

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 760 612**

51 Int. Cl.:

G01N 25/04 (2006.01)

G01N 33/205 (2009.01)

B01L 3/04 (2006.01)

G01K 13/12 (2006.01)

G01N 1/12 (2006.01)

B22D 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2016 PCT/EP2016/071146**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.04.2017 WO17055046**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2016 E 16767183 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 3356805**

54 Título: **Método y dispositivo para analizar una transición de fase de un material**

30 Prioridad:

29.09.2015 SE 1551243

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.05.2020

73 Titular/es:

**TEKNISKA HÖGSKOLAN I JÖNKÖPING
AKTIEBOLAG (100.0%)
Box 1026
551 11 Jönköping, SE**

72 Inventor/es:

**DIOSZEGI, ATTILA y
SVIDRO, PÉTER**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 760 612 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método y dispositivo para analizar una transición de fase de un material

5 Campo técnico

La presente divulgación se refiere a un método de análisis de un proceso de transformación de fase de un material. La divulgación también se refiere a un dispositivo para llevar a cabo el método.

- 10 El método es particularmente adecuado para analizar una transformación de fase de un metal o una aleación metálica y, en especial, la solidificación de una masa fundida de un metal o una aleación metálica.

Antecedentes

- 15 Con relación a la colada de metales, existe el riesgo de formación de defectos durante el proceso de solidificación, es decir, cuando el metal líquido se solidifica. Cuando se producen tales defectos, podría ser necesario rascar el producto entero y normalmente volver a fundirlo. En el peor de los casos, el defecto no se descubre hasta más tarde, por ejemplo, cuando el producto falla, de modo que la seguridad del producto se ve comprometida.

- 20 Algunos defectos guardan relación con la composición de la masa fundida y pueden, en algunos casos y dentro de unos límites, compensarse añadiendo aditivos a la masa fundida

Por consiguiente, existe la necesidad de predecir el comportamiento de la masa fundida durante el proceso de solidificación.

- 25 El documento WO9944022A1 divulga un dispositivo para el análisis térmico de metales fundidos que comprende una cavidad esférica para la muestra y un primer termopar que mide la temperatura en el centro de la cavidad esférica y un segundo termopar que mide la temperatura en la periferia de la cavidad esférica.

- 30 El documento EP1032718B1 divulga un método para producir una fundición grafitica compactada o una fundición con grafito esferoidal, en donde se realiza una operación de muestreo para determinar la cantidad de agente modificador de estructura que se debe añadir a la masa fundida para obtener el tipo de hierro deseado.

- 35 El documento EP0805964B1 divulga un portamuestras que puede utilizarse en el método del documento EP1032718B1.

Sigue existiendo la necesidad de mejoras en la predicción de las transformaciones de fase, tal como en los procesos de solidificación.

40 Sumario

- 45 Un objetivo de la presente divulgación, es proporcionar un método mejorado para predecir procesos de transformación de fase, incluyendo los procesos de solidificación de un metal fundido y un dispositivo de muestreo que pueda utilizarse en el método. Un objetivo específico consiste en proporcionar una mayor fiabilidad en cuanto a la predicción de defectos.

La invención está definida por las reivindicaciones independientes adjuntas estableciéndose las realizaciones en las reivindicaciones dependientes, en la siguiente descripción y en los dibujos.

- 50 De acuerdo con un primer aspecto, se proporciona un método de análisis de una transformación de fase de un material. El método comprende proporcionar una muestra esférica del material, medir y registrar una primera serie de datos de temperatura del núcleo en el centro de gravedad de la muestra, medir y registrar una segunda serie de datos respectivos de temperatura en la periferia de la muestra, medir y registrar de una tercera serie de datos respectivos de desplazamientos radiales en la periferia de la muestra, y calcular un cambio de presión en la muestra en una pluralidad de puntos temporales basándose en la primera, segunda y tercera de dichas series de datos.

- 55 La invención está basada en el entendimiento de que es posible calcular los cambios de presión en un material, que se producen durante un proceso de transformación de fase. Basándose en el conocimiento de tales cambios de presión, es posible llegar a conclusiones relacionadas con el riesgo de que se produzcan defectos durante el proceso de solidificación. Por ejemplo, se pueden asociar defectos de contracción con una falta de presión durante partes del proceso de solidificación.

Un portamuestras preferido puede ser uno que comprenda un contenedor metálico, como se describe más adelante.

- 65 El método además puede comprender la presentación del cambio de presión calculado en una interfaz de usuario. Tal interfaz de usuario puede ser una pantalla de ordenador o un documento impreso.

En el método, la temperatura periférica puede medirse en al menos dos puntos separados en la periferia de la muestra, y los desplazamientos pueden medirse en al menos dos puntos separados en la periferia de la muestra, dichos al menos dos puntos definen un cuerpo geométrico tridimensional.

5 Al medir en más de un punto, es posible obtener datos sobre la orientación del campo térmico.

Al menos una de las temperaturas periféricas puede medirse en un punto donde también se mide el desplazamiento.

10 Se puede medir al menos una de las temperaturas en la periferia de la muestra y los desplazamientos radiales en la periferia de la muestra en al menos cuatro puntos, que definen un cuerpo geométrico tridimensional.

Los cuatro puntos donde se mide la temperatura y/o los cuatro puntos donde se miden los desplazamientos pueden definir un tetraedro, preferentemente un tetraedro regular.

15 En el método, las etapas de medición pueden realizarse hasta que el material haya alcanzado el final del proceso de transformación de fase.

El método además puede comprender una reducción de ruido en al menos una de las series de datos.

20 Tal reducción de ruido puede realizarse, por ejemplo, calculando una media móvil o aplicando un algoritmo de interpolación.

25 El método según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, además comprende el cálculo de una temperatura superficial media y/o de un desplazamiento radial sobre dichos al menos dos puntos para uno o más puntos temporales.

30 El método además puede comprender el cálculo del calor latente liberado ($q_s(t)$) en una pluralidad de puntos temporales, durante al menos un intervalo temporal de solidificación, basándose en la primera, segunda y tercera series de datos.

35 El calor latente puede calcularse para cada punto temporal usando un análisis térmico de Fourier basado en la solución numérica de la ecuación de conducción de calor. El resultado será la liberación de calor latente en función de la temperatura.

El cálculo del cambio de presión en el material en una pluralidad de puntos temporales puede basarse en la liberación de calor latente ($q_s(t)$), la temperatura y un cambio de volumen, para el punto temporal respectivo.

40 El cálculo de la presión se puede obtener usando la ecuación de Clapeyron, en donde la presión se calcula en función de la temperatura local, la liberación de calor latente y el cambio de volumen de la muestra dentro del intervalo de solidificación. El resultado será el cambio de presión en función de la temperatura.

Breve descripción de los dibujos

45 La Figura 1 es una vista esquemática en sección de un portamuestras.

Las Figuras 2a-2d ilustran esquemáticamente las etapas de un método de recogida y medición de muestras.

La Figura 3 es un diagrama de flujo esquemático de un método de análisis de un proceso de solidificación.

La Figura 4 muestra unas curvas registradas y suavizadas en el termopar central (T_c) y la temperatura externa media en la superficie de la muestra (T_p).

50 La Figura 5 muestra un cambio de volumen calculado basándose en el diámetro medido de la muestra esférica.

La Figura 6 muestra la liberación de calor latente calculada durante la solidificación, que se calcula con el método de Análisis Térmico de Fourier.

La Figura 7 muestra el cambio de presión calculado en el intervalo de solidificación representado en función de la temperatura.

55 Descripción detallada

La descripción está dirigida a un proceso de transformación de fase en forma de proceso de solidificación de un metal fundido líquido que se transforma a una fase sólida.

60 La descripción está inicialmente dirigida a un portamuestras para recoger y contener una cantidad del metal fundido que se va a ensayar.

65 Con referencia a la Figura 1, se ilustra un portamuestras 1 que comprende un receptáculo hueco 10, 11, que presenta una forma sustancialmente esférica. El receptáculo comprende un espacio 10 del receptáculo, que está rodeado por una pared 11 del receptáculo.

ES 2 760 612 T3

5 El receptáculo puede ser esférico en el sentido de que el radio R desde el centro C del receptáculo es el mismo en cualquier dirección dentro del espacio 10. Sin embargo, tal receptáculo puede ser difícil de producir, y en realidad, se deben aceptar desviaciones menores. Por ejemplo, que pueda haber variaciones en el radio inferiores a un 10 %, preferentemente, inferiores a un 1 % o inferiores a un 0,5 % entre un radio máximo y un radio mínimo.

La pared 11 del receptáculo puede estar formada con una placa fina de un material que tenga un punto de fusión más alto que el del material del que se va a tomar la muestra.

10 El grosor de la pared Gp debería ser lo más pequeño posible. Cuando el receptáculo está formado de un material que tiene un punto de fusión que se aproxima al de la masa fundida de la que se va a tomar la muestra, se puede adaptar el grosor de la pared Gp para permitir que haya un tiempo de exposición suficiente sin que se colapse.

15 Por ejemplo, el experto en la materia conoce bien el concepto de aditivos que modifican el punto de fusión.

Los grosores de pared típicos pueden ser inferiores a 3 mm, inferiores a 2 mm, inferiores a 1,5 mm, inferiores a 1 mm, inferiores a 0,75 mm o inferiores a 0,5 mm.

20 Por ejemplo, un portamuestras para muestrear una masa fundida de hierro puede estar formado por una placa de acero que tenga un contenido de carbono mayor que la masa fundida de hierro.

25 El receptáculo puede formarse forjando placas de preformas en piezas respectivas parcialmente esféricas y luego ensamblando las piezas, por ejemplo, por soldadura dura, soldadura autógena o soldadura blanda para formar un cuerpo hueco que tenga una pared suficientemente fina.

Las placas de las preformas se pueden forjar o presionar para formar hemisferios o lunas esféricas, que pueden unirse como se ha mencionado anteriormente.

30 En las juntas así formadas, podría ser necesario una mayor tolerancia en cuanto a la variación del radio R.

Como opciones adicionales, el receptáculo puede formarse por colada o moldeado.

35 Como otra opción más, el receptáculo puede formarse por repujado al torno usando un núcleo fundible o incinerable, por ejemplo, de cera, polímero o incluso hielo, de modo que una placa de una preforma se conforme en un cuerpo hueco esférico de una sola pieza, después de lo cual se elimina el núcleo.

40 Se puede tratar la superficie interior y/o exterior del receptáculo para mejorar o reducir la adhesión de la masa fundida que se va a muestrear o para proteger el portamuestras de una degradación prematura en contacto con la masa fundida. Por ejemplo, se puede proporcionar dicho tratamiento superficial para proteger la superficie del receptáculo de un choque térmico, como sería el caso con un revestimiento superficial a base de grafito.

El receptáculo 10 puede tener una única abertura 12 a través de la cual se puede dejar entrar la masa fundida de la que se tomarán muestras y a través de la cual puede salir el aire durante dicho proceso.

45 Se puede proporcionar un miembro de cobertura, tal como una tapa 13, para cubrir la abertura, evitar salpicaduras y reducir el flujo térmico en la abertura 12, con el fin de mantener el flujo térmico lo más uniforme posible sobre la superficie del receptáculo.

50 El miembro de cobertura puede proporcionarse como una tapa, tal y como se ilustra en la Figura 1. Dicha tapa 13 se puede colocar en el interior del receptáculo y se le puede dar la forma de un segmento de una esfera cuyo diámetro mayor sea ligeramente más grande que el diámetro mayor de la abertura 12. Por consiguiente, el tamaño de la tapa 13 puede evitar que se salga del receptáculo a través de la abertura 12.

55 En realizaciones alternativas, la tapa podría estar unida al receptáculo mediante un mecanismo de bisagra.

En la realización ilustrada, un tubo 15 se extiende hasta el centro C del espacio 10 del receptáculo.

60 El tubo 15 puede tener un canal interno 14, que tenga suficiente diámetro como para recibir un sensor de temperatura y su conexión asociada, como el cableado, para conectar el sensor a un dispositivo de medición.

El tubo 15 puede extenderse por dentro del espacio 10 hasta tal punto que un sensor de temperatura (no mostrado), cuando está recibido en el canal 14, esté posicionado para proporcionar una lectura de temperatura en el centro C del receptáculo.

65 Por ejemplo, el tubo 15 puede extenderse hasta el centro C del receptáculo, como se ilustra en la Figura 1.

ES 2 760 612 T3

En el ejemplo mostrado en la Figura 1, el tubo 15 se extiende a través de la tapa 13 y puede estar fijamente conectado a la tapa.

5 Por consiguiente, en una realización en la que se impide que la tapa 13 se salga del espacio 10, también se puede evitar que el tubo 15 se suelte del receptáculo.

Asimismo, el tubo 15 puede extenderse por fuera del receptáculo de manera que se pueda agarrar y utilizarse, por ejemplo, para sujetar el portamuestras 1 cuando se recoge la muestra y/o cuando se realizan mediciones en una muestra recogida.

10 El tubo 15 puede estar provisto de una protección contra salpicaduras 16, lo que podría evitar las salpicaduras que pueden producirse cuando el aire sale del receptáculo a través de la abertura 12 y cuando se sumerge el portamuestras en una masa fundida de metal. La protección contra salpicaduras puede proporcionarse en forma de un disco sustancialmente plano.

15 En realizaciones alternativas, el tubo 15 puede extenderse a través de una pared 11 del receptáculo. Así, en tales realizaciones, un orificio pasante a través del cual se extiende el tubo 15 por dentro del espacio 10 puede estar separado de la abertura 12.

20 También, en tal realización, la tapa podría estar separada del tubo 15, tal y como se ha mencionado antes.

En otras alternativas adicionales, se puede prescindir de la tapa, por ejemplo, siempre que se pueda tratar o ignorar el flujo térmico adicional.

25 También sería concebible una realización en la que se proporciona el esqueleto de una tapa, es decir, una tapa que se conecta con el tubo y evita que el tubo se salga del receptáculo, pero que tiene agujeros o aberturas que permiten un flujo térmico adicional.

30 La pared del receptáculo 11, la tapa 13, el tubo 15 y la protección contra salpicaduras 16 pueden estar hechos del mismo material.

Con referencia a las Figuras 2a-2d, a continuación, se describe un método de muestreo, en el que se puede utilizar un portamuestras 1 como se ha descrito anteriormente.

35 Se reconoce que la recogida de muestras se puede realizar a mano simplemente bajando el receptáculo del portamuestras a la masa fundida hasta que se haya llenado de metal fundido y luego retirándolo y colocándolo en un aparato de medición.

40 En lo sucesivo, se contempla que un dispositivo de recogida de muestras automatizado podría ser deseable. Tal dispositivo puede comprender un dispositivo de agarre 31 del portamuestras, una rótula de inclinación 32 (que es opcional), una cuna de soporte 33 y un carril de guía 34, a lo largo del cual se puede desplazar la cuna 33. El carril de guía puede estar provisto 34 de un primer actuador (no mostrado) para hacer que la cuna 33 se desplace a lo largo del carril de guía 34 de manera controlada. Asimismo, la cuna 33 y/o la rótula de inclinación 32 pueden comprender un segundo actuador (no mostrado) para hacer que el dispositivo de agarre 31 se incline con respecto a la cuna 33.

45 Con referencia a la Figura 2d, se puede proporcionar un dispositivo de medición 4. El dispositivo de medición puede basarse en un ordenador programable que tenga una interfaz para conectarse a una pluralidad de sondas de medición 41,42, 43, 44.

50 El dispositivo de medición también puede comprender un controlador que está dispuesto para proporcionar señales para controlar los movimientos de la cuna 33 y/o la rótula de inclinación 32.

Una operación de recogida de muestras, en la que una muestra de metal líquido se recoge de un recipiente 2 se puede realizar como sigue.

55 Con referencia a la Figura 2a, se coloca un portamuestras 1 para que quede sujeto por el dispositivo de agarre 31. En el ejemplo ilustrado, el tubo 15, por ejemplo, un extremo libre del mismo, puede ser agarrado por el dispositivo de agarre 31.

60 El dispositivo de agarre 31 puede estar aislado térmicamente para contrarrestar la transferencia de calor desde el portamuestras 1. Por ejemplo, el dispositivo de agarre puede estar formado por un material que tenga una conductividad térmica muy baja, y la parte del dispositivo de agarre que se acopla con el portamuestras 1 puede hacerse lo más pequeña posible.

65 En este punto, se puede insertar una sonda de temperatura 41 en el canal 14 del tubo de manera que un elemento sensor quede dispuesto en el centro C del espacio 10.

ES 2 760 612 T3

- 5 La cuna 33 se desplaza a lo largo de la guía 34 de manera que el receptáculo se sumerja en la masa fundida. A través de la flotabilidad del receptáculo inicialmente lleno de aire, el tubo 15 y la tapa que está unida al mismo se desplazarán hacia abajo con respecto a la abertura 12, de manera que el metal líquido pueda fluir hacia dentro del espacio 10 a través de la abertura 12.
- Con referencia a la Figura 2b, el portamuestras 1 puede inclinarse unos 5°-30° para garantizar que no quede aire atrapado debajo de la tapa y que el espacio 10 esté completamente lleno de metal líquido.
- 10 Con referencia a la Figura 2c, el portamuestras 1 puede retirarse y levantarse del metal líquido desplazando la cuna 33 a lo largo del carril de guía 34 a una posición de medición. Antes, durante o después de la retirada del portamuestras, puede corregirse cualquier inclinación para que el tubo 15 esté centrado en la abertura 12 y la tapa 13 cubra completamente la abertura 12.
- 15 Con referencia a la Figura 2d, en la posición de medición, la temperatura y el desplazamiento radial se medirán y registrarán en diferentes puntos de la pared del receptáculo 11 durante un período de solidificación. Dicha medición puede comenzar inmediatamente cuando el portamuestras alcance la posición de medición.
- 20 En una realización, se pueden proporcionar cuatro puntos de medición, midiéndose la temperatura y el desplazamiento radial en cada punto.
- En una realización alternativa, se proporcionan cuatro puntos de medición de temperatura y cuatro puntos de medición de desplazamiento radial, cada uno de los cuales está separado de un punto de medición de temperatura respectivo. Se puede mantener tal desplazamiento al mínimo, tal como inferior a 1 cm, inferior a 0,5 cm o inferior a 0,25 cm.
- 25 También durante el período de solidificación, la temperatura se mide y registra en el centro C del espacio 10.
- Las temperaturas y los desplazamientos pueden registrarse con una frecuencia de muestreo de 0,5-20 Hz, preferentemente, de 5-10 Hz.
- 30 La medición y, por lo tanto, el registro, pueden continuar hasta que la muestra haya alcanzado un grado predeterminado de solidificación. Si la medición comienza con una muestra que solo tiene una fase líquida, este grado predeterminado de solidificación puede ser donde el proceso de solidificación ha finalizado. La medición puede continuar hasta que se alcance una temperatura predeterminada o durante un período de tiempo predeterminado
- 35 después de que se haya alcanzado dicha temperatura. El período de tiempo que se analiza puede constituir un subconjunto del tiempo de medición total.
- Es posible proteger la posición de medición, por ejemplo, de corrientes de aire, introduciendo paredes circundantes, que pueden estar aisladas térmicamente, pero esto no es necesario.
- 40 La descripción se centrará ahora en el método de análisis de una muestra tomada utilizando el dispositivo de muestreo. Se proporciona una descripción general de la nomenclatura utilizada en las ecuaciones al final de la presente descripción.
- 45 En una primera etapa 100, el dispositivo de muestreo que contiene la masa fundida se introduce en la posición de medición y se proporcionan mediciones de la temperatura del núcleo, de cuatro temperaturas superficiales diferentes y de cuatro desplazamientos radiales diferentes.
- 50 Por consiguiente, cada punto de datos introducido puede contener el tiempo, la temperatura del núcleo, una primera temperatura superficial, una segunda temperatura superficial, una tercera temperatura superficial, una cuarta temperatura superficial, un primer desplazamiento radial, un segundo desplazamiento radial, un tercer desplazamiento radial y un cuarto desplazamiento radial.
- 55 En una segunda etapa 110, se puede aplicar un algoritmo de reducción de ruido a los datos medidos. Tal algoritmo de reducción de ruido puede comprender una media móvil o un algoritmo de interpolación. Por ejemplo, para cada punto se puede calcular una media basada en el valor en el punto y en sus puntos vecinos.
- 60 Por consiguiente, cada punto de datos con reducción de ruido puede contener el tiempo, la temperatura del núcleo con reducción de ruido, una primera temperatura superficial con reducción de ruido, una segunda temperatura superficial con reducción de ruido, una tercera temperatura superficial con reducción de ruido, una cuarta temperatura superficial con reducción de ruido, un primer desplazamiento radial con reducción de ruido, un segundo desplazamiento radial con reducción de ruido, un tercer desplazamiento radial con reducción de ruido y un cuarto desplazamiento radial con reducción de ruido.
- 65 En una tercera etapa 120, las temperaturas superficiales T_2 se pueden promediar.

En una realización básica, se puede calcular una media basándose en las cuatro temperaturas medidas en la superficie de cada punto temporal.

5 En otra realización, se puede proporcionar un gradiente de temperatura basándose en los cuatro puntos medidos en cada punto temporal, con lo cual una diferencia de temperatura entre una temperatura real y una temperatura predicha en uno o más de los puntos puede indicar que el receptáculo no es completamente esférico y/o que el elemento sensor dispuesto en el centro C del receptáculo no está centrado con exactitud. Basándose en esta medición, es posible determinar y compensar el desplazamiento de la pared desde el punto central teórico.

10 Basándose en una medición experimental, un ejemplo de temperatura media del núcleo T1 y de temperatura media periférica (según la realización básica) T2 está representado en la Figura 4.

En el experimento, se usó un material ferroso que tenía la siguiente composición (siendo el resto Fe):

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu
% en peso	3,5	1,8	0,6	0,05	0,1	0,15	0,25	0,88

15 El material se fundió en un horno de inducción de frecuencia media de 50 kg. El material se sobrecalentó a 1460 °C y se mantuvo durante 20 minutos. Se proporcionó al material un inoculante a base de estroncio donde el inoculante añadido era un 0,05 % en peso de la masa fundida total. El inoculante se añadió a la corriente mientras el metal estaba atrapado en un caldero de dos manos a una temperatura de 1440 °C.

20 En una cuarta etapa 130, se promedian los desplazamientos radiales.

En la realización básica, se puede calcular un desplazamiento radial medio para cada punto temporal.

25 Por consiguiente, en la realización básica, cada punto de datos puede contener el tiempo, la temperatura del núcleo T₁, la temperatura periférica media T₂ y un desplazamiento medio R₂.

30 En una quinta etapa 140, se calcula el cambio de volumen del dispositivo de muestreo basándose en el desplazamiento medio R₂.

30 Basándose en la medición experimental, en la Figura 5 se ha representado el cambio de volumen medio en cada punto temporal.

35 En una sexta etapa 150, se calcula la liberación del calor latente durante la solidificación q_s(t) para una pluralidad, o todos, los puntos temporales.

40 El análisis térmico de los procesos de solidificación se conoce, por ejemplo, por el documento de Diószegi, A. y Svensson, I.: On the problems of thermal analysis of solidification, Materials Science and Engineering A (Impact Factor: 2.41). 12/2005; 413:474-479). El método utilizado también denominado método de análisis térmico de Fourier se basa en la solución numérica de la ecuación de conducción de calor.

En el caso general de las propiedades que dependen de la temperatura, esta ecuación se lee

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla (k \nabla T) + \dot{q}_{sol} \quad (1)$$

45 dónde \dot{q}_{sol} es el término de fuente de calor volumétrico. Si se asume que k es constante, la ecuación (1) se puede expresar como

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T + \frac{\dot{q}_{sol}}{C_p} \alpha \frac{k}{\rho C_p} \rho C_p = C_v \quad (2)$$

50 Reordenando la ecuación (2) y sustituyendo \dot{q}_{sol} por q_s y $\frac{\partial T}{\partial t}$ por \dot{T} , la tasa de calor liberada en el intervalo de solidificación se puede calcular en función del tiempo t

$$55 \quad q_s = C_v \dot{T} - C_v \alpha \nabla^2 T \quad (3)$$

o

$$60 \quad q_s(t) = C_v(t)(\dot{T}(t) - Z_f(t)) \quad (4)$$

donde

$$Z_F(t) = \alpha(t) \nabla^2 T(t) \quad (5)$$

5 Cabe señalar que $Z_f(t)$ se denomina la línea cero ya que coincide con la curva de enfriamiento cuando el término fuente es igual a cero, es decir, cuando la temperatura está fuera del intervalo de solidificación.

Al integrar el calor liberado durante el intervalo de tiempo de solidificación, el calor latente de solidificación puede expresarse como

$$10 \quad L = \int_{t_b}^{t_e} q_s(t) dt \quad (6)$$

Considerando el intervalo de solidificación, el calor liberado se puede utilizar entonces para expresar la evolución de la fracción sólida en función del tiempo, mediante una función acumulativa, es decir,

$$15 \quad f_s(t) = \frac{1}{L} \int_{t_b}^t q_s(t) dt \quad (7)$$

Considerando la ecuación (4), se desconoce la capacidad calorífica volumétrica y, para el caso general de una nueva fase de solidificación, se puede expresar como una combinación lineal de los valores al principio y al final del intervalo de solidificación, es decir,

$$20 \quad C_V(t) = C_{V,b} [1 - f_s(t)] + C_{V,e} f_s(t) \quad (8)$$

25 Las aleaciones utilizadas en la práctica industrial precipitan varias fases durante la solidificación. Un ejemplo es el hierro fundido hipoeutéctico, donde la fase sólida al principio es austenita primaria seguida de la mezcla eutéctica de austenita secundaria y grafito. Para este caso particular, la capacidad calorífica volumétrica viene dada por

$$C_V(t) = C_V^{liq} f^{liq}(t) + C_V^{aus} f^{aus}(t) + C_V^{gr} f^{gr}(t) \quad (9)$$

$$30 \quad f^{liq}(t) + f^{aus}(t) + f^{gr}(t) = 1 \quad (10)$$

$$f^{liq}(t) = 1 - f_s(t) \quad (11)$$

35 Los valores volumétricos de capacidad calorífica para $C_{V,b}$, $C_{V,e}$, C_V^{liq} , C_V^{aus} y C_V^{gr} tiene que calcularse de acuerdo con la ecuación (2). Los datos apropiados pueden calcularse utilizando los modelos propuestos en la literatura para calcular la capacidad calorífica, C_P , y la densidad de los metales.

Considerando la ecuación (5), la difusividad térmica α es desconocida y puede expresarse para el intervalo de solidificación mediante una combinación lineal similar a la dada para C_V , es decir,

$$40 \quad \alpha(t) = \alpha_b [1 - f_s(t)] + \alpha_e f_s(t) \quad (12)$$

donde la difusividad térmica al inicio y al final de la solidificación, α_b y α_e , se puede encontrar en la ecuación (2) considerando la fuente de calor $\dot{q}_{sol} = 0$,

$$45 \quad \alpha = \frac{\dot{r}}{\nabla^2 T} \quad (13)$$

50 Las ecuaciones (4) y (5) incluyen la velocidad de enfriamiento \dot{T} y el operador de Laplace $\nabla^2 T$. La velocidad de enfriamiento se puede determinar a partir de la medición experimental. El operador de Laplace se puede aproximar mediante una aproximación de diferencia finita simple para el caso esférico 1-D, como se muestra en la ecuación (14), involucrando los dos puntos de medición.

$$\nabla^2 T = \frac{8(T_2 - T_1)}{R_2^2 - R_1^2} \quad (14)$$

55 donde T_1 y T_2 son las temperaturas central y superficial medidas. R_1 y R_2 son las coordenadas radiales polares de las posiciones central y superficial donde se registra la temperatura. Para el presente caso $R_1=0$ si el campo térmico es concéntrico alrededor del termopar central.

60 Se puede establecer un procedimiento iterativo para obtener $q_s(t)$ (calor liberado durante la solidificación) considerando las ecuaciones (4), (5), (6), (7), (8) y (12) para el caso general de una fase de solidificación o considerando las mismas ecuaciones, pero sustituyendo la ecuación (8) por una subrutina que contiene las ecuaciones (9), (10) y (11) para el caso particular de hierro fundido hipoeutéctico.

Tal procedimiento de iteración se resuelve mediante un sólido algoritmo numérico. Existe una validación matemática

del algoritmo donde los datos de solidificación analizados (curvas de enfriamiento) fueron producidos por una solidificación numérica directa. La liberación de calor utilizada en la simulación numérica se recuperó con precisión mediante el procedimiento de iteración.

5 La Figura 6 es un diagrama que muestra el calor liberado durante la solidificación $q_s(t)$ en función de la temperatura.

En una séptima etapa 150, se calcula la presión en el líquido intergranular durante la solidificación. Se utiliza una fórmula generalmente conocida de la termodinámica, la ecuación de Clapeyron (15), para calcular la presión en función de la temperatura local, la liberación de calor latente y el cambio de volumen de la muestra dentro del intervalo de solidificación.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} \quad (15)$$

Si la presión y la temperatura varían a lo largo de la transición de fase, la línea de integración de la ecuación(15) da

$$\int_{p_1}^{p_2} dP = \frac{\Delta H}{\Delta V} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT \quad (16)$$

y se obtiene

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H}{\Delta V} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (17)$$

El resultado del cálculo Δp es la variación de presión durante la solidificación en función de la temperatura y se obtiene insertando la liberación de calor calculada durante la solidificación y el cambio de volumen medido.

25 La Figura 7 es un diagrama que muestra la presión durante la solidificación en función de la temperatura.

El resultado principal del cálculo que representa la variación de estado de la presión en la solidificación se muestra en la Figura 7. La solidificación empieza con una lenta variación y un aumento de la depresión hasta que se alcanza la presión mínima a 1185 °C donde se espera la coherencia cristalina primaria. Se sigue produciendo una liberación de la depresión y se acumula una presión positiva dentro del intervalo de temperatura de 1145 a 1135 °C correspondiente al intervalo donde la precipitación eutéctica está dominada por la expansión grafitica. El último intervalo de la solidificación desarrolla una vez más una depresión más profunda que durante la precipitación austenítica primaria. El carácter de solidificación obtenido puede interpretarse como una aleación con una depresión tardía que no se conoce en la literatura y el nivel máximo de este pico negativo puede indicar la tendencia a la formación de porosidad por contracción.

Para poder interpretar los gráficos de presión resultantes, será necesario realizar pruebas, de modo que se analizan las muestras para proporcionar gráficos de presión de acuerdo con el método divulgado anteriormente y se evalúan los defectos, de modo que los defectos se correlacionen con gráficos de presión o partes de gráficos de presión.

Como se ha mencionado a modo de introducción, la divulgación se refiere a la transformación de fase de una fase líquida a una sólida de un material metálico.

Sin embargo, el método puede utilizarse para analizar las transformaciones de fase de sólido a sólido en una muestra material, por ejemplo, un metal o una aleación de metales, que puede transformarse entre diferentes fases sólidas.

El método también puede utilizarse para analizar las transformaciones de fase de sólido a líquido, en cuyo caso podría ser necesario proporciona la muestra en un portamuestras que tenga un punto de fusión suficientemente alto y podría ser necesario proporcionar las mediciones en un entorno con la temperatura controlada, por ejemplo, un entorno calentado.

Además, el método puede utilizarse para analizar múltiples transiciones de fase, tal como transformaciones de fase de líquido-sólido-sólido.

Asimismo, el método y/o el dispositivo de muestreo pueden utilizarse para analizar transformaciones de fase en un material polimérico, incluyendo las transformaciones de fase que tienen lugar durante la "solidificación" o "fusión" de un material termoplástico (es decir, un polímero termoplástico o un elastómero termoplástico, por ejemplo, alrededor de una temperatura de transición vítrea o una temperatura de fusión), durante el endurecimiento de un material polimérico termoendurecible o durante la reticulación de un caucho o de un material polimérico similar al caucho.

Asimismo, el método puede utilizarse para analizar un proceso de endurecimiento de un material de hormigón.

Asimismo, el método puede utilizarse para analizar el proceso de fusión y/o solidificación de un material vítreo.

Se seleccionará el material del dispositivo de muestreo para que sea adecuado para el material del que se va a tomar la muestra.

Índice

5

Letras mayúsculas

C_P	Capacidad calorífica, $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$
C_P^{liq}	Capacidad calorífica de la fase líquida, $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$
C_P^{aus}	Capacidad calorífica de la austenita, $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$
C_P^{gr}	Capacidad calorífica del grafito, $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$
C_V	Capacidad calorífica volumétrica, $\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$
$C_{V,b}$	Capacidad calorífica volumétrica al inicio de la solidificación, $\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$
$C_{V,e}$	Capacidad calorífica volumétrica al final de la solidificación, $\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$
C_V^{liq}	Capacidad calorífica volumétrica de la fase líquida, $\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$
C_V^{aus}	Capacidad calorífica volumétrica de la austenita, $\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$
C_V^{gr}	Capacidad calorífica volumétrica del grafito, $\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$
$L, \Delta H$	Calor latente de solidificación, Jkg^{-1}
R_1, R_2	Posición espacial, m
\dot{T}	Velocidad de enfriamiento, $^{\circ}\text{Cs}^{-1}$
T	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$
T_1	Temperatura en un punto central, $^{\circ}\text{C}$
T_2	Temperatura en un punto lateral, $^{\circ}\text{C}$
T_{liq}	Temperatura líquida, $^{\circ}\text{C}$
T_{tr}	Temperatura en la transición primaria a eutéctica, $^{\circ}\text{C}$
T_{sol}	Temperatura de solidificación, $^{\circ}\text{C}$
Z_F	Línea de Fourier cero, $^{\circ}\text{Cs}^{-1}$

10

Letras minúsculas

f_s	Fracción de metal solidificado
f^{liq}	Fracción líquida
f^{aus}	Fracción de austenita
f^{gr}	Fracción de grafito
f_s^{tr}	Fracción solidificada en la transición primaria a eutéctica
$f_s^{tr sim}$	Fracción solidificada en la transición primaria a eutéctica, entrada para simulación
$f_s^{tr inv}$	Fracción solidificada en la transición primaria a eutéctica, calculada por el método inverso
k, k_l	Conductividad térmica, $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\dot{q}_{sol} q_s$	Liberación de calor durante la solidificación utilizada en la ecuación de conducción térmica, Wm^{-3}
t_b	Hora de inicio de la solidificación, s
t_e	Hora final de la solidificación, s

Letras griegas

α	Difusividad térmica, m^2s^{-1}
α_b	Difusividad térmica al inicio de la solidificación, m^2s^{-1}
α_e	Difusividad térmica al final de la solidificación, m^2s^{-1}
$\nabla^2 T$	Operador de Laplace
ρ	Densidad, kgm^{-3}
ρ^{liq}	Densidad del líquido, kgm^{-3}
ρ^{aus}	Densidad de la austenita, kgm^{-3}
ρ^{gr}	Densidad del grafito, kgm^{-3}

REIVINDICACIONES

1. Un método de análisis de una transformación de fase de un material, que comprende:
 - 5 proporcionar una muestra esférica del material, medir y registrar una primera serie de datos de temperatura de un núcleo (T1) en el centro de gravedad de la muestra, medir y registrar una segunda serie de datos respectivos de temperatura (T2) en la periferia de la muestra,
 - 10 estando el método **caracterizado por** comprender:
 - 15 la medición y el registro de una tercera serie de datos respectivos de desplazamientos radiales en la periferia de la muestra, y el cálculo de un cambio de presión en la muestra en una pluralidad de puntos temporales basándose en dichas primera, segunda y tercera series de datos.
 - 20 2. El método según se reivindica en la reivindicación 1, que además comprende la presentación del cambio de presión calculado en una interfaz de usuario.
 3. El método según se reivindica en las reivindicaciones 1 o 2, en donde la temperatura periférica (T2) se mide en al menos dos puntos separados en la periferia de la muestra, y en donde los desplazamientos se miden en al menos dos puntos separados (R1, R2) en la periferia de la muestra, dichos al menos dos puntos definen un cuerpo geométrico tridimensional.
 - 25 4. El método según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos una de las temperaturas periféricas (T2) se mide en un punto (R) donde también se mide el desplazamiento.
 5. El método según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se mide al menos una de las temperaturas (T2) en la periferia de la muestra y los desplazamientos radiales en la periferia de la muestra en al menos cuatro puntos, que definen un cuerpo geométrico tridimensional.
 - 30 6. El método según se reivindica en la reivindicación 5, en donde los cuatro puntos donde se mide la temperatura (T2) y/o los cuatro puntos donde se miden los desplazamientos definen un tetraedro, preferentemente un tetraedro regular.
 7. El método según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las etapas de medición se realizan hasta que el material ha alcanzado un final del proceso de transformación de fase.
 - 35 8. El método según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende una reducción de ruido (110) en al menos una de las series de datos.
 - 40 9. El método según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende el cálculo (120, 130) de una temperatura periférica media (T2) y/o de un desplazamiento radial (R2) sobre dichos al menos dos puntos para uno o más puntos temporales.
 - 45 10. El método según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende el cálculo (150) del calor latente liberado ($q_s(t)$) en una pluralidad de puntos temporales, durante al menos un intervalo temporal de transición de fase, basándose en la primera, segunda y tercera series de datos.
 - 50 11. El método según se reivindica en la reivindicación 10, que además comprende el cálculo del cambio de presión en la muestra en una pluralidad de puntos temporales, basándose en la liberación de calor latente ($q_s(t)$), la temperatura y un cambio de volumen, para el punto temporal respectivo.
 - 55 12. El método según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la transformación de fase se selecciona de un grupo que consiste en:
 - una transformación de una fase líquida a una fase sólida,
 - una transformación de una primera fase sólida a una segunda fase sólida diferente y una transformación de una fase sólida a una fase líquida.
 - 60 13. El método según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material se selecciona de un grupo que consiste en:
 - un material metálico o una aleación de metales,
 - un material polimérico,
 - 65 un material de hormigón, y
 - un material vítreo.

14. Un dispositivo para analizar una transformación de fase de un material, que comprende:

- 5 un dispositivo de agarre (31) para sujetar una muestra esférica del material,
un primer dispositivo de medición (41) para medir una primera serie de datos de la temperatura del núcleo en el centro de gravedad de la muestra,
un segundo dispositivo de medición (42, 43, 44, 45) para medir una segunda serie de datos respectivos de temperatura en la periferia de la muestra,

10 estando el dispositivo **caracterizado por** comprender:

- un tercer dispositivo de medición (42, 43, 44, 45) para medir una tercera serie de datos respectivos de desplazamientos radiales en la periferia de la muestra, y
15 un dispositivo de procesamiento (4), dispuesto para recibir la primera, segunda y tercera series de datos y para calcular un cambio de presión en la muestra en una pluralidad de puntos temporales basándose en la primera, segunda y tercera de dichas series de datos.

20 15. El dispositivo según se reivindica en la reivindicación 14, que además comprende un portamuestras (1) que comprende un receptáculo (10) sustancialmente esférico para contener la muestra al menos cuando la muestra está en una fase líquida.

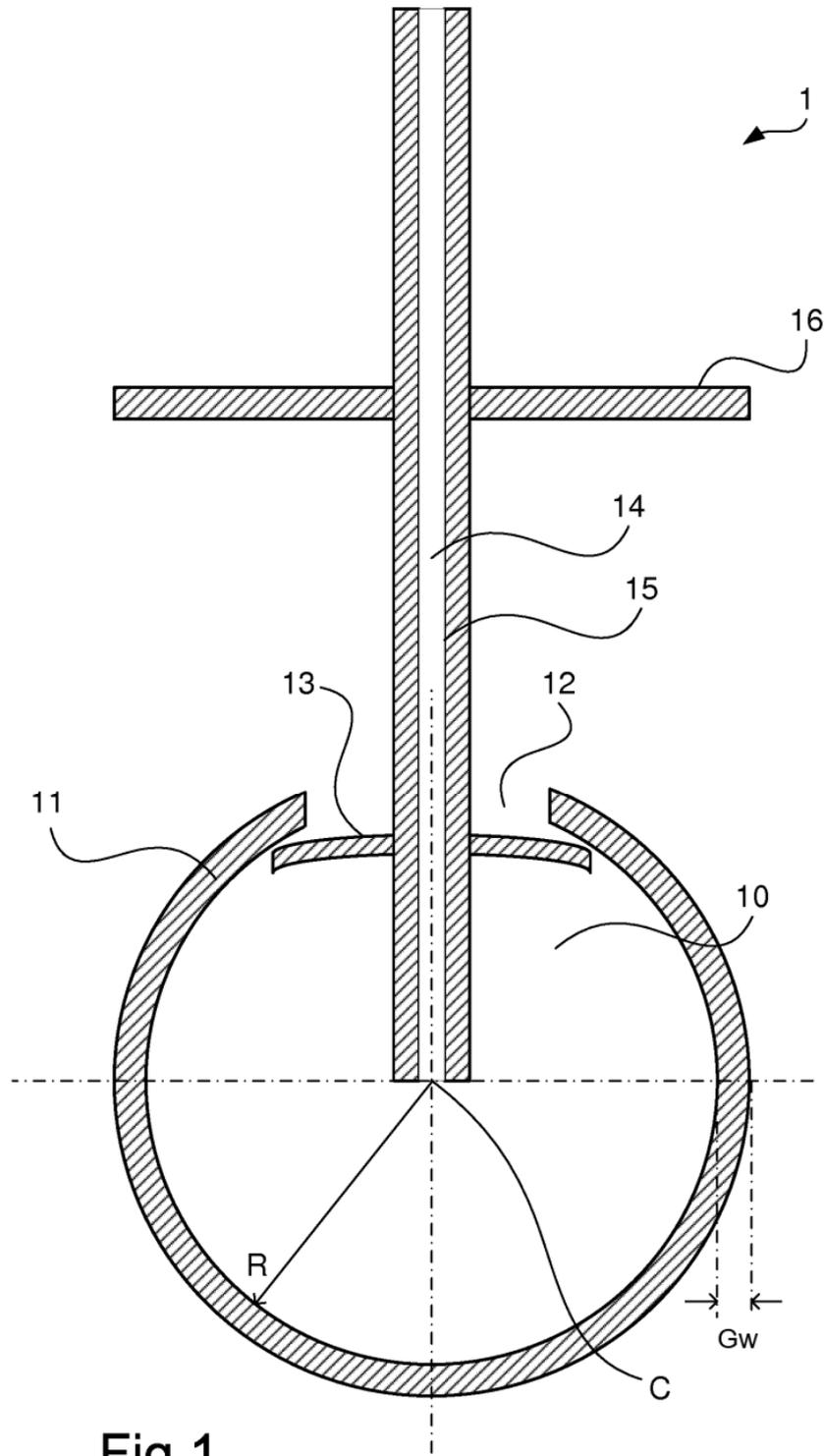


Fig 1

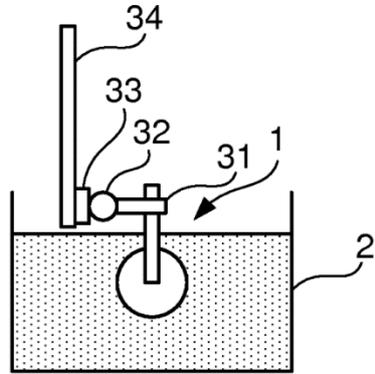


Fig 2a

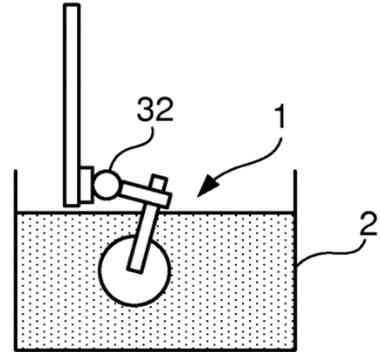


Fig 2b

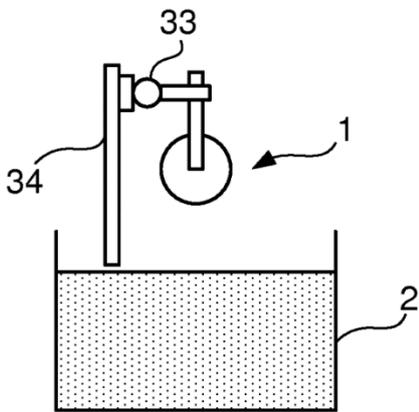


Fig 2c

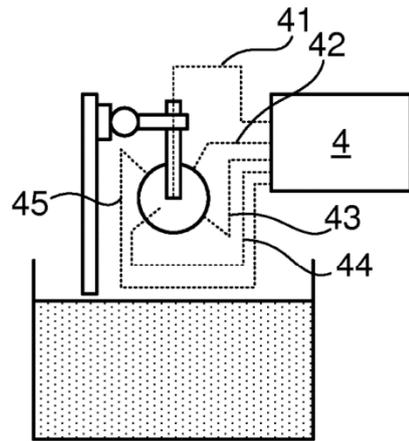


Fig 2d

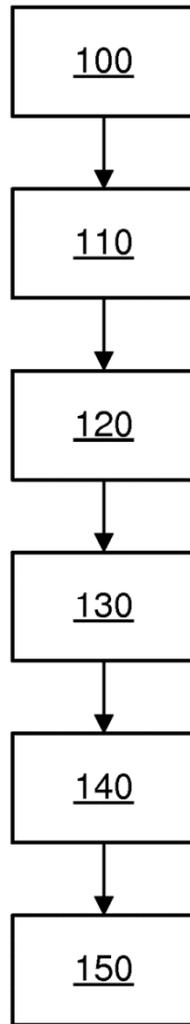
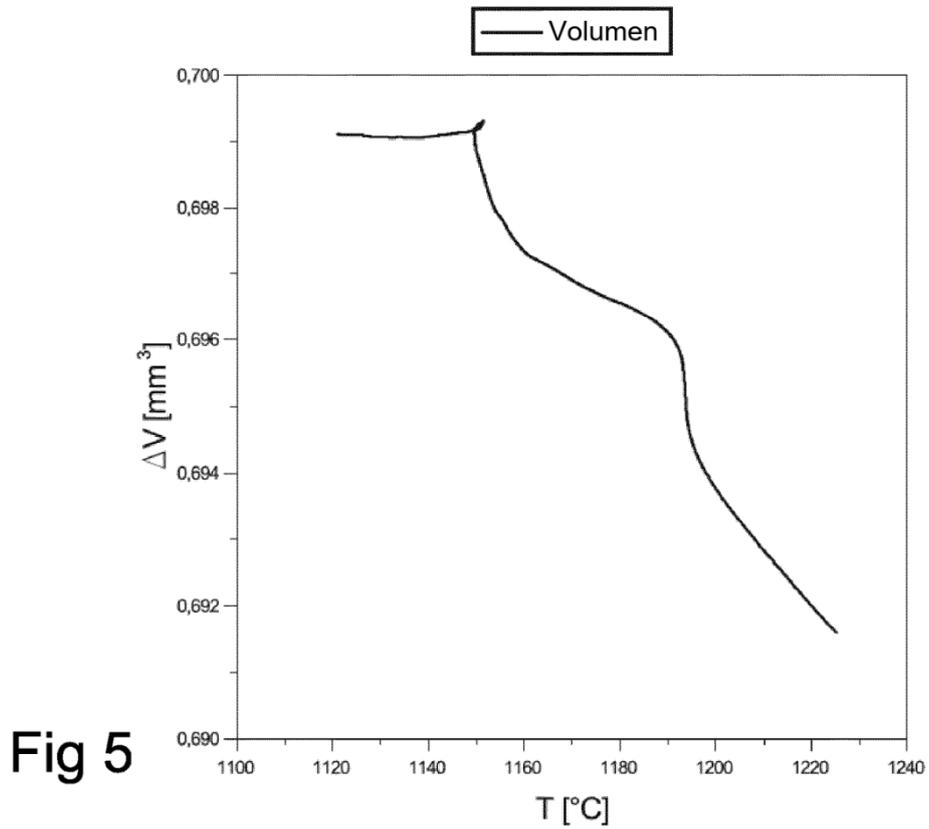
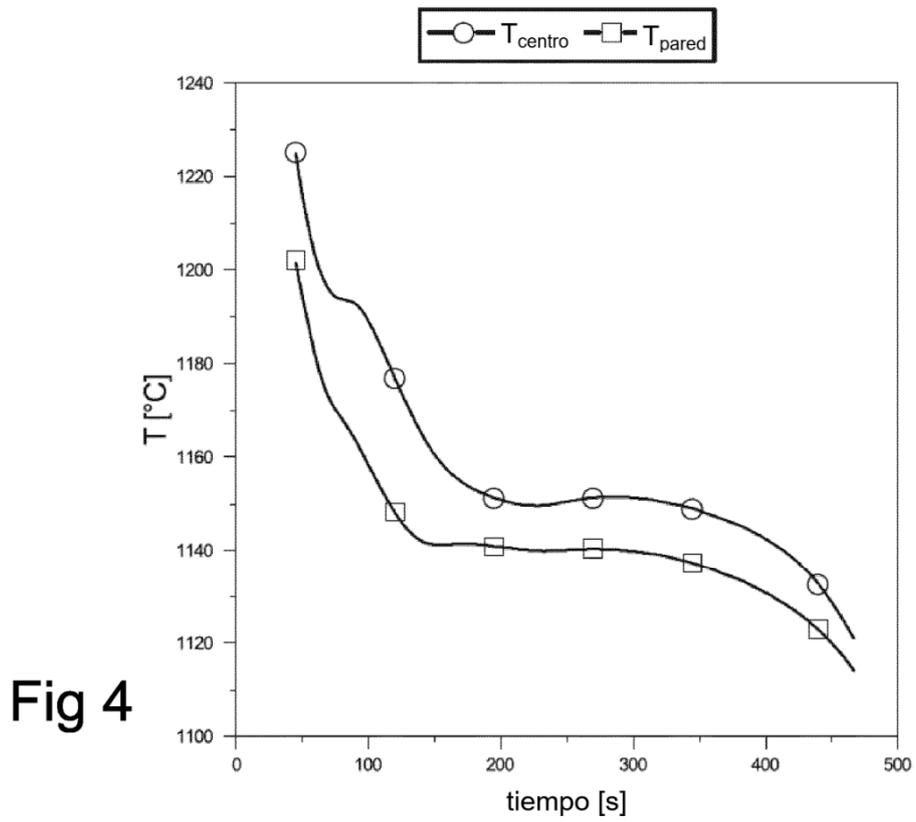


Fig 3



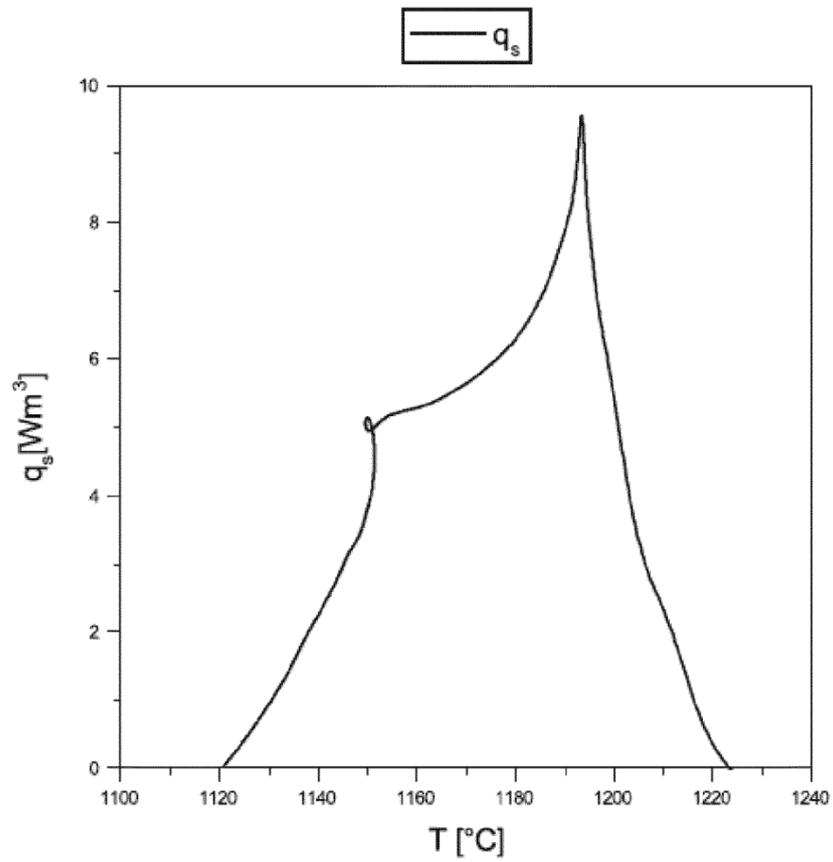


Fig 6

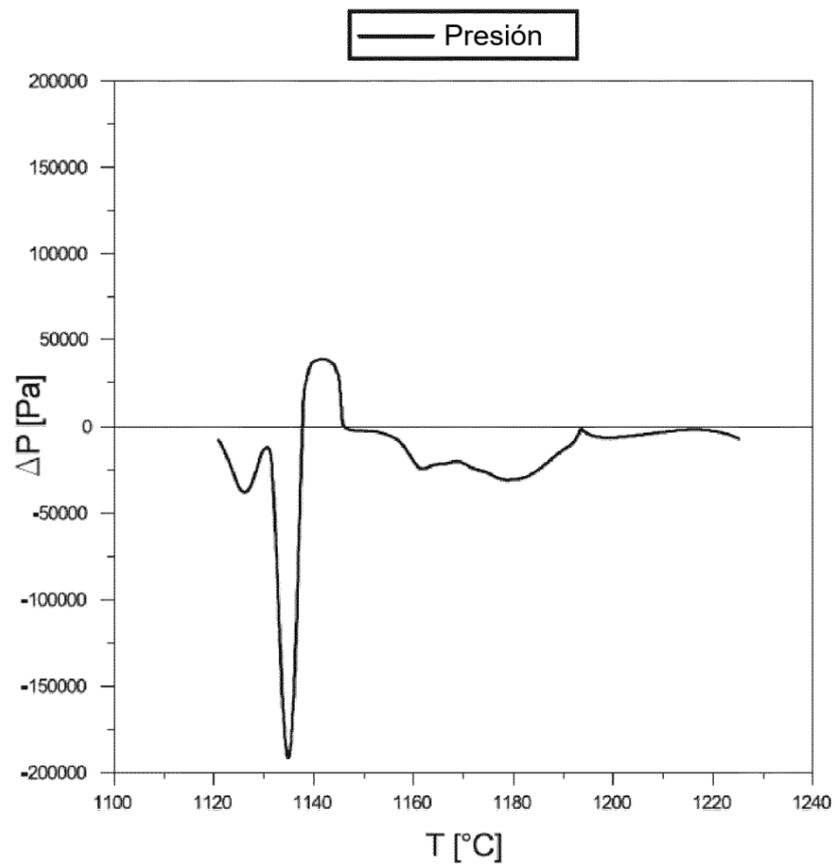


Fig. 7