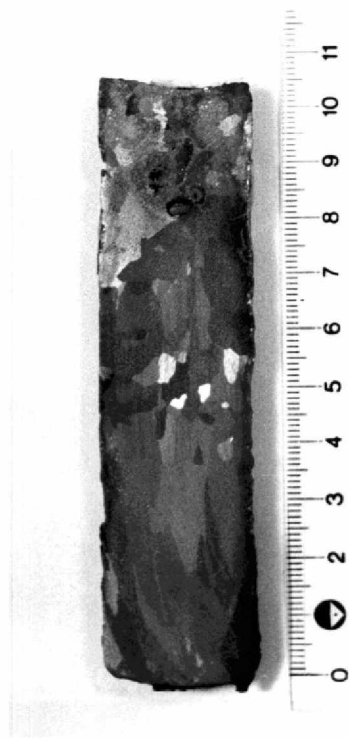
2.6.1. OBSERVACIONES DE LA TCE.

Se realizó un número de experiencias en un rango de composición de la aleación y de velocidad de enfriamiento. La lista de composiciones y forma del crisol se indican en la Tabla 2.1. Las composiciones cubren un amplio rango entre 2 %Sn y 40%Sn. En la Tabla 2.1. también se muestra la posición de la transición medida desde la base; en algunos casos la estructura fue completamente columnar o equiaxial. Los resultados de la TCE en aleaciones Pb -2%Sn se muestran en la Figura 2.2 (a) a (d); desde (a) hasta (d) la longitud de la zona columnar se incrementa hasta una estructura completamente columnar en (d).

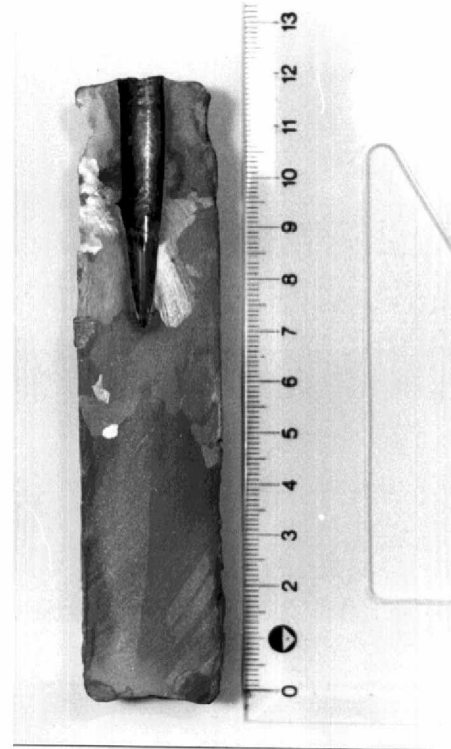
La transición no es brusca, mostrando una zona donde los granos equiaxiales coexisten con los granos columnares. El tamaño de la zona de transición es de 1 cm o mayor. Es importante notar en este punto que no se observó efecto de las termocupas en la posición de la TCE, ya sea actuando como sitios de nucleación o produciendo un cambio en la estructura.

Tabla 2.1. Composiciones de las aleaciones utilizadas en las experiencias y observaciones.

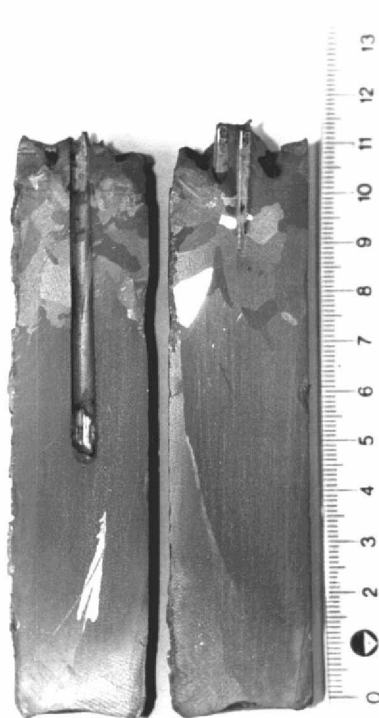
N° Exp.	Aleación	Tipo de molde PYREX	Posición de la TCE (cm)	Gradiente crítico (°C/cm)
1	Pb-2%Sn	cilíndrico recto	5.5	----- (falta T19)
2	Pb-2%Sn	cilíndrico recto	4.5	- 0.6
3	Pb-2%Sn	cilíndrico recto	10 (columnar)	-0.8
4	Pb-2%Sn	cilíndrico recto	8	0.5
5	Pb-4%Sn	cilíndrico recto	5	± 0
6	Pb-10%Sn	cilíndrico recto	9.5	± 0
7	Pb-20%Sn	cilíndrico recto	9	1
8	Pb-30%Sn	cilíndrico recto	6.5	± 0
9	Pb-40%Sn	cilíndrico recto	5	0.5
10	Pb-2%Sn	cilíndrico con estrangulamiento	7	± 0
11	Pb-2%Sn	cilíndrico con estrangulamiento	7.7	± 0
12	Pb-2%Sn	cilíndrico con estrangulamiento	equiaxial	-----
13	Pb-2%Sn	cilíndrico con estrangulamiento	9.5	± 0
14	Pb-2%Sn	cilíndrico con estrangulamiento	equiaxial	-----
15	Pb-2%Sn	cilíndrico con estrangulamiento	equiaxial	-----
16	Pb-2%Sn	cilíndrico con estrangulamiento	13.5	0.7
17	Pb-2%Sn	cilíndrico con estrangulamiento	12.5	-----
18	Pb-2%Sn	cilíndrico con estrangulamiento	equiaxial	-----
19	Pb-4%Sn	cilíndrico con estrangulamiento	8	0.7
20	Pb-10%Sn	cilíndrico con estrangulamiento	equiaxial	-----



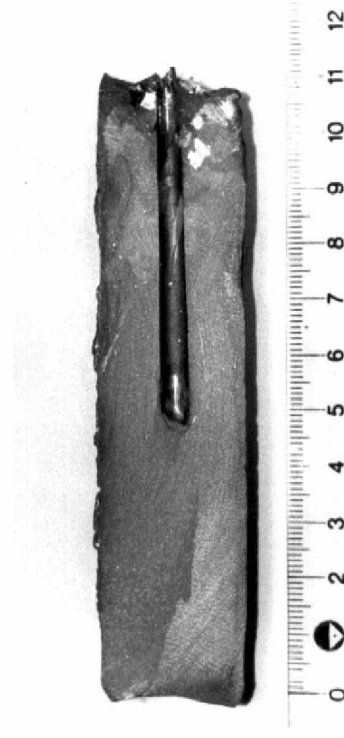
a) Escala 1.4 : 1



b) Escala 1.25 : 1



c) Escala 1.4 : 1



d) Escala 1.2 : 1

Figura 2.2. Transición columnar a equiaxial para cinco diferentes condiciones de solidificación en aleaciones Pb-2%Sn.

2.6.2. CURVAS DE TEMPERATURA VERSUS TIEMPO.

Las temperaturas medidas por las cinco termocupas insertas en la muestra durante el proceso completo fue registrada y analizada en todas las experiencias. Una gráfica típica de la dependencia de la temperatura en función del tiempo de las cinco termocupas ubicadas en la probeta con TCE, se muestra en las Figuras 2.3 y 2.4. La termocupla T18 está en la posición de más abajo y es la que primero alcanza el frente de solidificación, y la termocupla T23 esta en la posición de más arriba de la probeta. En las cinco curvas es posible identificar un periodo correspondiente al enfriamiento del líquido, un segundo periodo de solidificación y un periodo final de enfriamiento del sólido hasta la temperatura ambiente. En algunos casos particulares es posible identificar un corto periodo de recalcencia cuando ocurre la TCE en la posición de la termocupla.

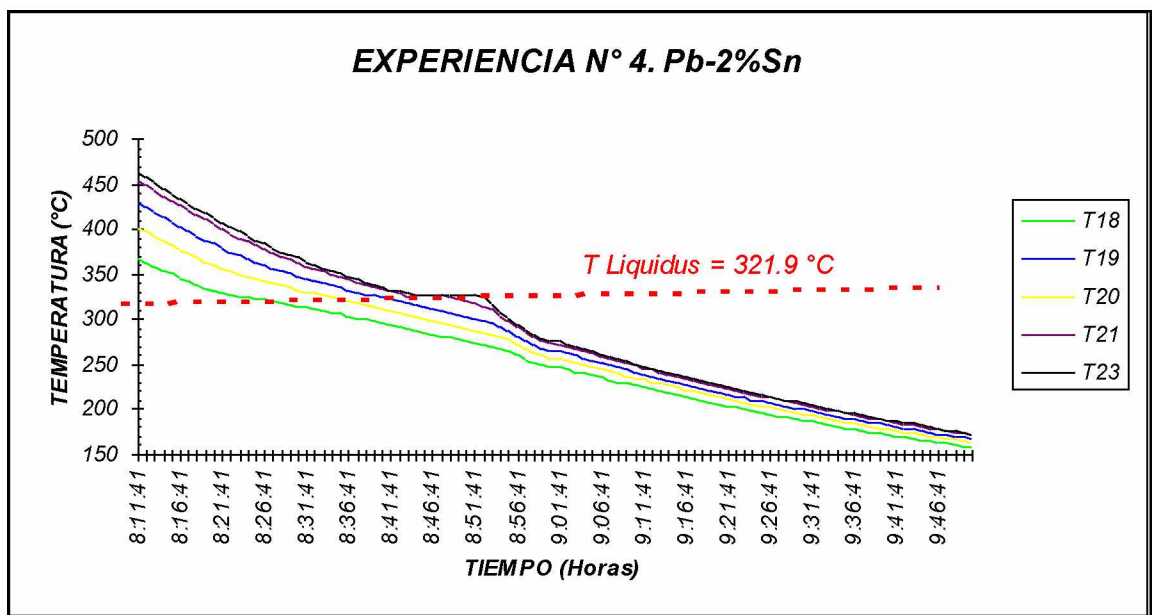


Figura 2.3. Gráfica de temperatura vs. tiempo durante la solidificación de una aleación Pb-2%Sn.

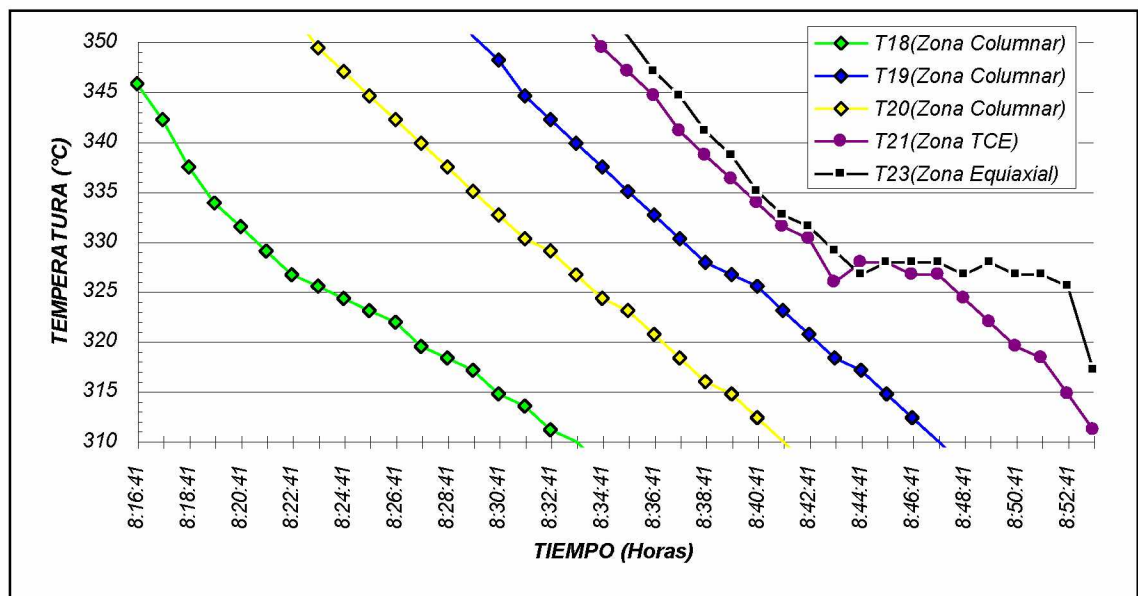


Figura 2.4. Zona del cambio de pendientes de la gráfica de temperatura vs. tiempo correspondiente a cada termocupla durante la solidificación de una aleación Pb-2%Sn. Experiencia N° 4.

2.7. PARAMETROS DE SOLIDIFICACION.

De los datos de las Figuras 2.3. y 2.4. se puede extraer la siguiente información: sobrecalentamiento del líquido, velocidad de enfriamiento del líquido, posición de los frentes de solidificación para las temperaturas de solidus y liquidus, tiempo local de solidificación, velocidad de ambos frentes de solidificación, longitud de la zona pastosa, velocidad de enfriamiento del sólido y gradientes de temperatura. En algunos casos, la cuantificación de algunos de estos parámetros es la fuerza impulsora, tal es el caso del sobrecalentamiento del líquido, que es la mayor temperatura por encima de la liquidus alcanzada por la aleación antes de desconectar el horno. Es también el caso de la velocidad de enfriamiento, que se calcula como la pendiente de la curva de temperatura versus tiempo (la curva se muestra en la Figura 2.5.).

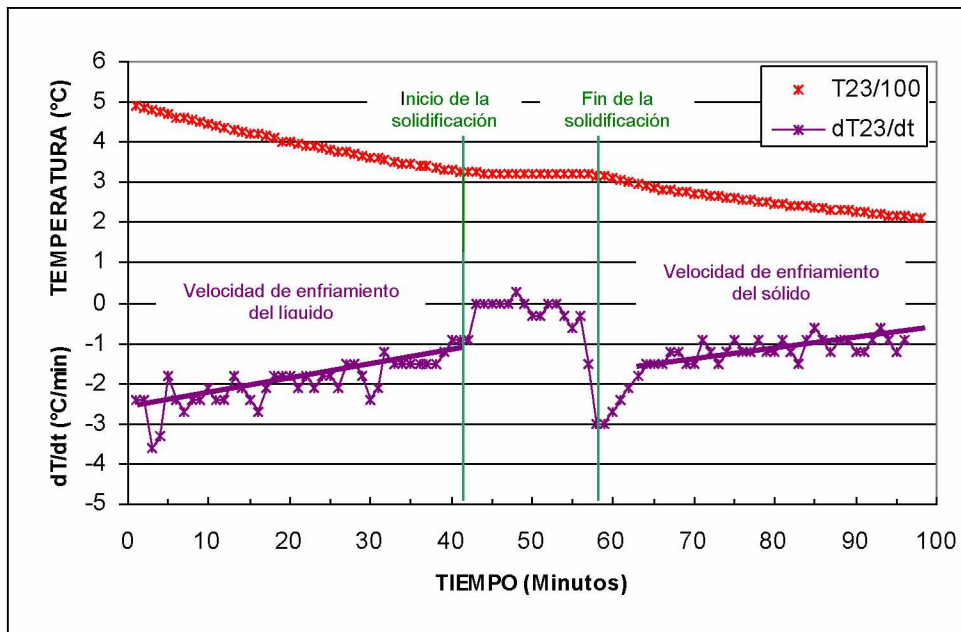


Figura 2.5. Velocidad de enfriamiento vs. tiempo durante la solidificación de una aleación Pb-2%Sn.

En la Figura 2.5. se graficó la curva de temperatura versus tiempo en la posición de la termocupla de más arriba de la probeta, la T23 (por cuestiones de escala se graficó el valor de la temperatura / 100) durante la solidificación de una aleación Pb-2%Sn, experiencia N° 2. Además, se graficó la velocidad de enfriamiento calculada de la siguiente manera:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{T_{xT}^t - T_{xT}^{t-n}}{t^t - t^{t-n}} \quad (2.1.)$$

donde:

x_T = es la posición de la termocupla en la probeta.

T^t = es la temperatura medida por la termocupla en el instante t .

T^{t-n} = es la temperatura medida por la termocupla en el instante $t-n$.

t^t = es el instante t .

t^{t-n} = es el instante $t-n$.

n se tomó en la mayoría de las experiencias igual a 2 minutos a fin de acortar el número de valores a graficar.

Se puede observar que hay dos velocidades de enfriamiento, una para la aleación líquida hasta el inicio de la solidificación y otra velocidad de enfriamiento para la aleación sólida a partir del fin de la solidificación en la termocupla. Durante la etapa de solidificación se observan oscilaciones en la velocidad de enfriamiento a partir del minuto 47, esto se debe a la liberación de calor latente en esta etapa.

Se correlacionó la longitud de la zona columnar con la velocidad de enfriamiento. Para ello se tomaron las velocidades de enfriamiento promedio en estado líquido calculadas para cada experiencia de solidificación direccional de las aleaciones Pb-2%Sn utilizando la misma geometría cilíndrica de las probetas para efectuar la comparación. Un resumen de las velocidades de enfriamiento calculadas en las distintas experiencias y las longitudes de las zonas columnares medidas a partir de la base para cada una de las probetas se observa en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Velocidades de enfriamiento promedios y las correspondientes longitudes de la zona columnar determinadas a partir de la base.

N° Exp.	Velocidad de enfriamiento promedio de la aleación en estado líquida (°C/min)	Longitud de la zona columnar		
		mínima (cm)	máxima (cm)	promedio (cm)
2	3.2	3.7	4.5	4.1
1	3.5	4.5	5.5	5.0
4	3.8	7.5	8.0	7.75
3	4.4	9.5	10.0	9.75

Se puede apreciar en la Figura 2.6. que a medida que se aumenta la velocidad de enfriamiento en el líquido aumenta la longitud de la zona columnar y que la dependencia es casi lineal con un coeficiente de correlación de 0.94 si se toma la longitud máxima de la zona columnar y un coeficiente de correlación de 0.96 si se toma la longitud mínima.

Las expresiones de las rectas de regresión son:

$$L = 4.76 \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right) - 10.7 \quad (cm) \quad (2.2.)$$

tomando la longitud máxima de la zona columnar, y

$$L = 5.10 \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right) - 12.7 \quad (cm) \quad (2.3.)$$

tomando la longitud mínima de la zona columnar.

Si se toma un promedio entre las dos rectas obtenidas anteriormente, las expresiones se reducen a:

$$L = 4.93 \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right) - 11.7 \quad (cm) \quad (2.4.)$$

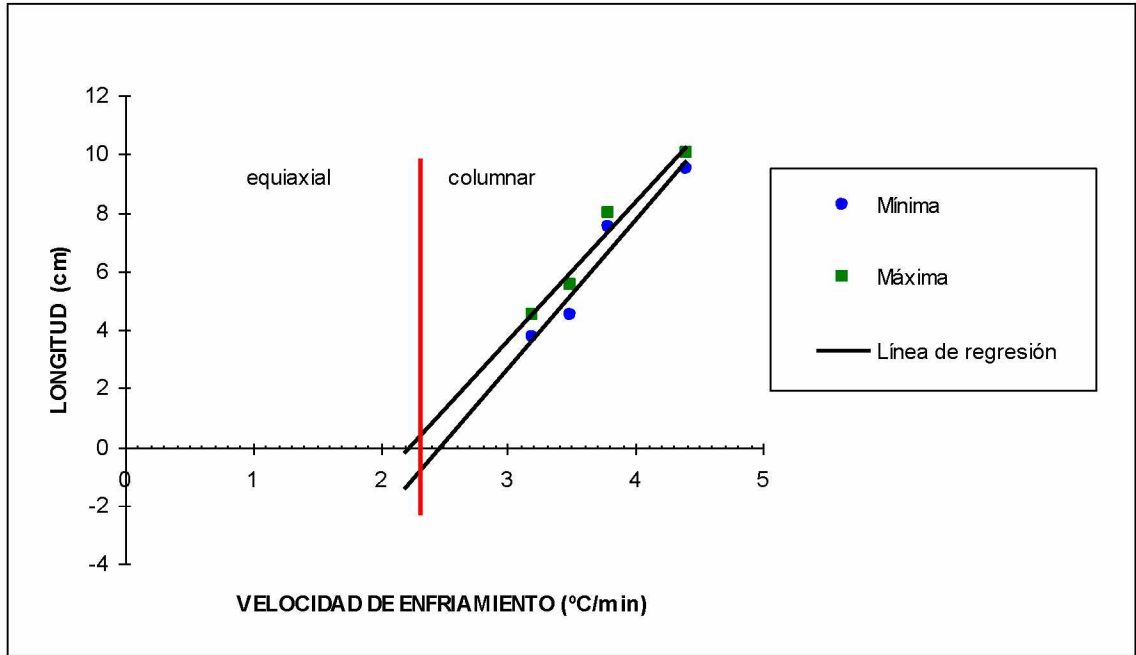


Figura 2.6. Longitud de la zona columnar vs. velocidad de enfriamiento. Pb-2%Sn.

En la Figura 2.6. se puede observar que si se toma la longitud mínima de la zona columnar para velocidades de enfriamiento menores a 2.3°C/min el crecimiento es equiaxial y por encima de dicho valor el crecimiento es columnar. Si se toma la longitud máxima de la zona columnar el valor límite para el crecimiento columnar es 2.5°C/min.

Este análisis también muestra un fuerte efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la longitud de la zona columnar.

Para determinar el efecto de la composición de la aleación sobre la longitud de la zona columnar se consideraron los resultados obtenidos en experiencias con similares velocidades de enfriamiento. Por ejemplo, se comparó el resultado de la Experiencia N° 2 para Pb-2%Sn y la Experiencia N° 7 para Pb-20%Sn, con similares velocidades de enfriamiento (3.2 °C/cm) y que resultaron con longitudes de zona columnar promedio de 4.1 cm y 9 cm, respectivamente; esto es, en este caso duplicando la concentración se duplica la longitud de la zona columnar (ver Tabla 2.3).

Alternativamente, también se pudo comparar la velocidad de enfriamiento necesaria para obtener una dada longitud de zona columnar cuando cambia la concentración. Este efecto puede

verse con ayuda de la Figura 2.7. y la Tabla 2.3. A fin de visualizar el efecto de la composición de la aleación en la longitud de la zona columnar, para cada composición de aleación se dibujó una línea paralela a la de Pb-2%Sn. Sin embargo, esto podría no ser el caso real en vista de que dicha variación podría ser no lineal o tener otras pendientes.

De la Figura se puede observar, por ejemplo, que para obtener una longitud de alrededor de 5 cm en Pb-40%Sn y Pb-2%Sn, es necesario una velocidad de enfriamiento de alrededor de 1.5 y 3.5 °C/min., respectivamente. Esto es, para producir una dada longitud columnar, al incrementar el contenido de Estaño en la aleación se requiere una reducción en la velocidad de enfriamiento. Hay que tener en cuenta que este efecto ocurre para solidificación vertical y en estas aleaciones.

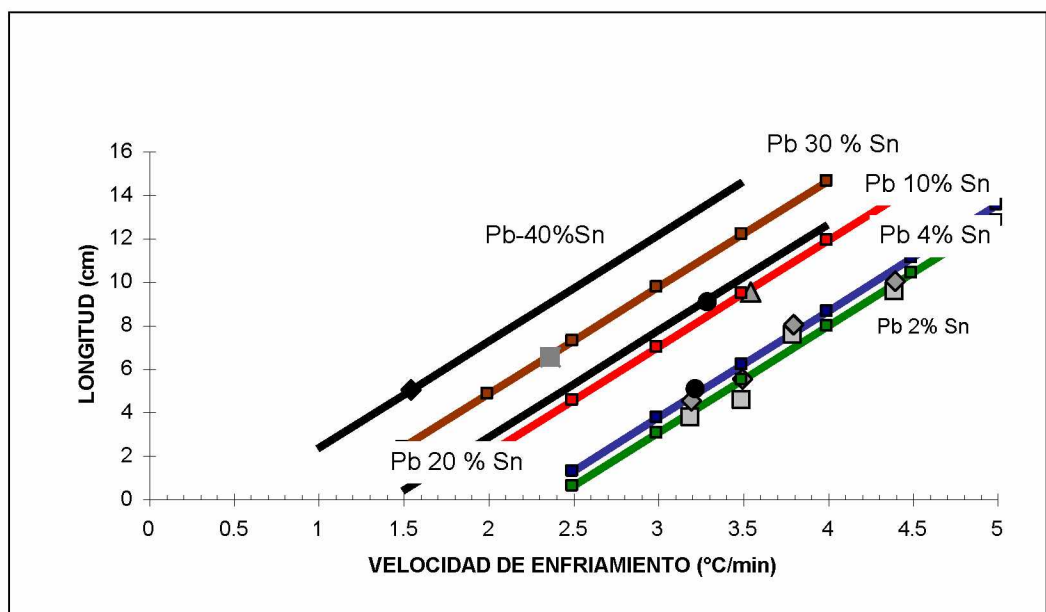


Figura 2.7. Efecto de la composición de la aleación en la longitud de la zona columnar.

Las posiciones de los frentes de solidificación en función del tiempo se determinan por el inicio y el fin de la solidificación en cada termocupla, que corresponden a las temperaturas de liquidus y solidus, respectivamente. Ambos puntos se detectan por los cambios en las pendientes de las curvas de enfriamiento al comienzo y al final de la solidificación. Este criterio se escogió a fin de tener en cuenta el sobreenfriamiento que ocurre antes de la solidificación y la posible recalcancia durante la solidificación de los granos equiaxiales, debido a que este proceso se caracteriza por la nucleación y solidificación de granos en el líquido más bien que el que se observa en un proceso de solidificación normal donde la punta de la dendrita es el frente que avanza en el líquido.

TABLA 2.3.: Longitudes de la zona columnar correspondientes a las velocidades de enfriamiento promedio y observaciones.

N°	Velocidad de enfriamiento promedio (C /min)	Longitud de la zona columnar			q_{critico} (J/cm ² .s)	$V_{\text{interfase critica}}$ (cm/s)
		Mínima (cm)	Máxima (cm)	Promedio (cm)		
1	3.5	4.5	5.5	5.0		
2	3.2	3.7	4.5	4.1	0.19	0.01>v>0.004
3	4.4	9.5	10.0	9.75		
4	3.8	7.5	8	7.75	0.24	0.015>v>0.006
5	3.9	5	5	5	± 0	0.01>v>0.004
6	3.4	9	9.5	9.25	± 0	0.01
7	3.2	9	9	9	0.1	0.012
8	2.3	6	7	6.5	0.16	0.01
9	1.5	4.5	5.5	5		0.008
10	3.5	6.5	7.5	7		0.01
11	2.8	7.7	7.7	7.7	± 0	0.013
12	3.2	Equiaxial	Equiaxial	Equiaxial		0.015
13	2.5	9	10	9.5	± 0	0.025>v>0.01
14	2.5	Equiaxial	Equiaxial	Equiaxial		
15	1.8	Equiaxial	Equiaxial	Equiaxial	± 0	0.01>v>0.004
16	3.4	13	14	13.5	0.21	0.01>v>0.004
17		12.5	12.5	12.5		
18	3	Equiaxial	Equiaxial	Equiaxial	0.27	0.0079
19	4.1	7.8	8.2	8	0.1	0.008
20	3.4	Equiaxial	Equiaxial	Equiaxial		

En la Tabla 2.3., además de las longitudes de la zona columnar y velocidades de enfriamiento, también se pueden observar los valores de velocidad de la interfase y de flujo de calor en el lapso de tiempo en que ocurre la TCE, los cuales se denominan velocidad de interfase crítica, $V_{\text{interfase critica}}$ y flujo de calor crítico, q_{critico} , correspondientemente.

En la Figura 2.8. se graficaron las posiciones de los frentes líquidos en función del tiempo para cuatro experiencias en Pb-2%Sn y en la Figura 2.9. las posiciones de los frentes sólidos para las mismas experiencias.

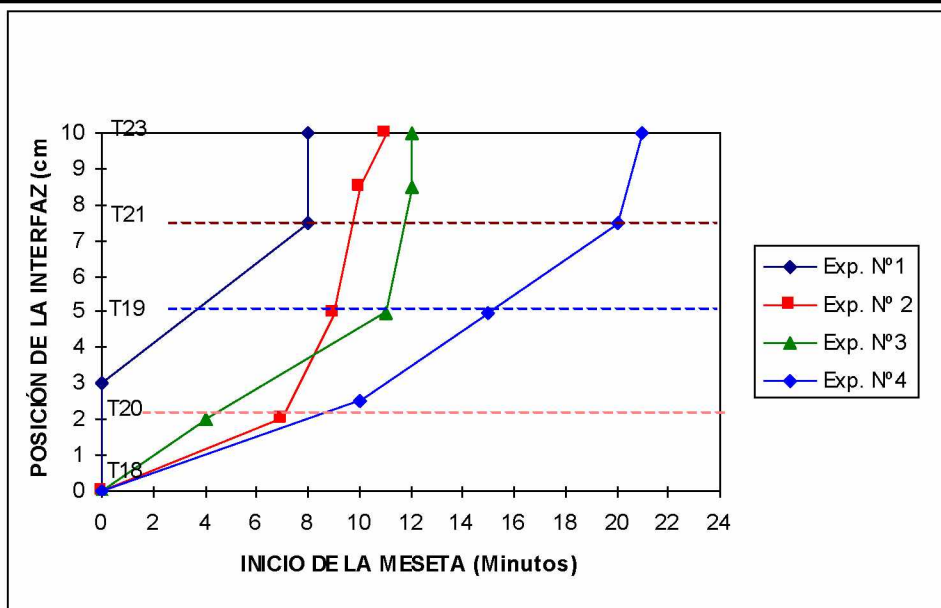


Figura 2.8. Posición del frente líquido vs. tiempo durante la solidificación de las aleaciones Pb-2%Sn.

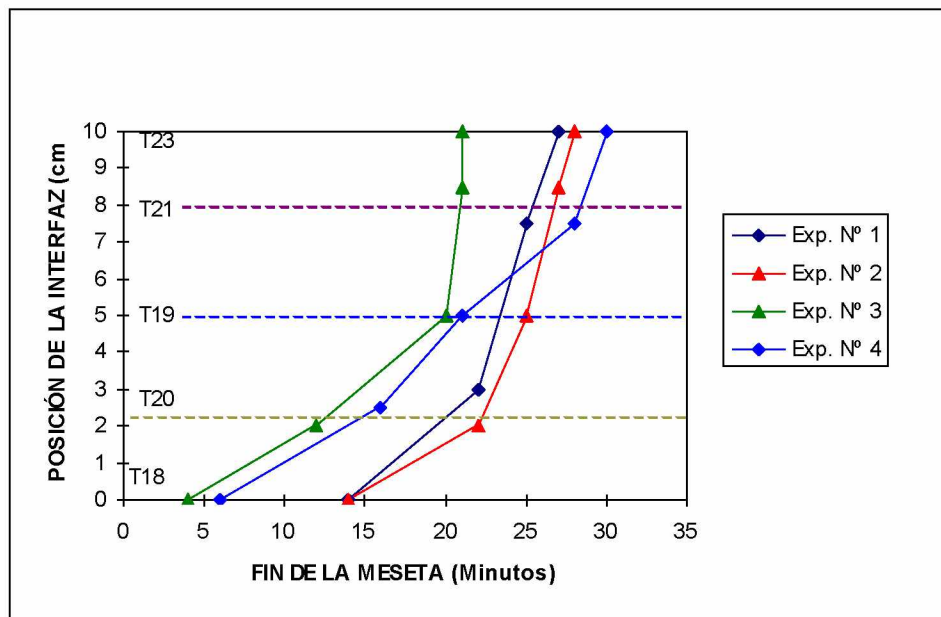


Figura 2.9. Posición del frente sólido vs. tiempo durante la solidificación de las aleaciones Pb-2%Sn.

El tiempo de solidificación local en la posición de cada termocupla se determina por el periodo de tiempo que toma a la temperatura ir de la temperatura liquidus a la solidus. En la Figura 2.10. se graficó para un número de experiencias que cubre el rango completo de solidificación empleado. El comportamiento de este parámetro se puede describir desde dos puntos de vista. El primero, a una dada composición, normalmente se incrementa después de la transición, como puede observarse en varias experiencias. De otra manera, el tiempo de solidificación se incrementa notablemente con el contenido de Estaño de la aleación. Esto se puede explicar teniendo en cuenta el diagrama de fase, que muestra una mayor diferencia entre las temperaturas de liquidus y solidus, conforme aumenta la cantidad de eutéctico, entonces, debe esperar un mayor tiempo para alcanzar la temperatura de

solidificación y, considerando que el flujo de calor no difiere substancialmente en las experiencias, se requiere de un mayor tiempo para la solidificación.

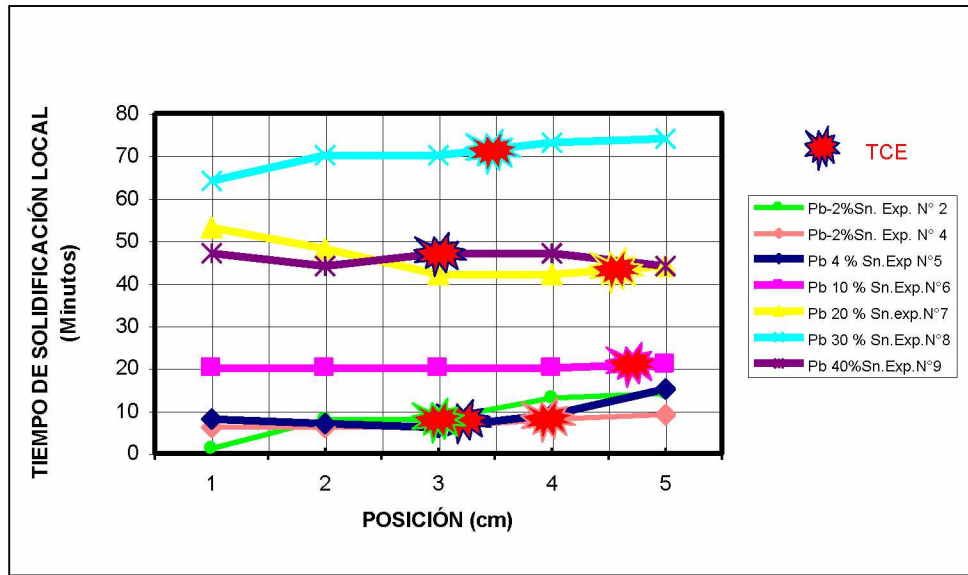


Figura 2.10. Tiempo de solidificación local versus posición.

Se demostró que durante la solidificación de una aleación, los parámetros característicos son muy dinámicos. De todos ellos, la velocidad de solidificación es la más relevante. En el caso de las aleaciones, la velocidad se describe completamente mediante tres parámetros; la velocidad de los frentes líquido y sólido y el tiempo de solidificación local.

La velocidad de solidificación no es constante. Siguiendo cuidadosamente ambos frentes conforme pasan las posiciones de las termocupas, es posible determinar la posición de ambos frentes y sus velocidades, las cuales se pueden determinar como una función del tiempo y de la posición. Un resultado típico de la posición del frente líquido como una función del tiempo se representa en la Figura 2.11. Se puede notar que después de 10 minutos la posición del frente líquido avanza muy rápidamente. El origen del tiempo en la Figura 2.11. corresponde al inicio de la solidificación en la termocupla de la base. De otra manera, el frente sólido se mueve detrás del frente líquido a una velocidad, que después de la transición, es similar a la velocidad del frente líquido y se acelera mucho menos que el líquido después de la transición. La posición de la interfase líquida se puede ajustar mediante una función potencial como $x_L = 5 \cdot 10^{-9} \cdot t^{7.4598}$, donde $[x_L] = \text{cm} / \text{min}$ y $[t] = \text{minutos}$. La velocidad se deriva a partir de esta función potencial como $v_L = 4 \cdot 10^{-8} t^{6.4598}$, o sustituyendo t de la primera ecuación en v_L se obtiene $v_L = 5.1859 \cdot 10^{-7} \cdot x_L^{0.865948}$.

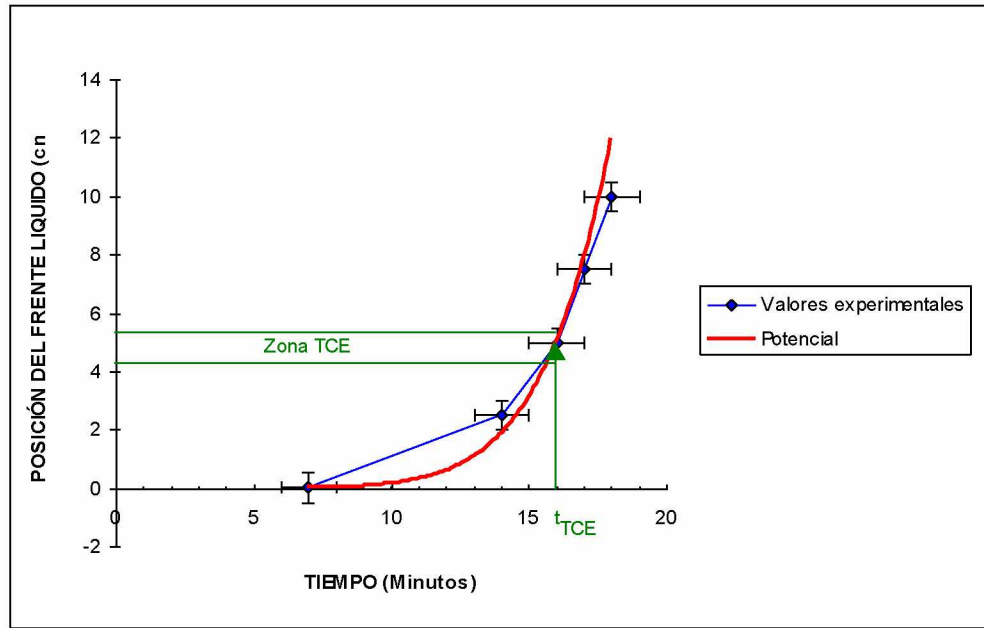
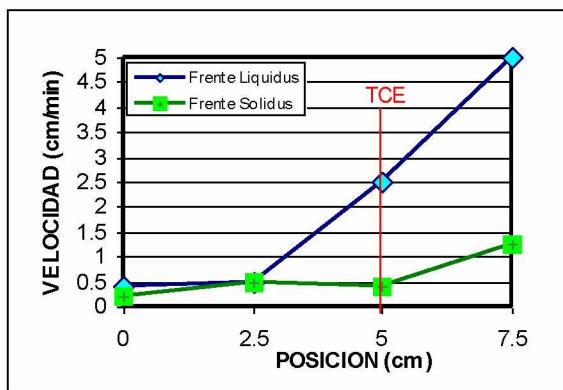
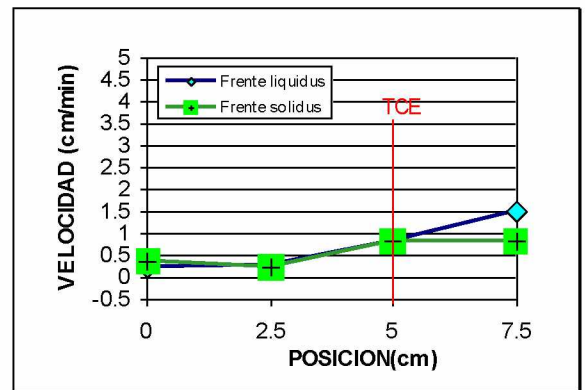


Figura 2.11. Posición del frente líquido versus tiempo. Experiencia N°2. Pb-2%Sn.

La velocidad del frente sólido permanece baja. Ambas velocidades se representan en la Figura 2.12.a). Se observa que como resultado de esto, la zona pastosa se incrementa muy rápidamente. Por otra parte hay una dirección específica de movimiento de la interfase, que es en dirección ascendente; indicando que la extracción de calor es desde la base y que la nucleación de nuevos granos es en forma de cascada más bien que una nucleación homogénea. Este comportamiento se observa en todas las experiencias en que la transición conduce a una región equiaxial suficiente como para adquirir datos para esta clase de análisis, como en la Figura 2.12.b). para una aleación que contiene Pb-40%Sn y la transición ocurre a una distancia de 5 cm desde la base.



(a)



(b)

Figura 2.12. Velocidades de los frentes liquidus y solidus. a) Pb-2%Sn. b) Pb-40%Sn.

Los gradientes de temperatura se calculan hacia adelante, dividiendo la diferencia de temperatura entre las termocuplas por la distancia de separación entre ellas. El error en las lecturas de temperaturas, considerando el procedimiento promedio y la sensibilidad del adquisidor de datos en

el proceso digital, es $\Delta T = 0.5^\circ\text{C}$. En el caso de la distancia entre termocupas, el error de apreciación es $\Delta x = 1\text{mm}$, entonces el error relativo en la medición de los gradientes resulta en:

$$\Delta G = G \cdot \left(\left(\frac{0.5 + 0.5}{T_{i-1} - T_i} \right) + \frac{0.1}{2.5} \right) = \frac{G}{T_{i-1} - T_i} + 0.04.G \quad (2.5.)$$

donde el valor de la separación entre termocupas es de 25 mm .

Los gradientes se calcularon de las lecturas de las cinco termocupas para la experiencia N°4 como se indica en la Figura 2.13. Estos se denominan G_1 , G_2 , G_3 y G_4 . El periodo de tiempo es de 30 minutos, que comprende la solidificación completa incluyendo la transición.

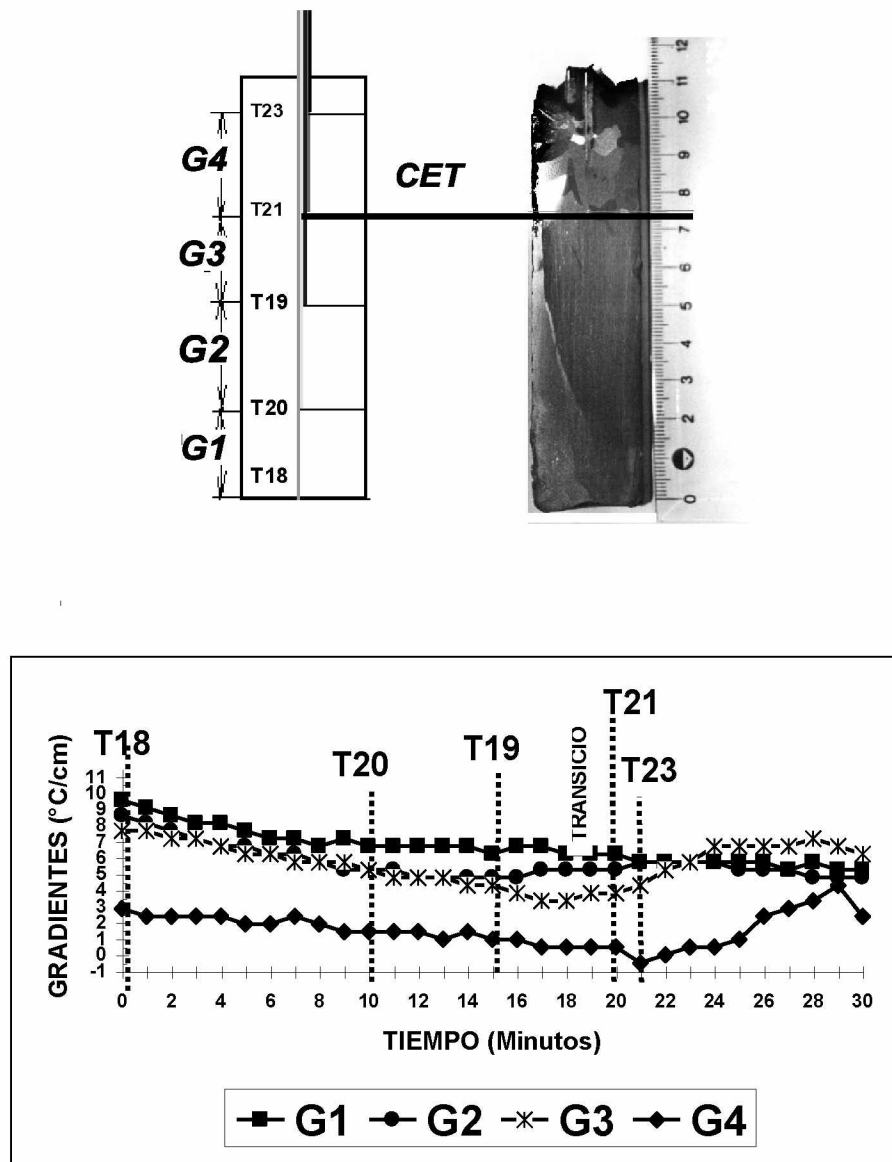


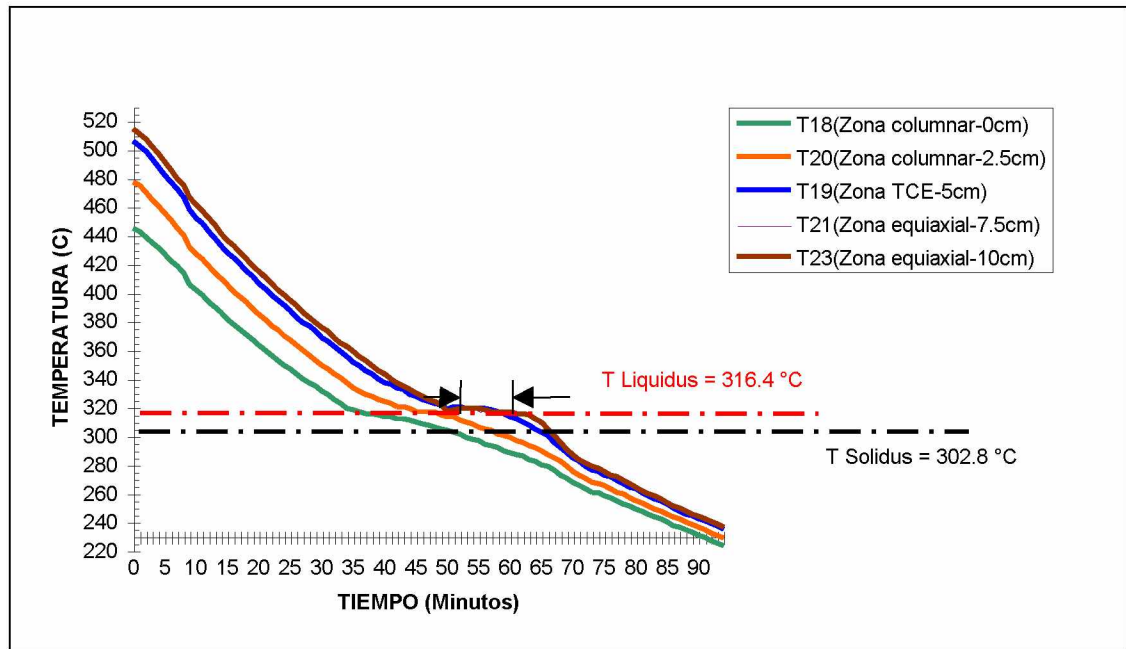
Figura 2.13. Gradientes de temperatura adelante de la interfase. Experiencia N° 4. Pb-2%Sn.

Las líneas verticales en la Figura muestran el tiempo en el que el frente líquido alcanza la posición de cada termocupla; la línea T18 coincide con el eje vertical y corresponde al origen de tiempos en el eje de las abscisas. Durante los primeros 20 minutos, que es el tiempo en el que ocurre la transición en la termocupla T21 los gradientes son positivos. Al comienzo los gradientes son mayores con valores de alrededor de $10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ en la base de la probeta y $3^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ en la parte superior. Estos valores disminuyen gradualmente. A los 20 minutos cuando ocurre la transición, el gradiente en el líquido se vuelve pequeño y levemente negativo. Después de esto, los gradientes se incrementan hacia el final del enfriamiento del sólido. Se observó similar comportamiento en todas las experiencias, con valores de gradientes calculados para la transición de $-0.8^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ a $1^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. Los valores para todas las experiencias se indican en la Tabla 2.1. La dispersión en los valores de gradientes está asociado con el hecho de que la transición ocurre usualmente entre dos termocuplas; y por lo tanto, el valor calculado es un valor promedio sobre la región que incluye la zona pastosa y el líquido. Además, en concordancia con el error relativo calculado previamente, a estos bajos valores de diferencia de temperatura, el error en los gradientes calculados no debe ser mayor al 45 %. De tal modo que, teniendo en cuenta estas consideraciones, se puede concluir que dentro del error la composición de la aleación no tiene un efecto sobre el gradiente de temperatura durante la transición.

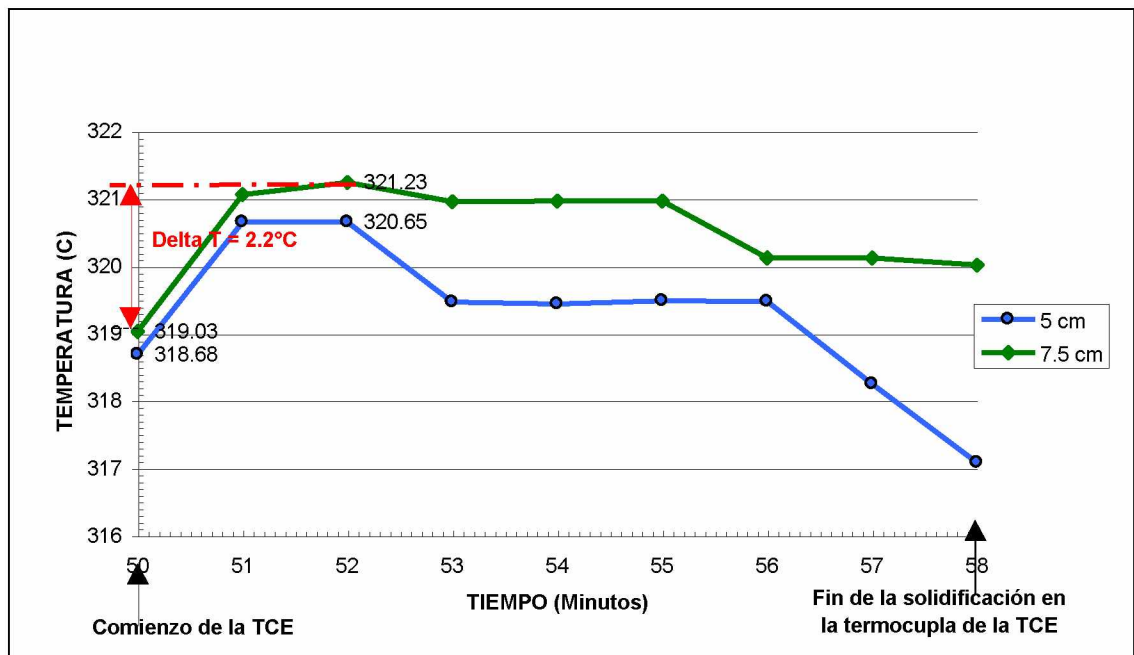
En algunas experiencias donde ocurrió la transición se observó un efecto de recalcancia. Las características de esta observación pueden describirse utilizando las Figuras 2.14. (a) y (b), como sigue.

La Figura 2.14 (b) representa una ampliación de un corto periodo de tiempo de la región de la Figura 2.14 (a) para las termocuplas T19 y T21 ubicadas en la región de la probeta que corresponde a la transición de estructura. Las medidas corresponden a la Experiencia N° 5 para Pb-4%Sn. La separación entre termocuplas en este caso es de 2.5 cm. En la Figura 2.14 (b) las lecturas de temperatura muestran que después del inicio de la transición (que ocurre después de los 50 minutos en el gráfico), hay un leve incremento en la temperatura por encima del plató después de alcanzar un valor mínimo. Este incremento es, en este caso, de aproximadamente 2.2°C . Este es un valor pequeño considerando el hecho de que las temperaturas graficadas corresponden a valores promedios sobre un minuto de lecturas hechas cada 10 segundos. La duración de esta recalcancia es de unos pocos minutos (2 a 5 minutos aproximadamente); sin embargo la región afectada puede ser más grande que la separación entre termocuplas (2.5 cm).

Similares efectos se observan en otras experiencias en que la transición ocurre cercana a la termocupla como en la Experiencia N° 2 para Pb-2%Sn y la Experiencia N° 6 para Pb-10%Sn con un arresto térmico de 1.4°C y 1.29°C , respectivamente.



(a)



(b)

Figura 2.14.(a)Gráfica de temperatura vs tiempo. Aleación Pb-4%Sn. Experiencia N°5.

(b) Lecturas de temperatura después del inicio de la transición para las termocuplas T19 y T21.

Aleación Pb-4%Sn. Experiencia N° 5.

2.8. CALCULO DE LAS CONDUCTIVIDADES TÉRMICAS DE ALEACIONES PLOMO ESTAÑO.

En aleaciones Plomo-Estaño la conductividad térmica depende no solamente de la composición sino también de la temperatura y del estado de la aleación. Los valores calculados en un trabajo previo⁽¹⁾ se muestran en la Figura 2.15. para los estados líquido y [sólido + líquido] (zona pastosa) en función de la concentración. Las conductividades se calcularon a 350 °C para el líquido y a 240 °C para el sólido y el estado pastoso.

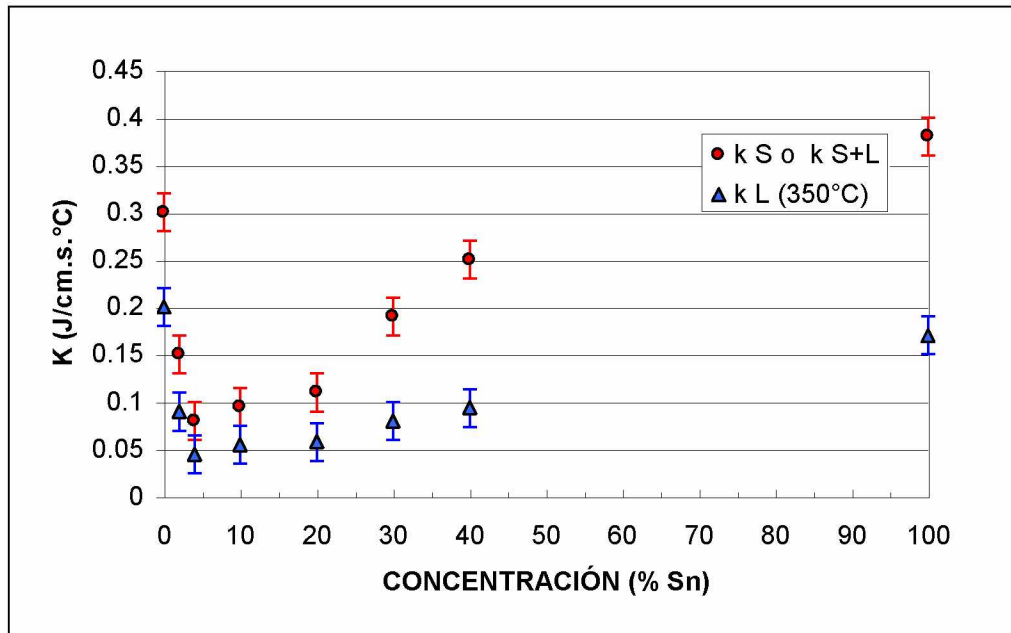


Figura 2.15. Conductividades térmicas de aleaciones Pb-Sn sólidas y líquidas.

Se observa que ambas conductividades primero disminuyen con la concentración de Estaño y luego comienzan a aumentar hasta alcanzar la conductividad del Estaño puro. También hay que tener en cuenta que la conductividad térmica aumenta con la temperatura (aquí no se realiza una discusión al respecto). Se observa que el líquido tiene una conductividad térmica que es siempre más baja que el sólido.

2.9. CALCULO DEL TAMAÑO DE GRANO.

Se midió el tamaño de grano en ambas zonas equiaxial y columnar de la probeta; en esta última, más que el tamaño se midió el ancho de los granos columnares.

A fin de medir el tamaño de grano equiaxial, a partir de la transición de estructura columnar a equiaxial, TCE, se dividió cada probeta en intervalos iguales. En cada intervalo se determinó el diámetro medio de los granos equiaxiales según norma ASTM E 112⁽²⁰⁵⁾. En la Figura 2.16. se observan los intervalos donde se efectuaron las mediciones del tamaño de grano equiaxial para un caso típico.

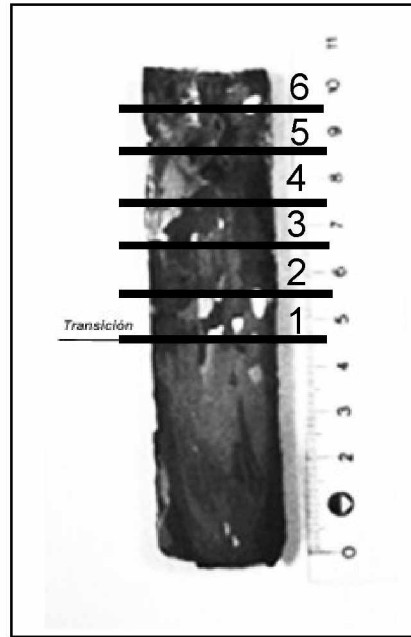
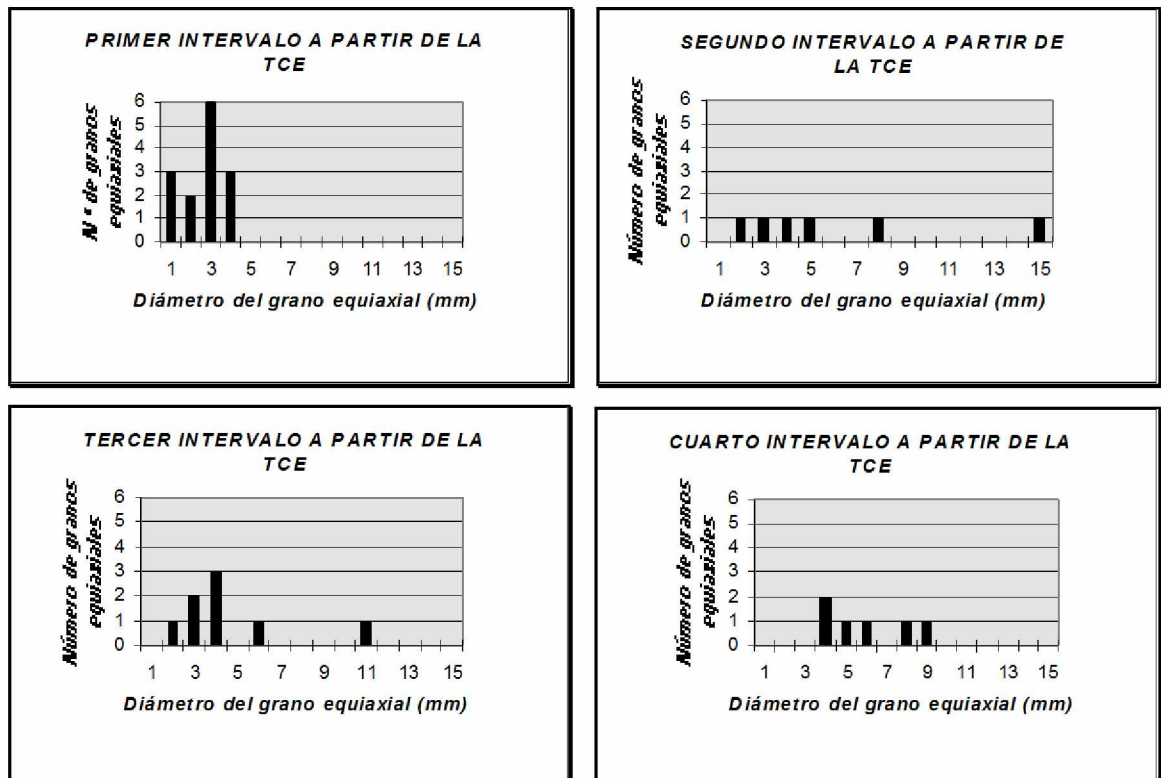


Figura 2.16. Probeta de aleación Pb-2%Sn .Experiencia N° 2.

Los resultados obtenidos para la experiencia N° 2 se muestran en la Figura 2.17., en ella se presentan los histogramas de frecuencias del número de granos equiaxiales por tamaño en cada intervalo a partir de la TCE, para dicha experiencia con aleación Pb-2%Sn.



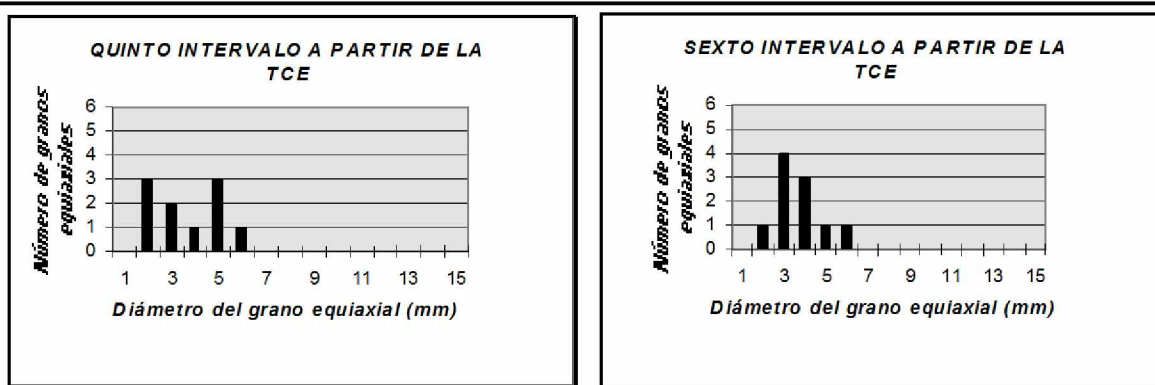


Figura 2.17. Histogramas de frecuencias del número de granos equiaxiales por tamaño en cada intervalo a partir de la TCE. Experiencia N°2. Pb-2%Sn.

Los resultados para tres experiencias en Pb-2%Sn se presentan en la Figura 2.18 a) a c) y en la Figura 2.18 d) para una experiencia con Pb-4%Sn. En todas las Figuras se grafica el tamaño como una función de la distancia desde la base de la muestra en dos regiones: columnar y equiaxial.

Cuando se compara el ancho de grano columnar para aleaciones Pb-2%Sn, se observan tres comportamientos. Desde a) hasta c) el tamaño disminuye, permanece constante y se incrementa con la distancia desde la base de la muestra. En la Figura 2.18b), la probeta muestra sólo dos granos columnares (posiblemente un bicristal). En la Figura 2.18d) se observa una disminución del tamaño para Pb-4%Sn.

Al inicio de la TCE las cuatro probetas muestran una fuerte disminución del tamaño de grano a alrededor de 3 mm. Entonces, el tamaño se incrementa en la región completamente equiaxial; hasta que, y dependiendo de la longitud de la zona equiaxial, el tamaño continua incrementándose (Figura 2.18a)) o disminuye (Figuras 2.18c) y 2.18d)). Hay que notar que el crecimiento columnar en ningún caso se restaura para las condiciones experimentales empleadas en el presente trabajo.

A fin de comparar las observaciones anteriores con las experiencias en otras aleaciones publicadas en la literatura, se determinó el tamaño de grano en un número de micrografías disponibles. Los resultados se muestran en la Figura 2.19 desde a) hasta d) como sigue; Figura 2.19 a) para Pb-1.5%Sn⁽⁶¹⁾, la Figura 2.19 b) para Sn-10%Pb⁽⁶⁵⁾, la Figura 2.19 c) para Al-6%Si⁽²⁰⁶⁾, la Figura 2.19 d) para Al-7%Si⁽⁶⁸⁾. Observando las Figuras, es posible ver que las curvas obtenidas para la zona equiaxial son similares a las curvas de la Figura 2.18. Por lo tanto, en el presente caso, en la zona columnar, el tamaño se incrementa (Figuras 2.19a) y d)) o permanece constante (Figura 2.19b)).

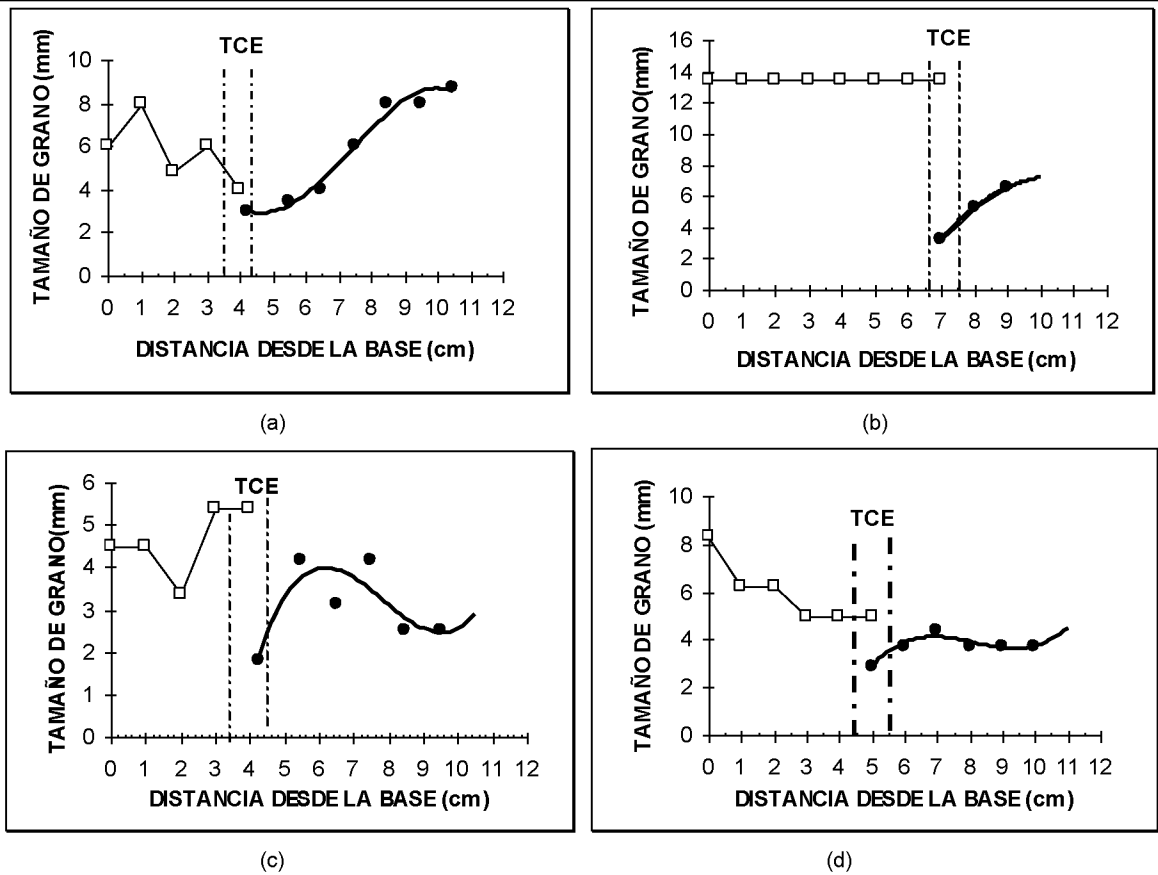


Figura 2.18. Tamaño de grano en función de la distancia desde la base. (a) a (c) Pb-2%Sn. (d) Pb-4%Sn.

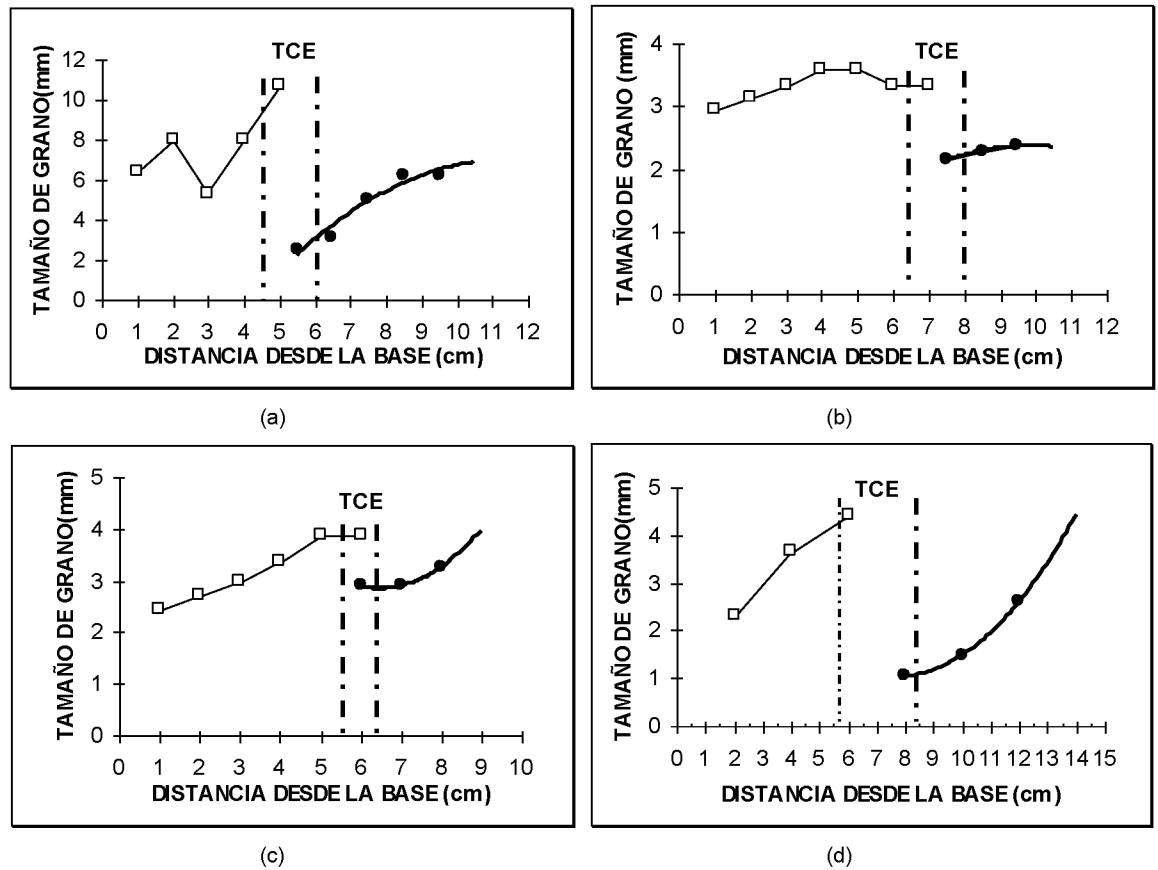


Figura 2.19. Tamaño de grano en función de la distancia desde la base. (a) Pb-1.5%Sn⁽⁶¹⁾, (b) Sn-10%Pb⁽⁶⁵⁾, (c) Al-6%Si⁽²⁰⁶⁾ y (d) Al-7%Si⁽⁶⁸⁾.

De los resultados que se muestran en ambas Figuras se puede concluir que no hay correlación entre el tamaño de grano de la zona columnar y la transición. La transición en tamaño de grano es brusca; por lo tanto si ocurre en una región donde se observan ambas clases de granos y luego de la transición hay un incremento gradual en el tamaño de grano de la zona equiaxial, el cual puede disminuir, aumentar o permanecer constante en la región completamente equiaxial. Finalmente, se observa que en ningún caso se restaura el crecimiento columnar.

CAPITULO III

CALCULO DE LAS PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES

3.1. INTRODUCCION.

En este Capítulo se explica cómo se determinaron las propiedades de las aleaciones, esto es, la determinación de: las funciones de las líneas liquidus y solidus del diagrama de equilibrio, la función de transformación de la concentración en peso a concentración atómica, el calor específico, la densidad y la conductividad térmica en función de la temperatura y la concentración, la fracción de sólido mediante la regla de la palanca y la regla de la palanca modificada, la entalpía en función de la temperatura y la concentración.

Este estudio es de suma importancia, ya que muchos modelos realizan simplificaciones que llevan a resultados que no reproducen las condiciones reales de los procesos de solidificación.

3.2. FUNCIONES DEL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO Pb-Sn EN LA REGION RICA EN Pb HASTA UNA CONCENTRACION ATOMICA DE Sn DE 0.74.

A partir de los datos del diagrama de equilibrio del sistema binario Plomo - Estaño de la Figura 3.1. se obtuvieron las expresiones polinomiales de la variación de las temperaturas liquidus y solidus con la concentración atómica (Ver Figura 3.2.).

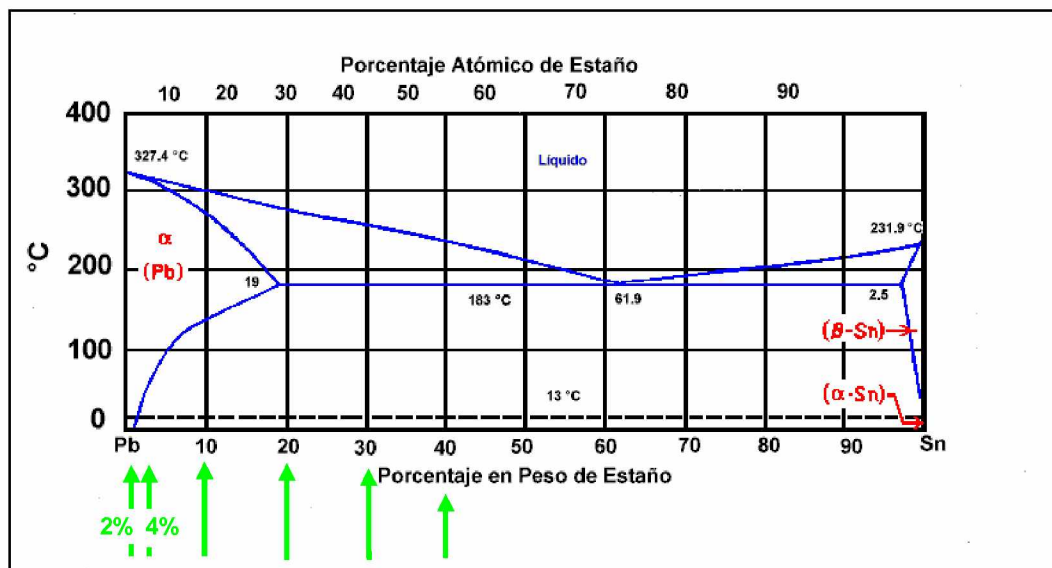


Figura 3.1. Diagrama de equilibrio Plomo - Estaño. (Tomada del Metals Handbook. Desk Edition, p. 2.27, 1985. American Society for Metals, Metals Park Ohio⁽²⁰⁵⁾).

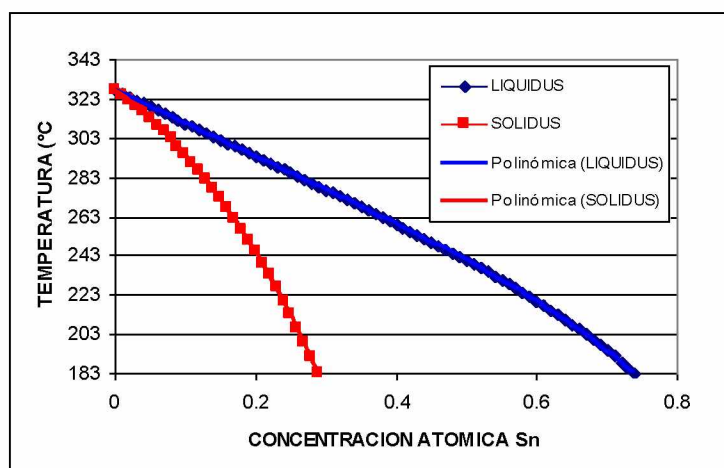


Figura 3.2. Variación de la temperatura con la concentración atómica de Sn en aleaciones Pb-Sn.

El ajuste de los puntos de la Figura 3.2. se determinó con un polinomio de interpolación de quinto orden para el líquido:

$$T_{LIQUIDUS} = -202.7262 * x_{Sn}^5 + 172.3401 * x_{Sn}^4 - 94.8061 * x_{Sn}^3 + 25.6175 * x_{Sn}^2 - 171.6292 * x_{Sn} + 327.5216$$

$$R^2 = 0.99999995 \quad (3.1)$$

Y de tercer orden para el sólido:

$$T_{SOLIDUS} = -736.6112 * x_{Sn}^3 - 599.8164 * x_{Sn}^2 - 262.4292 * x_{Sn} + 327.5375 \quad (3.2)$$

$$R^2 = 0.9999998$$

3.3. FUNCIONES PARA CALCULAR LAS CONCENTRACIONES ATOMICAS DEL ESTAÑO LIQUIDO Y SOLIDO EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.

El ajuste de los puntos de la Figura 3.3. se determinó, entre 183 °C y 327.45°C, con dos polinomios de concentración atómica en función de la temperatura.

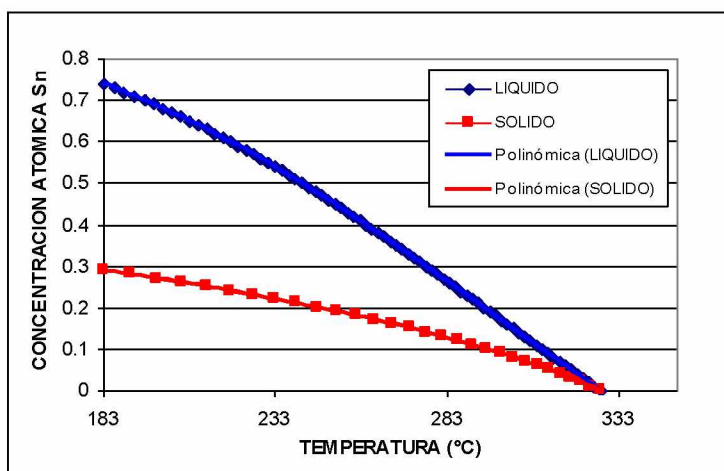


Figura 3.3. Variación de la concentración atómica de Sn con la temperatura en aleaciones Pb-Sn.

Para el Estaño líquido el polinomio de concentración atómica en función de la temperatura es el siguiente:

$$x_S = -4.3253 \cdot 10^{-12} \cdot T^5 + 5.6593 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 - 2.8612 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 6.8713 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 8.1728 \cdot 10^{-2} \cdot T + 4.7589$$

$$R^2 = 0.99999998 \quad (3.3)$$

Para el Estaño sólido el polinomio de concentración atómica en función de la temperatura es el siguiente:

$$x_S = -2.9767 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 + 2.6353 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 9.1004 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 1.2958 \cdot 10^{-2} \cdot T - 0.3153 \quad (3.4)$$

$$R^2 = 0.9999994$$

3.4. FUNCION DE TRANSFORMACION DE LA CONCENTRACION EN PESO A CONCENTRACION ATOMICA.

Debido a la necesidad de utilizar en los cálculos concentraciones atómicas en lugar de concentraciones en peso, a partir de la siguiente expresión:

$$x_{AT}^{Sn} = x_{WT}^{Sn} \cdot \frac{(PM_{Pb} \cdot x_{WT}^{Pb} + PM_{Sn} \cdot x_{WT}^{Sn})}{PM_{Sn}} \quad (3.5)$$

donde:

x_{AT}^{Sn} = concentración atómica de Estaño

x_{WT}^{Sn} = concentración en peso de Estaño

PM_{Pb} = peso molecular del Plomo = 207.21 g / mol ⁽²⁰⁷⁾

PM_{Sn} = peso molecular del Estaño = 118.7 g / mol ⁽²⁰⁷⁾

se dedujo la ecuación (3.6) de transformación de concentraciones en peso a concentraciones atómicas:

$$x_{AT}^{Sn} = 1.745(x_{WT}^{Sn}) - 0.745(x_{WT}^{Sn})^2 \quad (3.6)$$

3.5. CALCULO DEL CALOR ESPECIFICO COMO UNA FUNCION DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACION.

De la literatura ^(208,205) se obtuvieron las siguientes expresiones de calor específico en función de la temperatura:

$$Cp_{PbL} = 0.1373226 \quad \frac{J}{g^{\circ}C} \quad (3.7)$$

$$Cp_{SnL} = 0.2326654 \quad \frac{J}{g^{\circ}C} \quad (3.8)$$

$$Cp_{PbS} = 0.000040792909 * T + 0.1165223 \quad \frac{J}{g^{\circ}C} \quad (3.9)$$

$$Cp_{SnS} = 0.00016921124 * T + 0.1780243 \quad \frac{J}{g^{\circ}C} \quad (3.10)$$

donde:

Cp_{PbL} = es el calor específico del Plomo líquido

Cp_{SnL} = es el calor específico del Estaño líquido

Cp_{PbS} = es el calor específico del Plomo sólido

Cp_{SnS} = es el calor específico del Estaño sólido

T = es la temperatura en $^{\circ}C$

➤ Si T es mayor o igual a la temperatura $T_{Liquidus}$, se utiliza la siguiente expresión:

$$Cp_{Aleación\ Líquida} = Cp_{PbL} * \left(1 - \frac{C_A}{100}\right) + Cp_{SnL} * \left(\frac{C_A}{100}\right) \quad \frac{J}{g^{\circ}C} \quad (3.11)$$

donde C_A es la concentración de la aleación.

➤ Si $T_{Liquidus} > T > T_{Solidus}$, se utiliza la siguiente expresión:

$$Cp_{Líquido} = Cp_{PbL} * \left(1 - \frac{Cx_L}{100}\right) + Cp_{SnL} * \left(\frac{Cx_L}{100}\right) \quad \frac{J}{g^{\circ}C} \quad (3.12)$$

$$Cp_{Sólido} = Cp_{PbS} * \left(1 - \frac{Cx_S}{100}\right) + Cp_{SnS} * \left(\frac{Cx_S}{100}\right) \quad \frac{J}{g^{\circ}C} \quad (3.13)$$

donde C_{xL} es la concentración del líquido y C_{xS} es la concentración del sólido.

Además:

$$Cp_{Aleación} = f_{Sólido} * Cp_{Sólido} + f_{Líquido} * Cp_{Líquido} \quad (3.14)$$

➤ Si T es menor que la temperatura $T_{Solidus}$, se utiliza la siguiente expresión:

$$Cp_{Aleación\ Sólida} = Cp_{PbS} * \left(1 - \frac{C_A}{100}\right) + Cp_{SnS} * \left(\frac{C_A}{100}\right) \quad \frac{J}{g^{\circ}C} \quad (3.15)$$

3.6. CALCULO DE LA DENSIDAD COMO UNA FUNCION DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACION DE LA ALEACION.

A partir de datos de la literatura^(208,205) se obtuvieron las siguientes expresiones de densidad en función de la temperatura que se grafican en las Figuras 3.4.y 3.5.:

$$d_{PbL} = -0.0012 * T + 11.067 \quad \frac{g}{cm^3}; \quad R^2 = 0.9998 \quad ; \quad Ve_{PbL} = \frac{1}{d_{PbL}} \quad (3.16)$$

$$d_{SnL} = 7.3 \quad \frac{g}{cm^3} \quad ; \quad Ve_{SnL} = \frac{1}{d_{SnL}} \quad (3.17)$$

$$d_{PbS} = -0.0008 * T + 11.356 \quad \frac{g}{cm^3}; \quad R^2 = 1 \quad ; \quad Ve_{PbS} = \frac{1}{d_{PbS}} \quad (3.18)$$

$$d_{SnS} = -0.0016 * T + 7.3311 \quad \frac{g}{cm^3} \quad ; \quad R^2 = 1 \quad ; \quad Ve_{SnS} = \frac{1}{d_{SnS}} \quad (3.19)$$

donde:

d_{PbL} = es la densidad del Plomo líquido

d_{PbS} = es la densidad del Plomo sólido

d_{SnL} = es la densidad del Estaño líquido

d_{SnS} = es la densidad del Estaño sólido

Ve_{PbL} = es el volumen específico del Plomo líquido

Ve_{SnL} = es el volumen específico del Estaño líquido

Ve_{PbS} = es el volumen específico del Plomo sólido

Ve_{SnS} = es el volumen específico del Estaño sólido

T = es la temperatura en °C.

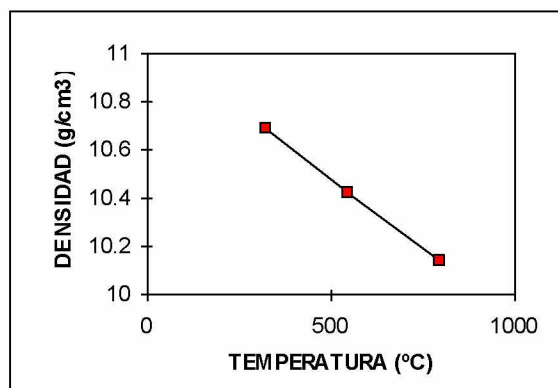


Figura 3.4. Densidad del Plomo líquido en función de la temperatura.

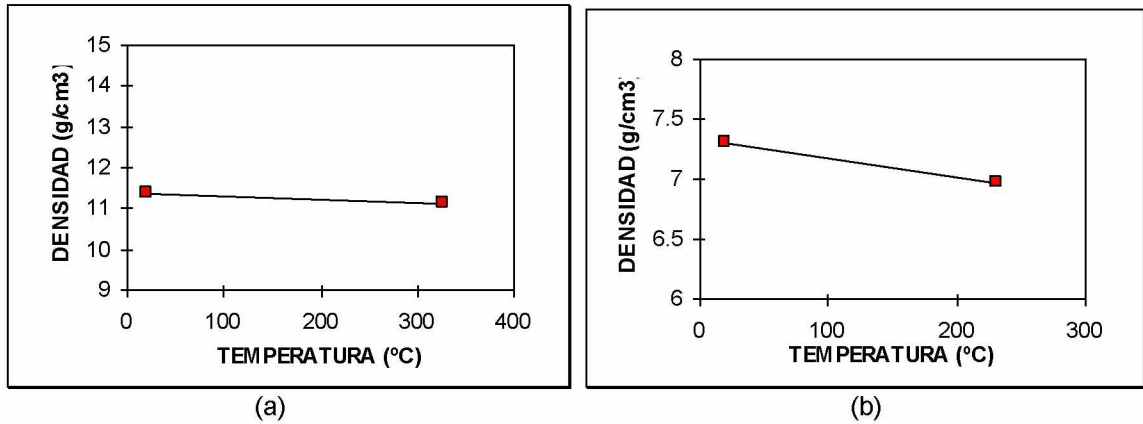


Figura 3.5. Densidad en función de la temperatura. (a) Plomo sólido. (b) Estaño sólido.

- Si T es mayor o igual a la temperatura T_{Liquidus} , se utiliza la siguiente expresión:

$$Ve_{A_L} = Ve_{Pb_L} * \left(1 - \frac{C_A}{100}\right) + Ve_{Sn_L} * \left(\frac{C_A}{100}\right) \quad ; \quad d_{A_L} = \frac{1}{Ve_{A_L}} \quad (3.20)$$

donde

Ve_{A_L} = es el volumen específico de la aleación líquida

d_{A_L} = es la densidad de la aleación líquida.

- Si $T_{\text{Liquidus}} > T > T_{\text{Solidus}}$, se utilizan las siguientes expresiones:

$$Ve_{A_L} = Ve_{Pb_L} * \left(1 - \frac{Cx_L}{100}\right) + Ve_{Sn_L} * \left(\frac{Cx_L}{100}\right) \quad (3.21)$$

$$Ve_{A_S} = Ve_{Pb_S} * \left(1 - \frac{Cx_S}{100}\right) + Ve_{Sn_S} * \left(\frac{Cx_S}{100}\right) \quad (3.22)$$

donde Ve_{A_S} = es el volumen específico de la aleación sólida

$$Ve_A = f_S * Ve_{A_S} + f_L * Ve_{A_L} \quad ; \quad d_A = \frac{1}{Ve_A} \quad (3.23)$$

donde Ve_A = es el volumen específico de la aleación y d_A = es la densidad de la aleación.

- Si T es menor que la temperatura T_{Solidus} , se utiliza la siguiente expresión:

$$Ve_{A_S} = Ve_{Pb_S} * \left(1 - \frac{C_A}{100}\right) + Ve_{Sn_S} * \left(\frac{C_A}{100}\right) \quad ; \quad d_{A_S} = \frac{1}{Ve_{A_S}} \quad (3.24)$$

donde

Ve_{A_S} = es el volumen específico de la aleación sólida

d_{A_S} = es la densidad de la aleación sólida.

3.7. CALCULO DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA COMO UNA FUNCION DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACION DE LA ALEACION.

- Si la temperatura T es mayor que la temperatura T_{Liquidus} :

En función a datos tabulados^(208,205,209,210) se determinó la variación de la conductividad térmica del Plomo y el Estaño líquidos con la temperatura como se indica en la Figura 3.6.

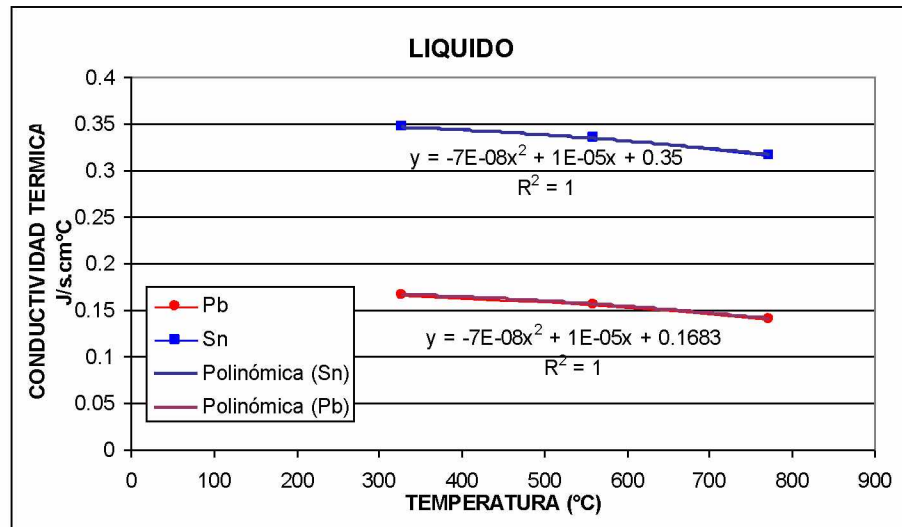


Figura 3.6. Conductividad térmica del Plomo y el Estaño líquidos versus temperatura.

A partir de los polinomios de ajuste de la Figura 3.6., se determinó la siguiente expresión para la conductividad térmica de la aleación líquida:

$$K_{A_L} = [-7 * 10^{-8} T^2 + 0.00001 T + 0.1683] X_{Pb} + [-7 * 10^{-8} T^2 + 0.00001 T + 0.35] X_{Sn} \quad (3.25)$$

donde:

K_{A_L} = es la conductividad térmica de la aleación líquida

$$X_{Pb} = 1 - \frac{C_A}{100}, \quad X_{Sn} = \frac{C_A}{100}$$

- Si la temperatura T es menor que la T_{Solidus} :

En función a datos tabulados^(208,205,209,210) se determinó la variación de la conductividad térmica del Plomo y el Estaño sólidos con la temperatura como se indica en la Figura 3.7.

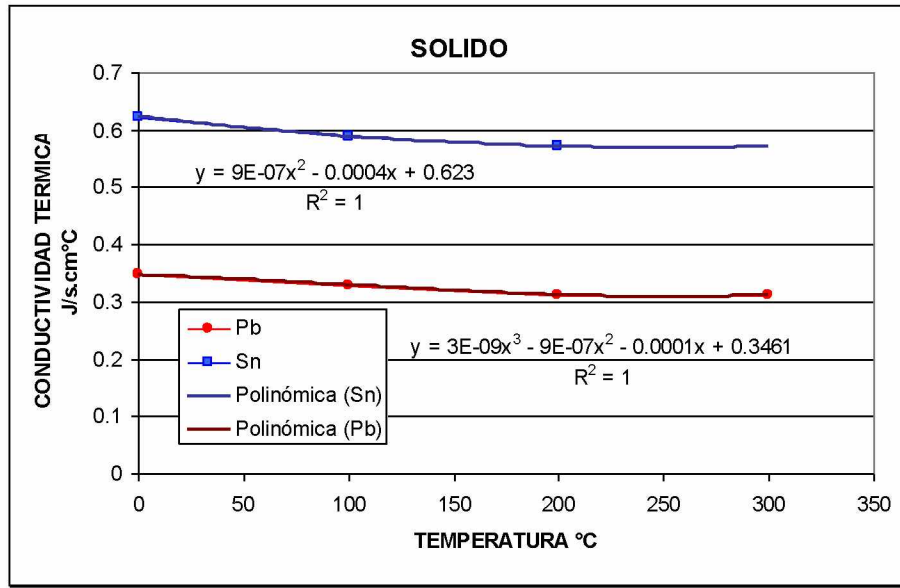


Figura 3.7. Conductividad térmica del Plomo y el Estaño sólidos versus temperatura.

A partir de los polinomios de ajuste de la Figura 3.7., se determinó la siguiente expresión para la conductividad térmica de la aleación sólida:

$$K_{AS} = [3 \cdot 10^{-9} T^3 - 0.0000009 T^2 - 0.0001 T + 0.3461] X_{Pb} + [0.0000009 T^2 - 0.0004 T + 0.623] X_{Sn} \quad (3.26)$$

donde:

K_{AS} = es la conductividad térmica de la aleación sólida

Si la temperatura $T_{SOLIDUS} < T < T_{LIQUIDUS}$ se determinó la siguiente expresión para calcular la conductividad térmica de la aleación pastosa:

$$K_A = \{ [0.0000009 T^2 - 0.0004 T + 0.623] X_{SnS} + [3 \cdot 10^{-9} T^3 - 0.0000009 T^2 - 0.0001 T + 0.3461] X_{PbS} \} f_S + \{ [-7 \cdot 10^{-8} T^2 + 0.0001 T + 0.35] X_{SnL} + [-7 \cdot 10^{-8} T^2 + 0.0001 T + 0.1683] X_{PbL} \} f_L \quad (3.27)$$

donde:

K_A = es la conductividad térmica de la aleación

f_S = es la fracción de sólido

f_L = es la fracción de líquido

3.8. CALCULO DE LA FRACCION DE SOLIDO.

Si consideramos un elemento de volumen con dos caras a la misma temperatura en equilibrio termodinámico, como en la Figura 3.8.:

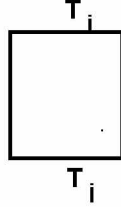
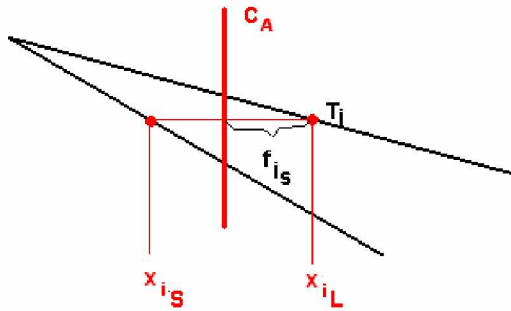


Figura 3.8. Elemento de volumen con dos caras a la misma temperatura, T_i .

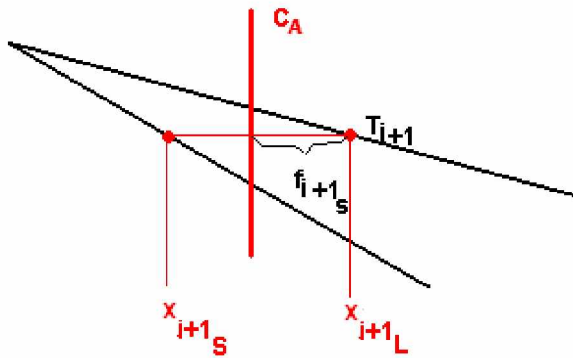
La fracción de sólido en el elemento de la Figura 3.8. está dada por la regla de la palanca de equilibrio^(211,212) y corresponde a la expresión (3.28) (ver la Figura 3.9.):



$$f_{iS} = \frac{X_{iL} - C_A}{X_{iL} - X_{iS}} \quad (3.28.)$$

Figura 3.9. f_{iS} dada por la regla de la palanca.

Si consideramos un elemento de volumen con dos caras a la misma temperatura T_{i+1} , donde $T_{i+1} < T_i$, como en la Figura 3.10., la fracción de sólido está dada por la expresión (3.29):



$$f_{i+1S} = \frac{X_{i+1L} - C_A}{X_{i+1L} - X_{i+1S}} \quad (3.29.)$$

Figura 3.10. f_{i+1S} dada por la regla de la palanca.

donde:

f_{iS} = es la fracción de sólido en el nodo i que está a la temperatura T_i

f_{i+1S} = es la fracción de sólido en el nodo $i + 1$ que está a la temperatura T_{i+1}

C_A = es la concentración de la aleación

$\bar{X}_{iL}$ = es la concentración del líquido en el nodo i .

$\bar{X}_{iS}$ = es la concentración del sólido en el nodo i .

$\bar{X}_{i+1L}$ = es la concentración del líquido en el nodo $i + 1$.

$\bar{X}_{i+1S}$ = es la concentración del sólido en el nodo $i + 1$.

Ahora, considerando la situación intermedia, donde se tiene un elemento de volumen solidificando con dos caras a temperaturas diferentes, donde $T_{i+1} > T_i$, como en la Figura 3.11., la fracción de sólido en el elemento de volumen de esta Figura está dada por la definición (3.30):

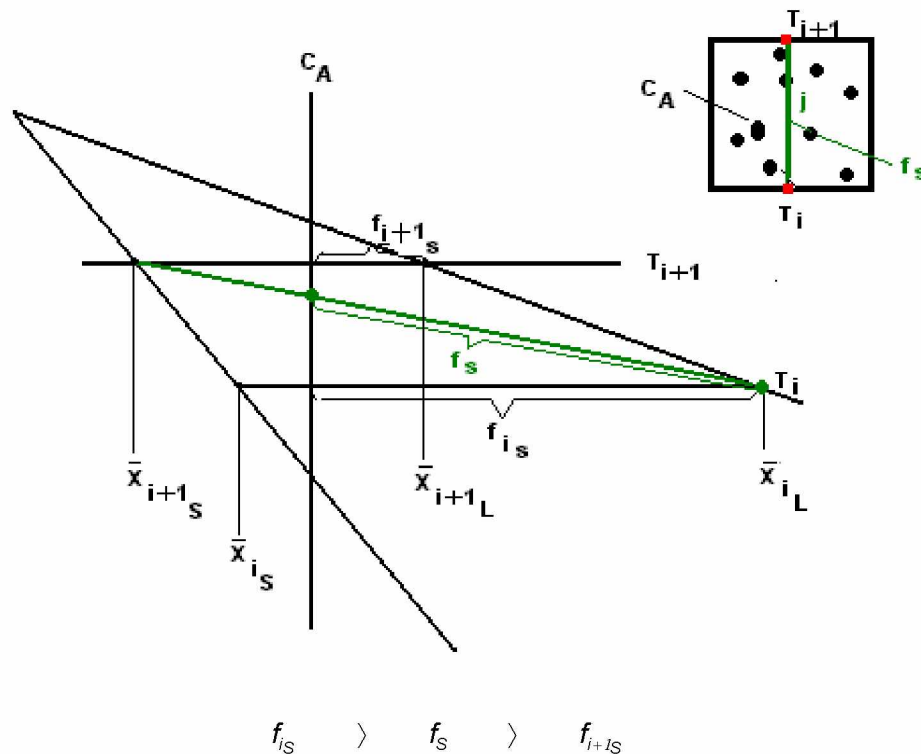


Figura 3.11. Esquema propuesto para la determinación de la fracción de sólido.
Regla de la palanca modificada.

Se define:

$$f_S = \frac{\bar{X}_{iL} - C_A}{\bar{X}_{iL} - \bar{X}_{i+1S}} \quad (3.30.)$$

donde:

f_S = es la fracción de sólido

C_A = es la concentración de la aleación

$\tilde{X}_{iL}$ = es la concentración en el líquido en el nodo i (propiedad parcial)

$\tilde{X}_{i+1S}$ = es la concentración en el sólido en el nodo i + 1 (propiedad parcial)

A la expresión (3.30.) se la denomina "regla de la palanca modificada", la misma permite calcular la fracción de sólido en un elemento de volumen entre dos nodos que se encuentran a temperaturas diferentes.

Justificación: Cuando $T_i = T_{i+1}$ se tiene la situación esquematizada en la Figura 3.12.:

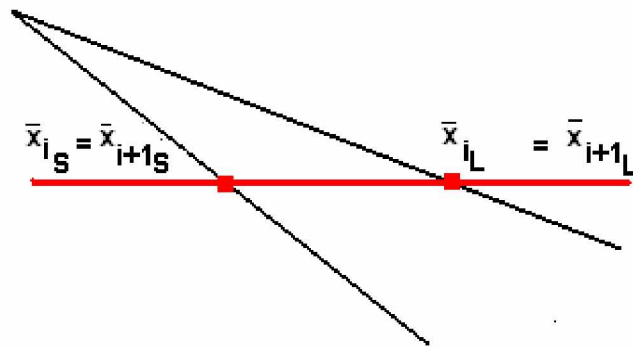


Figura 3.12. Caso en que $T_i = T_{i+1}$.

Entonces:

$$f_S = \frac{\tilde{X}_{iL} - C_A}{\tilde{X}_{iL} - \tilde{X}_{i+1S}} = \frac{\tilde{X}_{iL} - C_A}{\tilde{X}_{iL} - \tilde{X}_{iS}} \Rightarrow f_S = f_{iS}$$

$$f_S = \frac{\tilde{X}_{iL} - C_A}{\tilde{X}_{iL} - \tilde{X}_{i+1S}} = \frac{\tilde{X}_{i+1L} - C_A}{\tilde{X}_{i+1L} - \tilde{X}_{i+1S}} \Rightarrow f_S = f_{i+1S}$$

3.9. CALCULO DE LA ENTALPIA COMO UNA FUNCION DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACION DE LA ALEACION.

Durante la solidificación de las aleaciones se identifican tres regiones distintas, que son las regiones sólida, pastosa y líquida. En cada caso la entalpía puede obtenerse de las entalpías de los elementos puros que constituyen la aleación en los estados sólido y líquido. En el caso de las aleaciones Plomo Estaño se conocen sus entalpías y son funciones de la temperatura. La entalpía de la aleación se puede calcular como una contribución fraccional de cada elemento.

Además, debe agregarse un término debido a la mezcla, conocido como entalpía de mezcla. En tal caso, las entalpías de las aleaciones sólidas y líquidas se escriben de la siguiente forma:

$$H^L = H_{Pb}^L(T)(1 - x_{Sn}^L) + H_{Sn}^L(T)x_{Sn}^L + \Delta H_M^L(x_{Sn}^L) \quad (3.31.)$$

$$H^S = H_{Pb}^S(T)(1 - x_{Sn}^S) + H_{Sn}^S(T)x_{Sn}^S + \Delta H_M^S(x_{Sn}^S) \quad (3.32.)$$

donde H^L y H^S son las entalpías de las aleaciones líquida y sólida, que son funciones de la temperatura y la fracción atómica x_{Sn}^L y x_{Sn}^S , respectivamente. H_{Sn}^S y H_{Pb}^S son las entalpías del Estaño sólido y el Plomo sólido, respectivamente, y H_{Sn}^L y H_{Pb}^L son las entalpías del líquido. ΔH_M^L y ΔH_M^S son las entalpías de mezcla, y están dadas por las siguientes ecuaciones^(213,214):

$$\Delta H_M^S = 1601.33x_{Sn}(1 - x_{Sn}) \quad (3.33.)$$

$$\Delta H_M^L = (1147.2275 + 47.801147x_{Sn})(1 - x_{Sn})x_{Sn} \quad (3.34.)$$

Ambas entalpías son claramente no-lineales en x_{Sn} . Además, se asume que son independientes de la temperatura. De otra manera, las entalpías de las aleaciones sólidas y líquidas que están dadas por las ecuaciones (3.31.) y (3.32.) son dependientes de la temperatura y la concentración. Las entalpías de los elementos puros se pueden ajustar de los datos reportados en la literatura⁽²¹⁵⁾, como funciones de la temperatura de la siguiente manera (Figuras 3.13. y 3.14.):

$$H_{Pb}^S = 0.01164T^2 + 6.2648932T - 159.59153621 \quad R^2 = 1 \quad (3.35.)$$

$$H_{Pb}^L = -0.000369T^2 + 7.5634153T + 719.4783196 \quad R^2 = 1 \quad (3.36.)$$

$$H_{Sn}^S = 0.00217T^2 + 6.345471T - 159.64029818 \quad R^2 = 1 \quad (3.37.)$$

$$H_{Sn}^L = -0.00014016T^2 + 6.97632304T + 1492.61490574 \quad R^2 = 1 \quad (3.38.)$$

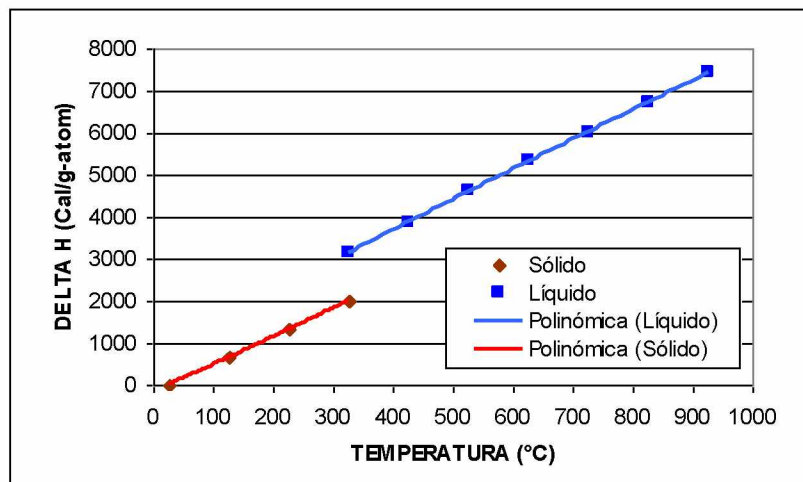


Figura 3.13. Diferencia de entalpía en función de la temperatura para Pb puro.

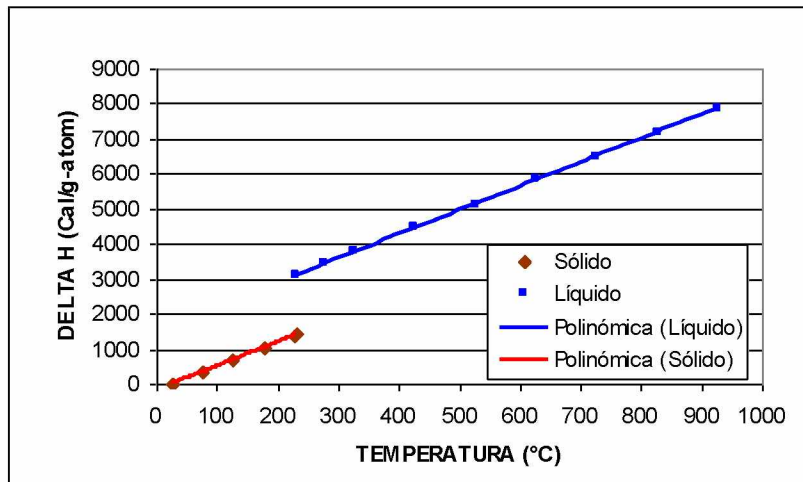


Figura 3.14. Diferencia de entalpía en función de la temperatura para Sn puro.

La entalpía de la zona pastosa se calcula como la contribución fraccional de la aleación sólida y líquida como:

$$\Delta H_m = f^S H^S + (1 - f^S) H^L \quad (3.39.)$$

En tal caso se asume que las entalpías de las aleaciones sólida y líquida se pueden calcular a partir de (3.31.) y (3.32.) extrapolándolas a la región pastosa.

Para el proceso de modelado de la solidificación, el rango de temperatura de interés está entre el comienzo y el fin de la solidificación para cada concentración de aleación. Suponiendo que hay equilibrio en todo tiempo, ambas temperaturas están a las temperaturas de liquidus y solidus del diagrama de fase. Ambas temperaturas se pueden obtener como funciones polinómicas de la fracción atómica. En el rango de 0 a 74 % atómico de Sn ambas temperaturas están dadas por las ecuaciones (3.1.) y (3.2.). Alternativamente, las inversas de $T_L(x_{Sn})$ y $T_S(x_{Sn})$ están dadas por las ecuaciones (3.3.) y (3.4.), que son $x_{Sn}(T_S)$ y $x_{Sn}(T_L)$ y también se pueden obtener fácilmente.

Las entalpías de las aleaciones sólidas y líquidas en la región pastosa se pueden calcular utilizando las ecuaciones (3.31.) a (3.39.). Los resultados se presentan en las Figuras 3.15. a 3.18.

En las Figuras 3.15. y 3.16. se graficó la entalpía como una función de la temperatura; cada línea dentro de la región pastosa corresponde a una concentración diferente de aleación. En la parte a) no se incluye la entalpía de mezcla y en la parte b) se la incluye.

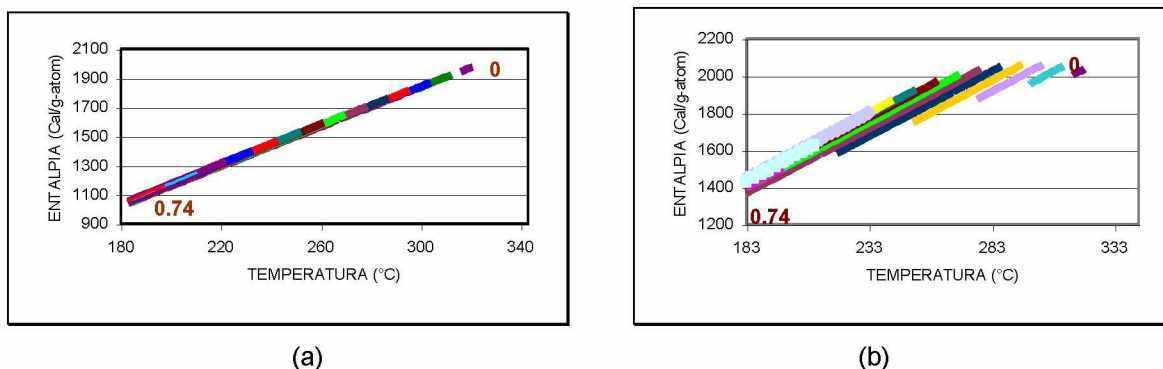


Figura 3.15. Entalpía de la aleación sólida versus temperatura en el rango de solidificación.
(a) Sin entalpía de mezcla. (b) Incluyendo la entalpía de mezcla.

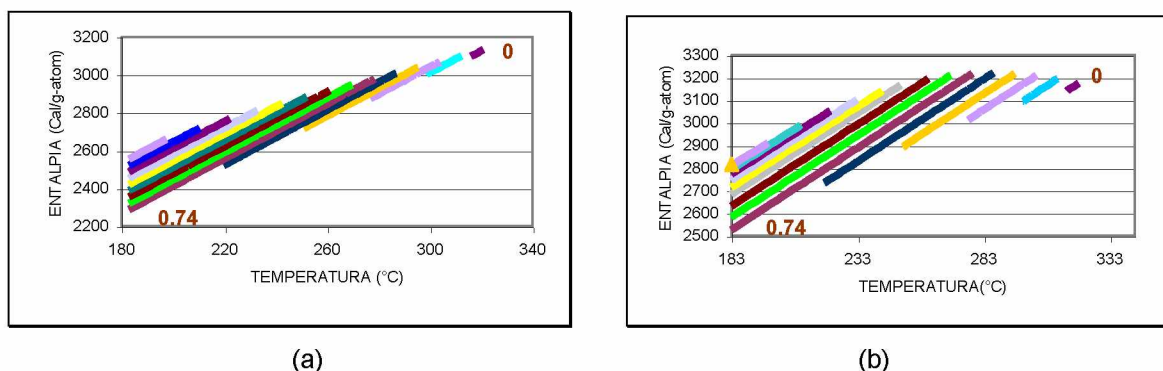


Figura 3.16. Entalpía de la aleación líquida versus temperatura en el rango de solidificación.
(a) Sin entalpía de mezcla. (b) Incluyendo la entalpía de mezcla.

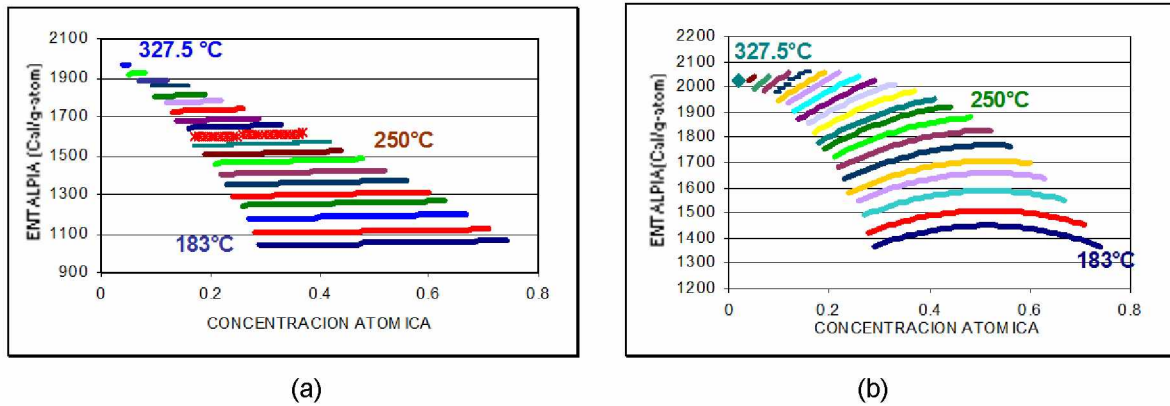


Figura 3.17. Entalpía de la aleación sólida versus concentración atómica en el rango de solidificación. (a) Sin entalpía de mezcla. (b) Incluyendo la entalpía de mezcla.

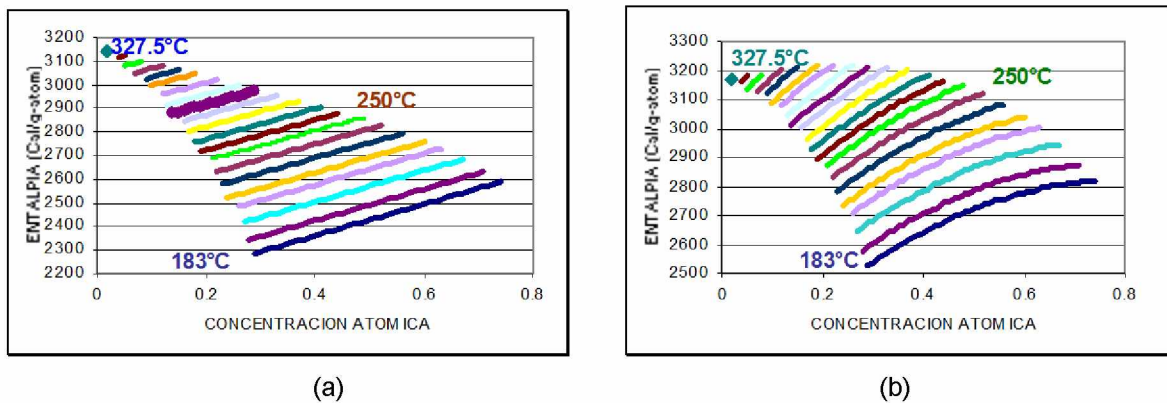


Figura 3.18. Entalpía de la aleación líquida versus concentración atómica en el rango de solidificación. (a) Sin entalpía de mezcla. (b) Incluyendo la entalpía de mezcla.

Comparando las Figuras 3.15. y 3.16. se observa que ambas, la entalpía del sólido y del líquido son fuertemente dependientes de la temperatura para todas las concentraciones.

Comparando las partes a) y b) se observa que el efecto de la mezcla sobre la entalpía es importante porque: primero, incrementa las entalpías particularmente a bajas temperaturas y segundo, da una no - linealidad a las entalpías a las temperaturas de solidus y liquidus.

En las Figuras 3.17. y 3.18., para el caso de las entalpías como función de la concentración atómica, se realizaron similares observaciones, con la observación particular de que la fase líquida es más dependiente de la concentración que la fase sólida. Este resultado puede tener un importante efecto sobre el modelado de la solidificación, ya que el calor latente liberado durante la solidificación de una aleación será no - lineal y por lo tanto dependiente de las condiciones de solidificación.

CAPITULO IV

MODELO NUMÉRICO PARA LA TRANSFERENCIA DE CALOR

4.1. INTRODUCCION.

A fin de poder predecir la trayectoria de las isothermas de solidificación, en este Capítulo se explica el método de resolución de la ecuación de transferencia de calor.

Las mediciones de temperatura durante la solidificación direccional se reducen a cinco posiciones en el metal en las cuales se localizan cinco termocuplas. Se requiere conocer el campo de temperatura como una función del tiempo y de la posición durante la solidificación del metal. En particular, a fin de localizar la transición de estructura columnar a equiaxial, se requiere conocer la temperatura local y los gradientes de temperatura durante el movimiento de la interfase. Esta información se obtiene desarrollando un modelo de transferencia de calor para el sistema de aleación Pb-Sn solidificado direccionalmente.

Primero, se explican las suposiciones, condiciones de contorno, condiciones iniciales, el método de cálculo del calor latente alcanzado y los resultados obtenidos en un modelo simplificado y posteriormente, en un modelo más elaborado.

Las predicciones de cada modelo matemático se comparan a las mediciones experimentales de temperatura para verificar el modelo. Además, las mediciones de temperatura se pueden utilizar para establecer las condiciones de borde requeridas por los modelos.

En el desarrollo del Capítulo se presentan los resultados de las predicciones de la trayectoria de las isothermas de solidificación para aleaciones Pb-2%Sn, pero el método sirve para predecir las isothermas de otras aleaciones.

4.2. ECUACION A RESOLVER.

Partiendo de primeros principios, el campo de temperatura obedece a la siguiente ecuación de flujo de calor:

$$\nabla \cdot (k \nabla T) + q_{\text{generado}} = \left[\frac{v_x^2}{2} + gx + u \right] \frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \rho v_x \frac{dv_x}{dt} + \rho g v_x + \rho \frac{\partial u}{\partial t} \quad (4.1.)$$

como: $u = h - \int_{VC} P dV$, se reemplaza en la ecuación anterior:

$$\nabla \cdot (k \nabla T) + q_{\text{generado}} = \left[\frac{v_x^2}{2} + gx + h - \int_{VC} P dV \right] \frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \rho v_x \frac{dv_x}{dt} + \rho g v_x + \rho \left[\frac{\partial h}{\partial t} - P \frac{dV}{dt} \right] \quad (4.2)$$

donde:

T = es la temperatura en °C

k = es la conductividad térmica en J/cm.s.°C

v_x = es la velocidad con que se mueve el elemento de volumen en cm/s y se puede despreciar, si y sólo si, la contracción de lo que solidifica en la parte superior no es muy grande o se contrae muy lentamente.

x = es la posición en la probeta en cm

g = es la constante gravitacional en cm/s²

h = es la entalpía en J/g

P = es la presión en atm.

ρ = es la densidad de la aleación en g/cm³

V = es el volumen en cm³

t = es el tiempo en s

El término $g.x$ se puede despreciar, si y sólo si, la altura de la probeta no es muy grande con respecto a la base.

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} \approx 0 \text{ si } v_x \text{ es constante o } v_x = 0$$

En base a estas suposiciones se analizan los términos de la ecuación (4.2):

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (k \nabla T) + q_{\text{generado}} &= \left[h - \int_{VC} P dV \right] \frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \rho v_x \frac{dv_x}{dt} + \rho \left[\frac{\partial h}{\partial t} - P \frac{dV}{dt} \right] \\ &= h \frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \int_{VC} P dV + \rho \frac{\partial h}{\partial t} - \rho P \frac{dV}{dt} \end{aligned} \quad (4.3)$$

$h \frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$ = se hace cero cuando ρ es constante (pero ρ cte) o cuando no varía la temperatura con el tiempo.

$\frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \int_{VC} P dV$ = se hace cero cuando ρ es constante o cuando no varía la temperatura con el tiempo.

$\rho P \frac{dV}{dt}$ = se anula cuando V es constante.

Si se desprecian los términos anteriores y además teniendo en cuenta que H es la función entalpía o contenido de calor total que involucra a los términos $\rho \frac{\partial h}{\partial t}$ y q_{generado} , la ecuación (4.3.) se reduce a:

$$\nabla \cdot (k \nabla T) = \frac{\partial H}{\partial t} \quad (4.4.)$$

Esta ecuación se resuelve mediante dos modelos:

- Modelo simplificado.
- Modelo elaborado

4.3. MODELO SIMPLIFICADO.

4.3.1. METODO DE SOLUCION.

La ecuación (4.4.) se puede escribir de la siguiente forma sin considerar la generación de

calor:

$$k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.5.)$$

donde:

k = es la conductividad térmica de la aleación

T = es la temperatura de la aleación

x = es la distancia desde la base del molde

ρ = es la densidad de la aleación

c_p = es el calor específico de la aleación

t = es el tiempo

La ecuación (4.5.) se resolvió utilizando el Método de Diferencias Finitas implícito^(94,95,143) para la configuración de nodos del esquema de la Figura 4.1.

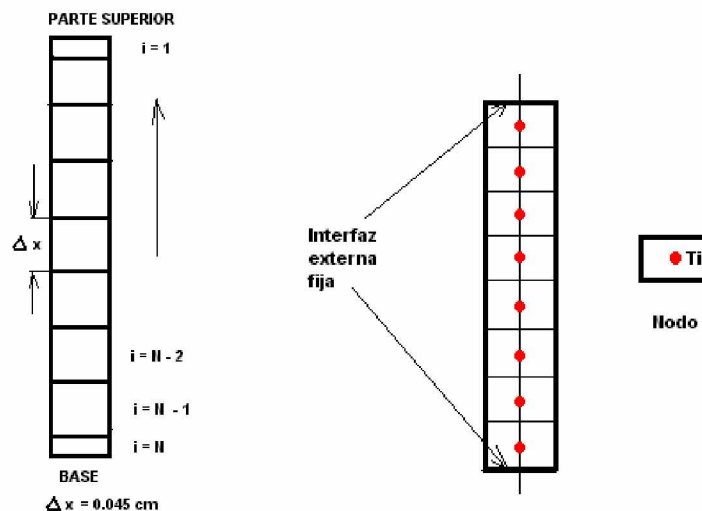


Figura 4.1. Esquema de configuración de nodos utilizado en el modelo simplificado de transferencia de calor unidimensional.

El desarrollo de las ecuaciones de diferencias finitas basado en el balance de calor se detalla a continuación:

NODO INTERIOR.

El balance de calor en el nodo interior, por ejemplo: $i = 2, N$, es el siguiente:

$$\text{Calor de entrada} - \text{Calor de salida} + \text{Calor generado} - \text{Calor consumido} = \text{Calor acumulado}$$

Calor de entrada:

$$(k\Delta y1) \frac{(T'(i-1) - T'(i))}{\Delta x} \quad (4.6.)$$

Calor de salida:

$$(k\Delta y1) \frac{(T'(i+1) - T'(i))}{\Delta x} \quad (4.7.)$$

Para un nodo enfriando en el estado líquido, entonces, Calor generado = Calor consumido = 0.

Calor acumulado:

$$\rho C_p (k\Delta y1) \frac{(T'(i) - T(i))}{\Delta t} \quad (4.8.)$$

Combinando todos los términos, suponiendo $\Delta x = \Delta y$, y dividiendo por Δx^2 , la ecuación de balance de calor para los nodos internos se vuelve:

$$\frac{k}{\Delta x^2} T'(i+1) - \left(\frac{2k}{\Delta x^2} + \frac{\rho C_p}{\Delta t} \right) T'(i) + \frac{k}{\Delta x^2} T'(i-1) = \frac{-\rho C_p}{\Delta t} T(i) \quad (4.9.)$$

donde:

$T_{(i)}$ = es la temperatura del nodo i en el paso de tiempo presente.

$T'_{(i)}$ = es la temperatura del nodo i en el paso de tiempo futuro.

$T'_{(i+1)}$ = es la temperatura del nodo $i+1$ en el paso de tiempo futuro.

$T'_{(i-1)}$ = es la temperatura del nodo $i-1$ en el paso de tiempo futuro.

NODO EXTREMO INFERIOR.

El balance de calor en el nodo de la base donde $i = N$ es el siguiente:

Calor de entrada:

$$(k\Delta y1) \frac{(T'(i-1) - T'(i))}{\Delta x} \quad (4.10.)$$

Calor de salida:

$$H_{Base} \Delta y1 (T'(i) - T_{AMB_{Inf}.}) \quad (4.11.)$$

donde:

H_{Base} = es el coeficiente de transferencia térmica de la base

$T_{AMB_{Inf.}}$ = es la temperatura ambiente en el extremo inferior de la probeta.

Calor acumulado:

$$\rho C_p \left(\frac{1}{2} \Delta x \Delta y 1 \right) \frac{(T'(i) - T(i))}{\Delta t} \quad (4.12)$$

Nuevamente, si todos los términos se combinan y $\Delta x = \Delta y$, además dividiendo por Δx^2 , la ecuación de balance de calor de la base es:

$$\frac{2k}{\Delta x^2} T'(i-1) - \left(\frac{2k}{\Delta x^2} + \frac{2H_{Base}}{\Delta x} + \frac{\rho C_p}{\Delta t} \right) T'(i) = -\frac{\rho C_p}{\Delta t} T(i) - \frac{2H_{Base}}{\Delta x} T_{AMB_{Inf.}} \quad (4.13.)$$

NODO EXTREMO SUPERIOR.

Similarmente, el balance de calor en el nodo superior donde $i = 1$ está dado por:

Calor de entrada:

$$(k \Delta y 1) \frac{(T'(i+1) - T'(i))}{\Delta x} \quad (4.14.)$$

Calor de salida:

$$H_{Sup} \Delta y 1 (T'(i) - T_{HORNO}) \quad (4.15.)$$

donde:

H_{Sup} = es el coeficiente de transferencia térmica del extremo superior

T_{HORNO} = es la temperatura del horno inmediatamente por encima del nodo superior

Calor acumulado:

$$\rho C_p \left(\frac{1}{2} \Delta x \Delta y 1 \right) \frac{(T'(i) - T(i))}{\Delta t} \quad (4.16.)$$

La ecuación de balance de calor final en la parte superior del nodo donde $i = 1$ está dada por:

$$\frac{2k}{\Delta x^2} T'(i+1) - \left(\frac{2k}{\Delta x^2} + \frac{2H_{Sup}}{\Delta x} + \frac{\rho C_p}{\Delta t} \right) T'(i) = -\frac{\rho C_p}{\Delta t} T(i) - \frac{2H_{Sup}}{\Delta x} T_{HORNO} \quad (4.17.)$$

Las ecuaciones de arriba no consideran la situación donde el nodo alcanza una porción de calor latente de solidificación a través de la zona pastosa. Para incorporar el término de calor latente de solidificación, se consideran las pérdidas de calor del nodo cuando se produce el enfriamiento⁽⁶⁵⁾:

$$H = \rho CV\Delta T \quad (4.18.)$$

donde:

H = es el calor perdido por el nodo

ρ = es la densidad del nodo

C = es el calor específico del nodo

V = es el volumen del nodo

ΔT = es la diferencia de temperatura del nodo

Si el nodo está solidificando, las pérdidas de calor están dadas por:

$$H = \rho CV\Delta T + L\rho V\Delta FS \quad (4.19.)$$

donde:

L = es el calor latente de solidificación

ΔFS = es el cambio en la fracción solidificada del nodo

Para alcanzar el calor latente en las ecuaciones de diferencias finitas implícitas, la temperatura del nodo se alcanza primero enfriando desde el estado líquido al estado pastoso sin que el calor latente sea promovido como se describe más abajo.

La pérdida de calor está dada por:

$$H = \rho CV(T_1 - T_2) \quad (4.20.)$$

Realmente, el estado de T_2 no se alcanza en este tiempo debido a que la temperatura cae debajo de la T_{LiQ} . Por lo tanto, la pérdida de calor por el nodo que está solidificando está dada por:

$$H = \rho VC_1(T_1 - T_{LiQ}) + \rho VC_2(T_{LiQ} - T_3) + L\rho V\Delta FS \quad (4.21.)$$

La cantidad de calor perdida por el nodo es idéntica. El balance de calor está dado por:

$$\rho VC_1(T_1 - T_2) = \rho VC_1(T_1 - T_{LiQ}) + \rho VC_2(T_{LiQ} - T_3) + L\rho V\Delta FS \quad (4.22.)$$

La ecuación se reduce a:

$$T_3 - \left(\frac{L}{C_2}\right)\Delta FS = T_{LiQ} - \left(\frac{C_1}{C_2}\right)(T_{LiQ} - T_2) \quad (4.23.)$$

donde:

T_3 = es la nueva temperatura corregida después que el calor latente ha sido introducido

T_2 = es la nueva temperatura después que el tiempo ha avanzado un paso, pero el calor latente no ha sido calculado.

T_{LiQ} = es la temperatura de liquidus de la aleación

C_2 = es el calor específico del nodo en el estado pastoso

C_1 = es el calor específico del nodo en el estado líquido

El problema surge al calcular ΔFS utilizando la ecuación de Scheil, ya que hay que conocer C_s y C_l a la nueva temperatura corregida T_3 , para resolver el balance de calor. Esto se realiza utilizando la técnica de convergencia de la secante que utiliza dos suposiciones simultáneas a T_3 , para calcular C_s y C_l que producen dos suposiciones de ΔFS a fin de resolver el balance de calor. El procedimiento se repite hasta que se alcanza la convergencia.

Cuando se alcanza la convergencia, T_3 es la nueva temperatura del nodo. La misma situación se encuentra cuando se va de la zona pastosa a otra.

La pérdida de calor en el nodo está dada por:

$$H = \rho VC_2(T_1 - T_3) + LpV\Delta FS \quad (4.24.)$$

el balance de calor es:

$$\rho VC_2(T_1 - T_2) = \rho VC_2(T_1 - T_3) + LpV\Delta FS \quad (4.25.)$$

esta ecuación se reduce a:

$$T_3 - \left(\frac{L}{C_2} \right) \Delta FS = T_2 \quad (4.26.)$$

4.3.2. SUPOSICIONES DEL MODELO.

Las siguientes suposiciones simplificadas se realizan para resolver la ecuación 4.5.

1. El flujo de calor es axisimétrico.

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} = 0 \quad (4.27.)$$

donde θ es la dirección angular

2. El flujo de calor radial es cero.

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (4.28.)$$

donde r es la dirección radial

3. No hay convección en el líquido adelante de la interfase sólido/líquido.

4. No hay sobreenfriamiento en el líquido anterior a la solidificación.

5. Los parámetros termofísicos k , ρ y c_p , son funciones de la temperatura.

4.3.3. CONDICIONES DE CONTORNO.

Se requieren dos condiciones de contorno para resolver la ecuación de conducción de calor gobernante, una en la parte superior del lingote donde $x = 1$ y otra en la base del lingote donde $x = N$. En ambos límites se utiliza un coeficiente de transferencia de calor constante para calcular el flujo de calor de la correspondiente superficie.

1. En la base del lingote, donde $x = N$:

$$-k \frac{\partial T}{\partial X} = H_{Base}(T'_N - T_{AMB_{Inf}.}) \quad (4.29.)$$

2. En la parte superior del lingote donde $x = 1$:

$$-k \frac{\partial T}{\partial X} = H_{Sup}(T'_1 - T_{HORNO}) \quad (4.30.)$$

donde:

H_{Base} = es el coeficiente de transferencia de calor en la base del lingote.

H_{Sup} = es el coeficiente de transferencia de calor en la parte superior del lingote.

T'_N = es la temperatura en el nodo de la base.

T'_1 = es la temperatura en el nodo superior.

$T_{AMB_{Inf}.}$ = es la temperatura ambiente en el extremo inferior de la probeta, igual a 25°.

T_{HORNO} = es la temperatura del horno inmediatamente arriba del nodo superior.

4.3.4. CONDICIONES INICIALES.

La distribución de temperatura inicial en el líquido al inicio del enfriamiento en el modelo se puede tomar de las temperaturas registradas por las cinco termocuplas en el líquido inmediatamente después del contacto con el bloque frío de la base del molde. Una distribución de temperatura típica se muestra en la Figura 4.2. Las temperaturas en la base y en la parte superior del molde se toman por extrapolación de las líneas 1 y 4.

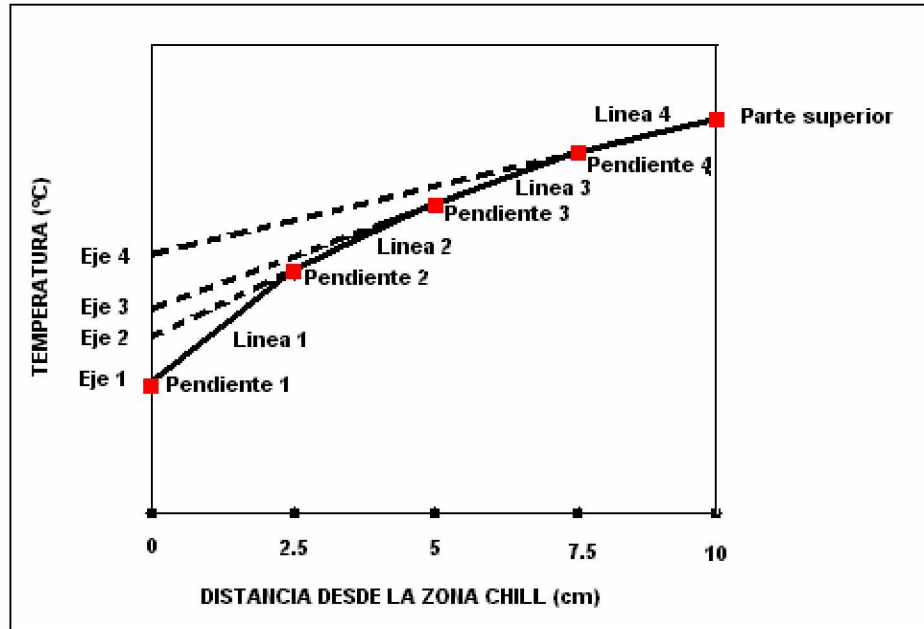


Figura 4.2. Distribución de temperatura en el líquido al inicio del enfriamiento.

Cada línea se puede representar por una ecuación lineal:

$$T_i = Pendiente_i(Dist_i) + Eje \quad (4.31.)$$

donde:

T_i = es la temperatura del nodo i.

Pendiente = es la pendiente de la línea

$Dist_i$ = es la distancia entre el nodo i y la base del molde.

Eje = es la temperatura del nodo base o de la intersección de la línea.

4.3.5. CALOR LATENTE ALCANZADO.

Un modelo matemático de solidificación debe involucrar el calor latente de solidificación. Como cualquier suposición, el calor latente alcanzado podría hacer que el modelo se aleje de la realidad. Las suposiciones se validan o utilizan solamente si se comparan las temperaturas predichas por el modelo con las temperaturas experimentales. Como tal, la suposición de cómo se alcanza el calor latente se puede cambiar y comprobar en igual modo.

Hay tres métodos básicos sobre cómo se alcanza el calor latente. Cada método incorpora el calor latente de solidificación en el modelo en forma diferente. Por ejemplo, para alcanzar linealmente el calor latente, se eleva artificialmente el calor específico siguiendo la ecuación^(65,107):

$$C_p(\text{efectivo}) = C_p(\text{pastoso}) + \frac{L}{(T_{Liq} - T_{Sol})} \quad (4.32.)$$

donde:

$C_p(\text{efectivo})$ = es el calor específico efectivo de la aleación en la zona pastosa.

$C_p(\text{pastoso})$ = es el calor específico de la aleación en la zona pastosa.

L = es el calor latente de solidificación de la aleación.

$T_{Liq.}$ = es la temperatura liquidus de la aleación.

$T_{Sol.}$ = es la temperatura solidus de la aleación.

La ecuación de Scheil y la regla de la palanca no alcanzan directamente el calor latente pero se utilizan para calcular la fracción solidificada dentro de un único nodo. El calor latente se alcanza en proporción al cambio en la fracción solidificada cuando el nodo enfría a través de la zona pastosa. La ecuación de Scheil, que se indica en la ecuación 4.33., asume que durante la solidificación, hay mezcla completa de soluto en el líquido y no hay mezcla en el sólido.

$$C_s = kC_0(1 - g)^{k-1} \quad (4.33.)$$

donde:

C_s = es la concentración de soluto en el sólido

C_0 = es la composición de la aleación

$k = \frac{C_s}{C_l}$ = es el coeficiente de partición de equilibrio

g = es la fracción de sólido.

La regla de la palanca, ecuación 4.34., asume que la solidificación es en equilibrio:

$$g = \frac{C_L - C_0}{C_L - C_S} \quad (4.34.)$$

donde el sólido y el líquido son homogéneos durante la solidificación con concentraciones de soluto de C_S y C_L , respectivamente.

Hay una diferencia significativa en la forma y posición de las curvas para los tres procedimientos alternativos de liberación del calor latente en el modelo, como se puede observar en la Figura 4.3.

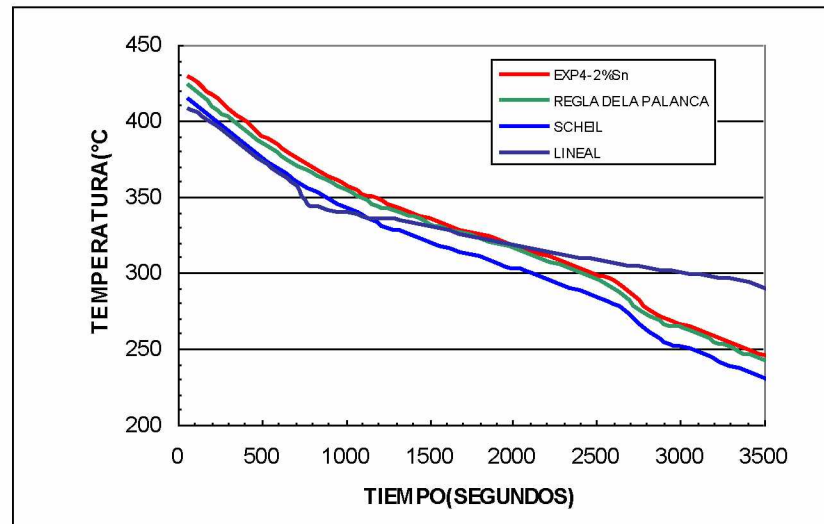


Figura 4.3. Curvas experimental y predichas, para la termocupla T20. Experiencia N°4. Pb-2%Sn. Utilizando tres procedimientos distintos para alcanzar el calor latente en las curvas predichas.

4.3.6. BALANCE DE CALOR POST-ITERATIVO.

Para incorporar la ecuación de Scheil a fin de calcular la concentración y la regla de la palanca a fin de calcular la fracción de sólido en el modelo matemático de diferencias finitas implícito, el calor latente liberado requiere incluir directamente tres variables no conocidas en cada ecuación nodal, llamándolas, C_S , C_L y g . Insertando estas variables no conocidas en las ecuaciones nodales se hace imposible encontrar simultáneamente la solución de las ecuaciones ya que hay muchas variables no conocidas por nodo. Para resolver este problema, se emplea una técnica de corrección con lo cual las ecuaciones se resuelven primero simultáneamente sin la introducción del calor latente

y después se corrigen las temperaturas tomando en cuenta el calor latente. La técnica de corrección gira alrededor de dos ecuaciones de balance de calor teniendo en cuenta para un nodo que va desde el líquido a la zona pastosa o para otro nodo que va del estado pastoso a otro. Para un nodo que va del líquido a la zona pastosa, el balance de calor está dado por la ecuación (4.23.). Después del paso de solidificación inicial, nuevamente la solidificación a través de la zona pastosa se corrige utilizando la ecuación (4.26.).

Se utiliza la técnica de convergencia secante indicada anteriormente para arribar a una nueva temperatura corregida por el método de la regla de la palanca y la ecuación de Scheil.

4.3.7. REPRESENTACION DEL DIAGRAMA DE FASE.

Las ecuaciones de las líneas solidus y liquidus del diagrama de fase Pb-Sn de la Figura 3.1 se requieren en el modelo simplificado para calcular C_S y C_L en el nodo que está solidificando. Las líneas liquidus y solidus se representan como una serie de ecuaciones lineales conectadas por dos temperaturas del límite.

Para la línea liquidus del lado del diagrama de fase rico en Pb entre la temperatura eutéctica, 183°C y el punto de fusión del Pb, 327.4°C, se aplican las siguientes ecuaciones lineales:

Entre 183°C y 207°C:

$$C_L = 61.9 - 0.2875(T_i - 183^\circ\text{C}) \quad (4.35.)$$

Entre 207°C y 300°C:

$$C_L = 55.0 - 0.4839(T_i - 207^\circ\text{C}) \quad (4.36.)$$

Entre 300°C y 327.4°C:

$$C_L = 10 - 0.3704(T_i - 300^\circ\text{C}) \quad (4.37.)$$

Para las líneas solidus se aplican las siguientes ecuaciones lineales:

Entre 183°C y 269°C:

$$C_S = 19.2 - 0.107(T_i - 183^\circ\text{C}) \quad (4.38.)$$

Entre 269°C y 327.4°C:

$$C_S = 10.0 - 0.1724(T_i - 269^\circ\text{C}) \quad (4.39.)$$

donde:

T_i = es la temperatura del nodo i.

C_L = es la concentración de soluto en la fase líquida dentro del nodo.

C_S = es la concentración de soluto en la fase sólida dentro del nodo.

4.3.8. POSICION DE LA INTERFAZ (L)/(S+L) Y CALCULO DE G_L .

A fin de calcular G_L , el gradiente de temperatura en el líquido inmediatamente adelante del avance de la interfaz, debe localizarse la posición de la interfaz. Con la suposición de que no hay sobreenfriamiento en la interfaz, el frente de la misma se puede asociar con la temperatura liquidus, T_{LIQ} . De esta manera, cuando comienza a solidificar el nodo, la temperatura predicha podría no ser exactamente la temperatura liquidus, pero, debido a la longitud del paso del tiempo, podría ser ligeramente menor. Por consiguiente, para garantizar que se determine la posición de la interfaz (L)/(S+L) dentro de un único nodo, se utiliza el siguiente criterio para definir su posición, midiendo desde la base del molde y para el arreglo que se muestra en la Figura 4.4.

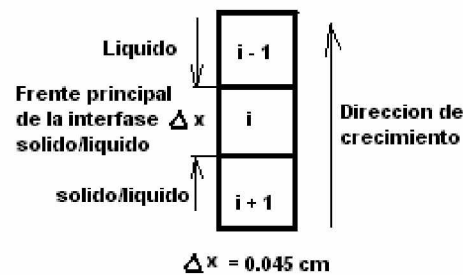


Figura 4.4. Arreglo nodal alrededor de la interfaz (L)/(S+L).

La interfaz (L)/(S+L) está en el nodo i cuando:

$$T_i > T_{LIQ}$$

$$T'_i < T_{LIQ}$$

$$T'_{i+1} < T_{LIQ}$$

$$T'_{i-1} > T_{LIQ}$$

donde:

T_i = es la temperatura del nodo i en el paso de tiempo presente.

T'_i = es la temperatura del nodo i en el paso de tiempo futuro.

T'_{i+1} = es la temperatura del nodo i+1 en el paso de tiempo futuro.

T'_{i-1} = es la temperatura del nodo i-1 en el paso de tiempo futuro.

El gradiente de temperatura en el líquido adelante de la interfaz (L)/(S+L) está dado por:

$$G_L = \frac{T'_{i-1} - T'_i}{\Delta x} \quad (4.40.)$$

donde Δx = es la distancia nodal de 0.045 cm.

4.3.9. VALIDACION DEL MODELO SIMPLIFICADO.

El modelo matemático se valida considerando que los coeficientes de transferencia de calor en la base y en la parte superior del molde son constantes durante la solidificación. Las dos constantes se ajustan hasta que se obtiene el ajuste entre las temperaturas experimentales^(78,79) y las temperaturas calculadas para cada una de las posiciones de las cinco termocupas para el enfriamiento completo y el período de solidificación. El mejor ajuste logrado fue de $\pm 6^{\circ}\text{C}$ en la región cercana a la temperatura liquidus y $\pm 20^{\circ}\text{C}$ en las regiones restantes.

En la Figura 4.5. se realiza la validación del modelo utilizando el método del calor específico para incorporar el calor latente.

En las curvas de temperatura versus tiempo se observan oscilaciones numéricas cerca del intervalo de cambio de fase, esto hace difícil la convergencia de la solución. Este resultado también fue obtenido por otros autores^(111,112,114) y constituye una dificultad del método.

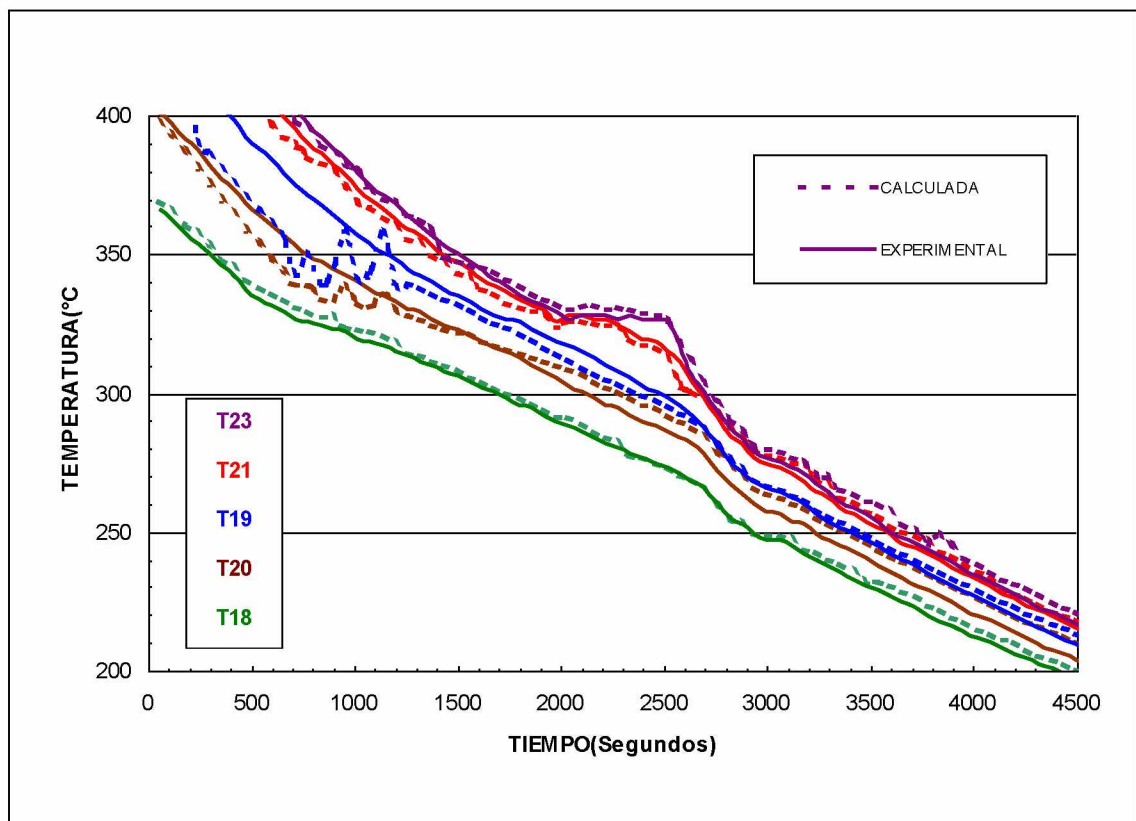


Figura 4.5. Curvas de temperatura versus tiempo. Modelo simplificado.

$$H_{\text{BASE}} = 0.015 \text{ J/cm}^2 \cdot ^{\circ}\text{C.s.} \quad H_{\text{SUPERIOR}} = 0.0105 \text{ J/cm}^2 \cdot ^{\circ}\text{C.s.}$$

Experiencia N°4. Pb-2%Sn.

4.4. MODELO ELABORADO.

La solución de la ecuación de conducción de calor no lineal con cambio de fase (problema de Stefan) se realiza mediante un esquema en diferencias finitas del tipo explícito con formulación de entalpía, que da como resultado la distribución de temperatura en toda la probeta durante la solidificación. De esta manera, en cada paso de tiempo se obtiene, sucesivamente, la distribución de temperatura a través del espesor de la rodaja de probeta considerada, simultáneamente con las ubicaciones del comienzo y fin de la solidificación (líneas de liquidus y solidus).

En el frente de solidificación se considera el calor latente de cambio de fase mediante el método de la entalpía⁽¹⁰⁷⁾, este método permitió eliminar las oscilaciones numéricas que se observan en la Figura 4.5.

En el cálculo se supone que los calores específicos del sólido y del líquido varían con la temperatura y la concentración, también se tiene en cuenta la conductividad térmica tanto en el sólido como en la aleación líquida, con lo cual se obtiene un sistema de ecuaciones no lineales para el conjunto de todos los nodos que resulta numéricamente muy complejo. A fin de solucionar este inconveniente y trabajar con un sistema lineal de ecuaciones se realiza un cambio de variables introduciendo una nueva variable dependiente que se llama "temperatura modificada"⁽²¹⁶⁾.

4.4.1. METODO DE SOLUCION.

La resolución de la ecuación (4.3.) conduce a un sistema de ecuaciones no lineales, que para resolverlo hay que hallar el Jacobiano de la transformación.

Como la resolución de este sistema de ecuaciones para el conjunto de todos los nodos, además de ser complejo, consume mucho tiempo de cálculo computacional se simplifica la resolución mediante un cambio de variables a fin de obtener un sistema de ecuaciones lineales y se resuelve iterativamente mediante los esquemas de Newton Raphson, lo que implica resolver la matriz tridiagonal.

Entonces, despreciando algunos términos de la ecuación (4.3.) se trabaja con la ecuación (4.4.), sin perder exactitud en el cálculo:

$$\nabla \cdot (k \nabla T) = \frac{\partial H}{\partial t}$$

4.4.1.1. ESTIMACIÓN DEL TÉRMINO $\nabla \cdot (k \nabla T)$.

Para estimar el término $\nabla \cdot (k \nabla T)$ se define, en primer lugar, la función temperatura modificada, φ_j ⁽²¹⁶⁾ para el elemento j de la Figura 4.6:

$$\phi_j = \frac{1}{\tilde{k}_j} \int_T^{T_{i+1}} k(T) dT \quad (4.41.)$$

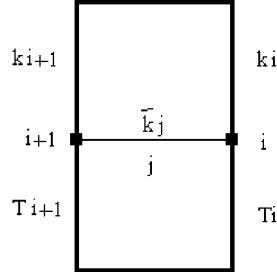


Figura 4.6. Elemento j sobre el cual se define la temperatura modificada.

$$\tilde{k}_j = \text{es constante en el elemento} = \frac{k_{i+1} + k_i}{2}$$

$$\text{O sea que } \frac{d\phi_j}{dT} = \frac{k}{\tilde{k}_j} \quad \Rightarrow \quad k = \tilde{k}_j \frac{d\phi_j}{dT}$$

Y realizando la siguiente sustitución:

$$\nabla(k\nabla T) = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \tilde{k}_j \frac{\partial \phi_j}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = \tilde{k}_j \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \phi_j}{\partial x} \right) = \tilde{k}_j \nabla^2 \phi_j = \tilde{k}_j \frac{\partial^2 \phi_j}{\partial x^2} \quad (4.42.)$$

se obtiene la ecuación:

$$\tilde{k}_j \frac{\partial^2 \phi_j}{\partial x^2} = \frac{\partial H}{\partial t} \quad (4.43.)$$

El término $\tilde{k}_j \frac{\partial^2 \phi_j}{\partial x^2}$ de la ecuación diferencial (4.43.) se aproxima por:

$$\tilde{k}_j \frac{\partial^2 \phi_j}{\partial x^2} = \frac{\tilde{k}}{\Delta x^2} (\phi_{i-1}^n - 2\phi_i^n + \phi_{i+1}^n) \quad (4.44.)$$

donde:

ϕ_i^n = es la temperatura modificada para el nodo i en el instante n.

ϕ_{i-1}^n = es la temperatura modificada para el nodo i - 1 en el instante n.

ϕ_{i+1}^n = es la temperatura modificada para el nodo i + 1 en el instante n.

En la sección 4.4.10. de este Capítulo se explica cómo se calculan las temperaturas modificadas ϕ_j .

4.4.1.2. ESTIMACIÓN DEL TÉRMINO $\frac{\partial H}{\partial t}$.

El término $\frac{\partial H}{\partial t}$ se puede separar en:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \rho C \frac{\partial T}{\partial t} + q_{\text{generado}} \quad (4.45.)$$

El término $\rho C \frac{\partial T}{\partial t}$ se puede escribir como:

$$\rho C \frac{dT}{dt} = \frac{\rho C (T_i^{n+1}) T_i^{n+1} - \rho C (T_i^n) T_i^n}{\Delta t} = \rho \left[\frac{C(T_i^{n+1}) T_i^{n+1} - C(T_i^n) T_i^n}{\Delta t} \right] = \rho \left(\frac{H_i^{n+1} - H_i^n}{\Delta t} \right) \quad (4.46.)$$

donde:

$H_i^n = C(T_i^n) T_i^n$ = es la entalpía en el nodo i en el instante n.

$H_i^{n+1} = C(T_i^{n+1}) T_i^{n+1}$ = es la entalpía en el nodo i en el instante n + 1.

ρ = es la densidad

C = es el calor específico

T_i^n = es la temperatura del nodo i en el instante n

T_i^{n+1} = es la temperatura del nodo i en el instante n + 1

t = es el tiempo

Los cálculos para la estimación del término q_{generado} , que involucra el calor latente de cambio de fase, se explican en la Sección 4.4.12. de este Capítulo.

4.4.2. SUPOSICIONES E HIPOTESIS DEL MODELO DINAMICO UNIDIMENSIONAL.

1. La solidificación se considera unidireccional, esto es:

- Se asume que los gradientes radiales son despreciables en comparación con los longitudinales y que los flujos de calor son predominantemente unidireccionales.

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} = 0 \quad (4.47.)$$

donde θ = ángulo.

$$\frac{\partial T}{\partial R} = 0 \quad (4.48.)$$

- El campo de temperatura global se supone estacionario.
 - Todas las derivadas se discretizan en el sistema.
2. No hay sobreenfriamiento anterior a la solidificación.
1. Se consideran dos interfases de solidificación: (L)/(S+L) ó interfase líquida y la (S+L)/(S) ó interfase sólida:
- Los estados de la condición de solidificación distinguibles en las interfases son las temperaturas T_L y T_S de equilibrio.
 - Las interfases se consideran planas.
2. Se consideran las interfaces adicionales externas:
- La evolución de la geometría es despreciable.
 - Las interfaces se consideran fijas.
3. Se considera la liberación de calor latente únicamente en la zona (S+L) y se calcula mediante el método de la entalpía.
- Los parámetros termofísicos son funciones de la temperatura y la concentración:

$$k = f(T, c); \rho = f(T, c); c_p = f(T, c); H = f(T, c)$$
 - Los parámetros termofísicos k , ρ y c_p se determinan mediante los promedios pesados de Pb y Sn de la aleación y de la fracción de sólido y líquido.
4. Se desprecia la convección en el líquido y la segregación.

4.4.3. CONDICIONES DE CONTORNO.

Se utiliza la condición de Newman.

NODO INFERIOR.

Para el nodo 1 (Base de la probeta), $x = x_0$

$$-\tilde{k} \left. \frac{\partial \phi}{\partial X} \right|_{x=x_0} = q_0 \quad (4.49.)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_{x=x_0} \cong \frac{\phi_2^n - \phi_0^n}{2\Delta x} \quad (4.50.)$$

Reemplazando la expresión (4.50.) en la (4.49.):

$$-\tilde{k} \left(\frac{\phi_2^n - \phi_0^n}{2\Delta x} \right) = q_0 \quad (4.51.)$$

despejando ϕ_2^n de esta última expresión:

$$\phi_2^n = \frac{-2\Delta x q_0}{\tilde{k}} + \phi_0^n \quad (4.52.)$$

que reemplazada en la expresión explícita de H_i^{n+1} , da lugar a otra ecuación en diferencias para el nodo $i = 1$.

$$H_1^{n+1} = H_1^n + \frac{\tilde{k}\Delta t}{\rho\Delta x^2} (\phi_2^n - 2\phi_1^n + \phi_0^n) \quad (4.53.)$$

$$H_1^{n+1} = H_1^n + \frac{2\tilde{k}\Delta t}{\rho\Delta x^2} (\phi_0^n - \phi_1^n) + \frac{2\Delta t}{\rho\Delta x} (-q_0) \quad (4.54.)$$

NODO SUPERIOR.

Para el nodo M (Parte superior de la probeta), $x = l$:

$$-\tilde{k} \left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_{x=l} = q_l \quad (4.55.)$$

$$\left. \frac{\phi}{x} \right|_{x=l} = \frac{\phi_{M+1}^n - \phi_{M-1}^n}{2\Delta x} \quad (4.56.)$$

Reemplazando la expresión (4.56.) en la (4.55.):

$$-\tilde{k} \left(\frac{\phi_{M+1}^n - \phi_{M-1}^n}{2\Delta x} \right) = q_l \quad (4.57.)$$

despejando ϕ_{M+1}^n de esta última expresión:

$$\phi_{M+1}^n = \frac{-2\Delta x q_l}{\tilde{k}} + \phi_{M-1}^n \quad (4.58.)$$

que reemplazada en la expresión explícita de H_M^{n+1} , da lugar a otra ecuación en diferencias para el punto $i = l$.

$$H_M^{n+1} = H_M^n + \frac{\tilde{k}\Delta t}{\rho\Delta x^2} (\phi_{M+1}^n - 2\phi_M^n + \phi_{M-1}^n) \quad (4.59.)$$

$$H_M^{n+1} = H_M^n + \frac{2\tilde{k}\Delta t}{\rho\Delta x^2}(\phi_{M-1}^n - \phi_M^n) + \frac{2\Delta t}{\rho\Delta x}(-q_l) \quad (4.60.)$$

NODOS INTERNOS.

Para los nodos internos: $1 < i < M$:

$$H_i^{n+1} = H_i^n + \frac{\tilde{k}\Delta t}{\rho\Delta x^2}(\phi_{i+1}^n - 2\phi_i^n + \phi_{i-1}^n) \quad (4.61.)$$

Teniendo en cuenta que $\rho \frac{(H_i^{n+1} - H_i^n)}{\Delta t} = \rho \frac{dH}{dt}$, las ecuaciones (4.54.), (4.60.) y (4.61.) se escriben de la siguiente manera:

Para el nodo 1:

$$\rho \frac{(H_1^{n+1} - H_1^n)}{\Delta t} = \frac{2\tilde{k}}{\Delta x^2}[\phi_0^n - \phi_1^n] + \frac{2}{\Delta x}[-q_0] \quad (4.62.)$$

Para los nodos internos:

$$\rho \frac{(H_i^{n+1} - H_i^n)}{\Delta t} = \frac{\tilde{k}}{\Delta x^2}(\phi_{i+1}^n - 2\phi_i^n + \phi_{i-1}^n) \quad (4.63.)$$

Para el nodo M:

$$\rho \frac{(H_M^{n+1} - H_M^n)}{\Delta t} = \frac{2\tilde{k}}{\Delta x^2}[\phi_{M-1}^n - \phi_M^n] + \frac{2}{\Delta x}[q_l] \quad (4.64.)$$

4.4.4. CONDICIONES INICIALES.

La distribución de temperatura inicial en el líquido al comienzo del enfriamiento en el modelo se calcula mediante un polinomio de interpolación de quinto orden, como se esquematiza en la Figura 4.7.

A partir de las condiciones iniciales:

$$\begin{aligned} T_0 &= T_{0\text{exp}}^0 & \text{en} & & x &= x_0 \\ T_1 &= T_{1\text{exp}}^0 & \text{en} & & x &= x_1 \\ T_2 &= T_{2\text{exp}}^0 & \text{en} & & x &= x_2 \\ T_3 &= T_{3\text{exp}}^0 & \text{en} & & x &= x_3 \\ T_4 &= T_{4\text{exp}}^0 & \text{en} & & x &= x_4 \end{aligned} \quad (4.65.)$$

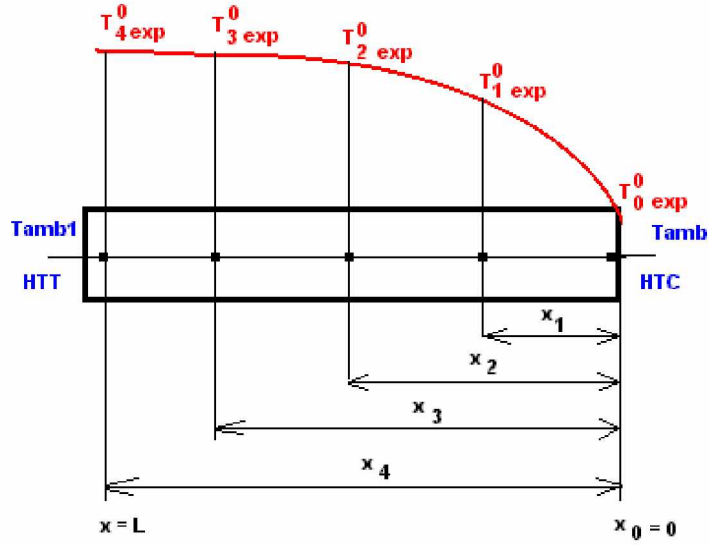


Figura 4.7. Representación esquemática de las condiciones iniciales.

se calculan las ϕ_i^0 y luego $H_i^0 = C(T_i^0)T_i^0$, posteriormente se calculan las H_i^1 mediante la ecuación (4.66.),

$$H_i^1 = H_i^0 + \frac{\tilde{k}\Delta t}{\rho\Delta x^2} (\phi_{i-1}^0 - 2\phi_i^0 + \phi_{i+1}^0) \quad i = 2, \dots, M \quad (4.66.)$$

Conocidas las H_i^1 ($i = 1, 2, \dots, M$) se obtienen las T_i^1 , y así sucesivamente hasta el último paso de tiempo. Con ello resulta la expresión explícita de H_i^{n+1} para todos los puntos de la grilla.

4.4.5. MODELO NUMERICO. DISCRETIZACION ESPACIAL.

La ecuación (4.43.) se resolvió utilizando el Método de Elementos Finitos para la configuración del esquema de la Figura 4.8.

Las dos interfaces externas son fijas, es decir que no se considera la deformación de la malla.

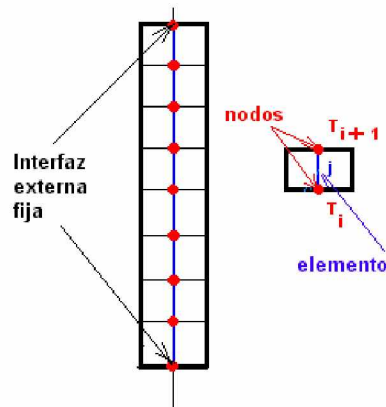


Figura 4.8. Representación esquemática de la discretización del problema geométrico.

4.4.6. DISCRETIZACIÓN DEL PROBLEMA TERMICO.

1. En el modelo, no se consideran los efectos de la radiación interna, tomándose el coeficiente de transferencia de calor por conducción dependiente de la temperatura y la concentración.
2. Esto permite definir tres coeficientes de transferencia por conducción característicos: el del líquido, el de la zona pastosa y el del sólido, (ver Figura 4.9.) donde:

$$k_{Zona} = k(T, X_{Sn})$$

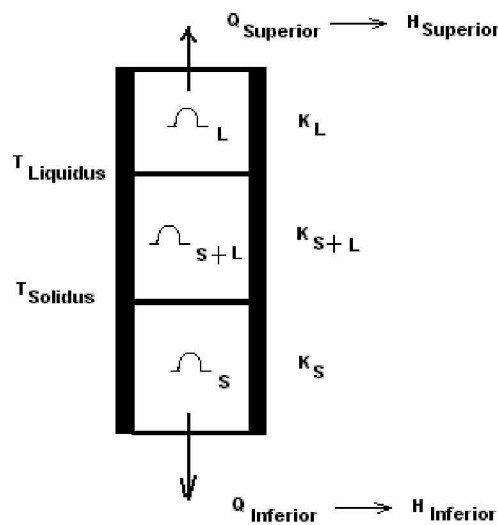


Figura 4.9. Representación esquemática de la discretización del problema térmico.

4.4.7. INTERFACES.

1. Interfaz superior líquido - aire: no se consideran los cambios de volumen en la dirección longitudinal de la probeta, con la condición adicional de que la forma de dicha interfaz no cambia ni se deforma.
2. Interfaz inferior pared - molde: se considera fija durante las simulaciones, se discretiza asumiendo simetría cilíndrica con la condición adicional que la forma no cambie con el tiempo.
3. Las condiciones en las paredes de la probeta están relacionadas con las temperaturas del contorno y los flujos de calor hacia el exterior del ambiente circundante.

4.4.8. INTERFASES.

Son condiciones de contorno matemáticas naturales del problema.

Las condiciones térmicas que prevalecen a lo largo del frente de solidificación son:

1. El orden de magnitud del diámetro de la probeta y las velocidades de crecimiento del Sólido y del (S+L) permiten despreciar todos los efectos de sobreenfriamiento prescribiendo que las interfases están a las temperaturas de equilibrio de liquidus y de solidus.
2. Las velocidades v_L y v_S no son constantes.
3. Los estados de la condición de solidificación distinguibles en las interfases (L)/(S+L) y (S+L)/(S) son las temperaturas de liquidus y solidus, respectivamente, las cuales pueden depender de las concentraciones de soluto en dichas interfases.

4.4.9. ZONA PASTOSA.

Se considera:

1. La conservación de las especies.
2. La solución del problema local de Stefan.

4.4.10. CALCULO DE LAS TEMPERATURAS MODIFICADAS, ϕ_j .

A partir de las expresiones de conductividad de la aleación en cada uno de los estados: líquida, sólida o pastosa, determinadas en el Capítulo 3, se obtienen las temperaturas modificadas utilizando el siguiente procedimiento:

AMBOS NODOS LIQUIDOS.

Cuando ambos nodos son líquidos, la temperatura $T_{(i)} > T_{\text{LIQUIDUS}}$ y $T_{(i+1)} > T_{\text{LIQUIDUS}}$, el segundo término de la ecuación (4.41.) se resuelve por integración inmediata:

$$\int_{T_i}^{T_{i+1}} k_{AL} dT = \int_{T_i}^{T_{i+1}} (-7 \cdot 10^{-8} T^2 + 0.0001 T + 0.1683) X_{Pb} dT + \int_{T_i}^{T_{i+1}} (-7 \cdot 10^{-8} T^2 + 0.0001 T + 0.35) X_{Sn} dT$$

$$\int_{T_i}^{T_{i+1}} k_{AL} dT = \left[\left(-\frac{7 \cdot 10^{-8} T^3}{3} + \frac{0.0001 T^2}{2} + 0.1683 T \right) X_{Pb} \right]_{T_i}^{T_{i+1}} + \left[\left(-\frac{7 \cdot 10^{-8} T^3}{3} + \frac{0.0001 T^2}{2} + 0.35 T \right) X_{Sn} \right]_{T_i}^{T_{i+1}} \quad (4.67.)$$

La expresión para la temperatura modificada, ϕ_j es:

$$\phi_j = \left(\frac{2}{k_{i+1} + k_i} \right) \cdot \left[\left(-\frac{7 \cdot 10^{-8} T_{i+1}^3}{3} + \frac{0.0001 T_{i+1}^2}{2} + 0.1683 T_{i+1} \right) X_{Pb} \right] - \left[\left(-\frac{7 \cdot 10^{-8} T_i^3}{3} + \frac{0.0001 T_i^2}{2} + 0.1683 T_i \right) X_{Pb} \right] +$$

$$+ \left[\left(-\frac{7 \cdot 10^{-8} T_{i+1}^3}{3} + \frac{0.0001 T_{i+1}^2}{2} + 0.35 T_{i+1} \right) X_{Sn} \right] - \left[\left(-\frac{7 \cdot 10^{-8} T_i^3}{3} + \frac{0.0001 T_i^2}{2} + 0.35 T_i \right) X_{Sn} \right] \quad (4.68.)$$

AMBOS NODOS SOLIDOS.

Cuando ambos nodos son sólidos, la temperatura $T_{(i)} < T_{\text{SOLIDUS}}$ y $T_{(i+1)} < T_{\text{SOLIDUS}}$, el segundo término de la ecuación (4.41.) se resuelve de la siguiente forma:

$$\int_{T_i}^{T_{i+1}} k_{AS} dT = \int_{T_i}^{T_{i+1}} (3 \cdot 10^{-9} T^3 - 9 \cdot 10^{-7} T^2 - 1 \cdot 10^{-4} T + 0.3461) X_{Pb} dT + \int_{T_i}^{T_{i+1}} (9 \cdot 10^{-7} T^2 - 4 \cdot 10^{-4} T + 0.623) X_{Sn} dT$$

$$\int_{T_i}^{T_{i+1}} k_{AS} dT = \left[\left(\frac{3 \cdot 10^{-9} T^4}{4} - \frac{9 \cdot 10^{-7} T^3}{3} - \frac{1 \cdot 10^{-4} T^2}{2} + 0.3461 T \right) X_{Pb} \right]_{T_i}^{T_{i+1}} + \left[\left(\frac{9 \cdot 10^{-7} T^3}{3} - \frac{4 \cdot 10^{-4} T^2}{2} + 0.623 T \right) X_{Sn} \right]_{T_i}^{T_{i+1}} \quad (4.69.)$$

La expresión para la temperatura modificada, ϕ_j es:

$$\begin{aligned}
 \phi_j = \frac{1}{\tilde{K}_j} & \left\{ \left(\frac{3 \cdot 10^{-9} T_{i+1}^4}{4} - \frac{9 \cdot 10^{-7} T_{i+1}^3}{3} - \frac{1 \cdot 10^{-4} T_{i+1}^2}{2} + 0.3461 T_{i+1} \right) \cdot X_{Pb} \right. \\
 & - \left(\frac{3 \cdot 10^{-9} T_i^4}{4} - \frac{9 \cdot 10^{-7} T_i^3}{3} - \frac{1 \cdot 10^{-4} T_i^2}{2} + 0.3461 T_i \right) \cdot X_{Pb} + \\
 & + \left[\left(\frac{9 \cdot 10^{-7} T_{i+1}^3}{3} - \frac{4 \cdot 10^{-4} T_{i+1}^2}{2} + 0.623 T_{i+1} \right) \cdot X_{Sn} \right. \\
 & \left. \left. - \left(\frac{9 \cdot 10^{-7} T_i^3}{3} - \frac{4 \cdot 10^{-4} T_i^2}{2} + 0.623 T_i \right) \cdot X_{Sn} \right] \right\} \\
 X_{Sn} = \frac{m_{Sn}}{m_{Total}} & \quad X_{Pb} = \frac{m_{Pb}}{m_{Total}}
 \end{aligned} \tag{4.70.}$$

AMBOS NODOS PASTOSOS.

Cuando ambos nodos son pastosos, la temperatura $T_{SOLIDUS} < T_{(i)} < T_{LIQUIDUS}$ y $T_{SOLIDUS} < T_{(i+1)} < T_{LIQUIDUS}$, el segundo término de la ecuación (4.41.) se resuelve de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 \int_{T_i}^{T_{i+1}} k_{AP} dT = & \int_{T_i}^{T_{i+1}} \left[9 \cdot 10^{-7} T^2 - 0.0004 T + 0.623 \right] \tilde{X}_{SnS} \cdot f_S \cdot dT + \\
 & \int_{T_i}^{T_{i+1}} \left[3 \cdot 10^{-9} T^3 - 9 \cdot 10^{-7} T^2 - 1 \cdot 10^{-4} T + 0.3461 \right] \tilde{X}_{PbS} \cdot f_S \cdot dT + \\
 & \int_{T_i}^{T_{i+1}} \left[-7 \cdot 10^{-8} T^2 + 1 \cdot 10^{-4} T + 0.35 \right] \tilde{X}_{SnL} \cdot f_L \cdot dT + \\
 & \int_{T_i}^{T_{i+1}} \left[-7 \cdot 10^{-8} T^2 + 1 \cdot 10^{-4} T + 0.1683 \right] \tilde{X}_{PbL} \cdot f_L \cdot dT \\
 \tilde{X}_S^{Sn} = \frac{m_S^{Sn}}{m_S} & \quad \tilde{X}_S^{Pb} = \frac{m_S^{Pb}}{m_S}
 \end{aligned} \tag{4.71.}$$

$$\begin{aligned}
 \int_{T_i}^{T_{i+1}} k_{AP} dT = & \left[\left(\frac{9 \cdot 10^{-7} T^3}{3} - \frac{0.0004 T^2}{2} + 0.623 T \right) \tilde{X}_{SnS} \cdot f_S \right]_{T_i}^{T_{i+1}} + \\
 & \left[\left(\frac{3 \cdot 10^{-9} T^4}{4} - \frac{9 \cdot 10^{-7} T^3}{3} - \frac{1 \cdot 10^{-4} T^2}{2} + 0.3461 T \right) \tilde{X}_{PbS} \cdot f_S \right]_{T_i}^{T_{i+1}} + \\
 & \left[\left(\frac{-7 \cdot 10^{-8} T^3}{3} + \frac{1 \cdot 10^{-4} T^2}{2} + 0.35 T \right) \tilde{X}_{SnL} \cdot f_L \right]_{T_i}^{T_{i+1}} + \\
 & \left[\left(\frac{-7 \cdot 10^{-8} T^3}{3} + \frac{1 \cdot 10^{-4} T^2}{2} + 0.1683 T \right) \tilde{X}_{PbL} \cdot f_L \right]_{T_i}^{T_{i+1}}
 \end{aligned} \tag{4.72.}$$

donde:

$$\tilde{X}_L^{Pb} = \frac{m_L^{Pb}}{m_L} \quad \text{y} \quad \tilde{X}_L^{Sn} = \frac{m_L^{Sn}}{m_L} \quad (\text{se obtienen del diagrama})$$

$$X_L^{Pb} = \frac{m_L^{Pb}}{m_{Total}} \quad \text{y} \quad X_L^{Sn} = \frac{m_L^{Sn}}{m_{Total}} \quad (\text{calculadas})$$

además:

$$X_S^{Sn} = \tilde{X}_S^{Sn} \cdot f_S \quad ; \quad X_S^{Pb} = \tilde{X}_S^{Pb} \cdot f_S \quad \text{y} \quad X_S^{Sn} + X_S^{Pb} = 1$$

$$X_L^{Sn} = \tilde{X}_L^{Sn} \cdot f_L \quad ; \quad X_L^{Pb} = \tilde{X}_L^{Pb} \cdot f_L \quad \text{y} \quad X_L^{Sn} + X_L^{Pb} = 1$$

Por lo tanto, la expresión para la temperatura modificada, ϕ_j es:

$$\begin{aligned} \phi_j = & \frac{2}{k_{i+1} + k_i} \left[\left(\frac{9 \cdot 10^{-7} \cdot T_{i+1}^3}{3} - \frac{0.0004 \cdot T_{i+1}^2}{2} + 0.623 \cdot T_{i+1} \right) \tilde{X}_{SnSj} \cdot f_{Sj} \right] \\ & - \left[\left(\frac{9 \cdot 10^{-7} \cdot T_i^3}{3} - \frac{0.0004 \cdot T_i^2}{2} + 0.623 \cdot T_i \right) \tilde{X}_{SnSj} \cdot f_{Sj} \right] \\ & + \left[\left(\frac{3 \cdot 10^{-9} \cdot T_{i+1}^4}{4} - \frac{9 \cdot 10^{-7} \cdot T_{i+1}^3}{3} - \frac{1 \cdot 10^{-4} \cdot T_{i+1}^2}{2} + 0.3461 \cdot T_{i+1} \right) \tilde{X}_{PbSj} \cdot f_{Sj} \right] \\ & - \left[\left(\frac{3 \cdot 10^{-9} \cdot T_i^4}{4} - \frac{9 \cdot 10^{-7} \cdot T_i^3}{3} - \frac{1 \cdot 10^{-4} \cdot T_i^2}{2} + 0.3461 \cdot T_i \right) \tilde{X}_{PbSj} \cdot f_{Sj} \right] \\ & + \left[\left(\frac{-7 \cdot 10^{-8} \cdot T_{i+1}^3}{3} + \frac{1 \cdot 10^{-4} \cdot T_{i+1}^2}{2} + 0.35 \cdot T_{i+1} \right) \tilde{X}_{SnLj} \cdot f_{Lj} \right] \\ & - \left[\left(\frac{-7 \cdot 10^{-8} \cdot T_i^3}{3} + \frac{1 \cdot 10^{-4} \cdot T_i^2}{2} + 0.35 \cdot T_i \right) \tilde{X}_{SnLj} \cdot f_{Lj} \right] \\ & + \left[\left(\frac{-7 \cdot 10^{-8} \cdot T_{i+1}^3}{3} + \frac{1 \cdot 10^{-4} \cdot T_{i+1}^2}{2} + 0.1683 \cdot T_{i+1} \right) \tilde{X}_{PbLj} \cdot f_{Lj} \right] \\ & - \left[\left(\frac{-7 \cdot 10^{-8} \cdot T_i^3}{3} + \frac{1 \cdot 10^{-4} \cdot T_i^2}{2} + 0.1683 \cdot T_i \right) \tilde{X}_{PbLj} \cdot f_{Lj} \right] \end{aligned} \quad (4.73.)$$

Definiendo a partir de la regla de la palanca modificada (ecuación 3.30.) la fracción de sólido en el elemento de volumen j :

$$f_{Sj} = \frac{\tilde{X}_{iL}^{Sn} - X^{Sn}}{\tilde{X}_{iL}^{Sn} - \tilde{X}_{i+1S}^{Sn}} \quad (4.74.)$$

donde:

f_{Sj} = es la fracción de sólido en el elemento j

X^{Sn} = es la concentración de la aleación

$\tilde{X}_{iL}^{Sn}$ = es la concentración de Estaño en el líquido en el nodo i (propiedad parcial)

$\tilde{X}_{i+1S}^{Sn}$ = es la concentración de Estaño en el sólido en el nodo i + 1 (propiedad parcial)

y dado que:

$$f_{Sj} = \frac{T_L - T_j}{T_L - T_S}$$

donde:

f_{Sj} = es la fracción de sólido en el elemento j

T_L = es la temperatura de liquidus

T_S = es la temperatura de solidus

T_j = es la temperatura del elemento j

igualando ambas expresiones:

$$\frac{T_L - T_j}{T_L - T_S} = \frac{\tilde{X}_{iL}^{Sn} - X^{Sn}}{\tilde{X}_{iL}^{Sn} - \tilde{X}_{i+1S}^{Sn}}$$

se calcula la temperatura T_j :

$$T_L - T_j = (T_L - T_S) \cdot \left[\frac{\tilde{X}_{iL}^{Sn} - X^{Sn}}{\tilde{X}_{iL}^{Sn} - \tilde{X}_{i+1S}^{Sn}} \right]$$

$$T_j = T_L - (T_L - T_S) \cdot \left[\frac{\tilde{X}_{iL}^{Sn} - X^{Sn}}{\tilde{X}_{iL}^{Sn} - \tilde{X}_{i+1S}^{Sn}} \right]$$

$$T_j = \left[1 - \left[\frac{\tilde{X}_{iL}^{Sn} - X^{Sn}}{\tilde{X}_{iL}^{Sn} - \tilde{X}_{i+1S}^{Sn}} \right] \right] \cdot T_L + \left[\frac{\tilde{X}_{iL}^{Sn} - X^{Sn}}{\tilde{X}_{iL}^{Sn} - \tilde{X}_{i+1S}^{Sn}} \right] \cdot T_S \quad (4.75.)$$

Entonces, con las T_j se interpolan del diagrama las concentraciones parciales $\tilde{X}_{Lj}^{Sn}$, $\tilde{X}_{Sj}^{Sn}$, $\tilde{X}_{Lj}^{Pb}$, $\tilde{X}_{Sj}^{Pb}$, que se requieren en la expresión (4.73.).

4.4.11. DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA TERMICA INFERIOR Y SUPERIOR.

4.4.11.1. METODOLOGÍA DE CÁLCULO. ECUACION DE BALANCE DE CALOR.

Considerando una probeta cilíndrica de aleación líquida con disposición vertical que está siendo enfriada direccionalmente en sentido longitudinal, y dividiendo a ésta en un número finito N de nodos, se establecen las ecuaciones de balance de calor para todos los nodos internos de la probeta y los dos nodos extremos.

A partir de los valores de temperatura medidos experimentalmente en cinco posiciones del eje de simetría de la probeta, como se indica en la Figura 4.7., se establecen polinomios de interpolación de quinto orden, los cuales permiten interpolar los valores de temperatura en cada nodo i de la misma para cada instante t durante el proceso de solidificación. Las densidades, conductividades térmicas y calores específicos de cada nodo se determinan a partir de funciones que contemplan el estado de la aleación (líquida, sólida o pastosa) y la temperatura correspondiente al nodo.

4.4.11.2. OPTIMIZACION DE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA TERMICA Y DE LAS TEMPERATURAS EXTERIORES PARA VALORES MEDIDOS DE TEMPERATURA EN EL INTERIOR DE LA PROBETA.

Dado un conjunto de $n = 5$ valores medidos de la temperatura T_j^m en el centro y sobre el eje de la probeta cilíndrica, en sendos puntos x_j de la coordenada longitudinal, se trata ahora de determinar los coeficientes de transferencia térmica HTT , HTC , y las temperaturas del contorno, $T_{amb1.}$, $T_{amb.}$ en las zonas de enfriamiento superior e inferior, tales que los valores de temperatura T_j^c predichos con el modelo sean lo más cercano posible a los valores medidos.

Sea $m = 4$ el número de variables HTT , HTC , $T_{amb1.}$, $T_{amb.}$ a determinar, el criterio que se adopta para dicha optimización es que sea mínima la suma de los cuadrados de las diferencias entre las temperaturas medidas y calculadas⁽²¹⁶⁾:

$$S = S(HTT, HTC, T_{amb1.}, T_{amb.}) = \sum_{k=1}^{n=5} (T_k^m - T_k^c)^2 = \text{mínimo} \quad (4.76.)$$

donde la minimización se realiza respecto de los parámetros HTT , HTC , $T_{amb1.}$, $T_{amb.}$.

Sea $z_1 = HTT$, $z_2 = HTC$, $z_3 = T_{amb1}$, $z_4 = T_{amb}$, una condición necesaria para que se cumpla (4.91.) es que se verifiquen simultáneamente las siguientes ecuaciones:

$$F_i = \frac{\partial S}{\partial z_i} = -2 \sum_{k=1}^{n=5} (T_k^m - T_k^c) \frac{\partial T_k^c}{\partial z_i} = 0 \quad (i = 1, \dots, 4) \quad (4.77.)$$

Para obtener un sistema de ecuaciones no lineales en las incógnitas z_i , se determina primero una solución aproximada de dicho sistema, tomando $z_3 = T_{amb1}^{(0)} = T_4^{(0)}_{exp}$ y $z_4 = T_{amb}^{(0)} = T_0^{(0)}_{exp}$ a partir de los cuales se calculan $z_1 = HTT^{(0)}$ y $z_2 = HTC^{(0)}$ con lo cual queda:

$$\underline{z}^{(0)} = (z_1^{(0)}, z_2^{(0)}, z_3^{(0)}, z_4^{(0)})$$

tal que en primera aproximación,

$$T_k^c = G_k(\underline{z}) \cong G_k(\underline{z}^{(0)}) + \sum_{j=1}^m \frac{\partial G_k}{\partial z_j} \Delta z_j \quad (4.78.)$$

con $\Delta z_j^{(i)} = z_j^{(i)} - z_j^{(0)}$

Sustituyendo (4.78.) en (4.77.), se obtiene:

$$\sum_{j=1}^m \left[\sum_{k=1}^n \frac{\partial G_k}{\partial z_i} \frac{\partial G_k}{\partial z_j} \right] \Delta z_j = \sum_{k=1}^n [T_k^m - G_k(\underline{z}^{(0)})] \frac{\partial G_k}{\partial z_i} \quad (i = 1, \dots, 4) \quad (4.79.)$$

Las ecuaciones (4.79.) constituyen un sistema lineal en las incógnitas Δz_j ($j = 1, \dots, 4$):

$$\underline{A} \underline{\Delta z}^{(1)} = \underline{b}^{(1)} \quad (4.80.)$$

Resuelto el sistema lineal (4.80.), se obtiene una nueva aproximación del problema de minimización (4.81.):

$$\underline{z}^{(1)} = \underline{z}^{(0)} + \underline{\Delta z}^{(1)} \quad (4.81.)$$

Este proceso se puede repetir indefinidamente hasta que las correcciones $\Delta z_j^{(k)}$ sean menores que una cierta cantidad prefijada, o que la diferencia media cuadrática de los valores de temperatura superficial medidos y calculados:

$$\overline{\Delta T} = \left[\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (T_k^m - T_k^c)^2 \right]^{1/2} \quad (4.82.)$$

sea menor que una cantidad prefijada.

4.4.11.2.1. RESULTADOS.

En las Figura 4.10. se observa el coeficiente de transferencia térmica inferior y en la Figura 4.11. se observa el coeficiente de transferencia térmica superior; determinados en función del tiempo para una aleación de Pb-2%Sn.

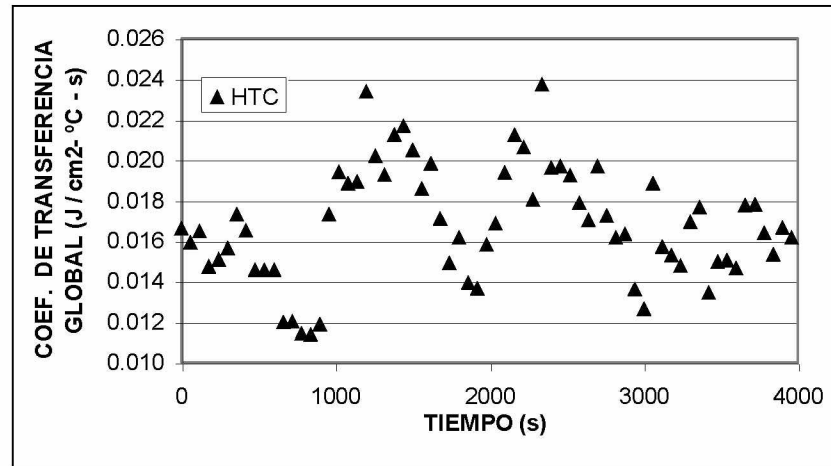


Figura 4.10. Coeficiente de transferencia térmica inferior versus tiempo. Pb-2%Sn.

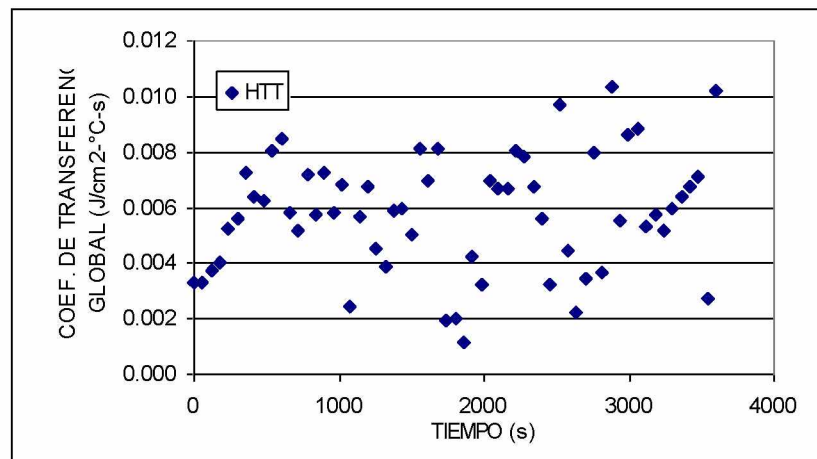


Figura 4.11. Coeficiente de transferencia térmica superior versus tiempo. Pb-2%Sn.

Para que exista una buena correspondencia entre los valores medidos y los calculados, los coeficientes de transferencia y las temperaturas superior e inferior varían con el tiempo durante la solidificación, como se observa en las Figuras 4.10. y 4.11.

Los valores promedio muestran una buena coincidencia con los reportados en la literatura^(65,61) en similares condiciones. Por ejemplo, Lowe⁽⁶⁵⁾ obtuvo un coeficiente de transferencia térmica inferior de 0.02 J/cm²·°C·seg y un coeficiente de transferencia térmica superior de 0.01 J/cm²·°C·seg .

La dispersión en los valores obtenidos se debe a la no - uniforme velocidad de enfriamiento durante la solidificación direccional.

4.4.12. CALCULOS Y EVOLUCION DEL CALOR LATENTE DE CAMBIO DE FASE.

El calor latente se define como la diferencia entre las entalpías del líquido y el sólido, que solidifica a una temperatura específica para una dada concentración de aleación. Esta diferencia de entalpía se puede obtener substrayendo la ecuación (3.32.) de la (3.31.).

Los resultados se muestran en las Figuras 4.12 (a) y (b). En (a) no se considera la entalpía de mezcla, y en (b) la misma es incluida. Es importante notar que esta diferencia de entalpía depende solamente de la temperatura, porque esta se calcula a cada temperatura considerando las entalpías del líquido y el sólido en el equilibrio; esto es x_L y x_S según el diagrama de fase. En ambos casos (a) y (b), hay una fuerte dependencia sobre la temperatura, con valores muy elevados a bajas temperaturas y que disminuyen con el incremento de la temperatura.

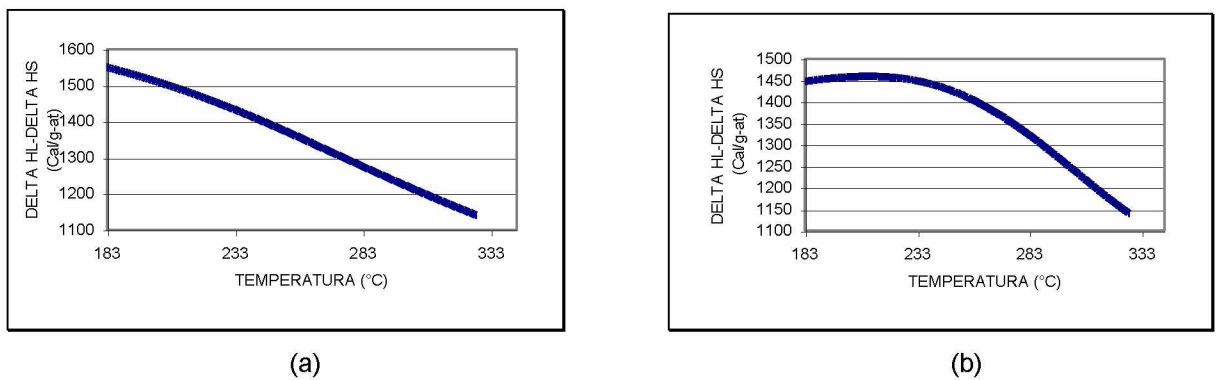


Figura 4.12. Calor latente versus temperatura en el rango de solidificación.

(a) Sin entalpía de mezcla. (b) Incluyendo la entalpía de mezcla.

El efecto de la mezcla es cambiar la dependencia de lineal a altamente no - lineal para bajas temperaturas, por ejemplo cerca del eutéctico. En la Figura 4.12. (a) y (b) va desde la temperatura liquidus para el Plomo puro a la temperatura eutéctica. Por lo tanto para una concentración de aleación específica la diferencia de entalpía estará en el rango de las temperaturas liquidus y solidus concordantemente con el diagrama de fase. A una temperatura de 327.5 °C no hay un rango de solidificación porque corresponde al punto de fusión del Plomo puro, correctamente la diferencia de entalpía es el calor latente de fusión. Para otras concentraciones, como x_a , es necesario considerar un elemento i que a un tiempo t_j , tiene una temperatura T_i^j entre T_L y T_S . La fracción de sólido, asumiendo el equilibrio se puede escribir como

$$f_{i,j}^S = \frac{x^L(T_i^j) - x_a}{x^L(T_i^j) - x^S(T_i^j)} = \frac{x_{i,j}^L - x_a}{x_{i,j}^L - x_{i,j}^S} \quad (4.83.)$$

Si la temperatura en el elemento disminuye una cantidad diferencial dT o $T_{i,j+1} - T_{i,j}$, la nueva fracción de sólido debido a la solidificación será $f_{i,j+1}^S$. El cambio en entalpía en el elemento se puede escribir como

$$\Delta H_{j+1} dm = H_{j+1}^L dm_{j+1}^L + H_{j+1}^S dm_{j+1}^S - H_j^L dm_j^L - H_j^S dm_j^S \quad (4.84.)$$

donde dm , dm_L y dm_S son respectivamente, la masa total constante y la masa del líquido y del sólido en el elemento. La ecuación (4.84.) se puede escribir aproximadamente para cambios en la fracción de solidificación como

$$dH_{j+1} = [H_{j+1}^L - H_{j+1}^S] df_{j+1}^S \quad (4.85.)$$

donde H_{j+1}^L y H_{j+1}^S son las entalpías del líquido y el sólido a la temperatura del elemento $T_{i,j+1}$ y las concentraciones dadas por el diagrama de fase, y $df_{j+1}^S = f_{j+1}^S - f_j^S$. Esto es, el cambio diferencial en entalpía del elemento debido a la nueva fracción de sólido df_{j+1}^S es la diferencia de entalpía entre el líquido y el sólido a $T_{i,j+1}$ multiplicado por la nueva fracción de sólido.

Alternativamente, si el elemento está matemáticamente a una temperatura no uniforme que llamamos $T_{i,j}$ y $T_{i,j+1}$, la fracción de sólido se puede calcular por la siguiente regla de la palanca modificada como (Ver Capítulo 3):

$$f_S = \frac{X_i^L - X_a}{X_i^L - X_{i+1}^S} \quad (4.86.)$$

El calor latente total involucrado en la solidificación del elemento es

$$L(x_a) = \int_0^1 [H_L - H_S] df = \int_{T_L}^{T_S} [H_L - H_S] \frac{df_S}{dT} dT \quad (4.87.)$$

donde H_L y H_S están dadas como una función de la temperatura solamente.

El calor latente total calculado utilizando la ecuación (4.87.) en el rango de la fracción atómica del Plomo puro hasta $x_{Sn} = 0.74$ se graficó en la Figura 4.13. En la Figura se identifican dos regiones distintas; una desde $x = 0$ a $x = 0.29$ at. y la otra desde $x = 0.29$ at. a $x = 0.74$ at. La primera corresponde a la región en el diagrama de fase donde el último líquido que solidifica no alcanza la concentración eutéctica. En el segundo hay solidificación eutéctica.

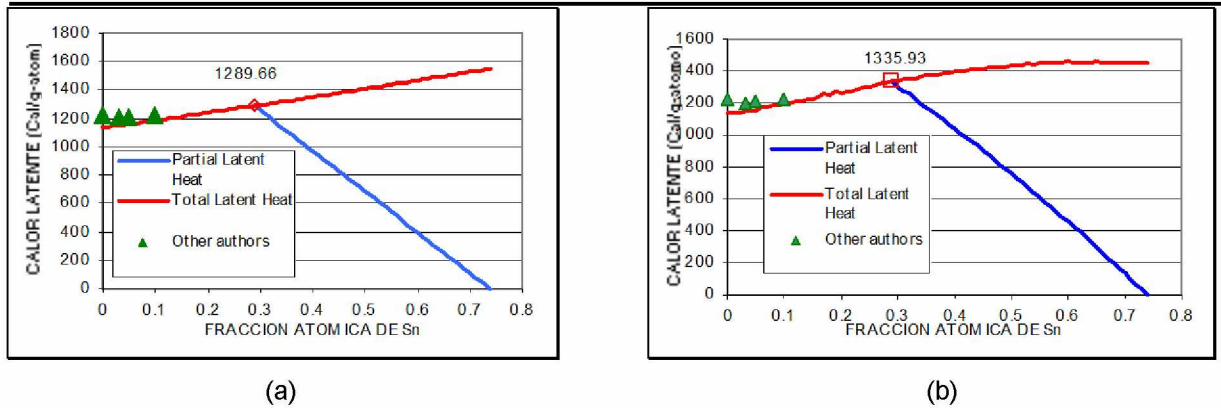
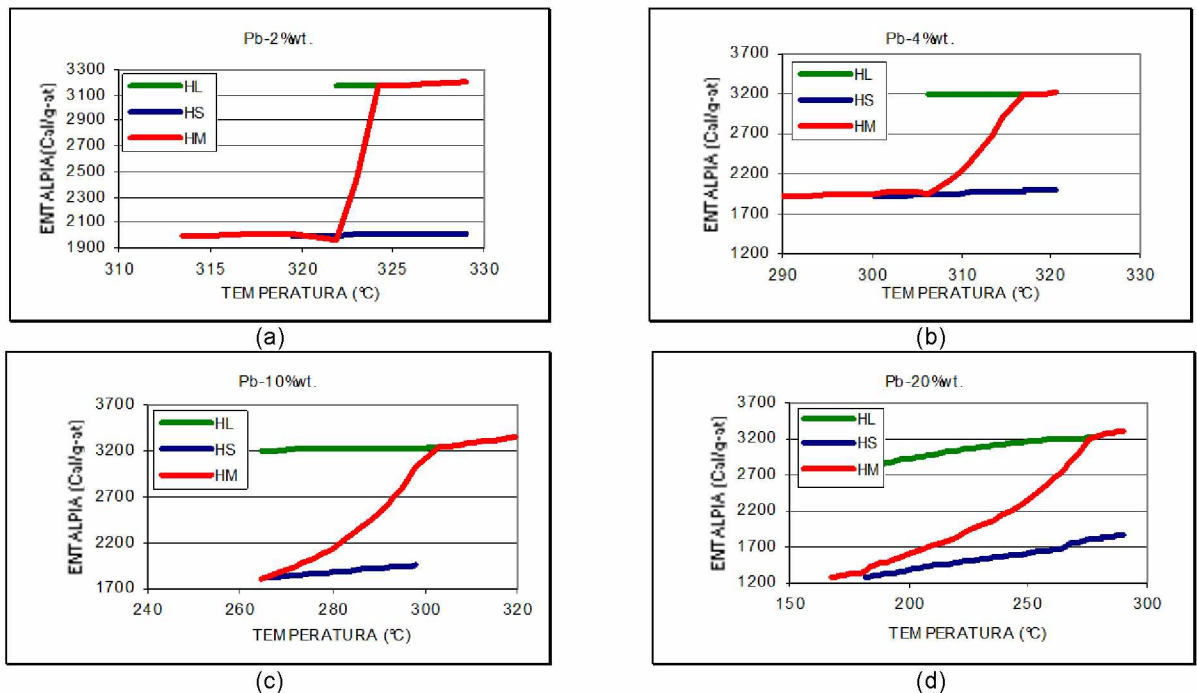


Figura 4.13. Calor latente de aleaciones Plomo Estaño.

(a) Sin entalpía de mezcla. (b) Incluyendo la entalpía de mezcla.

En la primera región la solidificación es completamente no - isotérmica y la ecuación (4.87.) cubre todo el rango de solidificación. En la segunda región el proceso de solidificación es no - isotérmico hasta que el líquido alcanza el eutéctico, entonces la solidificación es isotérmica a la temperatura eutéctica. En la Figura 4.13. el calor latente para las concentraciones arriba de 0.29 at. consiste de dos contribuciones la solidificación no - isotérmica y la eutéctica.

El calor latente calculado con este método está en buena concordancia con los valores reportados que fueron seleccionados de la literatura como se muestra en la Figura 4.13 (a). Sin entalpía de mezcla. (b) Incluyendo la entalpía de mezcla. La línea de más abajo corresponde a la solidificación no - isotérmica y el complemento a la línea superior corresponde a la solidificación eutéctica. El efecto de la solidificación isotérmica y no - isotérmica se puede ilustrar comparando las Figuras 4.14. (a) hasta (f).



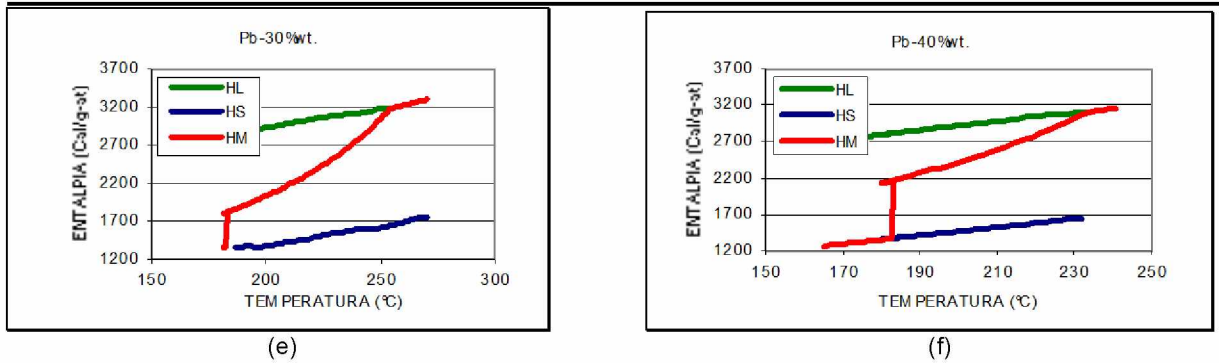


Figura 4.14. El efecto de la solidificación isotérmica y no - isotérmica.

(a) Pb-2%Sn. (b) Pb-4%Sn. (c) Pb-10%Sn.(d) Pb-20%Sn. (e) Pb-30%Sn. (f) Pb-40%Sn.

En 4.14.(a), (b) y (c) la solidificación es no - isotérmica y la entalpía de la región pastosa disminuye continuamente desde la entalpía del líquido a la entalpía del sólido. Sin embargo, en las Figuras 4.14.(d), (e) y (f) hay una discontinuidad en la entalpía de la zona pastosa a la temperatura del eutéctico. El gap corresponde al calor latente de la fracción de eutéctico. En este punto hay que notar que la entalpía de mezcla, como se considera aquí, tiene un pequeño efecto sobre el calor latente.

Entonces, es claro que el calor latente alcanzado no sólo depende de la cantidad de sólido que solidifica (fracción de sólido incremental) sino también de cuál fracción está solidificando, esto es, si corresponde al comienzo o al final de la solidificación. El calor latente alcanzado no - uniforme se puede observar en la Figura 4.15. que corresponde a una aleación Pb-4%Sn. En esta Figura el calor latente local o "instantáneo" disminuye con la disminución de la temperatura indicando que la primera fracción que solidifica alcanza más calor que la fracción final. Este es el patrón observado para todas las concentraciones. Integrando la curva en la Figura 4.15. da el calor latente total para la aleación. El resultado es un valor de 23.77 Joule/g-at. que esta en buena concordancia con los valores reportados en la literatura de 24 Joule/g-at.⁽²⁰⁵⁾ y 23.9 Joule/g-at.⁽⁶⁵⁾

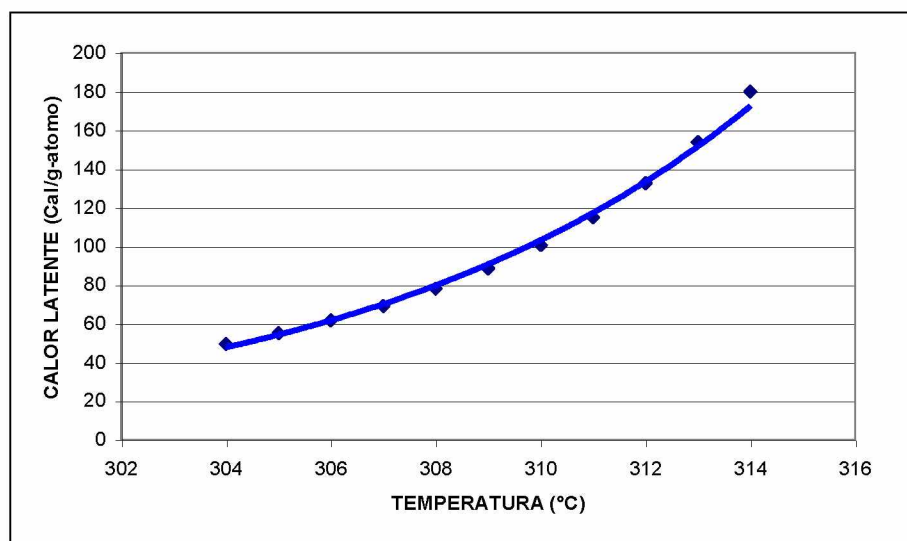


Figura 4.15. Función del calor latente alcanzado en el proceso de solidificación. Pb-4%Sn.

Similares ecuaciones se pueden realizar para otras concentraciones. En las Figuras 4.16. (a) hasta (f) se graficó el calor latente local como una función de la temperatura para distintas aleaciones Plomo Estaño.

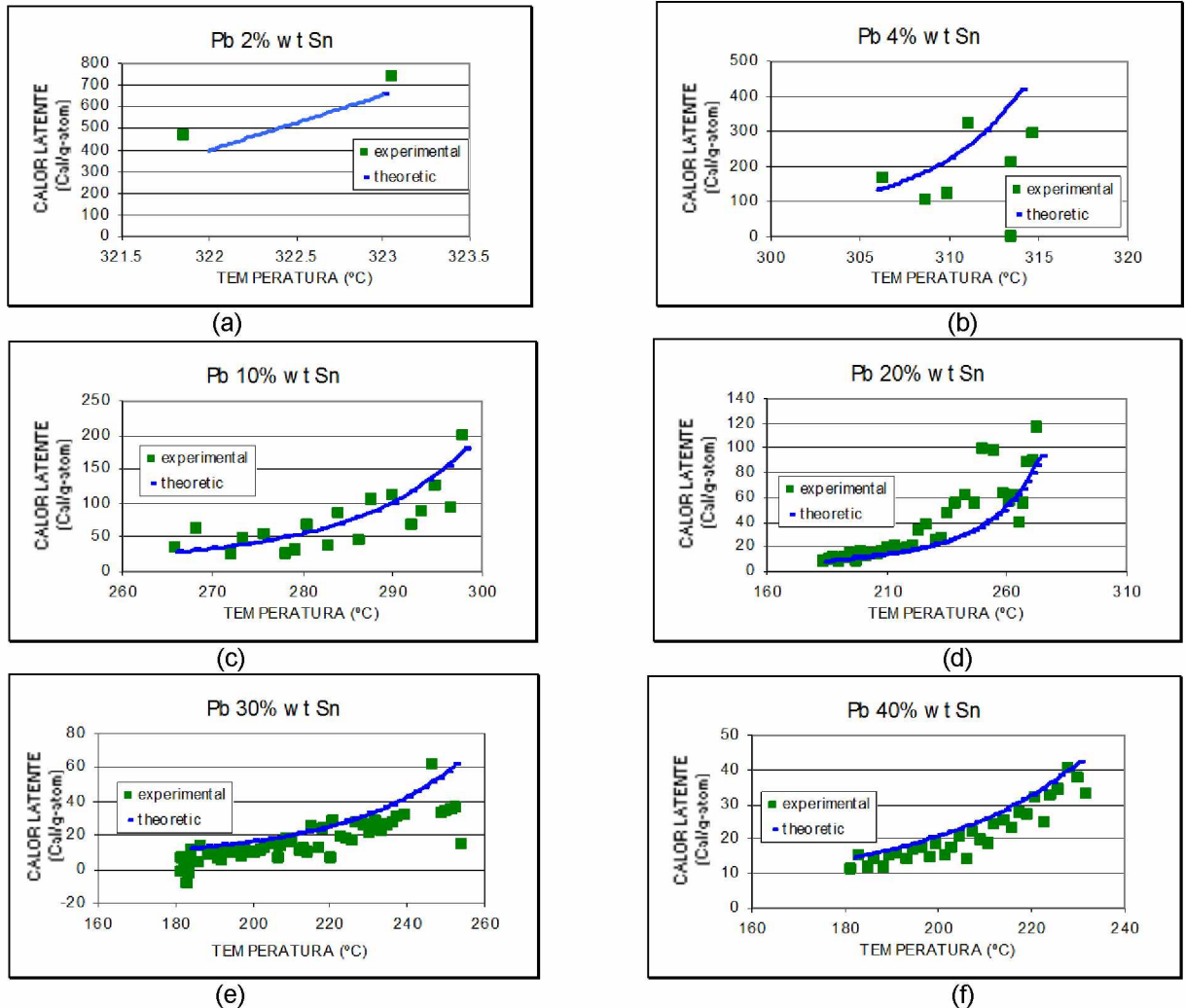
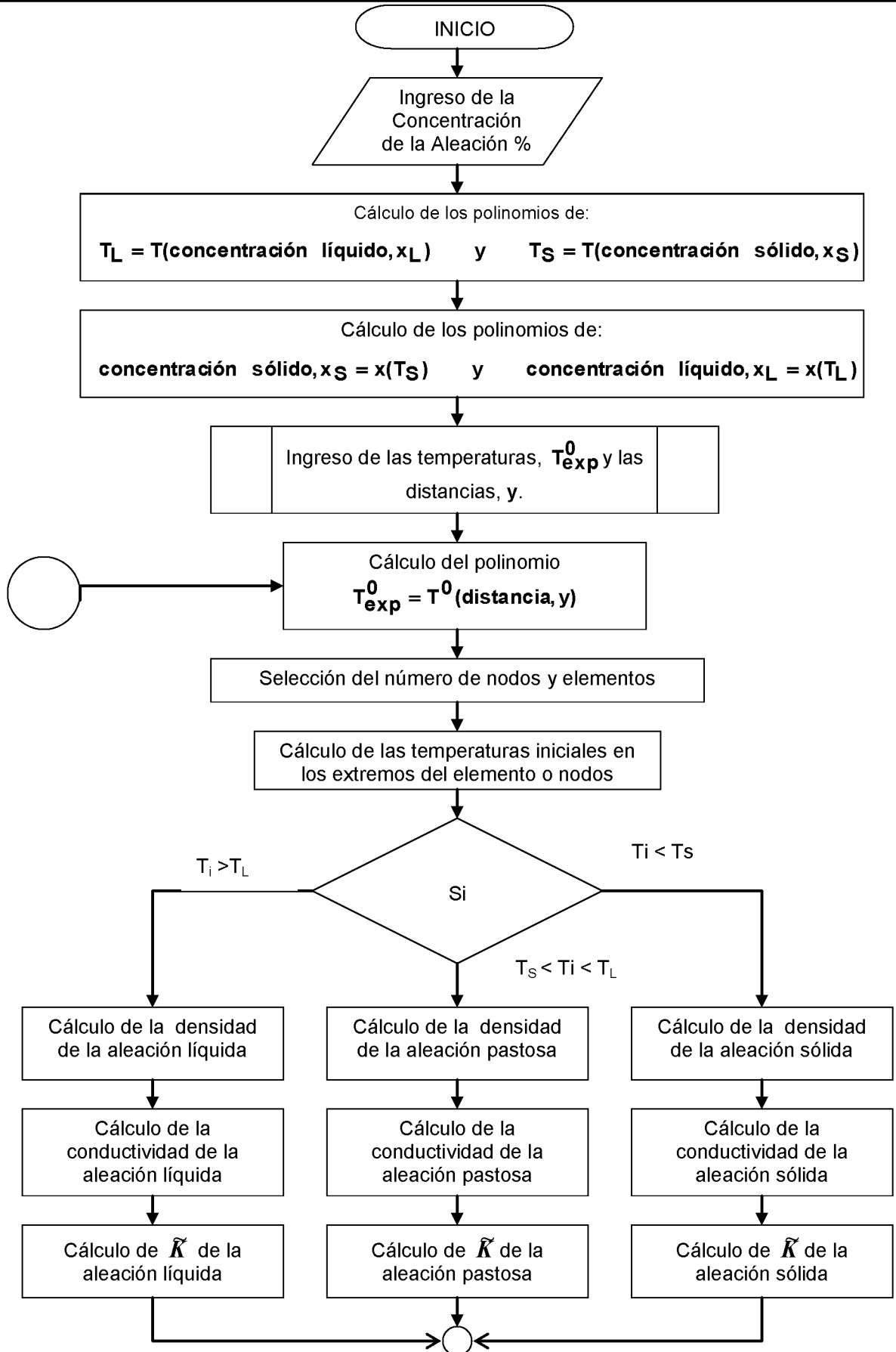


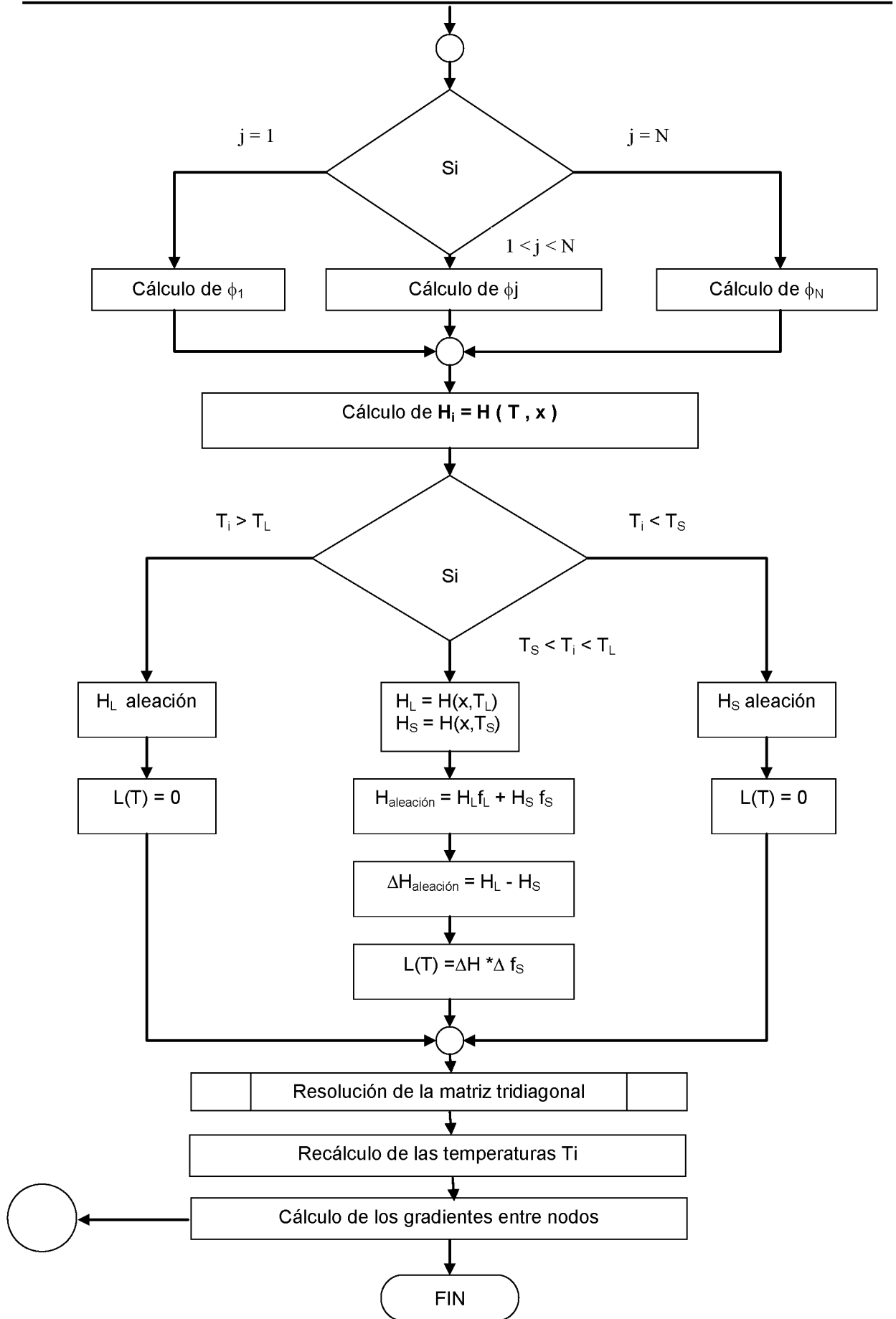
Figura 4.16. Gráficas del calor latente local como una función de la temperatura para aleaciones Plomo Estaño de concentraciones (a) 2%Sn, (b) 4%Sn, (c) 10%Sn, (d) 20%Sn, (e) 30%Sn, (f) 40%Sn

La línea sólida corresponde al calor calculado y los puntos corresponden al calor calculado a partir de las temperaturas medidas e informadas en otro trabajo⁽⁷⁸⁾. Se observa que el calor "medido" está en buena concordancia con el calor calculado. La dispersión en los calores medidos se debe a la no - uniforme velocidad de enfriamiento durante la solidificación direccional.

4.4.13. DIAGRAMA DE FLUJO.

A continuación se detalla el diagrama de flujo utilizado para el modelado de las curvas de enfriamiento:





4.4.14. VALIDACIÓN DEL MODELO.

El modelo matemático se valida considerando que los coeficientes de transferencia de calor en la base y en la parte superior del molde son variables con el tiempo durante la solidificación. El mejor ajuste obtenido entre las temperaturas experimentales ⁽⁷⁸⁾ y las calculadas fue de $\pm 3^{\circ}\text{C}$ en la región cercana a la temperatura liquidus y $\pm 5^{\circ}\text{C}$ en las regiones restantes.

En la Figura 4.17. se pueden observar las curvas de enfriamiento experimentales⁽⁷⁸⁾ y las calculadas mediante el modelo numérico más elaborado para la transferencia de calor. Las curvas de color son las experimentales correspondientes a la posición de cada termocupla durante la experiencia N° 4 con Pb-2%Sn y las curvas de color punteadas son las calculadas.

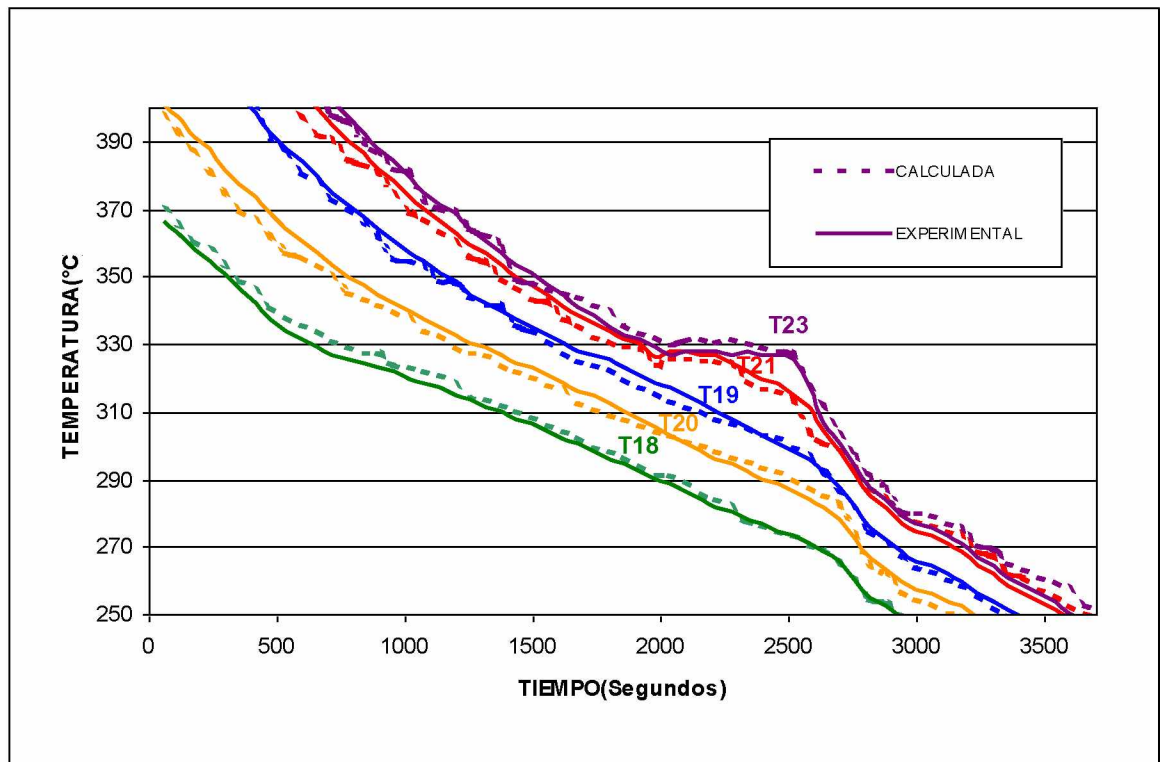


Figura 4.17. Curvas de temperatura medidas y calculadas vs. tiempo.
Experiencia N° 4. Pb-2%Sn.

En la Figura 4.18. se presenta la zona del cambio de pendientes de las curvas de temperatura versus tiempo de la Figura 4.17. Experiencia N° 4. Pb-2%Sn.

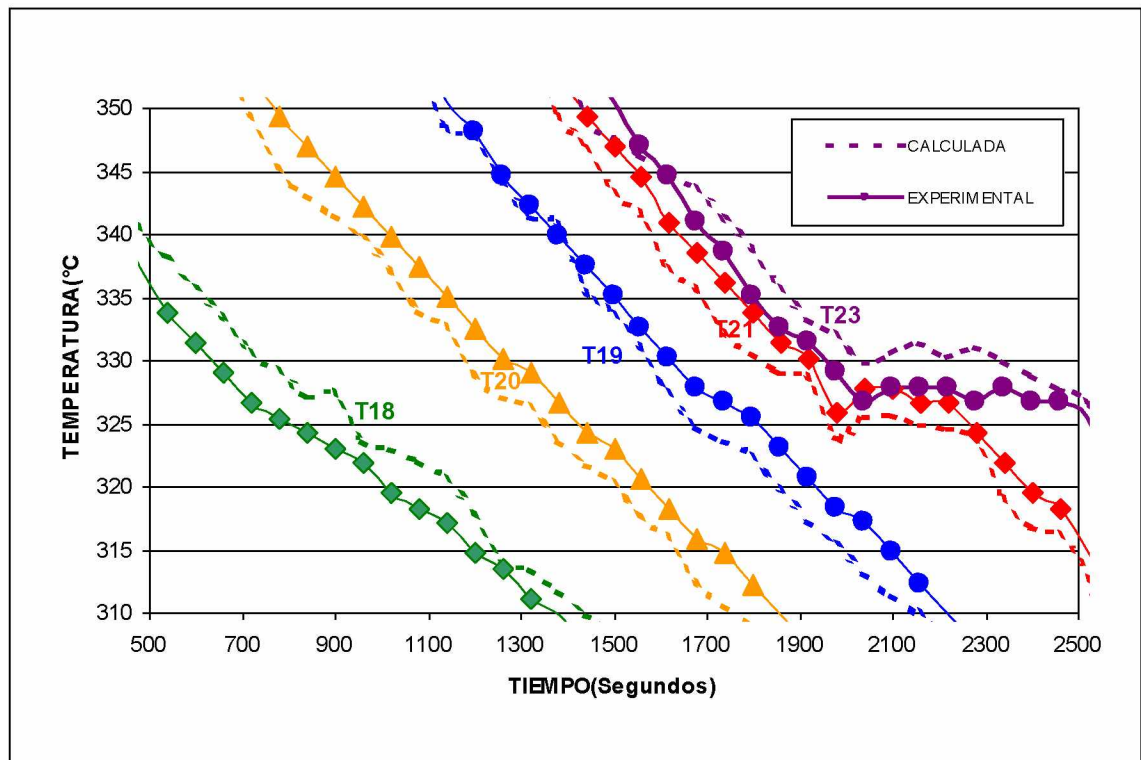


Figura 4.18. Zona del cambio de pendientes de las curvas de temperatura medidas y calculadas vs. tiempo. Experiencia N° 4. Pb-2%Sn.

4.4.15. ANALISIS DE SENSIBILIDAD.

Los resultados que se mostraron en este Capítulo para la solidificación direccional de aleaciones Pb-2%Sn se obtuvieron utilizando un tamaño de nodo de 0.42 mm y un paso de tiempo de 60 segundos. Incrementando el tamaño del nodo a 1 mm y el paso del tiempo a 120 segundos, no cambiaron significativamente las temperaturas calculadas o los gradientes de temperatura.

A fin de estimar el error que se tiene en el modelo, se tomó el valor de conductividad térmica para la aleación Pb-2%Sn calculado a partir de los datos experimentales e igual a 0.150 J/cm.s.°C^(78,79), y se comparó con el valor de 0.127 J/cm.s.°C⁽²¹⁷⁾, reportado en la bibliografía para una temperatura de 50°C. La conductividad térmica de la aleación es un 15 % mayor que el valor reportado. Así, el análisis de sensibilidad se realiza con este límite de error.

El valor de G_L como una distancia desde la zona chill se calculó utilizando tres valores de conductividad térmica, la k original, 0.85 k y 1.15 k dando los resultados de la Figura 4.19. El mayor efecto de k sobre el gradiente está en la región entre 10 y 40 mm de la zona chill. Disminuyendo k en un 15% se incrementa el gradiente en esta región por encima de 0.1°C/mm, mientras que incrementando k en un 15%, disminuye el gradiente a 0.07°C/mm. El valor del gradiente para los tres valores de k converge a 0°C/mm a aproximadamente 76 mm desde la zona chill, que esta próximo a

la TCE para esta experiencia en particular. Así, para aleaciones Pb-2%Sn, un 15% de error no afecta significativamente los resultados sobre la TCE.

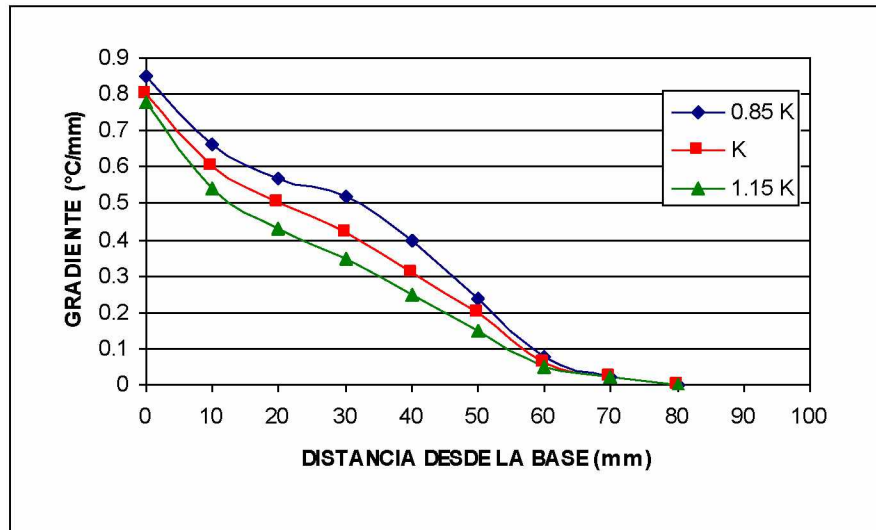


Figura 4.19. Gradiente como una función de la distancia utilizando tres valores diferentes de conductividad térmica. Pb-2%Sn. Experiencia N° 4.

Los parámetros termofísicos tales como densidad y capacidad calorífica que se utilizan para las aleaciones Plomo-Estano se obtuvieron de la literatura y fueron determinados a partir de los datos para Plomo y Estano puro como se explicó en el Capítulo 3. Se realizó un análisis de sensibilidad sobre estos parámetros para ver su influencia sobre los resultados del modelo similar al realizado para la conductividad térmica y se observó que no cambiaron significativamente las temperaturas calculadas o los gradientes de temperatura.

El análisis de sensibilidad arroja también que hay variables como los coeficientes de transferencia térmica superior e inferior, que afectan mucho más a la posición de la TCE que la variación de volumen debida a la solidificación producida por el cambio de densidad.

CAPITULO V

MODELADO DE LA ZONA COLUMNAR

5.1. INTRODUCCION.

A fin de modelar la zona columnar, es fundamental llegar a predecir el ancho y la longitud de las columnas a partir de las evidencias experimentales.

Se calcula el ancho de las columnas en función de la velocidad de enfriamiento determinada a partir de los datos experimentales de temperatura versus tiempo.

En las probetas solidificadas direccionalmente se encontró una zona de TCE, esta zona está delimitada por las longitudes máxima y mínima de las columnas. Para llegar a expresiones matemáticas que predigan estas longitudes de las columnas primero se determina, a partir de las experiencias, en qué instante ocurre la TCE y a partir de allí, cuáles son las posiciones de la interfaz líquida, $L/(S+L)$ y la interfaz sólida, $(S+L)/S$ en dicho instante.

5.2. CALCULO DEL ANCHO DE LAS COLUMNAS.

A partir del ancho promedio de los granos columnares medido según el procedimiento explicado en el Capítulo 2, para cada probeta de aleación obtenida y, además, tomando la velocidad de enfriamiento en el instante en que inicia la solidificación, como se indica en la Figura 5.1.

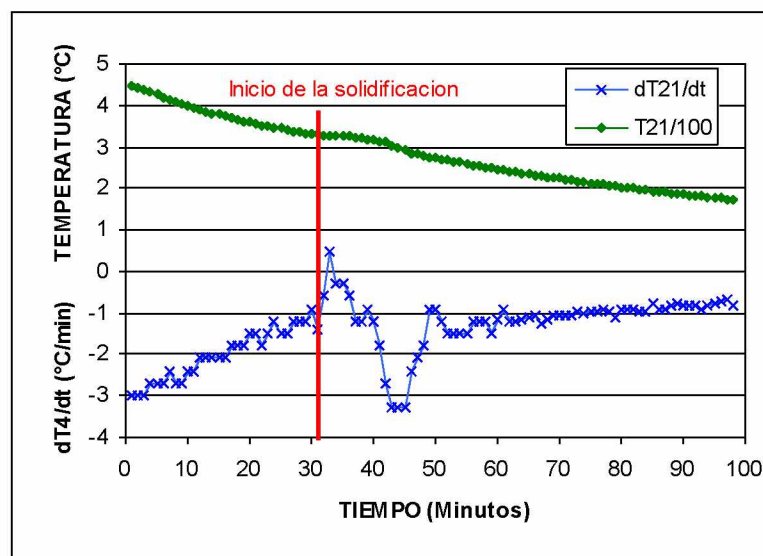


Figura 5.1. Curva de temperatura y velocidad de enfriamiento versus tiempo en la posición de la termocupla T21 (7.5 cm de la base). Experiencia N° 4. Pb-2%Sn.

Se graficó el ancho de las columnas en función de la velocidad de enfriamiento para las experiencias con aleación Pb-2%Sn, como se muestra en la Figura 5.2.

Para el ajuste de los puntos de la gráfica se empleó la relación:

$$\lambda = a * (T)^{-b} \quad (5.1.)$$

donde:

λ es el ancho de las columnas, en mm, medido experimentalmente.

a es una constante de proporcionalidad, que para las experiencias realizadas con Pb-2%Sn vale 3.0231.

$b = 1/3$.

$T = \frac{dT}{dt}$ es la velocidad de enfriamiento en °C/min en el inicio de la solidificación, medida experimentalmente.

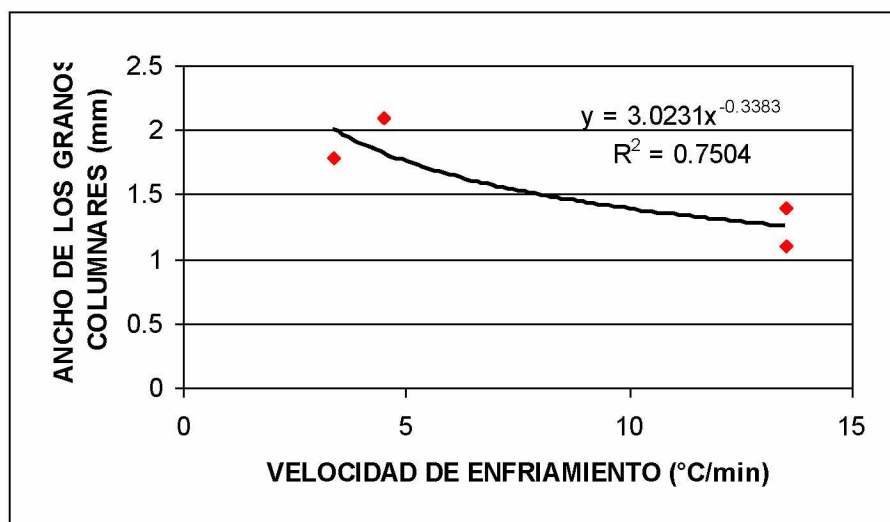


Figura 5.2. Ancho de los granos columnares versus velocidad de enfriamiento.
Experiencias N° 1 a 4. Pb-2%Sn.

Una relación de una forma similar fue obtenida por otros autores para el espaciado de los brazos dendríticos secundarios^(211,69). Jones⁽²¹⁸⁾ sugiere un valor de $a = 50$ para aleaciones Al-Cu y Al-Si, luego de correlacionar datos de un amplio rango de fuentes.

Si en lugar de tomar la velocidad de enfriamiento en el inicio de la solidificación se toma en el punto de inflexión de la curva de velocidad de enfriamiento, como se indica en la Figura 5.3 y que corresponde a un instante posterior al tomado en la Figura 5.1.

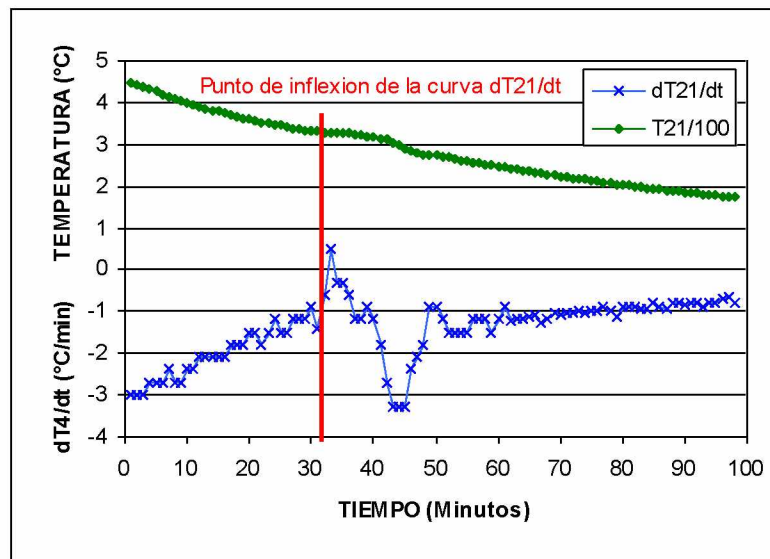


Figura 5.3. Curva de temperatura y velocidad de enfriamiento versus tiempo en la posición de la T21 (7.5 cm de la base). Experiencia N° 4. Pb-2%Sn.

Nuevamente se grafica el ancho de las columnas en función de la velocidad de enfriamiento para las experiencias con aleación Pb-2%Sn.

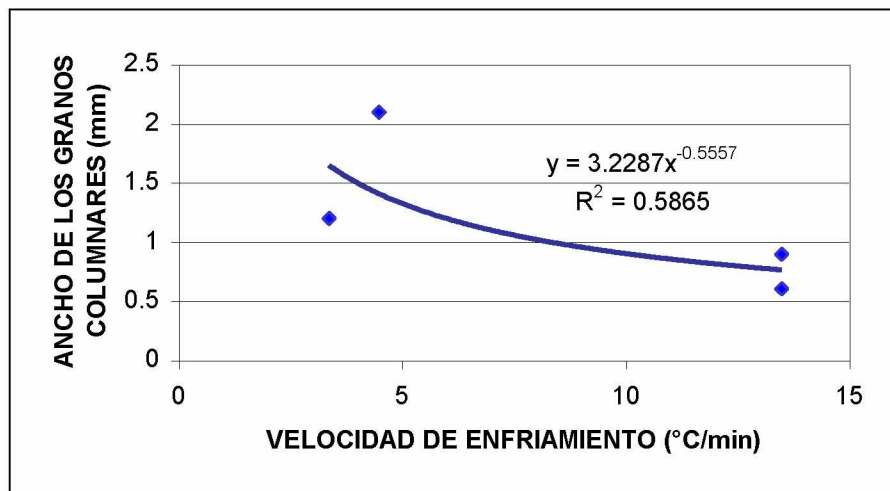


Figura 5.4. Ancho de los granos columnares versus velocidad de enfriamiento. Experiencias N° 1 a 4. Pb-2%Sn.

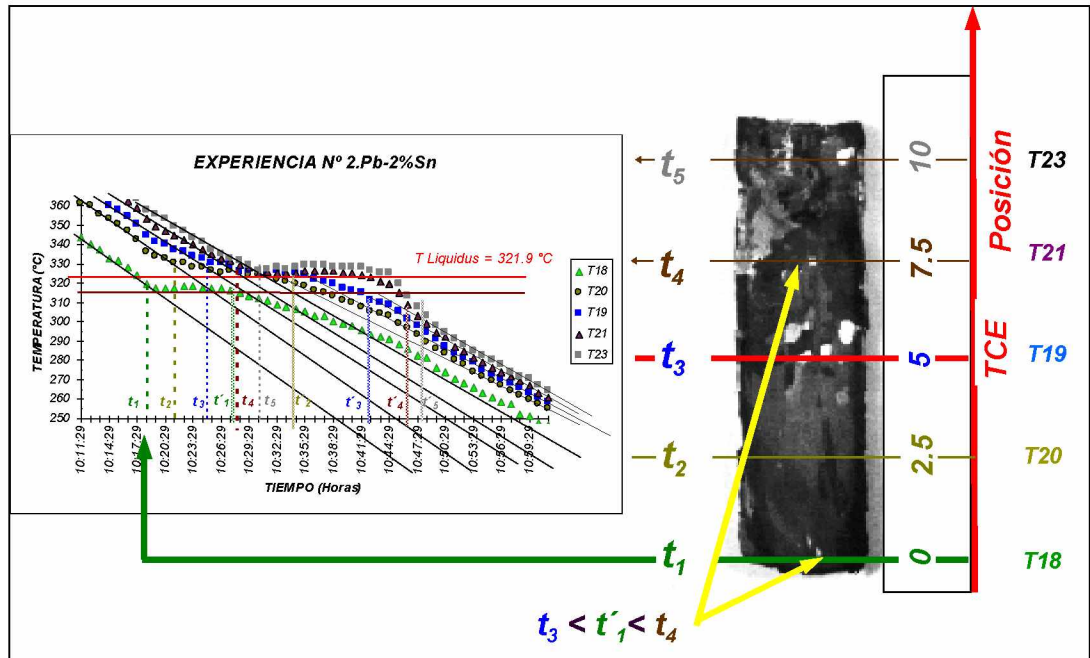
En este caso para el ajuste de los puntos de la gráfica se empleó una relación similar a la (5.1.) donde a vale 3.2287 y $b = 1/2$.

Este análisis nos indica que el valor de la constante b variará según en qué instante de la curva de temperatura versus tiempo se tome la velocidad de enfriamiento.

La constante de proporcionalidad, a , se mantiene aproximadamente constante en ambos casos.

5.3. CALCULO DE LA LONGITUD DE LAS COLUMNAS.

Conociendo los datos de temperatura versus tiempo, se pueden conocer las posiciones de las interfaces (L)/(S+L) y (S+L)/(S) en cada lapso de tiempo como se indica en la Figura 5.5.



Conforme transcurre la solidificación, la longitud de las columnas estará dada por un valor máximo y uno mínimo, como se indica esquemáticamente en la Figura 5.6.

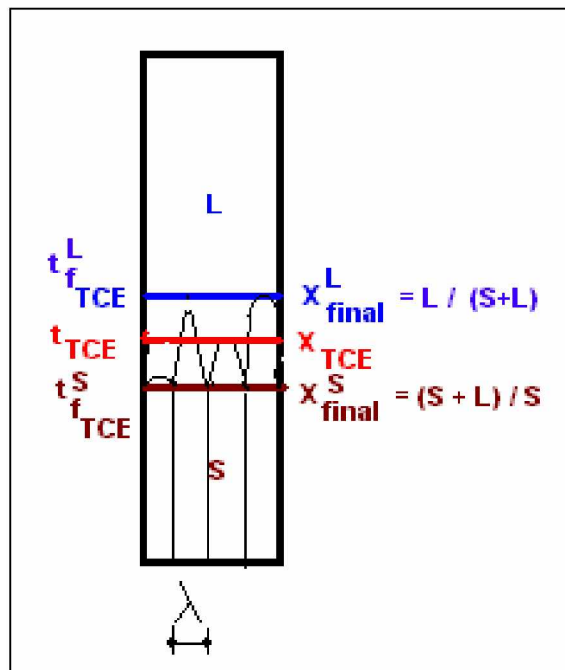


Figura 5.6. Representación esquemática de las longitudes máxima y mínima de la zona columnar.

El valor mínimo estará dado por $x_{final(t=t_{TCE})}^S$ que coincide con la posición de la interfase (S+L)/S en el instante de la TCE y el valor máximo estará dado por $x_{final(t=t_{TCE})}^L$ que coincide con la posición de la interfase L/(S+L) en el instante de la TCE. Entre ambos valores estará ubicada la posición de la transición, ya que como se reportó previamente^(78,79) en las probetas se observó una zona de TCE, no una línea, y además, esto coincide con los resultados obtenidos por otros autores^(68,3).

Matemáticamente la longitud de la zona columnar se expresa de la siguiente forma:

$$L_{columnar} = x_{final(t=t_{TCE})}^L - C(x_{final(t=t_{TCE})}^L - x_{final(t=t_{TCE})}^S) \quad (5.2.)$$

donde:

$L_{columnar}$ = es la longitud de la zona columnar en cm

C = es una constante experimental adimensional

$x_{final(t=t_{TCE})}^S$ = es la posición final del frente sólido o interfase (S+L)/S en el instante en que ocurre la TCE y que corresponde a la longitud mínima de la zona columnar, en cm:

$$x_{final(t=t_{TCE})}^S = \frac{dx}{dt} (t_{f(TCE)}^S - t_0^S) + \frac{1}{2} \frac{d^2x}{dt^2} (t_{f(TCE)}^S - t_0^S)^2 \quad (5.3.)$$

$x_{final(t=t_{TCE})}^L$ = es la posición final del frente líquido o interfase L/(S+L) en el instante en que ocurre la TCE y que corresponde a la longitud máxima de la zona columnar, en cm:

$$x_{final(t=t_{TCE})}^L = \frac{dx}{dt} (t_{f(TCE)}^L - t_0^L) + \frac{1}{2} \frac{d^2x}{dt^2} (t_{f(TCE)}^L - t_0^L)^2 \quad (5.4.)$$

$\frac{dx}{dt}$ = es la velocidad de la interfase sólida o líquida

$\frac{d^2x}{dt^2}$ = es la aceleración de la interfase sólida o líquida

t_0^S = es el instante inicial para el frente sólido

t_0^L = es el instante inicial para el frente líquido.

$t_{f(TCE)}^S$ = es el instante final en que se encuentra la interfase sólida cuando ocurre la TCE.

$t_{f(TCE)}^L$ = es el instante final en que se encuentra la interfase líquida cuando ocurre la TCE.

A partir de las curvas de posición de la interfase L/(S+L) y (S+L)/S en función del tiempo de las Figuras 5.7. y 5.8. y que ya se han explicado en el Capítulo 2, se determina el lapso de tiempo en que ocurre la TCE y además, se obtienen las expresiones de dx/dt .

$$x_L = 5 * 10^{-9} t^{7.4598} \quad R^2 = 0.9875 \quad (5.5.)$$

$$v_L = \left. \frac{dx}{dt} \right|_L = 3.73 * 10^{-8} t^{6.4598} \quad (5.6.)$$

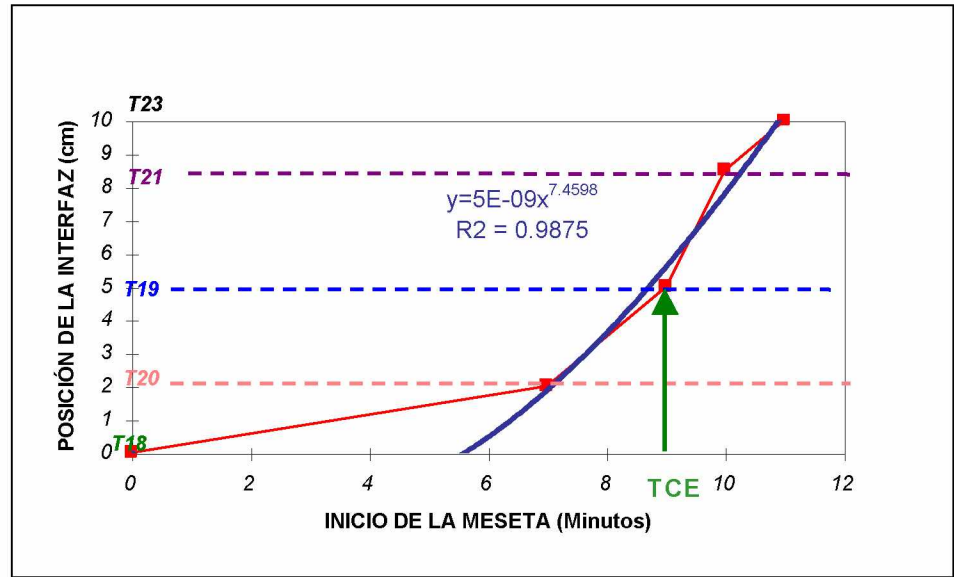


Figura 5.7. Velocidad de la interfase L/(S+L). Experiencia N°2. Pb-2%Sn.

$$x_S = 2 * 10^{-9} t^{6.7889} \quad R^2 = 0.9969 \quad (5.7.)$$

$$v_S = \left. \frac{dx}{dt} \right|_S = 1.36 * 10^{-8} t^{5.7889} \quad (5.8.)$$

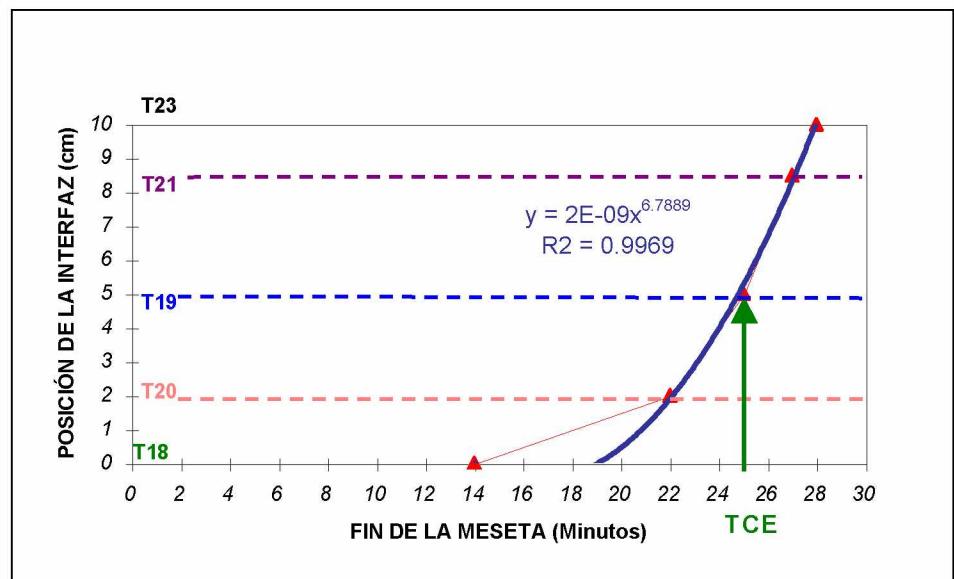


Figura 5.8. Velocidad de la interfase (S+L)/S. Experiencia N°2. Pb-2%Sn.

También se obtuvieron las expresiones de d^2x/dt^2 para ambas interfases:

$$\left. \frac{d^2x}{dt^2} \right|_L = 2.41 * 10^{-6} t^{5.4598} \quad (5.9.)$$

$$\left. \frac{d^2x}{dt^2} \right|_S = 7.86 * 10^{-8} t^{4.7889} \quad (5.10.)$$

Teniendo en cuenta que para esta experiencia es $t_0^L = 0$, $t_{TCE}^L = 9min$, $t_0^S = 14min$,

$t_{TCE}^S = 25min$, se calculo $x_f^L = 5.1 \text{ cm}$, $x_f^S = 3.6cm$.

Experimentalmente se comprobó que la TCE ocurre a una distancia promedio de 4.5 cm desde la base, ver macrografía de la Experiencia N° 2 (Capítulo 2).

$$L_{columnar_{Exp2}} = 5.1 \text{ cm} - C(5.1 - 3.6)cm \quad (5.11.)$$

Para obtener el valor de C se iguala esta última expresión al valor de la TCE medido experimentalmente e igual a 4.5 cm y obtenemos C = 0.40.

Para las otras experiencias realizadas con Pb-2%Sn se obtuvieron las siguientes expresiones para la longitud de la zona columnar, posición de la TCE medida experimentalmente y el valor calculado de C:

Tabla 5.1. Longitud de la zona columnar, posición de la TCE experimental y valor de la constante C, para experiencias con Pb-2%Sn

LONGITUD DE LA ZONA COLUMNAR (cm)	POSICION DE LA TCE EXPERIMENTAL (cm)	C
$L_{Columnas_{ExpN^{\circ}1}} = 6.5 - C(6.5 - 4.1)$	5.5	0.41
$L_{Columnas_{ExpN^{\circ}3}} = 10.6 - C(10.6 - 9.2)$	10	0.42
$L_{Columnas_{ExpN^{\circ}4}} = 8.1 - C(8.1 - 6.6)$	7.5	0.40

Se puede observar que el valor de la constante para las experiencias con Pb-2%Sn es:

$$C_{Pb\ 2\%Sn} = 0.4 \pm 0.1 \quad (5.12.)$$

5.3.1. VALIDACION.

En la Figura 5.9. se realizó una comparación entre la posición de la TCE experimental con las longitudes máxima y mínima de las columnas calculadas mediante la expresión (5.2.) para experiencias realizadas con aleación Pb-2%Sn.

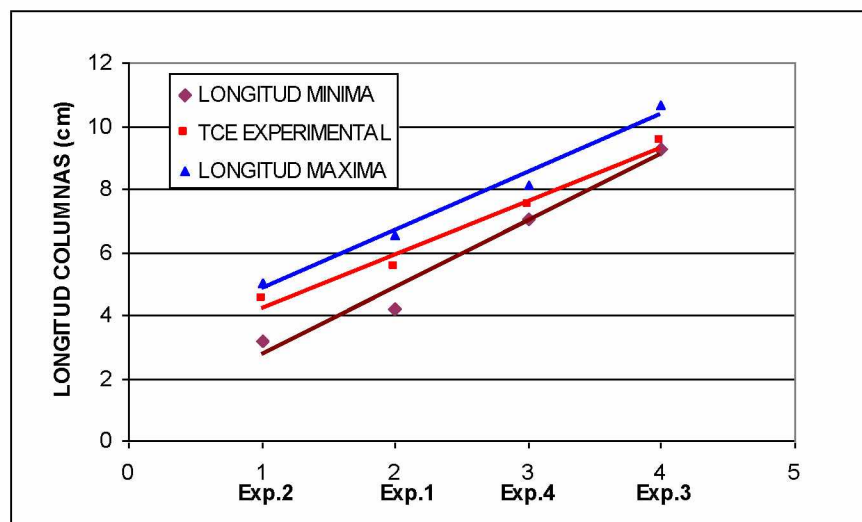


Figura 5.9. Longitudes máxima y mínima de las columnas calculadas con este modelo y las posiciones de la TCE medidas experimentalmente. Pb-2%Sn.

Se puede observar que en los cuatro casos la posición de la TCE medida experimentalmente se encuentra entre los valores de longitudes columnares máxima y mínima calculadas por la expresión (5.2).

Teniendo en cuenta el análisis presentado en la Sección 5.2. de este Capítulo y el análisis del Capítulo 2, en el cual se correlaciona la longitud de la zona columnar con la velocidad de enfriamiento; se puede concluir que: a medida que la velocidad de enfriamiento aumenta se obtiene un afinamiento de la estructura, es decir, se obtienen granos columnares más largos y más finos.

También, incrementando la composición resulta una mayor longitud de la zona columnar para una dada velocidad de enfriamiento.

CAPITULO VI

MODELADO DE LA NUCLEACION Y CRECIMIENTO DE LA ZONA EQUIAXIAL

6.1. INTRODUCCION.

En este Capítulo se modela la nucleación y crecimiento de los granos en la zona equiaxial de la probeta. Para ello, en primer lugar se define el $\Delta T(t)$ instantáneo real, que se utiliza en el análisis, su variación, y además, la variación de la fracción de sólido con el tiempo entre el inicio y el fin de la solidificación.

Se expresa una ley de crecimiento suponiendo una variación lineal del radio del grano equiaxial en función del tiempo, y además, se expresa la ley que sigue la densidad de granos en función del tiempo.

Finalmente, los resultados obtenidos se validan con los valores medidos de densidad de granos en cada posición de las termocupas de la zona equiaxial de las probetas.

6.2. DETERMINACION DEL $\Delta T(t)$ INSTANTANEO REAL.

Para el análisis que se realiza en este Capítulo, se requiere definir cómo se calcula el $\Delta T(t)$ instantáneo real entre el inicio y el fin de la solidificación. Para ello, como se indica en la Figura 6.1., se determina en primer lugar, la posición de la $T_{Liquidus}$ experimental. Luego se calcula el $\Delta T(t)$ como la diferencia entre la $T_{Liquidus}$ de la aleación y la temperatura T_i en cada instante entre el inicio y el fin de la solidificación:

$$\Delta T(t) = T_{Liquidus\ exp} - T_i \quad (6.1.)$$

donde:

$\Delta T(t)$ = es la diferencia de temperatura instantánea real

$T_{Liquidus}$ = es la temperatura de liquidus experimental de la aleación.

T_i = es la temperatura instantánea experimental.

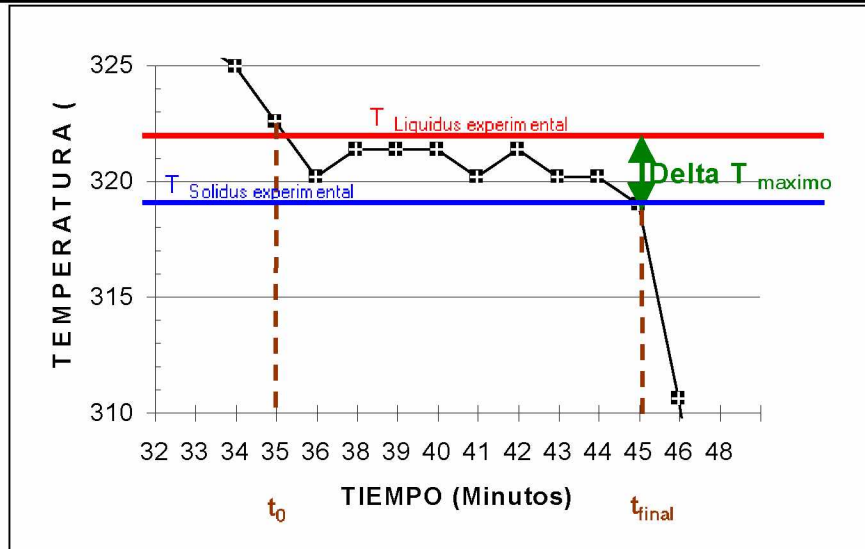


Figura 6.1. Curva de temperatura versus tiempo. Termocupla T23 (10 cm de la base).
Experiencia N°4. Pb-2%Sn.

6.3. DETERMINACION DE UNA LEY DE CRECIMIENTO.

Utilizando las curvas de $\Delta T = \Delta T(t)$ y $f_s = f_s(t)$ de la Figura 6.2., se determinó que:

$$\Delta T(t) = \Delta T_{\text{máximo}} \cdot f_s(t) \quad (6.2.)$$

Esto tiene su justificación en la simetría del diagrama de equilibrio Pb-Sn para concentraciones atómicas entre $0 < x < 0.74$.

Observando la Figura 6.2. se deduce que las condiciones iniciales de nuestro análisis son:

$$\begin{aligned} f_s = 0 &\rightarrow \Delta T = 0 \\ f_s = 1 &\rightarrow \Delta T = \Delta T_{\text{máximo}} \end{aligned} \quad (6.3.)$$

En la misma Figura se puede observar que $\Delta T(t) = f(t)$ y $f_s = f(t)$, desde el inicio hasta el fin de la solidificación, siguen un comportamiento similar.

También se observa que, cuando finaliza la solidificación, a $t = 49 \text{ min.}$ el $\Delta T = \Delta T_{\text{máx}} = 3.585^\circ\text{C}$, que corresponde a una fracción de sólido de $0.941 \approx 1$. Esta es la termocupla más cercana a la posición de la TCE. La misma ocurre a $t = 46 \text{ min.}$, que como se observa coincide con la zona de la curva donde el $\Delta T = \Delta T_{\text{mín}} = 1.195^\circ\text{C}$.

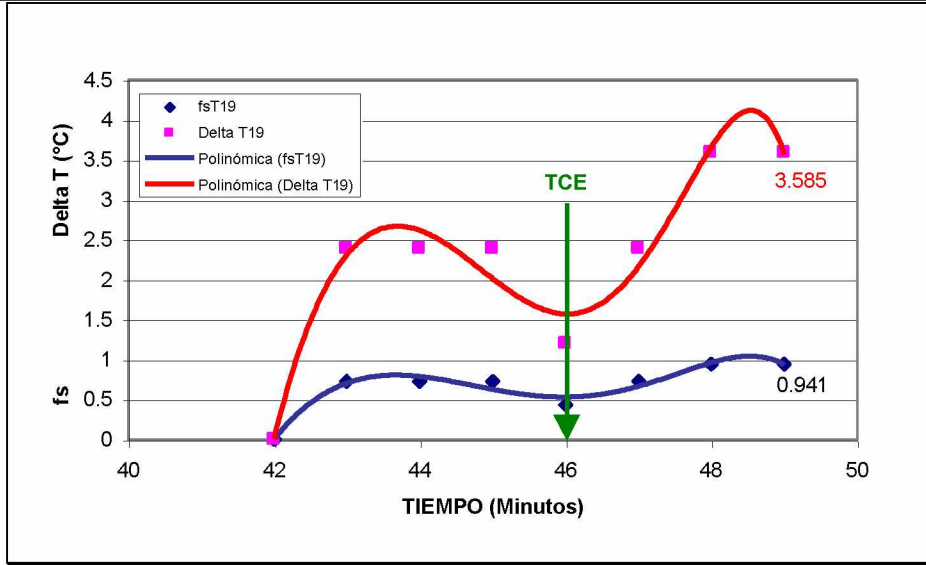


Figura 6.2.Curvas de ΔT y f_s versus tiempo. Termocupla T19 (5 cm de la base).

Experiencia N°2. Pb-2%Sn.

La similitud en comportamiento de $\Delta T(t) = f(t)$ y $f_s(t)$, desde el inicio hasta el fin de la solidificación, indica que se puede expresar una ley de crecimiento en función de la variación del delta T o de la fracción del sólido con el tiempo:

$$v(t) = \frac{dR(t)}{dt} = \mu_1 * \frac{d[\Delta T(t)]}{dt} \quad (6.4.)$$

o bien

$$v(t) = \frac{dR(t)}{dt} = \mu_2 * \frac{d[f_s(t)]}{dt} \quad (6.5.)$$

donde :

t = es el tiempo,

R = es el radio crecimiento equiaxial,

v = es la velocidad de crecimiento equiaxial,

ΔT = es el sobreenfriamiento real instantáneo.

f_s = es la fracción de sólido,

μ_1 y μ_2 = son constantes.

Para poder calcular la velocidad de crecimiento equiaxial en función del tiempo se debe determinar en primer lugar como varía el radio con el tiempo. Si se supone una variación lineal del radio con el tiempo:

$$R(t) = \mu[\Delta T(t)] + C \quad (6.6.)$$

las condiciones iniciales son:

$$\begin{aligned} R(0) &= r^* \rightarrow \Delta T(0) = 0 \\ R(t_f) &= R_{promedio} \rightarrow \Delta T(t_f) = \Delta T_{máximo} \end{aligned} \quad (6.7.)$$

En la Figura 6.3. se puede observar la variación del radio del grano equiaxial en función del tiempo para tres posiciones distintas de las termocupas ubicadas en la zona equiaxial de la probeta.

Se puede observar en la Figura anterior que cuanto menor es la densidad de granos, el radio en función del tiempo es menor. A mayor densidad de granos, el radio en función del tiempo es mayor.

Como conclusión se observa que granos más grandes crecen mas rápidamente en menor tiempo.

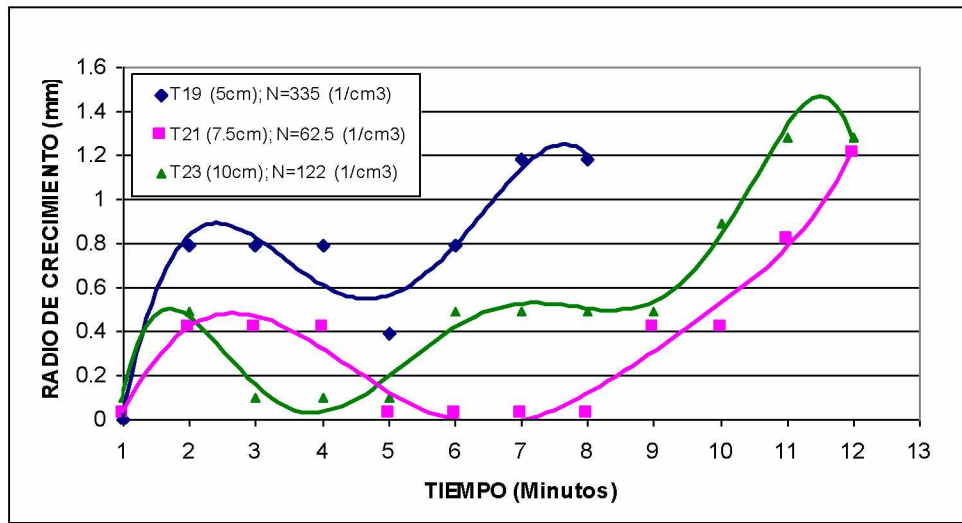


Figura 6.3. Curva de la variación del radio equiaxial versus tiempo.
Experiencia N°2. Pb-2%Sn.

Para determinar la constante μ se utilizan las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} R(t=0) &= 0 \\ R(0) &= r^* = \mu(0) + C \\ \text{Si } \mu(0) &= 0 \rightarrow C = r^* \end{aligned} \quad (6.8.)$$

$$R(t_f) = R_{\text{promedio}} = \mu * \Delta T_{\text{máx imo}} + C \quad (6.9.)$$

$$\mu = \frac{R_{\text{promedio}} - C}{\Delta T_{\text{máx imo}}} = \frac{R_{\text{promedio}} - r^*}{\Delta T_{\text{máx imo}}} \quad (6.10.)$$

Se calculó el radio crítico de acuerdo con las teorías de nucleación homogénea en el rango de temperaturas entre la temperatura de liquidus de la aleación Pb-2%Sn y la de fusión del Plomo puro⁽²¹⁹⁻²²²⁾. Se realizó esta suposición debido a que no se adicionaron agentes nucleantes y además, las aleaciones fueron preparadas dentro de los moldes de vidrio.

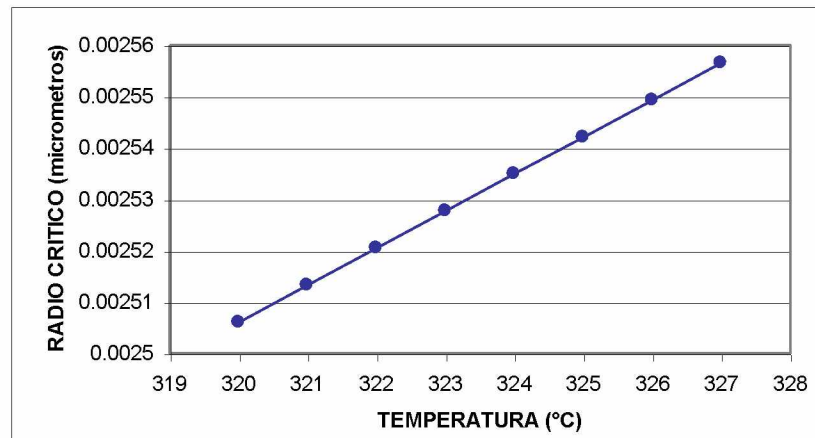


Figura 6.4. Variación del radio crítico en el rango de temperaturas entre la temperatura de liquidus de la aleación Pb-2%Sn y la temperatura de fusión del Plomo puro.

Como se puede observar en la Figura 6.4. se obtuvo un valor de $r^* = 0.0025\mu m = 2.5 * 10^{-7} cm$ para aleaciones Pb-2%Sn. Este valor de r^* se vuelve despreciable para el cálculo de la constante μ en la ecuación (6.10), con lo que resulta:

$$\mu \approx \frac{R_{promedio}}{\Delta T_{maximo}} \quad \left(\frac{cm}{^{\circ}C} \right) \quad (6.11.)$$

Experimentalmente se obtuvo que, μ es igual a $\mu \approx 0.35 cm/^{\circ}C$ para aleaciones Pb-2%Sn y tiene un valor de $\mu \approx 0.48 cm/^{\circ}C$ para aleaciones Pb-4%Sn, como se observa en la Figura 6.5.

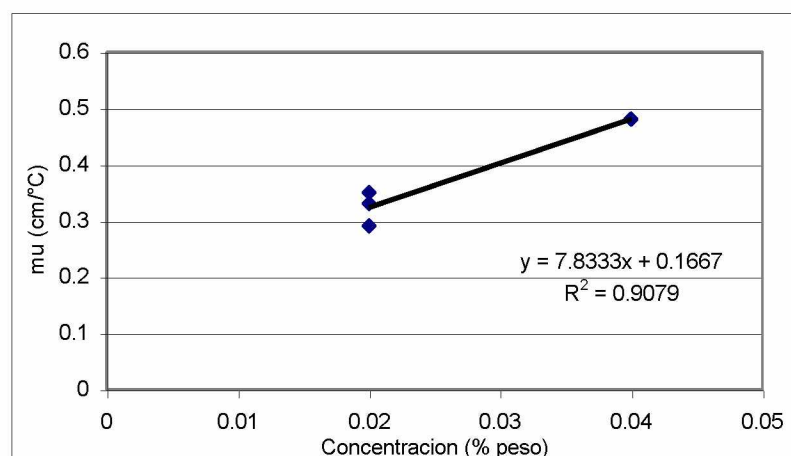


Figura 6.5. Variación de la constante μ con la concentración. Pb-2%Sn y Pb-4%Sn.

Para calcular la velocidad de crecimiento conociendo el valor de la constante μ , la variación del radio y del ΔT con el tiempo se empleó la siguiente expresión (6.4.):

$$v(t) = \frac{dR(t)}{dt} = \mu * \frac{d[\Delta T(t)]}{dt} = \text{velocidad de crecimiento}$$

En la Figura 6.6. se graficó la variación de la velocidad de crecimiento con el tiempo para una aleación Pb-2%Sn.

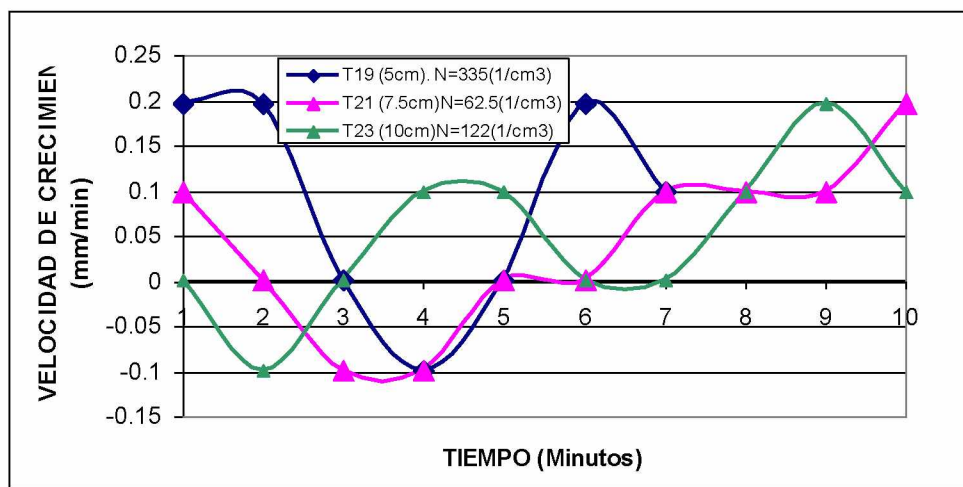


Figura 6.6. Variación de la velocidad de crecimiento con el tiempo. Experiencia N° 2. Pb-2%Sn.

Se puede observar en la Figura 6.6. que la velocidad de crecimiento es mayor para la posición de la termocupla T19, mas próxima a donde ocurre la TCE, y además, su duración en tiempo es menor.

Las velocidades de crecimiento en las dos posiciones de más arriba de la probeta, T21 y T23, empiezan con una velocidad menor y su duración en tiempo es mayor; y en estos casos la velocidad de crecimiento es más alta en los tramos donde los radios de crecimiento son mayores.

También se observa en la Figura 6.6. valores negativos de la velocidad de crecimiento durante un corto período de tiempo.

Para explicar la variación de la velocidad de crecimiento con el tiempo, a continuación y utilizando las Figuras 6.7.(a) hasta (d), se explican los correspondientes estados de solidificación entre T_L y T_S en la posición de la termocupla T19, ubicada en la zona de la TCE. Experiencia N°2. Pb-2%Sn.

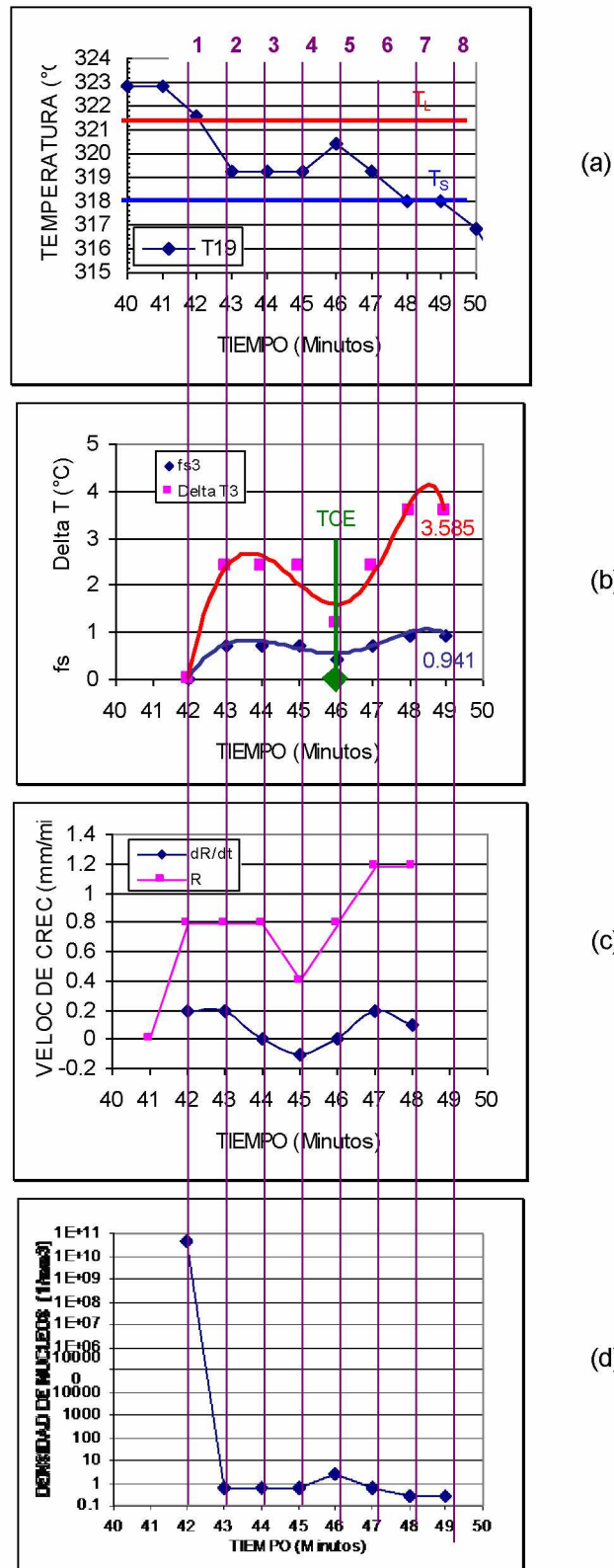


Figura 6.7. Estados de solidificación. Experiencia N° 2. Pb-2%Sn. (a) Curva de enfriamiento. (b) ΔT y f_s . (c) Velocidad de Crecimiento, Radio de Crecimiento. (d) Densidad de núcleos.

Las suposiciones son:

1. Ocurre nucleación instantánea a la T_{Liquidus} , posteriormente no hay formación de nuevos núcleos a partir del líquido.
2. Un grano equivale a un cierto número de núcleos.
3. La densidad de granos en función del tiempo es constante.
4. Cuando se alcanza la T_{Solidus} el número de núcleos es igual al número de granos.

Entonces, en el punto 1 de la Figura 6.7. (42 min.), ocurre la nucleación instantánea a la T_{Liquidus} . Hay una densidad muy elevada de núcleos con radio crítico.

En el punto 2 (43 min.), la fracción de sólido aumenta, los núcleos que tienen un radio crítico se unen para formar granos cuyo radio va creciendo a una velocidad de 0.2 mm/min. La densidad de núcleos disminuye a 1 (1/mm³) en forma abrupta.

En el punto 3 (44 min.), la fracción de sólido permanece constante, la velocidad de crecimiento se hace cero, esto indica que el radio del grano permanece constante. La densidad de núcleos permanece constante.

En el punto 4 (45 min.), la fracción de sólido disminuye, la velocidad de crecimiento es negativa, esto indica que el grano disminuye su tamaño, algunos núcleos se desprenden y van al líquido. Ocurre la disolución del grano.

En el punto 5 (46 min.), la velocidad de crecimiento vuelve a ser cero, es el punto donde ocurre la TCE, se observa que las curvas de ΔT vs. tiempo y f_s vs. tiempo tienen su valor mínimo en este instante. La densidad de núcleos aumenta hasta un valor de 2.5 (1/mm³).

En el punto 6 (47 min.), el ΔT , la fracción de sólido, la velocidad de crecimiento, y el radio aumentan, los núcleos vuelven a unirse formando granos. La densidad de núcleos disminuye.

En el punto 7 (48 min.), se alcanza la temperatura de solidus, el radio del grano alcanza su valor final, la velocidad de crecimiento se detiene, la fracción de sólido es aproximadamente 1, el ΔT instantáneo real es máximo y la densidad de núcleos continua disminuyendo.

En el punto 8 (49 min.), la densidad de núcleos es igual al número de granos final en la probeta, igual a 0.28 (1/mm³).

En la Sección siguiente se explica cómo se calcula la variación de la densidad de granos en función del tiempo.

6.4. DETERMINACION DE LA DENSIDAD DE GRANOS EN FUNCION DEL TIEMPO.

Si se supone válida la expresión propuesta por Rappaz⁽¹⁰⁰⁾:

$$\frac{df_s(t)}{dt} = n(t) 4\pi \bar{R}(t)^2 v(t) \Psi(R) \quad (6.12.)$$

donde $\Psi(R)$ = es la superficie normalizada de la interfase sólida/líquida efectiva, calculada analíticamente por Rappaz y Zou Jie⁽²²³⁾, y que para granos esféricos varía entre $1 \geq \Psi(R) \geq 0$.

Si se despeja $f_s(t)$ de la ecuación (6.2.) y se deriva respecto del tiempo se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{df_s(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta T(t)}{\Delta T_{m\acute{a}x}} \right) \quad (6.13.)$$

Igualando las expresiones (6.12) y (6.13), se obtiene:

$$\frac{I}{\Delta T_{m\acute{a}x}} \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta T(t)}{dt} \right) = n(t) * 4\pi \bar{R}(t)^2 v(t) \Psi(R) \quad (6.14.)$$

Como $v(t) = \mu * \frac{d[\Delta T(t)]}{dt}$, la expresión (6.14.) queda:

$$\frac{I}{\Delta T_{m\acute{a}x}} \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta T(t)}{dt} \right) = n(t) * 4\pi \bar{R}(t)^2 * \mu * \frac{d[\Delta T(t)]}{dt} * \Psi(R) \quad (6.15.)$$

De donde se deduce que:

$$\frac{I}{\Delta T_{m\acute{a}x}} = n(t) * 4\pi \bar{R}(t)^2 * \mu * \Psi(R) \quad (6.16.)$$

Entonces, se obtiene la densidad de granos en función del tiempo:

$$n(t) = \frac{I}{4 * \pi * \bar{R}(t)^2 * \mu * \Delta T_{m\acute{a}x} * \Psi(R)} \quad \left(\frac{\text{granos}}{\text{volumen}} \right) \quad (6.17.)$$

Del análisis de las probetas se conoce el $n(t_{final})$, y el $R(t_{final})$ de los granos en las posiciones de cada termocupla, además se conoce el $T_{m\acute{a}x imo}$ al finalizar la solidificación, y el valor de μ para cada experiencia.

$\Psi(R)$ depende de factores geométricos y también se calculó su valor para cada posición de termocupla y se determinó su variación en función del radio promedio como se observa en la Figura 6.8.

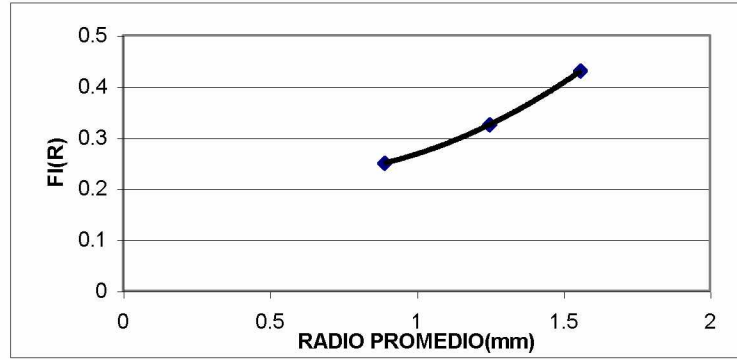


Figura 6.8. Variación de $\Psi(R)$ con el radio promedio para cada posición de termocupla.

Experiencia N° 2. Pb-2%Sn.

En la Figura 6.8. se puede observar que $\Psi(R)$ aumenta cuando aumenta el radio promedio equiaxial.

Reordenando la expresión (6.17.) de la densidad de granos en función del tiempo, se obtiene:

$$n(t) = \frac{K}{R(t)^2 * \Psi(R)} \quad \left(\frac{\text{granos}}{\text{volumen}} \right) \quad \text{ó} \quad \left(\frac{I}{\text{mm}^3} \right) \quad (6.18.)$$

donde:

$$K = \frac{I}{4 * \pi * \mu * \Delta T_{\text{máx}}}$$

Como se supone que la nucleación ocurre cuando se alcanza T_L , en ese lapso de tiempo los núcleos tienen el radio crítico,

$$R = r^* = 2.5 * 10^{-8} \text{ mm} \quad \text{y} \quad \Psi = \Psi(r^*) \quad \rightarrow \quad n(t=0).$$

Se determinó experimentalmente el siguiente rango de valores para $\Psi(R)$:

$$0.151 \leq \Psi(R)_{2\%Sn} \leq 0.431$$

$$0.154 \leq \Psi(R)_{4\%Sn} \leq 0.267$$

6.5. VALIDACION.

Se graficó para cada posición de termocupla $n(t)$ vs tiempo como se observa en la Figura 6.9.

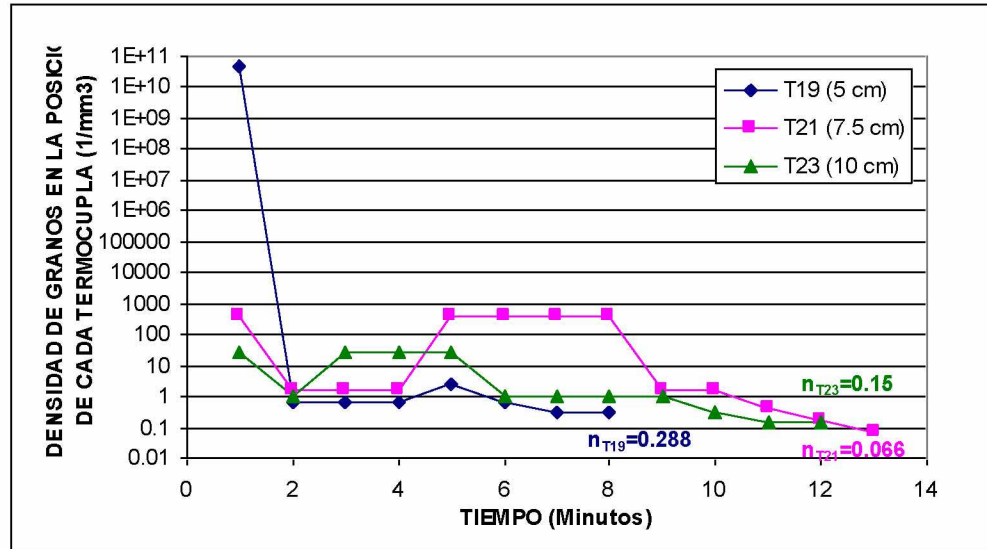


Figura 6.9. Variación de la densidad de núcleos en la posición de cada termocupla de la zona equiaxial en función del tiempo. Experiencia N° 2. Pb-2%Sn.

Se puede observar en la Figura 6.9. que, a tiempo $t = 0$ minutos, cuando se alcanza la $T_{Liquidus}$ se tiene la densidad de núcleos con radio crítico, r^* , a medida que transcurre el tiempo, cuando se alcanza la $T_{Solidus}$, se obtiene la densidad final de granos en la posición de cada termocupla en la probeta.

También se puede observar en la Figura 6.9. que, la densidad de núcleos con radio crítico al alcanzar la $T_{Liquidus}$ es mayor en la posición de la termocupla T19, ubicada en la zona donde ocurre la TCE ($1 \cdot 10^{10}$ núcleos/mm³), y va disminuyendo hasta un valor de 404.17 núcleos/mm³ en la posición de T21(7.5cm) y 24.88 núcleos/mm³ en la posición de T23(10cm).

En la posición de la termocupla T21, ubicada en la zona equiaxial de la probeta se observa que entre 2 y 4 minutos hay una disminución en la densidad de núcleos, esto indica que los núcleos se están uniendo para formar granos en esta etapa, pero entre 4 y 8 minutos la densidad vuelve a aumentar, esto indica que parte del material de los granos pasa al líquido (ocurre la disolución de granos). Entre 9 y 13 minutos la densidad de núcleos disminuye hasta alcanzar el valor final que se midió en la probeta, igual a 0.066 núcleos/mm³.

Esto también se observa en las otras dos posiciones de las termocuplas T19 y T23, pero en forma menos abrupta.

A fin de validar el modelo propuesto, en la Tabla 6.1. se muestra la comparación entre los valores de densidad final de granos para cada posición, calculados con esta ley de crecimiento, los valores medidos en cada posición de termocupla, para la Experiencia N°2, Pb-2%Sn y la discrepancia entre ambos.

Tabla 6.1. Comparación entre los valores de densidad final de granos calculados con la ley de crecimiento propuesta y los valores medidos en cada posición de termocupla.

Experiencia N°2. Pb-2%Sn

Posición en la probeta(cm)	N° termocupla	n(t) final exp. ^(78,79)	n(t) final modelo	Discrepancia	Error %
5	T19	0.335	0.288	0.047	14.02
7.5	T21	0.0625	0.066	0.0035	5.6
10	T23	0.122	0.15	0.028	6.55

Se puede apreciar en la Tabla 6.1. que, la densidad final de granos calculada con el presente modelo es un 14 % menor que la densidad final experimental en la posición de la termocupla donde ocurre la TCE, en las otras dos posiciones el error es menor.

Similares resultados se obtuvieron en otras experiencias.

CAPITULO VII

MODELADO DE LA TRANSICION DE ESTRUCTURA COLUMNAR A EQUIAXIAL

7.1. INTRODUCCION.

En los Capítulos previos se caracterizó la transición de estructura columnar a equiaxial focalizando en dos aspectos relevantes; el térmico y el estructural. El aspecto térmico se estudió utilizando las mediciones de temperatura durante la solidificación y el enfriamiento, mientras que el estudio del aspecto estructural consistió en el análisis de la distribución del tamaño de grano que resultó después del proceso de solidificación. El principal desafío es el de relacionar ambos aspectos.

7.2. DISCUSIÓN.

Algunos de los parámetros considerados son de aplicación práctica, como es el caso de la velocidad de enfriamiento. En la práctica resulta fácil relacionar la velocidad de enfriamiento con la longitud y el ancho de los granos columnares. En el análisis realizado se encontró que a medida que la velocidad de enfriamiento aumenta se obtienen granos columnares más largos y finos (Ver Figuras 2.6. y 5.2.). Además, la correlación muestra que la longitud de la zona columnar también depende de la composición de la aleación; incrementando la composición resulta una mayor longitud de la zona columnar para una dada velocidad de enfriamiento (Ver Figura 2.7.). No puede concluirse de que este efecto es el resultado de diferentes gradientes críticos o flujos de calor en la transición puesto que estos dos parámetros son esencialmente el mismo para toda composición de aleación.

Por otra parte, este efecto no puede atribuirse al fenómeno de nucleación, ya que la estructura de granos equiaxiales que se muestra en las Figuras 2.18. y 2.19. no cambia apreciablemente con la composición de la aleación. No obstante, no hay contradicción entre el hecho de que diferentes velocidades de enfriamiento están asociadas con el mismo valor de gradiente crítico cuando ocurre la TCE.

En general y presentando la situación desde el ángulo opuesto, una dada velocidad de enfriamiento en un material con una menor conductividad térmica se puede lograr con mayores gradientes. Esto es, si el material solidificado tiene una menor conductividad térmica, una dada velocidad de enfriamiento resultará en una mayor longitud de la zona columnar que en un material con una mayor conductividad térmica. En aleaciones Plomo-Estaño la conductividad térmica depende no solamente de la composición sino también de la temperatura y del estado de la aleación^(78,79) (Ver Figura 2.15.).

Al cambiar la conductividad térmica de aleación en aleación, un dado gradiente de temperatura produce diferentes flujos de calor, de este modo el flujo de calor crítico dependerá de la composición de la aleación. La dispersión de los resultados de los gradientes de temperatura críticos y los flujos de calor resultantes no permiten establecer una conclusión o discusión al respecto (Ver Tabla 2.2). La dispersión en los valores de gradientes de temperatura críticos se atribuyen a la posición de las termocupas con respecto a la posición de la transición, la cual cambia de experiencia en experiencia.

En la Figura 7.1. y en la Tabla 7.1. se realiza una comparación entre las posiciones de la TCE predichas con el modelo numérico propuesto, cuando ocurren los gradientes de temperatura críticos y las posiciones de la TCE experimentales para Pb-2%Sn.

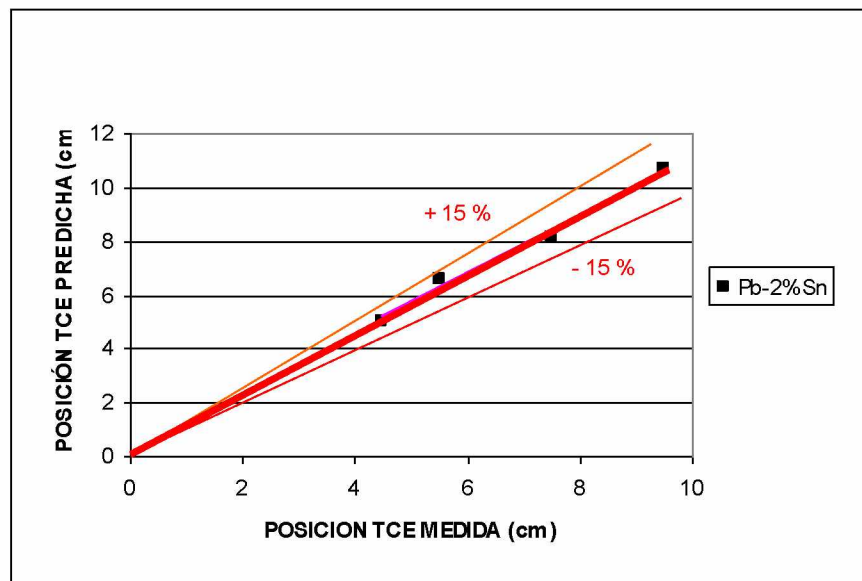


Figura 7.1. Comparación de la posición de la TCE predicha con las posiciones de la TCE experimentales. Pb-2%Sn.

Tabla 7.1. Comparación de la posición de la TCE predicha con las posiciones de la TCE experimentales. Pb-2%Sn.

Nº Experiencia	TCE predicha (cm)	TCE medida (cm)	Error relativo %
1	5.016	4.5	10.28
2	6.55	5.5	16.03
3	8.11	7.5	7.52
4	10.64	9.5	10.71
5	5.46	5	8.42

Se puede observar que los valores predichos están dentro del 15% de error, lo cual concuerda con el análisis de sensibilidad del método realizado en el Capítulo 4.

Cuando coincide la posición de la termocupla con la del gradiente crítico se observa recalcancia, la cual se registra sobre una región de 2 cm del frente de solidificación, en algunos casos hay también un gradiente negativo. Ambos fenómenos comienzan simultáneamente, por ejemplo como se muestra en la Figura 7.2., en la Experiencia N° 2 el gradiente negativo se observa en el minuto 16 coincidiendo con el comienzo de la transición y la recalcancia.

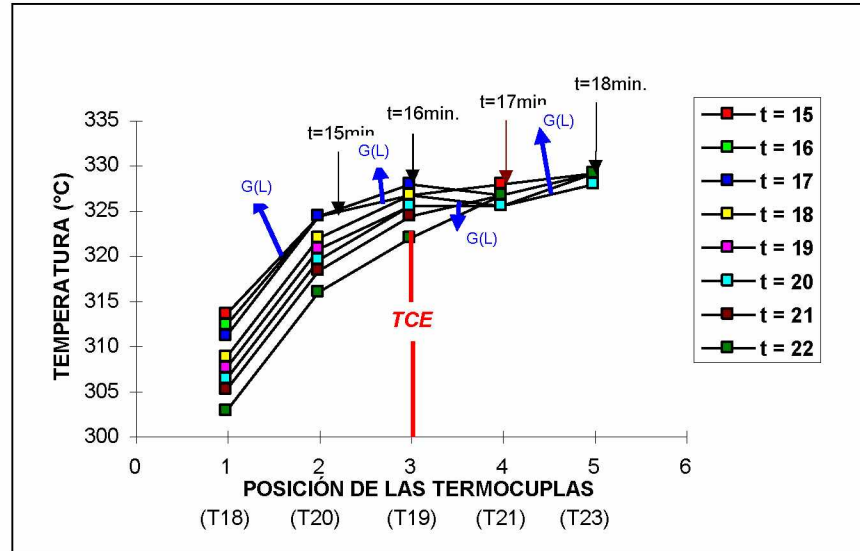


Figura 7.2. Perfil de temperatura versus posición. Experiencia N°2. Pb-2%Sn.

La recalcancia es el efecto de la liberación de calor, cuyo origen puede ser el calor latente de la nucleación y solidificación de nuevos granos y el engrosamiento de las dendritas⁽²²⁴⁾. La magnitud de la recalcancia es una indicación del carácter masivo de la nucleación y crecimiento de los granos equiaxiales durante la transición adelante del frente líquido.

Si se supone que todo el calor liberado proviene de la nucleación y solidificación de nuevos granos y que las densidades del sólido y del líquido son las mismas, el diámetro de los granos que

solidifican y crecen durante esta nucleación masiva es de $d = \sqrt[3]{\frac{6C_p\Delta T}{\lambda N\pi}}$.

Con $\Delta T = 2\text{ K}$ = recalcancia, el tamaño de los granos es de $640\text{ }\mu\text{m}$ para $N = 100\text{ cm}^{-3}$ o $800\text{ }\mu\text{m}$ para $N = 50\text{ cm}^{-3}$. Este crecimiento es indudablemente el resultado de un retardo en la velocidad de crecimiento de las dendritas columnares y la presencia de un líquido sobreenfriado.

Lo que queda para ser contestado es si este crecimiento de granos equiaxiales resulta de una competencia con el crecimiento de las dendritas columnares o si este es el resultado del frenado del crecimiento de las dendritas columnares. El hecho de que la transición ocurra en una región donde pueden encontrarse ambos tipos de granos y la estimación del tamaño de los nuevos granos equiaxiales, sugieren que la segunda situación es más probable que ocurra. Los siguientes argumentos refuerzan estas suposiciones.

Como se observa en la siguiente gráfica y en la Figura 6.9., hay una mayor densidad de núcleos con radio crítico en la termocupla más cercana a la posición de la TCE (T21 a 7.5 cm), que en las termocuplas de más arriba de la zona equiaxial de la probeta. Esto indica que en la posición de la transición se generan una mayor cantidad de núcleos para detener el crecimiento columnar.

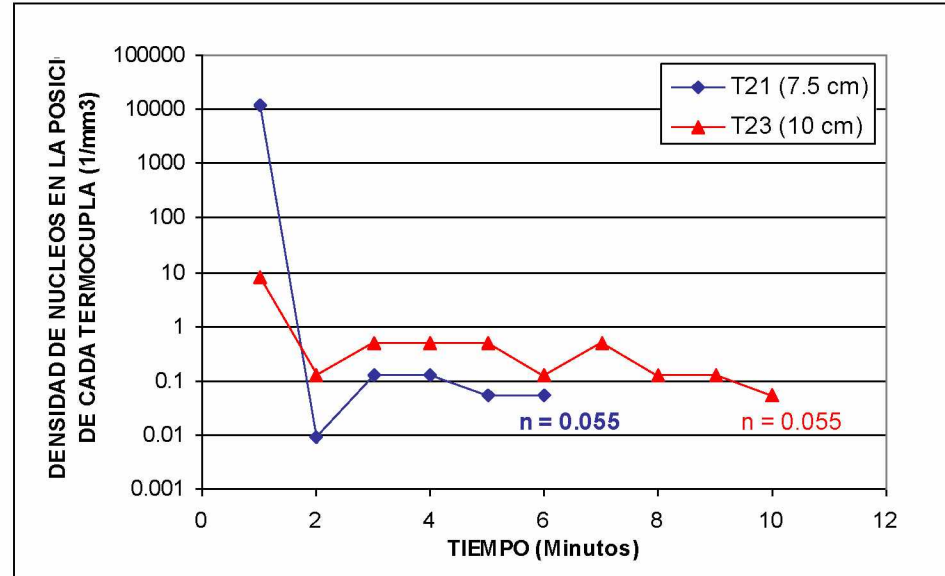


Figura 7.3. Variación de la densidad de núcleos en la posición de cada termocupla de la zona equiaxial en función del tiempo. Experiencia N° 4. Pb-2%Sn.

Durante el crecimiento columnar la dinámica de la dendrita está determinada por un número de factores bien conocidos como son el gradiente y la velocidad de crecimiento, sin embargo en la presente situación, la velocidad de crecimiento es también una función del gradiente de temperatura. Cerca de la transición a estructura equiaxial, tanto el gradiente como la velocidad son pequeños. De este modo se puede suponer que el gradiente de temperatura es el principal parámetro que controla el crecimiento. Bajo estas condiciones las dendritas tienen un mayor radio de curvatura. El movimiento de esta interfase es energéticamente muy costosa. Para comparar escalas calculamos el calor latente alcanzado durante 100 s (alrededor de 2 minutos), que es el tiempo que toma para que ocurra la transición a estructura equiaxial. A la velocidad crítica de crecimiento promedio $V_{crit} = 10^{-2} \text{ cm/s}$, en 100 s la interfase se mueve 1 cm.

Suponiendo que la mitad de la interfase líquida es dendrita sólida, la cantidad de calor latente liberado es $\frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot h \cdot \rho_{Pb} \cdot \lambda \right) = 750 \text{ J}$ que, cuando se compara con el calor involucrado en la transición a causa de la recalcancia, el cual para 1 cm en longitud, es de alrededor de 17 J, resulta que es alrededor de 45 veces mayor. Este calor latente extraído en 100 s representa un flujo de calor de $1.31 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{s}$ que es alrededor de 13 veces el flujo de calor crítico promedio ($0.10 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{s}$). De otro modo si este no puede ser extraído representa un arresto térmico o recalcancia de 90 K,

excluyendo el calor que puede ser extraído del flujo de calor crítico promedio durante el mismo periodo.

Esto muestra que el crecimiento de los granos equiaxiales, como se estimó antes, es más favorable que el crecimiento de las dendritas columnares. Para la nucleación y crecimiento de los granos equiaxiales es necesario un sobreenfriamiento del líquido adelante de la interfase, primero para proveer la fuerza impulsora, segundo para absorber el calor latente y tercero para restablecer el gradiente positivo con el sólido y hacer posible el flujo de calor. El sobreenfriamiento puede ser constitucional (que es improbable) o cinético. El mayor sobreenfriamiento ocurre justo en la transición, el cual puede inferirse del tamaño (o densidad) de granos en la zona de transición, como se demostró antes.

Como se esquematiza en la Figura 7.4., los granos equiaxiales comienzan el crecimiento después de la transición, la velocidad del frente liquidus comienza a acelerarse y hay nucleación y crecimiento en forma de cascada. La cuestión ahora es porqué hay nucleación de nuevos granos y no el crecimiento de estos cristales ya formados con dendritas finas. La respuesta a esto es nuevamente la cinética de ambos procesos en competencia; crecimiento dendrítico versus nucleación y crecimiento de grano. Esto es, la velocidad del frente liquidus es una u otra, dada por la velocidad de la dendrita y/o la nucleación de nuevos granos, la cual es compatible con la velocidad medida.

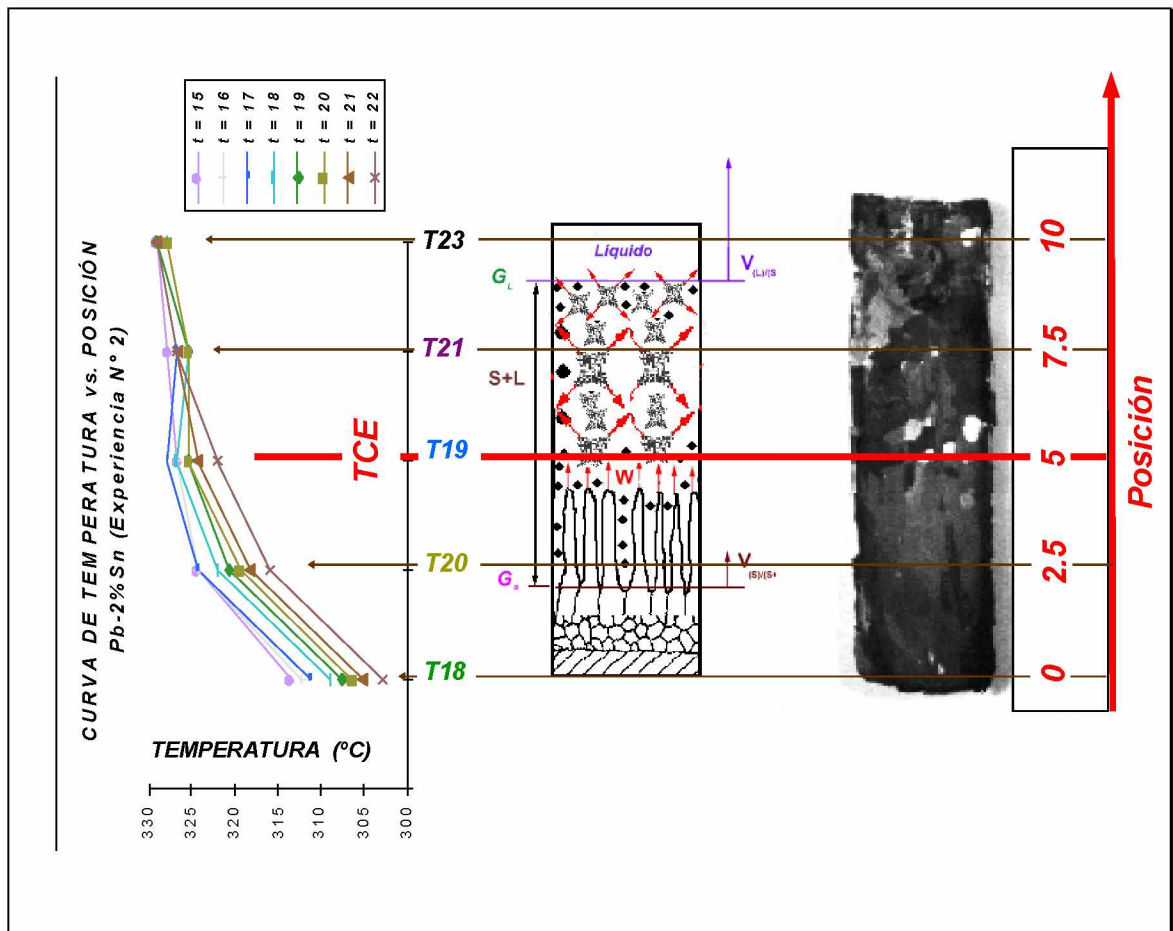


Figura 7.4. Aspecto dinámico de la TCE.

La velocidad de las dendritas equiaxiales propuesta por Lipton et al⁽²²⁵⁾ y utilizada por Wang y Beckermann⁽¹⁹⁰⁻¹⁹³⁾ proveen el punto de inicio para la comparación⁽⁷⁸⁾. Esta velocidad se calcula de la siguiente ecuación:

$$W_{ne} = \frac{4\sigma^* \cdot D_l \cdot m \cdot (k-1) \cdot \bar{C}_e}{\Gamma} \cdot \left[a \cdot \left(\frac{\Omega}{1-\Omega} \right)^b \right]^2 \quad (7.1)$$

donde:

W_{ne} = es la velocidad de la interfase de la envoltura dendrítica en la dirección normal al crecimiento dendrítico, cm/s.

σ^* = es la constante de estabilidad $\approx 1 / 4\pi^2$ en el límite de difusión pura

D_l = es el coeficiente de difusión en el líquido extradendrítico, cm²/s

m = es la pendiente de la línea liquidus = -2.33 K /% peso⁽⁷⁸⁾

k = es el coeficiente de partición = 0.31 %peso/%peso, para $C_{Sn} \leq 10\%$, $k = 0.44 \text{ wt \% peso / \% peso}$ ⁽⁷⁸⁾

$\bar{C}_e$ = es la concentración de las especies químicas en la envoltura dendrítica, % peso = $\frac{T - T_m}{m_L}$

Γ = es el coeficiente de Gibbs-Thomson = 10^{-7} m.K ⁽²¹¹⁾

Ω = es el sobreenfriamiento solutal = $\frac{\bar{C}_e - C_l}{\bar{C}_e \cdot (1 - k)}$

$a = 0.4567$

$b = 1.195$

Las velocidades dadas por la ecuación de arriba se representan con una línea sólida en la Figura 7.5., a modo de ejemplo para Pb-10%Sn. En la misma Figura se representan las velocidades experimentales de ambos frentes. Se observa que la predicción teórica está entre los valores experimentales de velocidades para los frentes líquido y sólido. En concordancia con esto resulta consistente lo que se propuso anteriormente de que el frente líquido avanza más rápido que la velocidad para el crecimiento dendrítico normal. En tal caso habrá siempre nucleación de nuevos granos.

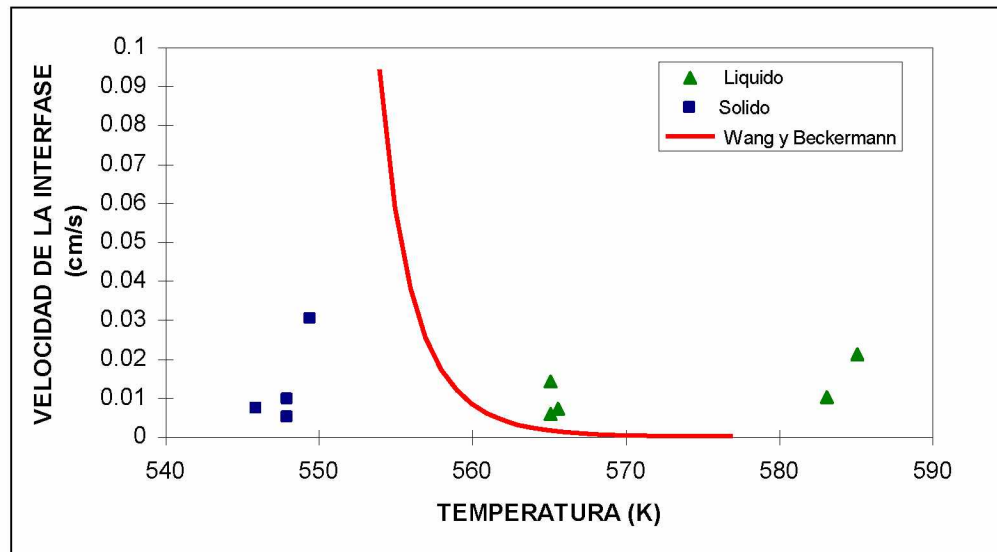


Figura 7.5. Velocidad de la interfase vs temperatura para una concentración de 10%Sn de líquido extradendrítico^(78,79). Modelo de Wang y Beckermann⁽¹⁹⁰⁻¹⁹³⁾.

De alguna forma columnas de longitudes más largas se obtienen más fácilmente también en los casos donde el frente de solidificación está formado por finas dendritas, lo cual se espera normalmente en aleaciones de alta concentración. En la presente investigación, una mayor longitud columnar obtenida a concentraciones mayores para una dada velocidad de enfriamiento, podría ser el resultado de ambas contribuciones; el efecto de las diferentes conductividades térmicas y también el tamaño de las dendritas.

Es interesante notar que la nucleación en cascada y el proceso de crecimiento son aplicables a las condiciones utilizadas en las experiencias de solidificación, las cuales son, de crecimiento unidireccional hacia arriba y con un despreciable efecto de la convección. Estas no son las condiciones presentes durante las fundiciones donde existe un apreciable efecto de la convección en el líquido y donde las condiciones de solidificación en las paredes difieren de las de la base.

Las condiciones están más controladas en las experiencias realizadas, siendo más próximas a las condiciones que se presentan en la base de un molde de fundición. Al inicio de la transición el mecanismo presentado aquí es consistente con los resultados obtenidos por Kisakurek⁽²²⁶⁾. Sin embargo en una fundición el flujo de fluido no favorece la nucleación en modo de cascada. No obstante los resultados obtenidos aquí demuestran que no es necesario que los núcleos situados en el frente provengan de la ruptura de dendritas o de dendritas disueltas. El flujo de fluido se espera que produzca una desaparición de los núcleos del frente y un retardo de la transición en un plano abrupto hasta que la densidad y el sobreenfriamiento en el líquido en la parte fundida (líquida) que resta sea suficiente para producir la nucleación masiva y el crecimiento de granos equiaxiales.

CAPITULO VIII

CONCLUSIONES

8.1. CONCLUSIONES DEL MODELO NUMERICO PARA LA TRANSFERENCIA DE CALOR.

- Se elaboró un método para el cálculo del calor latente de solidificación de aleaciones Plomo Estaño basado en cálculos de entalpía.
- El método da un calor latente total que está en buena concordancia con los valores reportados en la literatura^(65,205) para diferentes concentraciones de aleación.
- El método permite el cálculo del calor en un amplio rango de concentraciones de la aleación y durante la solidificación, que es particularmente conveniente para el modelado matemático.
- El calor latente alcanzado no es uniforme durante la solidificación de las aleaciones Plomo Estaño, mostrando una disminución del calor alcanzado según progresa la solidificación.
- El método se puede extender a otras aleaciones, donde se conocen las entalpías de los elementos constituyentes.
- Para las aleaciones Plomo Estaño la entalpía de mezcla tiene un pequeño efecto sobre el calor latente.
- El programa computacional desarrollado permite la determinación de los coeficientes de transferencia térmica instantáneos superior e inferior durante la solidificación unidireccional de aleaciones.
- Para que exista una buena correspondencia entre los valores medidos y los calculados, los coeficientes de transferencia y las temperaturas superior e inferior varían con el tiempo durante la solidificación.
- Los valores promedio de coeficientes de transferencia térmica superior e inferior muestran una buena correspondencia con los reportados en la literatura^(65,61,227) en similares condiciones.

- El mejor ajuste en el modelado de las curvas de temperatura versus tiempo durante la solidificación de aleaciones Pb-Sn es de $\pm 3^{\circ}\text{C}$ de temperatura en la región cercana al liquidus y de $\pm 5^{\circ}\text{C}$ en las otras regiones.
- Para las aleaciones Pb-2%Sn se demostró que utilizando el presente modelo hay una concordancia entre las posiciones medidas y las calculadas de la TCE que está dentro del 15 % de error.

8.2. CONCLUSIONES DEL MODELADO DE LA ZONA COLUMNAR.

- Se logró predecir el ancho de las columnas mediante la expresión:

$$\lambda = a * (T)^{-b}$$

donde:

λ es el ancho de las columnas, en mm,

$T = \frac{dT}{dt}$ es la velocidad de enfriamiento en $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en el inicio de la solidificación.

a es una constante de proporcionalidad, que para las experiencias realizadas con Pb-2%Sn vale 3.0231.

$b = 1/3$.

- Se determinó que la longitud de la zona columnar se calcula por la expresión:

$$L_{columnar} = x_{final(t=t_{TCE})}^L - C(x_{final(t=t_{TCE})}^L - x_{final(t=t_{TCE})}^S)$$

donde:

$L_{columnar}$ es la longitud de la zona columnar en cm

$C_{Pb-2\%Sn}$ es una constante experimental adimensional, igual a 0.4 ± 0.1 .

- A partir de las curvas de enfriamiento calculadas mediante el modelo numérico para la transferencia de calor y conociendo el valor de la constante C se puede predecir la longitud de la zona columnar.
- Al correlacionar la longitud y el ancho de las columnas con la velocidad de enfriamiento, se puede concluir que, a medida que la velocidad de enfriamiento aumenta, se obtiene un afinamiento de la estructura columnar.

8.3. CONCLUSIONES DEL MODELADO DE LA ZONA EQUIAXIAL.

- El modelo predice el número final de granos, el diámetro promedio y la densidad final de granos partiendo de los datos experimentales de temperatura en función del tiempo.
- La suposición de que $R(t) = \mu[\Delta T(t)] + C$, permite determinar que cuando el $\Delta T = \Delta T_{\text{máximo}}$, el radio promedio es máximo, $R_{\text{promedio}} = R_{\text{máximo}}$.
- Debido a la suposición anterior, además, debido a la suposición de que la variación de la fracción de sólido con el tiempo sigue la ecuación $\frac{df_s(t)}{dt} = n(t)4\pi R(t)^2 v(t) \Psi(R)^{(100,223)}$, el número de núcleos disminuye en función del tiempo.
- La densidad de granos en función del tiempo sigue la ley:

$$n(t) = \frac{K}{R(t)^2 * \Psi(R)} \quad \left(\frac{1}{\text{mm}^3} \right)$$

donde:

$$K = \frac{I}{4 * \pi * \mu * \Delta T_{\text{máx}}}$$

8.4. TAREAS A REALIZAR EN FUTUROS TRABAJOS.

- Extender el método de cálculo del calor latente de solidificación a otras aleaciones binarias.
- Verificar la validez del modelo integrado de solidificación en otras aleaciones binarias.

REFERENCIAS.

- (1) B. Chalmers: Principles of Solidification, Wiley, New York, 1964, p. p. 253-296.
- (2) E. Bower and M. Flemings: Trans AIME, 1967, Vol. 239, p. 1620.
- (3) H. Biloni and B. Chalmers: Trans AIME, 1965, Vol. 233, p. 373.
- (4) H. Biloni and Morando: Trans AIME, 1968, Vol. 242, p. 1121.
- (5) M. Prates and H. Biloni: Metallurgical and Materials Transactions, 1972, Vol. 13, p. 1501.
- (6) S. Morales, M. Gliksman and H. Biloni: Solidification and Casting of Metals, Metals Sdr. London, 1979, p. 154.
- (7) Y. Nishida, W. droste, and S. Engler: Metallurgical Transactions, 1986, Vol. 17B, p.p. 833-844.
- (8) T.S. Prasanna Kumar and K. Narayan Prabhu: Metallurgical Transactions, 1991, Vol. 22B, p.p. 717-727.
- (9) N.A. El-Mahallawy and A.M. Assar: Journal of Materials Science, 1991, Vol. 26, p.p. 1729-1733.
- (10) Abdel-Wahed and M. Assar: Journal of Materials Science Letters, 1992, Vol. 11, p.p. 601-606.
- (11) M. Krishnan and D.G. Ram Sharma: Scripta Metallurgica et Materialia, 1993, Vol. 28, p.p. 447-451.
- (12) M. Rappaz, J.L. Desbiolles, J.M. Drezet, C.A. Gandin, A. Jacot and P. Thevoz: in Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes, M. Cross and J. Campbell, eds. TMS, Warrendale, P.A., 1995, p.p. 449-57.
- (13) J.M. Drezet and M. Rappaz: Metallurgical Transactions, 1996, Vol. 27A, p.p. 3214-3225.
- (14) J.F. Grandfield, A. Hoadley and S. Instone: in Light Metals 1997, R. Huglen, ed., TMS, Warrendale, PA, 1997, p.p. 691-699.
- (15) L. Maenner, B. Magnin and Y. Caratini: in Light Metals 1999, R. Huglen, ed., TMS, Warrendale, PA, 1999, p.p. 729-735.
- (16) E. Velasco, J. Talamantes, S. Cano, S. Valtierra, J.F. Mojica and R. Colas: Metallurgical Transactions, 1999, Vol. 30B, p.p. 773-777.
- (17) J.M. Drezet, M. Rappaz, G.U. Grün and M. Gremaud: Metallurgical Transactions, 2000, Vol. 31A, p.p. 1627-1634.
- (18) D. Walton and B. Chalmers: Transactions of the Metallurgical Society of Aime, 1959, Vol. 215, p. 447.
- (19) S.C. Flood and J.D. Hunt: Journal of Crystal Growth, 1987, Vol. 82, p. 543.
- (20) M. Rappaz and D. Stefanescu: Metals Handbook, 9th Edition, Chapter 15. "Casting", 1988, p. 883.
- (21) M. Rappaz: Int. Mat., 1989, Vol. 34, p. 93.
- (22) S.G. Brown and J.A. Spittle: Mat. Sc. Tech., 1989, Vol. 5, p. 362.
- (23) P. Zhu and R. Smith: Acta Metall. Mater., 1992, Vol. 40, p. 683.
- (24) Ch. Rappaz and M. Gandin: Acta Metall. Mater., 1993, Vol. 41, p. 345.
- (25) P. Zhu and R. Smith: Acta Metall. Mater., 1992, Vol. 40, p. 3369.
- (26) Ch. Gandin and M. Rappaz: Acta Metall. Mater., 1994, Vol. 42, p. 2223.
- (27) M. Rappaz and Ch. Gandin: Mat. Research Bull. XIX, 1994, Vol. 1, p. 20.
- (28) Ch. Gandin and M. Rappaz: Materials Processing in the Computer Age - II, edited by V.R. Voller, S.P. Marsh and N. El-Kaddah, 1995, The Minerals, Metals and Materials Society, p.p. 117-127.
- (29) S.E. Kisakurek: Journal of Material Science, 1984, Vol. 19, p.p. 2289-2305.
- (30) W. Kurz and D.J. Fisher: Fundamentals of Solidification, Chapter 1. "Introduction". Ed. Trans Tech Publications, Aedermannsdorf - Switzerland, Second printing, 1986, p.p. 7-15.
- (31) H. Fredriksson and M. Hillert: Material Science and Technology, 1986, Vol. 2, p. 508.
- (32) I. dustin and W. Kurz: Z. Metallkde., 1986, p.p. 265-273.
- (33) M. Rappaz and Ph. Thevoz: Acta Metall., 1987, Vol. 35, N° 7, p.p. 1487-1497.
- (34) M. Rappaz and Ph. Thevoz: Acta Metallurgica, 1987, Vol. 35, N° 7, p.p. 1487-1497.
- (35) Ph. Thevoz, J.L. Desbiolles and M. Rappaz: Metallurgical Transactions, 1989, Vol. 20 A, p.p. 311-322.
- (36) P. Zhu and R.W. Smith: Acta Metall. Mater., 1992, Vol. 40, p.p. 3369-3379.
- (37) C. Beckermann and C.Y. Wang: The Minerals, Metals and Materials Society, 1993, p.p. 55-70.
- (38) Ch. Charbon, J. Jacot and M. Rappaz: Acta Metall. Mater., 1994, Vol. 42, N° 12, p.p. 3953-3966.
- (39) C.Y. Wang and C. Beckermann: The Minerals, Metals and Materials Society, 1995, p.p. 129-142.
- (40) C.Y. Wang and C. Beckermann: Metallurgical and Materials Transactions, 1996, Vol 27A-N°9, p.p. 2754-2764.
- (41) C.Y. Wang and C. Beckermann: Metallurgical and Materials Transactions, 1996, Vol 27A-N°9, p.p. 2765-2783.
- (42) C.Y. Wang and C. Beckermann: Metallurgical and Materials Transactions, 1996, Vol 27A-N°9, p.p. 2784-2795.
- (43) C. Beckermann: JOM, 1997, Vol. 49, N° 3, p.p. 13-17.
- (44) O. Nielsen, L. arnberg, A. Mo, and H. Thevik: Metallurgical and Materials Transactions, 1999, Vol 30A, p.p. 2455-2462.
- (45) A.J. Duncan, Q. Han and S. Wiswanathan: Metallurgical and Materials Transactions, 1999, Vol 30B, p.p. 745-749.
- (46) R.T. Southin: Transactions of the Metallurgical Society of Aime, 1967, Vol. 230, p. 220.
- (47) H. Biloni and B. Chalmers: Trans AIME, 1968, Vol. 233, p. 373.
- (48) H. Fredriksson and M. Hillert: Metallurgical Transactions, 1972, Vol. 3, p. 565.
- (49) M. H. Burden and J. D. Hunt: Journal of Crystal Growth, 1974, Vol. 22, p. 99.
- (50) M. H. Burden and J. D. Hunt: Journal of Crystal Growth, 1974, Vol. 22, p. 109.
- (51) R.D. Doherty, P.D. Cooper, M.H. Bradbury and F.J. Honey: Metallurgical and Materials Transactions, 1977, Vol. 8A, p.p. 397-401.
- (52) S. Witzke, J.P. Riquet and F. Durand: Acta Metallurgica, 1981, Vol. 29, p. 365.
- (53) S. Witzke and J.P. Riquet: Acta Metallurgica, 1982, Vol. 30, p. 1717.
- (54) H. Biloni: Physical Metallurgy, Chapter 9. "Solidification". Editors R. W. Cahn and P. Haasen, third, revised and enlarged edition. Elsevier Science Publishers BV, 1983, p.p. 541-545.
- (55) J.D. Hunt: Materials Science & Engineering, 1984, Vol. 65, p. 75.
- (56) J.D. Hunt and S.C. Flood: Modelling of the Welding and Casting II, 1983, p. 207.
- (57) J.D. Hunt and S.C. Flood: Modelling of the Welding and Casting Processes, 1986, p. 607.
- (58) M. H. Burden and J. D. Hunt: Metallurgical and Materials Transactions, 1975, Vol. 6A, p. 240.
- (59) H. Fredriksson and A. Olsson: Material Science and Technology, 1986, Vol. 2, p.p. 508-516.
- (60) S.C. Flood and J.D. Hunt: Metals Handbook, Edition 9^a, Chapter 15 "Casting", 1988, p. 130.
- (61) R.B. Mahapatra and F. Weinberg: Metallurgical and Materials Transactions, 1989, Vol. 18B, p.p. 425-432.
- (62) I. Ziv and F. Weinberg: Metallurgical and Materials Transactions, 1989, Vol. 20A, p.p. 731-734.
- (63) J.A. Spittle and S.G.R. Brown: Journal of Material Science, 1989, Vol. 23, p.p. 1777-1781.

- (64) J.A.Spittle and S.G.R.Brown: Acta Metall., 1989, Vol. 37, p.p. 1803-1810.
- (65) G.T.Lowe: M.Sc. Thesis, The University of British Columbia, Canada, 1990.
- (66) S.G.R.Brown and J.A.Spittle: in Modeling of Casting, Welding and Advanced Processes V, M.Rappaz, M.R.Ozgu, and K.W.Mahin, eds., TMS-AIME, Warrendale, PA, 1991, p.p. 395-402.
- (67) H.Shahani, G.Amberg and H.Fredriksson: Metallurgical and Materials Transactions, 1992, Vol. 23A, p.p. 2301-2311.
- (68) Ch.Gandin and M.Rappaz: Acta Metall.Mater., 1994, Vol.42, p.p. 2233-2246.
- (69) C.Y.Wang and C.Beckermann: Metallurgical and Materials Transactions, 1994, Vol. 25A, p.p. 1081-1093.
- (70) Ch.Gandin and M.Rappaz: Acta Metall.Mater., 1994, Vol.42, p.p. 2233-2246.
- (71) L.J.Ledgard and D.G. McCartney: Proc. 4th Decennial Intern. Conf. on Solidification Processing, Sheffield, 1997, ed. J.Beech and H.Jones, Univ Sheffield.
- (72) W.J.Pool and F.Weinberg: Metallurgical and Materials Transactions, 1998, Vol. 29A, p.p. 855-861.
- (73) M.D.Dupoy, D.Camel, F.Botalla, J.Abadie, and J.J.Favier: International Journal for Microgravity Research and Technology, 1998, Vol. XI, p.p. 2-9.
- (74) M.D.Dupoy, D.Camel, J.E.Mazille and I.Hugon: Proc. of the 3rd. Int. Conf. on Solidification and Gravity, Hungary, 1999.
- (75) M.D.Dupoy, D.Camel and J.Abadie: Proc. of the 3rd. Int. Conf. on Solidification and Gravity, Hungary, 1999.
- (76) A.Avishei and M.Bamberger: : Metallurgical and Materials Transactions, 1999, Vol. 30B, p.p. 723-729.
- (77) Ch.A.Gandin: Acta Materialia, 2000, Vol.48, p.p. 2483-2501.
- (78) A.E. Ares: M.Sc. Thesis, Instituto de Tecnología, UNSaM - CNEA, Buenos Aires, Argentina, 1997, N° 25.
- (79) A.E.Ares and C.E. Schvezov: Metallurgical and Materials Transactions, 2000, Vol. 31A, p.p. 1611-1625.
- (80) S. Viswanathan: JOM, 1997, Vol. 49, N 3, p. 12.
- (81) A.Hellawell, S.Liu and S.Z.Su: JOM, 1997, Vol. 49, N 3, p.p. 18-20.
- (82) S.D.Felicelli, D.R.Poirier, A.F.Giamei and J.C.Heinrich: JOM, 1997, Vol. 49, N 3, p.p. 21-25.
- (83) J.N.Koster: JOM, 1997, Vol. 49, N 3, p.p. 31-35.
- (84) S.N.Ojha, G.Ding, Y.J.Reye and S.N.Tewari: : Metallurgical and Materials Transactions, 1999, Vol. 30A, p.p. 2167-2171.
- (85) G. Upadhy and A.J. Paul: AFS Trans., 1992, Vol. 118, 925-33.
- (86) W.S. Hwang and R.A. Stoehr: Modeling of Fluid Flow, Metals Handbook, Vol. 15, Casting, ASM Publications, 1988, p.p. 867-876.
- (87) B.D. Nichols, C.W. Hirt and R.S. Hotchkiss: SOLA-VOF, A Solution Algorithm for Transient Fluid Flow With Multiple Free Boundaries. Technical Report LA-8355, Los Alamos Scientific Laboratory, 1970.
- (88) C.M. Wang: Computer Modeling of Fluid Flow and Heat Transfer in Metals Castings, Ph. D. Thesis, Univ. of Pittsburgh, 1990.
- (89) R.A. Stoehr and C.M. Wang: Coupled Heat Transfer and Fluid Flow in the Filling of Castings, AFS Transactions, Vol. 96, 1988, p.p. 733-740.
- (90) I. Ohnaka and T. Fukusako: Trans. ISIJ, 1977, Vol. 17, p. 410.
- (91) P.N. Hansen: Solidification Process: Computer Simulation and Modeling", Workshop, ed. by P.R. Sham and P.N. Hansen, CIATF-Cairo, 1983, p.19.
- (92) D.M. Stefanescu and C.S. Kanetkar: Computer Modeling of the Solidification of Eutectic Alloys: The Case of Cast Iron, Computer Simulation of Microstructural Evolution, D.J. Srolovitz, ed., TMS-AIME, 1985, p.p. 171-188.
- (93) D.M. Stefanescu, G. Upadhy, and D. Bandyopadhyay: Heat Transfer-Solidification Kinetics Modeling of Solidification of Castings, Metallurgical Transactions A, 1990, Vol. 21 A, p.p. 997-1005.
- (94) D.R. Croft and G. Lilley: Heat Transfer Calculations Using Finite Difference Equations, 1977, London, Applied Science.
- (95) B. Carnahan, H.A. Luther, and J.O. Wilkes: Applied Numerical Methods, New York, Wiley, 1969, p. 508;
- (96) J.N. Reddy: An Introduction to the Finite Element Method', 1985, New York, McGraw-Hill.
- (97) C.A. Brebbia: The Boundary Element Method for Engineers, 1978, London, Pentech Press.
- (98) I. Ohnaka: Introduction to Analysis of Heat Transfer and Solidification by Computer - Application for Casting Process, 1985 Tokyo, Mazurem.
- (99) S.V. Patankar: Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, 1980, New York, Hemisphere Publishing.
- (100) M-Rappaz: Int. Mat., 1989, Vol. 34, p.p. 93-123.
- (101) R. Viskanta and C. Beckermann: in Proc. Symp. "Interdisciplinary Issues in Materials Processing and Manufacturing". Boston, MA, 1987, American Society for Mechanical Engineers.
- (102) P. Ramakrishna Rao and V.M.K.Sastri: Int. J. Heat Mass Transfer, 1984, 27, 2077.
- (103) C.F. Hsu, E.M. Sparrow, and S.V. Patankar: Int. J. Heat Mass Transfer, 1981, 24, 1335.
- (104) H. Rauh and J.D. Hunt: in 'Solidification Processing 1987', 366; 1988, London, The Institute of Metals.
- (105) J.M. Sullivan, Jr and D.R.Lynch: in 'Numerical Methods in Thermal Problems', ed. R.W. Lewis et al., 1987, Vol. 5, 5; Swansea, Pineridge Press.
- (106) Y. Saito, G. Goldbeck-Wood, and H. Muller-Krumbhaar: Phys. Rev., 1988, 38 A, 2148.
- (107) H. Ch. Huang and A.S.Usmani: Finite Element Analysis for Heat Transfer, Springer-Verlag, 1994, p.p 63-83.
- (108) J.Crank: How to Dealwith Moving Boundaries in Thermal Problems, in R.W.Lewis, K.Morgan and O.C.Zienkiewicz editors, Numerical Methods in Heat Transfer, Wiley, Chichester, 1981.
- (109) T.W.Clyne: Metall. Trans., 1982, 13B, 471.
- (110) K. Morgan, R.W. Lewis and O. Zienkiewicz: Int. J. Numer. Meth. Eng., 1978, 12, 1191.
- (111) M.T.Samonds: Finite Element Simulation of Solidification in Sand Mould and Gravity Die Castings, Ph.D.Thesis. University of Wales, Swansea, 1985.
- (112) A.J.Dalhuijsen and A.Segal: Comparison of Finite Element Techniques for Solidification Problems. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 1986, Vol 23, p.p. 1807-1829.
- (113) R.W.Lewis, K. Morgan and O.C.Zienkiewicz: An Improved Algorithm for Heat Conduction problems With Phase Change. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 1978, Vol.12, p.p. 1191-1195.
- (114) R.W.Lewis and H.C.Huang: A Finite Element Analysis of Fire Resisting Cabinets Using an Adaptive Remeshing Technique. Applied Mathematical Modelling, 1991.
- (115) A.B. Crowley: Int. J. Heat Mass Transf., 1978, 21, 215.
- (116) J.L. Desbiolles, J.J. Droux, J. Rappaz, and M. Rappaz: Comp. Phys. Rep., 1987, 6, 371.
- (117) N. Shamsundar and E.M. Sparrow: J. Heat Transf., 1975, 97, 333.
- (118) R.W.Lewis and P.M.Roberts: Finite Element Simulation of Solidification Problems. Applied Scientific Research, 1987, Vol. 44, p.p. 61-92.

- (119) E.C.Lemmon: Multidimensional Integral Phase Change Approximations for Finite Element Conduction Codes, in R.W.Lewis, K.Morgan and O.C.Zienkiewicz editors, Numerical Methods in Heat Transfer, Wiley, Chichester, 1981.
- (120) R.Viskanta: Phase Change Heat Transfer, in G.A.Lane Editor, Solar Storage Latent Heat Materials. CRC Press, 1983.
- (121) V.R.Voller, M.Cross and N.C.Markatos: An Enthalpy Method for Convection/Diffusion Phase Change. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 1987, Vol. 24, p.p. 271-284.
- (122) W.D. Rolph, III and K.J. Bathe: Int. J. Num. Meth. Eng., 1982, 18, 119.
- (123) W. Kurz and D.J. Fisher: Fundamentals of Solidification; 1986, Aedermannsdorf, Switzerland, Trans. Tech. Pub.
- (124) E. Scheil: Z. Metallkd., 1942, 34, 70.
- (125) H.D. Brody and M.C. Flemings: Trans. AIME, 1966, 236, 615.
- (126) T.W.Clyne and W. Kurz: Metall. Trans., 1981, 12A, 965.
- (127) R.W. Lewis and H.C. Huang: in H. Ch. Huang, A. S. Usmani (eds.): 'Finite Element Analysis for Heat Transfer', 1994, Great Britain, Springer-Verlag, p.p. 62-83.
- (128) J.L. Desbiolles, M. Rappaz, J.J. Droux and J. Rappaz: in H. Fredriksson (ed.): 'State of the Art of Computer Simulation of Casting and Solidification Processes', 1986, Paris, Les Editions de Physique, p. 49.
- (129) G.E. Bell: Int. J. Heat Mass Transfer, 1982, 25, 587.
- (130) R.A. Stoehr, C. Wang, W.S.Hwang, and P. Ingerslev: in S. Kou and R. Mehrabian (eds.): 'Modeling of Casting and Welding Processes II'; 1984, Warrendale, PA, Metallurgical Society of AIME.
- (131) H. Walter and P.R. Sahm: in A.F. Giamei and R. Abbaschian (eds.): 'Modeling of Casting and Welding Processes'; 1989, Warrendale, PA, Metallurgical Society of AIME, p. 635.
- (132) J.L. Desbiolles, M. Rappaz, J.J. Droux and J. Rappaz: Comput. Phys. Rep., 1987, Vol.6, p.371.
- (133) R.E. Smelser, L.A. Lalli, and O. Richmond: in A.F. Giamei and R. Abbaschian (eds.): 'Modeling of Casting and Welding Processes'; 1989, Warrendale, PA, Metallurgical Society of AIME, p. 313.
- (134) J.M. Wiese and J.A. Dantzig: in A.F. Giamei and R. Abbaschian (eds.): 'Modeling of Casting and Welding Processes'; 1989, Warrendale, PA, Metallurgical Society of AIME, p. 373.
- (135) R.O. Stafford, J.W. Klahs, and D.F. Pinella: in 'Numerical Methods in Thermal Problems', (ed. R.W. Lewis and K.Morgan), Vol. 5, 62; 1987, Swansea, Pineridge Press.
- (136) F. Hediger and P.R. Sahm: in A.F. Giamei and R. Abbaschian (eds.): 'Modeling of Casting and Welding Processes'; 1989, Warrendale, PA, Metallurgical Society of AIME, p. 645.
- (137) A.J. Dalhuijsen and A. Segal: Int. J. Heat Mass Transf., 1986, 23, 1807.
- (138) T. Dupont, G. Fairweather, and J.P. Johnson: SIAM J. Numer. Anal., 1974, 11, 392.
- (139) M. Less: Maths. Comp., 1966, 20, 516.
- (140) S. Del Giudice, G. Comini, and R.W. Lewis: Int. J. Numer. Anal. Meth, Geomech., 1978, 2, 223.
- (141) E.C. Lemmon: in 'Numerical Methods in Thermal Problems', (ed. R.W. Lewis and K.Morgan), 149; 1979, Swansea, Pineridge Press.
- (142) P.N. Hansen and P.R. Sahm: in J.A. Dantzig and J.T. Berry (eds.): 'Modeling of Casting and Welding Processes II'; 1984 Warrendale, PA, Metallurgical Society of AIME, p. 243.
- (143) C.E.Schvezov: Modelización de Propiedades y Procesos en Materiales, 1995, Instituto de Tecnología. UNSaM-CNEA. Buenos Aires-Argentina.
- (144) J.R.Welty: Transferencia de Calor Aplicada a la Ingeniería, 1978, Editorial Limusa S.A., Mexico.
- (145) K.O.Yu, J.J.Nichols and M.Robinson: JOM, 1992, p.p. 21-25.
- (146) Q.T. Pham: Int. J. Heat Mass Transf., 1986, 29, 285.
- (147) F. Thomasset: Implementation of Finite Element Methods for Navier-Stokes Equations', 37-48; 1981, New York, Springer Verlag.
- (148) W. Gentzsch: in 'Notes on Numerical Fluids Mechanics', Vol. 8; 1984, Braunschweig, Vieweg and Sohn.
- (149) B.G. Thomas, I.V. Samarasekera, and J.K. Brimacombe: Metall. Trans., 1984, 15 B, 307.
- (150) M. Heinlein, S. Mukherjee, and O. Richmond: Acta Mech., 1986, 59, 59.
- (151) C.P. Hong, T. Umeda, and Y. Kimura: Metall. Trans., 1984, 15 B, 91, 101.
- (152) T.W. Clyne: Metall. Trans., 1984, 15B, 369.
- (153) B. Giovanola: Ph.D Thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Switzerland, N° 647, 1986.
- (154) B. Giovanola and W. Kurz: in B. H. Fredriksson (ed.): 'State of the Art of Computer Simulation of Casting and Solidification Processes', 1986, Paris, Les Editions de Physique, p. 129.
- (155) C.G.Ley and R. Mehrabian: Metall. Trans., 1982, 13 A, 221.
- (156) S.C. Flood and J.D. Hunt: J.Cryst. Growth, 1987, 82, 543, 552.
- (157) M. Rappaz, B. Carrupt, M. Zimmermann, and W. Kurz: Helv. Phys. Acta, 1987, 60, 924.
- (158) W. Oldfield: Trans. ASM, 1966, 59, 945.
- (159) M. Rappaz, Ph. Thevoz, Zou Jie, J.P. Gabathuler and H. Lindscheid: in H. Fredriksson (ed.): 'State of the Art of Computer Simulation of Casting and Solidification Processes', 1986, Paris, Les Editions de Physique, p. 277.
- (160) D.M.Stefanesku and C.Kanetkar: in H. Fredriksson (ed.): 'State of the art of computer simulation of casting and solidification processes', 1986, Paris, Les Editions de Physique, p. 255.
- (161) Ph. Thevoz, Zou Jie, and M. Rappaz: in 'Solidification Processing, 1987', 168; 1988, London, The Institute of Metals.
- (162) D.M.Stefanesku and C.Kanetkar: in 'Computer Simulation of Microstructural Evolution', (ed. D.J.Srolovitz), 171; 1986, Warrendale, PA, Metallurgical Society of AIME.
- (163) M. Rappaz and D.M.Stefanesku: in ' Solidification Processing of Eutectic Alloys', (ed. D.M. Stefanescu et al.), 133; 1998, Warrendale, PA, Metallurgical Society of AIME.
- (164) H. Fredriksson and L. Svensson: in 'The Physical Metallurgy of Cast Iron', (ed. H. Fredriksson and H. Hillert), Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1985, 34, 273; New York, North Holland.
- (165) M. Castro, J. Lacaze, and G. Lesoult: in 'Erstarrung Metalisher Werkstoffe', (ed. P.R. Sahm), 225; 1988, Bad Nauheim, DGM Informationsgesellschaft Verlag.
- (166) Flood and Hunt: Metals Handbook, Edition 9^a, Chapter 15 "Casting", 1988, p. 130.
- (167) I. Maxwell and A. Hellawell: Acta Metall., 1975, 23, 29.
- (168) Ph.Thevoz, J.Desbiolles and M.Rappaz: Metallurgical Transactions, 1989, Vol. 20 A, p.p. 311-322.
- (169) C.Degand, D.M.Stefanesku and G.Laslaz: Solidification Science and Processing, Edited by I.Ohnaka and D.M.Stefanesku, The Minerals, Metals and Materials Society, 1996.
- (170) N.Eustathopoulos, J.C.Joud and P.J.Desre: J.Chim. Phys., 1973, Vol. 1, p.49.

- (171) J.H.Perepezco: *Mater. Sci. Eng.*, 1984, Vol. 65, p. 125.
- (172) J.H.Perepezco and J.S.Paik: *J. Non-Crystalline Solids*, 1984, Vol. 62, p. 113.
- (173) D.M. Herlach: *Mater. Sci. Eng.*, 1994, Vol. 12, p.177.
- (174) L.Cortella and B. Vinet: *Philosophical Magazine*, 1995, Vol. 71B, p.p. 11-21.
- (175) R.Bayuzick, W.H. Hofmeister and M.B.Robinson: in *Proc. Workshop Nucleat. Thermophys. Prop. Undercooled Melts*, E. Egry and K. Samwer, eds., 1998, Bad-Honnef, Germany.
- (176) B. Vinet: *International Journal of Thermophysics*, 1999, Vol. 20, p.p. 1061-1070.
- (177) D.Turnbull: *J.Appl.Phys.*, 1952, Vol.21, p.1022.
- (178) J.R.Bropy, R.M.Rose and J.Wulff: *Thermodynamics of Struture*, 1964, Wiley.
- (179) H.I.Aaronson: *Lectures on the Theory of Phase Transformations*, 1975, AIME.
- (180) B.N.Hale and R. Ward: *J. Stat. J.Phys.*, 1982, Vol 28, p. 487.
- (181) J.Yao, R.Greenkorn and C.Chao: *Mol.Phys.*, 1982, Vol. 46, 587.
- (182) J. Fisher and M.Bohn: *Mol. Phys.*, 1986, Vol. 58, p. 395.
- (183) A. Lotfi, J.Vrabec and J. Fisher: *Mol. Phys.*, 1992, Vol. 76, p.1319.
- (184) M.Mecke and W.Winkelmann: *J. Chem. Phys.*, 1997, Vol. 107, p.9264.
- (185) P.R.Wolde, M.J.Ruiz-Montero and D.Frenkel: *J.ChemPhys.*, 1999, Vol. 110, p. 1591.
- (186) D. Turnbull and J.C. Fisher: *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 71.
- (187) J.D. Hunt: *Materials Science & Engineering*, 1984, Vol.65, p.75.
- (188) E.Fras, W.Kapturkiewicz and H.F.Lopez: *AFS Transactions*, 1992, Vol. 48, p.p. 583-591.
- (189) D.M.Stefanescu, G.Upadhy, and D.Bandyopahyoy: *Metall. Trans.*, 1990, Vol.21A, p.p. 997-1005.
- (190) C.Y. Wang and C. Beckermann: *The Minerals, Metals and Materials Society*, 1995, p.p. 129-142.
- (191) C.Y. Wang and C. Beckermann: *Metallurgical and Materials Transactions*, 1996, Vol 27A-N°9, p.p. 2754-2764.
- (192) C.Y. Wang and C. Beckermann: *Metallurgical and Materials Transactions*, 1996, Vol 27A-N°9, p.p. 2765-2783.
- (193) C.Y. Wang and C. Beckermann: *Metallurgical and Materials Transactions*, 1996, Vol 27A-N°9, p.p. 2784-2795.
- (194) C. Beckermann: *JOM*, 1997, Vol. 49, N° 3, p.p. 13-17.
- (195) V.R.Voller, M.Cross, and P.G.Walton: in 'Numerical Methods in Thermal Problems', (ed. R.W.Lewis and K.Morgan), 172; 1979, Swansea, Pineridge Press.
- (196) J.L.Desbiolles, Ph. Thevoz, and M. Rappaz: in A.F. Giamei and R. Abbaschian (eds.): 'Modeling of Casting and Welding Processes', 1989, Warrendale, PA, Metallurgical Society of AIME, p. 625.
- (197) D.M. Stefanescu and C.S.Kanetkar: *Trans. AFS*, 1987, 95, Paper 68. T. Dupont, G. Fairweather, and J.P. Johnson: *SIAM J. Numer. Anal.*, 1974,11, 392.
- (198) K.C. Su, I. Ohnaka, I. Yamauchi, and T. Fukusako: in 'The Physical Metallurgy of Cast Iron', (ed. Fredriksson and M. Hillert), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1985, 34, 181; New York, North-Holland.
- (199) A.Hellawell, S.Liu and S.Z.Lu: *JOM*, 1997, p.p. 18-20.
- (200) S.D.Felicelli, D.R.Poirier,A.F.Giamei and J.C.Heinrich: *JOM*, 1997, p.p.21-25.
- (201) S.D.Felicelli, D.R.Poirier and P.K.Sung: in *Proc. Jornadas SAM 2000 - IV Coloquio Latinoamericano de fractura y Fatiga*, 2000 (A publicar).
- (202) ELE International: *Dialog and MM900 User Manual*, Eastman Way Hemel Hempstead, Hertfordshire, England, 1993.
- (203) CELSIUS SRL: *Termocupla de Cromel-Alumel, Catálogos de Medición y Control de Temperatura*, Díaz Vélez, Ciudadela-Buenos Aires.
- (204) G.L.Khel: *Fundamentos de la Práctica Metalográfica*, Aguilar - Madrid, 1963, p.p. 415-418.
- (205) H.E.Boyer and T.L.Gall: *Metals Handbook*, Chapter 35, Metallography, Desk Edition. American Society for Metals. Printed in United States of America, 1984, p.p. 18-20.
- (206) H. Biloni: *Relación Entre Las Subestructuras de Segregación y Las Estructuras de Fundición*. Capítulo IX. "Origen de la Estructura Equiaxial en Lingotes de Dimensiones Crecientes". Departamento de Metalurgia. Comisión Nacional de Energía Atómica. PMM/R-66, 1971.
- (207) Sargent Welch Scientific Company: *Periodic Table of the Elements*. Catalog Number S-18806, 1968, Side 1, Skokie, Illinois-Chicago.
- (208) R.H.Perry and C.H.Chilton: *Manual del Ingeniero Químico*, Vol.1. Capítulo 3. Quinta Edición. Segunda Edición en español. Mc Graw-Hill, Bogotá-Colombia, 1982, p.p. 161-164.
- (209) R.I.L. Guthrie: *Engineering in Process Metallurgy*. "Appendix III". Clarendon Press - Oxford., 1989, p.p. 438-439.
- (210) J.R. Welty: *Transferencia de Calor Aplicada a la Ingeniería*, Capítulo 1, "Conceptos Básicos en la Transferencia del Calor". Limusa, México, 1978, p.3.
- (211) W.Kurz and D.J.Fisher: *Fundamentals of Solification*,1986, Ed. Trans. Tech. Publications, Aedermannsdorf - Switzerland, p.p. 16-17.
- (212) E.E.Vicente: *Solidificación Direccional de Aleaciones Monofásicas: Interfaz Plana*, 1994, Instituto de Tecnología, UNSaM - CNEA. Argentina. IT/A-11/94, p.p. 1-4.
- (213) I. Karakaya and W.T. Thompson: *The Pb-Sn (Lead-Tin) System*, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 9, N° 2, 144-151, 1988.
- (214) D.R. Poirier and P. Nandapurkar: *Metallurgical and Materials Transactions*, 1988, vol. 19 A, p.p. 3057-3061.
- (215) R.Hultgren, P.Desai, D.T.Hawkins, M.Gleiser, K.K.Kelley: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, American Society for Metals, 1973, p.p. 207-267, p.p. 1265-1268.
- (216) G. Sánchez Sarmiento: *Modelización de Procesos Industriales Mediante Técnicas Computacionales*. Apuntes de la Maestría en Matemática Aplicada. Posadas - Misiones, Argentina, 1997.
- (217) *Thermophysical Properties of Matter Vol. 1, Thermal Conductivity*, IFI/Plenum, New York, Washington, 1970.
- (218) H. Jones, *Mater. Sci. Eng.*, 1984, Vol. 65, p.p. 145-56.
- (219) A.Green and P.Prangnell: *Nucleation in Meatlans and Alloys*, 1997, Materials Science on CD-ROM User Guide. Versión 2.1.Module Structure: Homogeneous Nucleation.
- (220) I.J.Ford, *Phys. Rev.*, 1997, Vol. 56, p. 5615.
- (221) Delia Arias: *Curso de Transformaciones de Fases*, 1994, Instituto de Tecnología. UNSaM-CNEA. Buenos Aires - Argentina.
- (222) F.F.Abraham: *Homogeneous Nucleation Theory*, 1974, Academic Press, New York and London.
- (223) Zou Jie: *PhD Thesis*, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Switzerland, N° 774,1988
- (224) Colucci-Vizenko, L.M., Gliksman, M.E. and R.N. Smith: *JOM.*, 1994, p.p. 51-55.

-
- (225) J. Lipton, M.E. Glicksman, W. Kurz: Material Science and Engineering, 1984, Vol. 65, p.p.57-63.
(226) S.E. Kisakurek: Journal of Material Science, 1984, Vol. 19, p.p. 2289-2305.
(227) R.B. Mahapatra: The Columnar to Equiaxed Transition in Sn-Pb Alloys. Master of Applied Science, University of British Columbia, Canada, 1981.

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral han sido utilizados para realizar las siguientes presentaciones:

Trabajos científicos o tecnológicos con referato:

➤ **Publicaciones**

- ✓ A.E.Ares and C.E.Schvezov: "Solidification Parameters during the Columnar - to - Equiaxed Transition in Lead-Tin Alloys". Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, vol. 31 A, p.p.1611-1625. ISSN: 1073-5623/83. ©2000.
- ✓ S.F.Gueijman, A.E.Ares and C.E.Schvezov " Enthalpy Variations and Latent Heat Evolution During Solidification of Lead Tin Alloys". 2000 TMS Annual Meeting, ISBN: 0-87339-425-9. ©2000.
- ✓ Ares, A - Schvezov, C. "Solidification Parameters and Structures in the Columnar to Equiaxed Transition in Lead Tin Alloys". 1999 TMS Annual Meeting. "Paper Invited". ISBN: 0-87339-429-1. ©1999.
- ✓ Ares, A - Schvezov, C. "Formación de Estructura Equiaxial Adelante del Frente Columnar: Análisis de la Transición Columnar a Equiaxial". 13º CEBECIMAT- SEMEL V . ASS 102 ©1998.
- ✓ Ares, A ; Schvezov, C., "Análisis de las Velocidades de las Interfaces (L)/(S+L) Y (S+L)/(S) Durante la Transición de Estructura Columnar a Equiaxial en Aleaciones Plomo Estaño". ANALES AFA – PUBLICACION DE LA ASOCIACION FISICA ARGENTINA – VOLUMEN 9 –Páginas 326-338. ISSN:0327-358X © 1998.
- ✓ Ares, A ; Schvezov, C., " Distribución del Tamaño de Grano Equiaxial Posterior a la Transición de Estructura Columnar a Equiaxial". ANALES AFA – PUBLICACION DE LA ASOCIACION FISICA ARGENTINA – VOLUMEN 9. Páginas 339-346. Número ISSN:0327-358X. © 1998.
- ✓ Gueijman, S.F., Ares, A.E. y Schvezov, C.E. "Modelo Termodinámico para la Solidificación de Aleaciones Plomo Estaño". Anales de las " Jornadas SAM `2000". Neuquén - Argentina. (Aceptado para publicar).
- ✓ Gueijman, S.F., Ares, A.E. y Schvezov, C.E. "Programa Computacional Utilizando ingeniería Inversa para el Cálculo de los Coeficientes de Transferencia Térmica en Solidificación Unidireccional". Anales de las " Jornadas SAM `2000". Neuquén - Argentina. (Aceptado para publicar).

➤ **Resúmenes extendidos en memorias o similares**

- ✓ Ares, A - Schvezov, C. " Transición Columnar a Equiaxial en Aleaciones Plomo Estaño". Anales de las " Jornadas SAM `98-IBEROMET V ". Rosario - Argentina. Páginas 53 - 56.
- ✓ Gueijman, S. - Ares, A - Schvezov, C. " Método para el Cálculo de la Evolución del Calor Latente en la Región Pastosa en Aleaciones Binarias Metálicas ". Resúmenes extendidos de las Jornadas de Investigación Científica 1999. F.C.E.Q.y N. - U.Na.M. 11 al 12 de Noviembre de 1999. Posadas-Misiones.
- ✓ Gueijman, S. - Ares, A - Schvezov, C. "Método para el Cálculo de Entalpías en la Región Pastosa en Aleaciones Binarias Metálicas". Resúmenes extendidos de las Jornadas de Investigación Científica 1999. F.C.E.Q.y N. - U.Na.M. 11 al 12 de Noviembre de 1999. Posadas-Misiones.

➤ **Trabajos presentados en Congresos - Encuentros - Jornadas - Simposios:**

- ✓ Febrero de 1998 - "Columnar to Equiaxed Transition Studies in Lead Tin Alloys"- Autores: A.E.Ares and C.E.Schvezov. The 1998 TMS Annual Meeting and Exhibition. San Antonio - Texas - Estados Unidos.
- ✓ Septiembre de 1998 - " Modelización Matemática de la Transición de Estructura Columnar - Equiaxial. Revisión. Autores: Ares, A - Schvezov, C. - Jornadas SAM `98-IBEROMET V. Rosario-Argentina.
- ✓ Septiembre de 1998 - " Transición Columnar a Equiaxial en Aleaciones Plomo-Estaño." Autores: Ares, A - Schvezov, C. - Jornadas SAM `98-IBEROMET V. Rosario-Argentina.
- ✓ Septiembre de 1998 - " Los Parámetros de la Solidificación Durante la Transición de Estructura Columnar a Equiaxial en Aleaciones Plomo Estaño. Autores: Ares, A - Schvezov, C. - Jornadas SAM `98-IBEROMET V. Rosario-Argentina.
- ✓ Diciembre de 1998 - "Formación de Estructura Equiaxial Adelante del Frente Columnar: Análisis de la Transición Columnar a Equiaxial". Autores: Ares, A - Schvezov, C. 13º CEBECIMAT-SEMEL V .
- ✓ Marzo de 1999 - "Solidification Parameters and Structures in the Columnar to Equiaxed Transition in Lead Tin Alloys". Autores: S.F.Gueijman, A.E.Ares and C.E.Schvezov. 1999 TMS Annual Meeting. "Paper Invited". San Diego - California - Estados Unidos.

- ✓ Julio de 1999 - "Enthalpy and Latent Heat Calculations of Lead Tin Alloys". Autores: S.F.Gueijman, A.E.Ares and C.E.Schvezov". First International School on Crystal Growth and Advanced Materials in Brazil. Campinas SP - Brazil.
- ✓ Noviembre de 1999 - "Método para el Cálculo de la Evolución del Calor Latente en la Región Pastosa en Aleaciones Binarias Metálicas" - Autores: Gueijman, S. - Ares, A - Schvezov, C. - Jornadas de Investigación Científica 1999. F.C.E.Q.y N. - U.Na.M - Posadas-Misiones.
- ✓ Noviembre de 1999 - "Método para el Cálculo de Entalpías en la Región Pastosa en Aleaciones Binarias Metálicas" - Autores: Gueijman, S. - Ares, A - Schvezov, C. - Jornadas de Investigación Científica 1999. F.C.E.Q.y N. - U.Na.M - Posadas-Misiones.
- ✓ Marzo de 2000 - " Enthalpy Variations and Latent Heat Evolution During Solidification of Lead Tin Alloys". Autores: S.F.Gueijman, A.E.Ares and C.E.Schvezov. 2000 TMS Annual Meeting, Nashville - Tennessee - Estados Unidos.
- ✓ Agosto de 2000 - "Modelo Termodinámico para la Solidificación de Aleaciones Plomo Estaño". - Autores: Gueijman, S.F., Ares, A.E. y Schvezov, C.E. - Jornadas SAM `2000. Neuquén - Argentina.
- ✓ Agosto de 2000 - "Programa Computacional Utilizando ingeniería Inversa para el Cálculo de los Coeficientes de Transferencia Térmica en Solidificación Unidireccional" - Autores: Gueijman, S.F., Ares, A.E. y Schvezov, C.E. - Jornadas SAM `2000. Neuquén - Argentina.

Septiembre 2000