Universidad Simón Bolívar Departamento de Ciencia de Materiales MT-6312, SOLIDIFICACION. Profesor Omar Quintero Sayago.

SOLIDIFICACIÓN

CONTENIDO

Tema IV:

1	Solidificación de metales puros.	p 2
1.1	Criterios de Inestabilidad de la interfaz líquido-sólido.	" 3
2	Solidificación de Aleaciones.	" 7
2.1	Características Fundamentales.	" 7
2.2	Redistribución de Soluto.	" 8
2.3	Inestabilidad de la Intercara Líquido-Sólido en Aleaciones.	" 18
2.4	Efectos Microestructurales debidos a Redistribución de Soluto.	" 21
2.4.1	Crecimiento Celular de la Intercara Líquido-Sólido.	" 23
2.4.2	Crecimiento Dendrítico de la Interfaz Líquido-Sólido.	" 28
3	Segregación.	" 33
3.1	Microsegregación.	." 34
3.2	Macrosegregación.	" 46
3.2.1	Segregación por Gravedad.	" 46
3.2.2	Efecto Ludwig-Soret.	" 48
3.2.3	Segregación Normal.	. " 48
3.2.4	Segregación Inversa.	" 49
3.2.5	Pecas.	" 50
3.2.6	Bandeado.	" 51
3.3	Modelos de Macrosegregación en Lingotes.	" 52
4	Espaciado entre Dendritas.	" 53
4.1	Espaciado entre Brazos Dendríticos Primarios.	" 53
4.2	Espaciado entre Brazos Secundarios.	" 58
4.3	Predicción Microestructural.	" 62
4.4	Coherencia Dendrítica.	" 63
5	Referencias Tema IV.	" 64

Universidad Simón Bolívar Departamento de Ciencia de Materiales MT-6312, SOLIDIFICACIÓN Profesor Omar Quintero Sayago.

SOLIDIFICACIÓN

TEMA IV

1.- SOLIDIFICACIÓN DE METALES PUROS

Cuando un metal puro solidifica bajo condiciones cercanas al equilibrio^(1,2), toda la masa se cristaliza a una misma temperatura, conocida como temperatura de solidificación, $T_{f'}$ que es constante y que se mantiene constante mientras se libera todo el calor latente de transformación; una vez que el metal ha solidificado ocurre el enfriamiento. Sin embargo, cuando el metal puro considerado anteriormente se solidifica bajo condiciones de no equilibrio, los cristales sólidos no se forman a la temperatura de solidificación, sino que ocurre a una temperatura T menor que $T_{f'}$ lo que implica el requerimiento de un subenfriamiento cinético

$$\Delta T_k = (T_f - T) \tag{4-1},$$

definido e ilustrado mediante una curva de enfriamiento en la figura 4.1.



Fig. 4.1

Una vez producida la nucleación del sólido, evento que sucede a la temperatura T_N , detectable cuando en la curva derivada del termopar cercano al borde de extracción de calor, (dT/dt) vs t se crea una brusca desviación de la linealidad de la pendiente, figura 1.21. Cuando hay suficiente cantidad de sólido, se produce la liberación de una cantidad apreciable del calor latente de transformación, figura 3.7.c, lo que conduce a un aumento en la temperatura del sistema hasta cercana a la del equilibrio de solidificación, T_f , y aquí permanece constante, hasta que toda la masa líquida haya solidificado. Este fenómeno de aumento de temperatura desde el inicio de la solidificación se denomina **Recalescencia**, figura 3.7.c.

En la figura 4.1, se detallan los eventos descritos en la figura 3.7.c hasta 3.7.e y que están definidos en la ecuación (3.12). Tanto la solidificación como la fusión son transformaciones entre los estados cristalográficos y nocristalográficos de un metal o aleación; estas transformaciones, por supuesto, constituyen el fundamento de las aplicaciones tecnológicas al vaciado de lingotes, al vaciado de piezas, a la colada continua de metales y aleaciones, al crecimiento monocristalino de semiconductores, al crecimiento unidireccional de aleaciones mixtas (composite alloys), y a los procesos de soldadura.

Para que ocurra la solidificación del metal, sólo es necesario disipar el calor latente de solidificación, ΔH , que se puede lograr mediante las siguientes formas: (a), por conducción desde el sólido, hacia un sumidero de calor; (b), por conducción hacia el líquido, cuando está subenfriado a una temperatura inferior a T_f ; y (c), por aplicación de una fuerza electromotriz, o diferencia de potencial al existir un gradiente de temperatura (Efecto Peltier) cuando la corriente fluye a través de la intercara sólido-líquido en dirección hacia el líquido.

1.1.- CRITERIOS DE INESTABILIDAD DE LA INTERFAZ LÍQUIDO-SÓLIDO.

Para determinar la morfología del crecimiento de una interfaz, las definiciones relativas a su estabilidad se basan en que la termodinámica clásica no tienen aplicabilidad⁽³⁾; de igual manera, las extensiones del equilibrio termodinámico no han sido completamente aceptadas como conceptos alternativos. Por lo tanto, el análisis teórico del crecimiento de las intercaras líquido-sólido tienen su fundamento en criterios de estabilidad heurísticos.

La hipótesis más simple que se hace es⁽³⁾ que la interfaz en su crecimiento adquiere una morfología para crecer a una velocidad máxima o para crecer bajo condiciones de un mínimo subenfriamiento; como alternativa, se utilizan argumentos de estabilidad que involucra requerimientos de funciones matemáticas de perturbación que describan si una determinada morfología de esa intercara es factible de cambiar o no. Se dice⁽³⁾ que es posible distinguir una intercara estable de otra inestable, de acuerdo a su respuesta a los disturbios creados por uno solo o por combinación de efectos de fluctuaciones de temperatura, de presencia de partículas insolubles, o de la existencia de bordes de grano. La figura 4.2 muestra la morfología de las intercaras: figura 4.2.a para interfaz inestable, y figura 4.2.b para intercara estable; como han sido observadas bajo el microscopio óptico en sustancias orgánicas con crecimiento no-facetado. En la figura 4.2.a la intercara distorsionada es inestable cuando^(3,6) las proyecciones hacia el ambiente líquido se encuentran en una situación ventajosa para su crecimiento y por lo tanto conducir a aumentar su prominencia. La interfaz distorsionada es estable, figura 4.2.b, cuando^(3,6) cualquier protuberancia está en situación desfavorable y en consecuencia tiende a desaparecer. Para aleaciones vaciadas, la intercara líquido-sólido normalmente es inestable; únicamente se produce intercara estable en casos especiales de solidificación columnar en metales puros. En sustancias puras, la estabilidad de las intercaras depende de la dirección del flujo calórico.

En las figuras 3.26 y 3.27 se aprecia la morfología de la intercara líquido-sólido cuando el gradiente de temperaturas en el líquido delante de la intercara avanza en ese líquido que posee un valor de $G_L > 0$ y en las figuras 3.29 y 3.30 cuando $G_L < 0$.



De acuerdo a la primera ley de Fourier, estos hechos hacen que el flujo calórico hacia la punta de esa interfaz sea mayor que el flujo de calor que sale de ella; en una depresión sucede lo opuesto. En consecuencia, la perturbación tiende a ser amortiguada, figura 4.2.b; esta característica de estabilidad es típica del crecimiento de la intercara en una sustancia pura durante el crecimiento columnar.

En el caso de gradiente térmico positivo en el líquido, la temperatura de ese líquido siempre aumenta a partir de la intercara; por lo tanto, el flujo calórico tiene dirección opuesta a la de solidificación. En la figura 4.4.a, se aprecia que cuando hay solidificación direccional, similar a como sucede en la zona columnar de piezas vaciadas, si se desprecian los efectos de curvatura de la intercara⁽³⁾, al producirse en ella una perturbación de amplitud ε , figuras 4.3 y 4.4, que le permita permanecer a la temperatura de fusión T_f a lo largo de esa interfaz, el campo de distribución de temperaturas se debe deformar, efecto que conduce a que el gradiente de temperaturas en el sólido G_s, decrezca, figura 3.26, y en consecuencia el flujo calórico que va desde la punta de la intercara hacia el líquido aumente y el flujo calórico en sólido decrezca.





Fig. 4.4

Al formarse esa perturbación de amplitud E a partir de la intercara inicialmente planar, línea vertical en la parte superior, ya se mencionó que el gradiente de temperaturas en el líquido aumenta y que en el sólido decrece, lo cual se observa al comparar las líneas llenas y las líneas punteadas a lo largo de la sección vertical en la parte de abajo. Dado que el flujo calórico es proporcional al gradiente de temperaturas, el flujo de calor es mayor cuando entra a la punta de la perturbación que el dirigido hacia el interior del sólido; este evento hace que la perturbación se funda y por lo tanto conduce a la estabilidad de la intercara planar.

Si todos los puntos de la intercara sólido-líquido están a la temperatura de solidificación, T_f , y además la intercara posee una protuberancia de radio r como en la figura 4.3, el efecto de esa protuberancia sobre el subenfriamiento efectivo ΔT se expresa:

$$\Delta T = 2 \sigma T_{\ell} r \Delta H_{\epsilon} \qquad (4.2);$$

donde σ es la energía libre superficial de la intercara sólido-líquido, ΔH_f es el calor latente de solidificación. Al correlacionar la entropía de fusión ΔS_f con el calor latente, debido a que $\Delta S_f = \Delta H_f / T_f$, produce:

$$\Delta T = (2\sigma/r) (1/\Delta S_c) \qquad (4.3);$$

por lo tanto, una protuberancia aguda crecerá más rápido que una con mayor radio.

En el caso del crecimiento equiaxial, la situación es completamente diferente, figura 4.4.b, debido a que el flujo calórico por transferencia a través del sólido no llega a las paredes del molde; para que exista un gradiente de temperaturas a partir de la intercara, el líquido debe ser subenfriado. Como se aprecia en esa figura 4.4.b, en el líquido $G_L < 0$, mientras que el gradiente de temperaturas en el sólido, G_S , es esencialmente cero; estos hechos hacen que en la punta el gradiente sea muy alto para conducir a un incremento en la velocidad de crecimiento de esa punta. Por lo tanto, para la solidificación equiaxial de una sustancia pura bajo condiciones de subenfriamiento cinético despreciable, la interfaz siempre es instable. Los cristales de sólido crecen en un líquido subenfriado, región rayada de la figura 4.4.b y el calor latente de solidificación que ha evolucionado durante su crecimiento también fluye hacia el gradiente de temperatura en el líquido. Por lo tanto, cualquier perturbación que se haya formado a partir de ese cristal esférico hará que este gradiente sea más pronunciado, compare líneas continuas con líneas punteadas, lo que permite que la punta rechace mayor cantidad de calor. El resultado es que la velocidad local de crecimiento aumente para conducir a que la interfaz siempre sea instable.

Todos estos eventos dan como resultado que en materiales puros, los granos equiaxiales adopten una morfología dendrítica, figura 1.15. Dado que hay ausencia de segregación, en una pieza vaciada de un metal puro, la forma dendrítica no es fácilmente detectable en la microestructura del sólido. El gradiente de temperaturas en el líquido, $G_L = (dT/dx)_L$,

normalmente se refiere⁽¹⁾ al existente en el líquido delante de la intercara líquido-sólido en la dirección, x, de crecimiento, expresado en unidades de (°C/cm).

2.- SOLIDIFICACIÓN MONOFÁSICA DE ALEACIONES.

Tal como se describió en la figura 2.2, las aleaciones no solidifican a una temperatura única sino que lo hacen en un intervalo de temperaturas, ΔT_0 dado por la ecuación (2.8) entre las temperaturas del liquidus y del solidus para la aleación de composición X_0 seleccionada. Por otro lado, para analizar el fenómeno de solidificación de aleaciones obviaremos hacer consideraciones sobre los efectos de la curvatura de la intercara líquido-sólido que se explicaron en el Tema III y que se esquematizaron en la figura 3.11.

2.1.- CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTALES.

Definamos Solidificación Normal como⁽⁴⁾ el tipo de solidificación donde toda la masa es fundida y solidificada según un plano frontal a partir de un borde; en este tipo de solidificación, para describir los tratamientos cuantitativos se asume que hay equilibrio en la intercara líquido-sólido y que antes de la nucleación no hay un significativo subenfriamiento o que también es despreciable el efecto de la curvatura de la intercara sólido-líquido.

Se define Solidificación en Equilibrio, a la producida^(3,4) en cristales donde la longitud del cristal, L, que crece es mucho menor que el producto del coeficiente de difusividad del soluto, D_s, por el tiempo, t; es decir:

$$L^2 << D_s t$$
 (4.4);

además supone que hay completa difusión tanto en el líquido como en el sólido.

La solidificación en equilibrio se caracteriza porque a cualquier temperatura T^* durante la solidificación, la conservación de soluto en la intercara permite determinar la regla de equilibrio de la palanca:

$$X_{S}f_{S} + X_{L}f_{L} = X_{o}$$
 (4.5);

donde las fracciones de sólido, f_s , y de líquido, f_t , cumplen

$$f_s + f_1 = 1$$
 (4.6).

Se concluye, que a pesar de la naturaleza de la solidificación de equilibrio, durante el proceso se produce una sustancial redistribución de soluto, lo que conduce a que el material sea homogéneo solamente antes y despues de la solidificación,

pero nunca durante ese proceso. Es conveniente recordar que la difusividad determina la velocidad a la que los átomos se pueden mover en el sistema considerado; en los metales y aleaciones líquidas, D es del orden de 10^{-5} cm²/s que es mucho mayor que en el sólido a temperaturas justo por debajo de la temperatura de fusión, $\approx 10^{-8}$ cm²/s.

Otro concepto importante de ser considerado es la Regla de la Palanca de No-Equilibrio donde se establece que no hay difusión en el sólido producido durante la solidificación; por lo tanto, la primera cantidad de sólido producida a la temperatura T_1 es muy pequeña y tiene composición X_1^s dada por:

$$X_{L}^{s} = k_{o} X_{o}$$
 (4.7)

En esta ecuación el coeficiente de distribución en el equilibrio, k_o , ha sido definido por la ecuación (2.4). Este hecho conduce a que a medida que progresa la solidificación, es decir a una temperatura T^{*} entre la del liquidus y la del solidus de la aleación de composición X_o , el líquido delante de la intercara líquido-sólido se encuentra enriquecido en soluto cuando $k_o < 1$ y empobrecida en él cuando $k_o > 1$, como se esquematiza⁽⁴⁾ en la figura 4.5 para $k_o < 1$; donde la solidificación es unidireccional en un lingote de longitud L y que como se ve en ella, a partir de esa intercara ahora se asocia una nueva variable x'.

2.2.- REDISTRIBUCIÓN DE SOLUTO.

En materiales metálicos impuros como es el caso de las aleaciones, los criterios para describir el comportamiento estable/inestable durante el crecimiento de la intercara, es apreciablemente más complejo debido a la redistribución del soluto que ocurre durante la solidificación, a consecuencia de la segregación de soluto tanto a la microescala como a la macroescala, efecto que conduce a que la temperatura de equilibrio local puede variar a lo largo de esa intercara. Se aprecia en la figura 4.5.

Dado que estamos considerando que la solidificación ocurre bajo condiciones de no-equilibrio, el exceso de soluto rechazado a partir del sólido se acumula en una capa de espesor δ enriquecida en soluto que está delante de la intercara líquido-sólido. La segregación se determina de la siguiente manera⁽⁵⁾: consideremos el diagrama de fases⁽³⁾ de la figura 4.6, donde a la temperatura T^{*} entre T_L y T_S las composiciones en equilibrio en la intercara líquido-sólido son X^{*}_L y X^{*}_S, las cuales están dadas por su correspondiente diagrama de fases; a esa temperatura T^{*}, existe una fracción de sólido, f_s, de la cantidad total F de material que está solidificando.



Como el enfriamiento es de no-equilibrio, a una temperatura $T < T^*$, se ha producido la solidificación de una fracción adicional, df_s, y la cantidad de soluto, $X_L^* F (1 - f_s)$ que había en el líquido a la temperatura T^* , ahora a la temperatura T, se distribuye entre el líquido remanente que ha cambiado de composición y la cantidad fraccional de sólido (F df_s); por lo tanto⁽⁵⁾:

$$X_{L}^{*}F(1 - f_{S}) = (X_{L}^{*} + dX_{L}^{*})F(1 - f_{S} - df_{S}) + X_{L}^{*}Fdf_{S}$$
(4.8)



Dado que el término (F $X_L^* df_S$) es muy pequeño puede considerarse despreciable, esta ecuación (4.8) puede ser escrita así:

$$\frac{dX_{L}^{*}}{X_{s}^{*} - X_{L}^{*}} = -\frac{df_{s}}{1 - f_{s}}$$
(4.9)

que como se ve permite calcular X^*_{L} como función de f_s.

Al considerar que en el diagrama de equilibrio de fases las líneas de liquidus y del solidus son líneas rectas, dado que k_o es X_s^*/X_L^* , da que $X_s^* = k_o X_L^*$ y se puede eliminar X_L^* para dar la expresión:

$$\frac{dX_{s}^{*}}{X_{s}^{*}} = -\frac{(k_{0} - 1) df_{s}}{(1 - f_{s})}$$
(4.10)

cuya solución a la integral: $\int \frac{dX_s^*}{X_s^*} = -(k_0 - 1) \int \frac{df_s}{(1 - f_s)}$ (4.11) produce:

$$Ln X_{S}^{*} = (k_{o} - 1) Ln (1 - f_{S}) + C$$
(4.12)

Para evaluar la constante de integración, C, en la anterior ecuación, nos basamos en que al inicio del proceso de la solidificación $f_s = 0$, y que el valor de X_s^* es $k_o X_o$, siendo X_o la composición inicial de la aleación líquida; luego: Ln $(k_o X_o) = (k_o - 1) Ln (1) + C$; de donde se obtiene: $C = Ln (k_o X_o)$, que al sustituir, produce la expresión conocida⁽³⁾ como ecuación de no-equilibrio de la palanca o como ecuación de Scheil:

$$X_{s}^{*} = k_{o} X_{o} (1 - f_{s})^{(k_{o} - 1)}$$
(4.13)

Estas ecuaciones describen muy bien la redistribución de soluto en cristales que crecen bajo un amplio rango de condiciones experimentales. Por simple inspección de esta ecuación, se puede ver que para $f_s > 0.92$ prácticamente no hay significado físico y por lo tanto, esta ecuación no permite describir el final de la solidificación.

Dado que para la obtención de la ecuación (4.13) se ha considerado que el coeficiente de distribución en el equilibrio, k_0 , es constante, a la temperatura invariante que finalmente se alcanza, eutéctica o peritéctica, el líquido remanente solidifica a esa temperatura. Si el coeficiente de distribución en el equilibrio no es constante, la redistribución de soluto aún puede ser descrita por la ecuación diferencial (4.9), pero la solución general puede resolverse mediante uso de métodos numéricos. En este caso, el líquido se extingue ya sea porque se alcance la concentración del eutéctico o porque el coeficiente de distribución en el equilibrio.



Si en el estado líquido hay limitaciones en la difusión del soluto y en ese líquido no hay convección, el soluto rechazado delante de la intercara es transportado solamente por difusión, lo que conduce a la formación de una capa borde de soluto de espesor δ_c , como se esquematiza⁽³⁾ en la figura 4.7 que tiene relación con la figura 2.21.c, para cuando $k_o < 1$. Si el cristal que crece es lo suficientemente largo como para que se alcance las condiciones de estado estacionario como se aprecia en la figura 4.7, la composición del sólido que se está formando es de exactamente la composición de la aleación como conjunto, X_o . Entonces, bajo condiciones de estado estacionario el equilibrio en la intercara requiere⁽³⁾ que la composición del líquido en la intercara, representada por el punto M en la figura 4.7, sea (X_o/k_o) y que la solidificación se esté sucediendo a la temperatura del solidus, T_s .

Bajo condiciones de solidificación en estado estacionario, en esa capa borde la redistribución de soluto está dada por la ecuación diferencial⁽³⁾:

$$D_L \frac{d^2 X_L}{dx'^2} + \mathbf{R} \frac{d X_L}{dx'} = 0 \qquad (4.14)$$

donde x' es la distancia a partir de la intercara líquido-sólido como se muestra en las figuras 4.5 y 4.7; D_L es el coeficiente de difusividad del soluto en el líquido; y **R** es la velocidad de avance de la intecara líquido-sólido. Las condiciones de borde son: para x' = 0, $X_L = (X_o/k_o)$ y para x' = ∞ , $X_L = X_o$, y el requerimiento de conservación de soluto en la interfaz directamente produce el gradiente de concentración del soluto en el líquido en dicha intercara mediante la ecuación:

$$\left(\frac{\mathrm{d}X_{\mathrm{L}}}{\mathrm{d}x^{\mathsf{r}}}\right)_{x^{\mathsf{r}}=0} = - \frac{\mathbf{R}}{\mathbf{D}_{\mathrm{L}}} X_{\mathrm{L}}^{*} (1 - \mathbf{k}_{\mathrm{o}}) \quad (4.15).$$

La solución a la ecuación (4.14) con la ayuda de la ecuación (4.15) permite determinar la composición química del líquido delante de la interfaz líquido-sólido, como se ve en la figura 4.7:

$$\mathbb{X}_{\mathbf{L}}(\mathbf{x}') = \mathbb{X}_{\mathbf{0}} \left[\mathbf{1} + \frac{\mathbf{1} - \mathbf{k}_{\mathbf{0}}}{\mathbf{k}_{\mathbf{0}}} \exp \left\{ -\frac{\mathbf{R}}{\mathbf{D}_{\mathbf{L}}} \mathbf{x}' \right\} \right]$$
(4.16)



La cantidad (D_L/\mathbf{R}) puede ser considerada como una distancia característica, es decir es la distancia a la que la cantidad $(X_L - X_o)$ cae al valor (1/e) de la cantidad máxima $[(X_o/k_o) - X_o]$. Hay que hacer notar que la distancia característica solo depende de D_L y de **R**. La ecuación (4.16) se aplica a muchos procesos reales de crecimiento de monocristales, aún cuando se piense que existe algo de convección, ya que el requerimiento para su aplicabilidad es que la distancia característica debe ser pequeña al comparársela con la cantidad de movimiento en la capa borde. Este tipo de solidificación da como resultado un cristal de composición casi uniforme, excepto en los transitorios inicial y final, como se muestra en la figura $4.8^{(4)}$ donde X_{SM} corresponde a la solubilidad máxima de la fase primaria y X_E a la composición del eutéctico. Como resultado, el sólido que se forma en el transcurso de las últimas etapas de la solidificación es de muy alta concentración en soluto, pero al no haber difusión de éste en el sólido la composición inicial permanece constante como se aprecia en la figura 4.8.

La velocidad de crecimiento o de avance de la intercara líquido-sólido, **R**, mide su avance y algunas veces se refiere⁽¹⁾ al promedio entre varios puntos de esa interfaz; otras veces, corresponde a una región específica. Normalmente se expresa en unidades de (cm/s o de cm/hr). La difusividad, D_L, determina⁽¹⁾ la velocidad a la que se mueven los átomos en el líquido; para líquidos metálicos su valor es de 5 x 10⁻⁵ cm²/s. Para metales a temperaturas justamente por debajo de la temperatura de fusión o de liquidus la difusividad es mucho menor, del orden de aproximadamente 10⁻⁸ cm²/s, lo cual hace que usualmente se ignore la redistribución de soluto en el sólido cuando se le compara con el líquido.

El transitorio inicial se forma bajo condiciones de estado no-estacionario, mientras la capa borde acumula soluto y alcanza un máximo para continuar solidificando bajo condiciones de estado estacionario. El cálculo de la redistribución de soluto durante el estado no-estacionario se realiza mediante solución a la ecuación diferencial:

$$\frac{\partial X_{\mathbf{L}}}{\partial t} = D_{\mathbf{L}} \frac{\partial^2 X_{\mathbf{L}}}{\partial x'^2} + \mathbf{R} \frac{\partial X_{\mathbf{L}}}{\partial x'} \quad (4.17);$$

donde t es el tiempo. Al igual que en la ecuación (4.14), aquí se aplica la conservación de soluto en la interfaz y las condiciones de borde son: para cualquier valor de x' > 0, cuando t = 0, se obtiene $X_L = X_o$; y para cualquier tiempo t > 0, cuando x' = ∞ , se obtiene $X_L = X_o$. Para pequeños valores del coeficiente de distribución en el equilibrio, k_o , esta ecuación se reduce a⁽⁴⁾

$$\mathbf{X}_{S}^{*} = \mathbf{X}_{0} \left[\mathbf{1} - (\mathbf{1} - \mathbf{k}_{0}) \exp \left\{ -\frac{\mathbf{k}_{0} \mathbf{R}}{\mathbf{D}_{L}} \mathbf{x}^{i} \right\} \right]$$
(4.18)

A medida que se sucede la solidificación, el contenido de soluto gradualmente se acumula en el sólido hasta su valor de estado estacionario $(X_s^*/X_o) = 1$; la distancia requerida para esencialmente alcanzar el estado estacionario depende de los valores (\mathbf{R}/D_1) y k_o.

Desde el punto de vista matemático, el espesor de la capa borde, δ_c , es infinita; sin embargo, para propósitos prácticos se considera igual al espesor de capa borde equivalente

$$\delta_{\rm c} = (2D_{\rm L}/\mathbf{R}) \tag{4.19}$$

que se aprecia en la figura 4.7; se puede apreciar en esta ecuación que el espesor de la capa borde equivalente es inversamente proporcional a la velocidad de crecimiento **R**. Por observación de la ecuación (4-18) se ve que para valores pequeños de k_o (< 0,1), una distancia característica para la longitud de este transitorio inicial es (D_L/Rk_o); a esta distancia, la composición del sólido que se está formando ha aumentado hasta un valor de [1 - (1/e)] de su máximo, es decir 67 % de su valor en el estado estacionario.

La figura 4.9 ilustra de manera esquemática⁽¹⁾ la manera cómo cambian los perfiles de distribución de soluto enfrente de la interfaz líquido-sólido al cambiar las variables \mathbf{R} , D_L y k_o (< 1), respectivamente. Se puede apreciar en la figura 4.9.a, que para el caso de las velocidades de avance de la intercara, \mathbf{R}_1 , mayores a las velocidades de avance \mathbf{R}_2 afecta tanto a la distribución de soluto como al espesor de la capa borde delante de ella; de igual manera, estos efectos se cumplen para las variaciones en los coeficientes de difusividad de los solutos D_1 y D_2 y de los coeficientes de distribución en el equilibrio. En esa figura 4.9 se puede ver que se produce una corta y empinada capa borde cuando las velocidades son altas y las difusividades de los solutos son bajas. De gran importancia son las extremas acumulaciones de soluto que ocurren cerca de la intercara para sistemas que poseen muy bajos coeficientes de distribución en el equilibrio.



Para concentraciones de soluto mayores a aproximadamente 0,5 % los efectos de acumulación del soluto alteran sustancialmente la configuración no-planar de la intercara; bajo estas condiciones, no tiene aplicación la ecuación (4.16), aún cuando puede utilizarse para dar indicaciones aproximadas de la distribución de soluto en las cercanías de la intercara líquido-sólido. Cálculos específicos han determinado⁽¹⁾ que la acumulación de soluto raras veces excede un espesor de 0,1 mm sin que produzca cambios significativos en la morfología de la intercara.



De gran importancia ingenieril son los efectos microestructurales generados cuando la velocidad de la interfaz líquido-sólido, \mathbf{R} , cambia durante el proceso de solidificación, como se esquematiza^(1,4) en la figura 4.10. Si consideramos los perfiles de distribución de soluto de la figura 4.9 se puede apreciar que la cantidad total de soluto incorporada a la capa borde de difusión aumenta al disminuir la velocidad de crecimiento y viceversa. En consecuencia, al producirse fluctuaciones en la velocidad de crecimiento durante el proceso de solidificación de una aleación cuyo coeficiente de

distribución en el equilibrio es menor que la unidad, la cantidad de soluto acumulada enfrente de la intercara disminuirá si la velocidad de avance de la intercara aumenta o aumentará si la velocidad de crecimiento desciende, como se ha esquematizado en la figura 4.10. Estos cambios de velocidad conducen a una desviación local de la condición de estado estacionario, hecho que crea una variación en la distancia característica, la cual es menor para mayores velocidades. En consecuencia, se produce una región disminuída en soluto en el sólido en la zona donde sucedió este repentino cambio en la velocidad de solidificación. Se produce lo opuesto, al aumentar la velocidad de avance.

El hecho que se produzca un incremento en la cantidad de soluto acumulado con el descenso en la velocidad de avance de la interfaz, conduce a un descenso local en la cantidad de soluto depositado en el sólido a medida que cambia la velocidad. Lo opuesto es verdadero si la velocidad de avance de la intercara aumenta. Nótese a partir de la figura 4.10, que ese descenso o ese aumento en la cantidad de soluto en el sólido alcanza de nuevo la composición nominal de la aleación, una vez que se ha alcanzado nuevamente las condiciones de estado estacionario. Estos hechos, conducen a microestructuras bandeadas, como se muestra en la figura 4.11, para un acero AISI 1518, es decir es acero API L80.



Fig. 4.11

El transitorio final es mucho más pequeño en tamaño que el inical, debido a que es el resultado del choque de la capa borde de soluto con el extremo del crisol cuando el crecimiento es unidireccional o con otro frente de solidificación que viene desde la otra pared en los casos reales; por lo tanto, su tamaño es del orden de la longitud de la distancia característica, (D_L/\mathbf{R}) . En el transitorio final, la concentración de soluto aumenta continuamente desde X_o hasta X_E . Para concentraciones de soluto mayores a la de solubilidad sólida primaria, X_{SM} , el lingote presentará una microestructura bifásica. Un caso donde se cumple la ecuación (4.16) es cuando para un recipiente lleno de líquido de composición nominal X_0 se solidifica como una barra bajo condiciones como las descritas en los párrafos anteriores, la distribución final de soluto es como se presenta en la figura 4.8, para producir una composición final en el estado estacionario idéntica a la nominal.

Cuando las condiciones de solidificación son tales que en el líquido hay completo mezclado debido a convección por agitación del líquido, si $k_o < 1$, el soluto rechazado en la interfaz se distribuye de manera imparcial a través del líquido; en consecuencia, en las etapas iniciales cuando el volumen de líquido es grande, el cambio total en composición es pequeño. Sin embargo, a medida que continúa la solidificación hay cambios sustanciales en la composición química del líquido y el perfil final de distribución de soluto está descrito por la ecuación de Scheil, ecuación (4.13).



Fig. 4.12

Si en el líquido hay mezclado parcial por efectos combinados de la difusión de soluto y de convección por agitación, el espesor de la capa borde difusiva se rompe gradualmente. Experimentalmente⁽⁷⁾ se encontró que el espesor de la capa difusiva disminuyó con el incremento en el mezclado desde aproximadamente 10⁻² mm para agitación vigorosa hasta aproximadamente 1 mm para agitación mediante convección natural; encontrando que la distribución de soluto en el sólido variaba de acuerdo a una ecuación similar a la de Scheil, así:

$$X_{5}^{*} = X_{0} k_{e} (1 - f_{5})^{(k_{e} - 1)}$$
(4.20)

en donde el coeficiente efectivo de distribución, ke está dado por:

$$\mathbf{k}_{e} = \frac{\mathbf{k}_{o}}{\mathbf{k}_{o} + (1 - \mathbf{k}_{o}) \exp\left\{-(\mathbf{R}\delta/\mathbf{D}_{\mathbf{I}})\right\}}$$
(4.21)

la distribución de soluto de acuerdo a la ecuación (4.20) se encuentra entre los casos considerados anteriormente. Los comportamientos de las distribuciones de soluto en el sólido y de las distribuciones instantáneas en el líquido, se resumen en la figura 4. $12^{(9)}$ para barras solidificadas bajo condiciones de solidificación donde no hay mezclado del soluto en el líquido (a), mezclado en el líquido solamente por difusión (b), y mezclado completo en el líquido (c).

La expresión (4.21) es de un uso ingenieril considerable porque relaciona la composición del sólido que se está formando, con la composición de la aleación y con las condiciones de crecimiento. Se puede utilizar para describir la redistribución del soluto en crisoles de tamaño finito, considerando solamente que la capa difusiva de espesor δ es pequeña, al comparársela con la longitud del crisol; cuando esto es verdad, el equilibrio dinámico se alcanza entre el líquido como conjunto y el sólido que está creciendo y para la distribución de soluto en el líquido se aplica a la ecuación de Scheil (4.13). En este caso hay mezclado completo en el líquido y se ejemplariza en la figura 4.12.c donde se cumple que $k_e = k_o y \delta_c = 0$. El mínimo valor de k_e se produce cuando [($\mathbf{R}\delta/D_L$) << 1] es decir: condiciones de baja velocidad de avance de la interfaz, alta difusividad del soluto en el líquido, y máxima agitación, factores que conducen a que δ sea mínima. En este caso límite, la distribución de soluto se describe mediante el caso especial de difusividad infinita en el líquido.

El máximo valor de k_e se alcanza en casos donde no hay mezclado porque no hay movimiento del fluído, figura 4.12.a, $k_e = 1$, el flujo de soluto solamente es controlado por difusión, por lo tanto la extensión de la capa de soluto se obtiene a partir de la ecuación (4.21) como una solución⁽⁹⁾ a la ecuación:

$$[(1 - k_o)k_o] \exp[-(\mathbf{R}\delta_c)/D_L];$$

para producir que $\delta_c \approx D_L/\mathbf{R}$ y en consecuencia, la distribución de soluto está dada por la ecuación (4.16). Todo esto quiere decir que [($\mathbf{R}\delta/D_L$) >> 1], producido bajo condiciones donde cualquier grado de convección en el líquido tiene despreciables efectos sobre la distribución de soluto.

En los casos intermedios donde hay mezclado parcial en el líquido delante de la intercara líquido-sólido, figura 4.12.b, se tiene que $k_o < k_e < 1$, los perfiles de soluto no se calculan fácilmente a consecuencia de que k_e es una función complicada de las condiciones hidrodinámicas existentes en el líquido; sin embargo al hacer ciertas simplificaciones macroscópicas y microscópicas para calcular δ_c y en consecuencia k_e . La extensión de la capa de soluto se puede determinar por:

$$\delta_{e} = \frac{\mathbf{D}_{\mathbf{L}}}{\mathbf{R}} \left[\mathbf{Ln} \, \frac{(1 - \mathbf{k}_{o})}{\mathbf{k}_{o}} - \mathbf{Ln} \, \frac{(1 - \mathbf{k}_{e})}{\mathbf{k}_{e}} \right]$$
(4.22)

y la distribución de soluto delante de la intercara líquido-sólido está determinada por la ecuación:

$$\mathbb{X}_{\mathbf{L}}(\mathbf{x}') = \mathbb{X}_{\mathbf{0}}(\mathbf{1} - \mathbf{k}_{\mathbf{0}}) \left[\exp\left\{ -\frac{\mathbf{R}}{\mathbf{D}_{\mathbf{L}}} \mathbf{x}' \right\} - \exp\left\{ -\frac{\mathbf{R}}{\mathbf{D}_{\mathbf{L}}} \mathbf{\delta} \right\} \right] + \mathbb{X}_{\infty}$$
(4.23)

donde X_{00} es la distancia infinita a partir de la intercara.

2.3.- INESTABILIDAD DE LA INTERCARA LÍQUIDO-SÓLIDO EN ALEACIONES.

Las figuras 4.5 a 4.7, inclusives, muestran cómo durante la solidificación de las aleaciones se produce un sustancial cambio en la concentración de soluto delante de la intercara líquido-sólido, ecuación (4.16). Por supuesto, ese cambio de composición química de ese soluto también altera la temperatura de solidificación del líquido en el equilibrio local, T_L , y puede relacionarse con la composición de la aleación X_o a través de la pendiente de la línea del liquidus del diagrama de equilibrio de fases, m_L , y de la temperatura de fusión del solvente puro, T_f , mediante la expresión:

$$\mathbf{T}_{\mathbf{I}} = \mathbf{T}_{\mathbf{f}} - \mathbf{m}_{\mathbf{I}} \mathbf{X} \tag{4-24}$$

La figura 4.13⁽³⁾ muestra cómo, mediante el diagrama de equilibrio de fases cuyo coeficiente de distribución en el equilibrio es menor a la unidad, la concentración química de soluto en la capa borde se puede interrelacionar con la temperatura del liquidus, cuya pendiente es negativa; el valor $\Delta T_o = \Delta T_S = (T_L - T_S)$. Se aprecia que la temperatura de liquidus aumenta a medida que se aleja de la interfaz, es decir en la dirección x'. Si el avance de una intercara planar durante la solidificación en el estado estacionario de una aleación de composición X_o, a una velocidad que permite se asuma el equilibrio local, la concentración de soluto en el sólido es la misma que la composición original del líquido como se aprecia en la figura 4.13, por lo tanto la temperatura de la intercara, T_i, es posible describirla mediante:

$$\mathbf{T}_{i} = \mathbf{T}_{f} - \frac{\mathbf{m}_{I} \mathbf{X}_{0}}{\mathbf{k}_{0}}$$
(4.25)

El hecho que la temperatura de liquidus aumente con la distancia a partir de la interfaz líquido-sólido indica que si se sacara de allí pequeños volúmenes de líquido a diferentes distancias a partir de ella, las correspondientes temperaturas de fusión (solidificación) variarían de acuerdo a como lo describe la curva continua en el lado izquierdo y debajo de la figura 4.13. Se aprecia también que cada uno de esos volúmenes considerados se encontrará a una

temperatura T_q que está siendo impuesta por el gradiente de temperaturas generados por el flujo calórico que se produce en la pieza.



Para una distribución de soluto como la dada por la ecuación (4.16), donde la velocidad de rechazo de soluto en la intercara es proporcional a la velocidad de crecimiento que es alejado de ella mediante difusión, la temperatura de equilibrio del liquidus T_L correspondiente a las diferentes concentraciones de soluto delante de la intercara, se describe mediante:

$$\mathbf{T}_{\mathbf{L}} = \mathbf{T}_{\mathbf{f}} - \mathbf{m}_{\mathbf{L}} \mathbf{X}_{\mathbf{0}} \left[\mathbf{1} + \frac{\mathbf{1} - \mathbf{k}_{\mathbf{0}}}{\mathbf{k}_{\mathbf{0}}} \exp\left\{ - \left\{ \frac{\mathbf{R} \mathbf{x}'}{\mathbf{D}_{\mathbf{L}}} \right\} \right\} \right]$$
(4.26)

Al utilizar la ecuación (4.23) y colocarla en la anterior, se obtiene:

$$\mathbf{T}_{\mathbf{L}} = \mathbf{T}_{\mathbf{i}} - \mathbf{m}_{\mathbf{L}} \mathbf{X}_{\mathbf{0}} \frac{(\mathbf{1} - \mathbf{k}_{\mathbf{0}})}{\mathbf{k}_{\mathbf{0}}} \Big[\mathbf{1} - \exp\left\{-\left[\frac{\mathbf{R} \mathbf{x}^{*}}{\mathbf{D}_{\mathbf{L}}}\right]\right\} \Big]$$
(4.27)

Para investigar la estabilidad de la intercara, es necesario determinar la temperatura impuesta por el flujo de calor, T_q , denominada también temperatura actual^(1,4) que se aprecia en la figura 4.13, está determinada por:

$$\mathbf{T}_{\mathbf{q}} = \mathbf{T}_{\mathbf{i}} + \mathbf{G}_{\mathbf{i}} \mathbf{x}' \tag{4.28}$$

en ella, G_L es el gradiente de temperaturas delante de la intercara, calculado justamente en la intercara de acuerdo a:

$$G_{L} = (dT_{q}/dx')_{x'=0}$$
 (4.29)

Dado que en la intercara líquido-sólido, es decir para x' = 0, la temperatura de liquidus crece con la distancia, para motorizar el mecanismo de adición atómica a partir del líquido, es necesario que T_q debe ser menor o igual a T_S; por lo tanto puede existir un volumen de líquido subenfriado cuando el gradiente de temperaturas T_q es menor que el gradiente de T_L, como se muestra en la figura 4.13 lado izquierdo abajo como la región rayada y se le llama zona constitucionalmente subenfriada, donde el líquido está en estado metaestable y por lo tanto es la fuerza motora para el desarrollo de perturbaciones en la intercara en dicho volumen considerado.

La condición requerida para la existencia de esa región constitucionalmente subenfriada es que el gradiente de temperaturas establecido por la interfaz debe ser menor que el gradiente de temperaturas del liquidus establecido por los cambios en composición delante de la intercara líquido-sólido. Este gradiente de temperaturas de liquidus se obtiene al multiplicar el gradiente de concentraciones, G_c, por la pendiente de la línea de liquidus, m_L; en consecuencia, la intercara estará constitucionalmente subenfriada cuando:

$$G \le m_L G_c \tag{4.30}$$

y la condición limitante es

$$G = m_L G_c \qquad (4.31)$$

Esto quiere decir que habrá subenfriamiento constitucional cuando:

$$\frac{\mathbf{G}_{\mathbf{L}}}{\mathbf{R}} \leq -\frac{\mathbf{m}_{\mathbf{L}} \mathbf{X}_{\mathbf{0}}}{\mathbf{D}_{\mathbf{L}}} \frac{(\mathbf{1} - \mathbf{k}_{\mathbf{0}})}{\mathbf{k}_{\mathbf{0}}}$$
(4.32).

A partir del análisis de la ecuación (4.32) se pueden definir las condiciones que favorecen la existencia de subenfriamiento constitucional: (a), bajos gradientes de temperaturas en el líquido; (b), rápidas velocidades de crecimiento; (c), líneas de liquidus empinadas; (d), altos contenidos de soluto; (e), baja difusividad del soluto en el líquido; y (f), muy bajos valores del coeficiente de distribución en el equilibrio para $k_0 < 1$ o muy altos valores de k_0 para $k_0 > 1$.

En la ecuación (4.32), al tomar en cuenta las figuras 2.2 y 4.13, se encuentra que el factor $[m_L X_o(1 - k_o)/k_o]$ puede ser reemplazado por ΔT_o para que cuando se considere la condición de ruptura del frente planar de la intercara se transforme en:

$$\frac{G_{L}}{R} = -\frac{\Delta T_{0}}{D_{L}}$$
(4.33)

y permitir determinar el límite de la velocidad de crecimiento para subenfriamiento constitucional.

En presencia de subenfriamiento constitucional, el subenfriamiento es: $\Delta T = (T_L - T_q)$, de modo que:

$$\Delta \mathbf{T} = \mathbf{m}_{\mathbf{L}} \mathbf{X}_{\mathbf{O}} \frac{(\mathbf{1} - \mathbf{k}_{\mathbf{O}})}{\mathbf{k}_{\mathbf{O}}} \left[\mathbf{1} - \exp\left\{ -\left[\frac{\mathbf{R} \mathbf{x}'}{\mathbf{D}_{\mathbf{L}}}\right] \right\} \right] - \mathbf{G}_{\mathbf{L}} \mathbf{x}'$$
(4.34)

El valor del máximo subenfriamiento puede determinarse a través de la expresión:

$$\Delta T_{\mathbf{m} \mathbf{\hat{a}} \mathbf{X}} = \mathbf{m}_{\mathbf{L}} \mathbf{X}_{\mathbf{0}} \frac{(\mathbf{1} - \mathbf{k}_{\mathbf{0}})}{\mathbf{k}_{\mathbf{0}}} - \frac{\mathbf{G}_{\mathbf{L}} \mathbf{D}_{\mathbf{L}}}{\mathbf{R}} \left[\mathbf{1} + \mathbf{L}_{\mathbf{n}} \frac{\mathbf{m}_{\mathbf{L}} \mathbf{X}_{\mathbf{0}} (\mathbf{1} - \mathbf{k}_{\mathbf{0}}) \mathbf{R}}{\mathbf{G}_{\mathbf{L}} \mathbf{D}_{\mathbf{L}} \mathbf{k}_{\mathbf{0}}} \right]$$
(4.35).

Este máximo subenfriamiento puede ser determinado que ocurre a la distancia:

$$\mathbf{x}' = \frac{\mathbf{D}_{\mathbf{L}}}{\mathbf{R}} \left[\mathbf{L}_{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{m}_{\mathbf{L}} \mathbf{X}_{\mathbf{0}} \left(\mathbf{1} - \mathbf{k}_{\mathbf{0}} \right) \mathbf{R}}{\mathbf{G}_{\mathbf{L}} \mathbf{D}_{\mathbf{L}} \mathbf{k}_{\mathbf{0}}} \right]$$
(4.36).

El tratamiento anterior asume que el mezclado del soluto en el líquido es el producto de solamente considerar efectos de su difusión, es decir, para comportamientos como el indicado con la letra (b) en la figura 4.12.

2.4.- EFECTOS MICROESTRUCTURALES DEBIDOS A REDISTRIBUCIÓN DE SOLUTO.

En ausencia de subenfriamiento constitucional, el comportamiento del crecimiento de la intercara en aleaciones es esencialmente el mismo que para los materiales puros con la excepción de la ocurrencia de efectos de segregación de largo alcance asociados a los transitorios inicial y final del proceso de solidificación, figura 4.12. De acuerdo al criterio de subenfriamiento constitucional, se producirá crecimiento planar de la intercara para producir homogeneidad microestructural cuando las condiciones de crecimiento son en estado estacionario. La fotomicrografía^(8,10) de figura 4.14 muestra la microestructura de una aleación 99,7%Al solidificada a una velocidad de enfriamiento de 0,6 °C/min (36°C/s), donde se aprecia el crecimiento planar de la intercara para una zona de la pieza vaciada cercana al borde de extracción de calor.



Fig. 4.14

En la figura 4.14 se observa⁽⁸⁾ intrusiones de segregación que están presentes durante las primeras etapas de la evolución de la subestructura de solidificación cuando se produce una muy alta segregación de soluto, evento que es independiente de la aleación considerada. Esas intrusiones de segregación tienen su probable origen en nodos⁽¹⁰⁾, que son depresiones en la interfaz planar creadas en las intersecciones entre las dislocaciones generadas durante el crecimiento

cristalino y esa intercara líquido-sólido. Esta segregación sucede⁽⁸⁾ tanto en aleaciones diluídas como en metales que contienen pequeñísimas cantidades de impurezas responsables de la presencia de algún grado de subenfriamiento constitucional, lo cual es debido al flujo atómico hacias las depresiones antes de la existencia de la condición crítica para subenfriamiento constitucional.

Las definiciones de estabilidad de acuerdo a la termodinámica clásica son inaplicables a la determinación de la morfología de una interfaz, debido a que las normales extensiones de la termodinámica de equilibrio aún no proveen de una alternativa totalmente aceptable, lo cual se debe⁽¹⁰⁾ a los siguientes hechos: (a) La formación de un cristal sólido a partir de una aleación líquida produce un cambio local en composición. (b) Al asumir que la intercara sólido-líquido se comporta como si estuviera en un estado de equilibrio estacionario, es decir, que las velocidades de reacción en un pequeño volumen generan una capa de interfase muy delgada pero finita, da como resultado que la transferencia de átomos y los cambios requeridos en el arreglo atómico, mantengan constancia del potencial químico en ambas fases. Por lo tanto, al considerar un sistema binario, desde el punto termodinámico, quiere decir que en el equilibrio bifásico se debe cumplir la ecuación (2.3). En razón de que el potencial químico se define por:

a partir de la igualdad en ella, se puede determinar el coeficiente de distribución en el equilibrio, k_o . Los parámetros contenidos en esta ecuación (4.37) son: μ_0^{i} corresponde a los potenciales químicos del solvente en las fases a la temperatuura de fusión, k es la constante de Boltzmann, a_i son los coeficientes de actividad de los elementos solutos en las fases, y X_i son las concentraciones (fracciones molares) del soluto en ambas fases.

Debido⁽¹⁰⁾ a que la transferencia de masa y a que los cambios en los arreglos atómicos son eventos muy rápidos, tal como sucede en los procesos normales de vaciado y en soldaduras, esa condición termodinámica es prácticamente aplicable de manera instantánea a la intercara líquido-sólido al considerarla como un sistema local. Ya se explicó que el normal entendimiento del crecimiento planar estable surge del análisis bajo condiciones lineales o débilmente no-lineales, donde hay perturbaciones de pequeña amplitud en la interfaz líquido-sólido. Sin embargo, los modelos matemáticos generalmente basados en la simple suposición de que la morfología producida es la que posee la máxima velocidad de crecimiento o la que posee mínimo subenfriamiento, a pesar de ser no totalmente válidos, confirman que la ruptura del frente de solidificación es mediante la formación de nodos o de celdas elongadas, debido a que hay numerosas evidencias experimentales como la mostrada en la microestructura de figura 4.15^(8,10) para la aleación 99,7% Al solidificada a 0,6 °C/s) de velocidad de enfriamiento en una zona intermedia de la pieza. Se evidencia en esta microestructura^(8,9): macrosegregación, formación de bordes de gran ángulo entre las dendritas que iban creciendo a partir

de la interfaz líquido-sólido y la clara manifestación de líquido subenfriado en las zonas de unión entre las dendritas "C" donde hay posible presencia de porosidades; además se aprecia reducción del espaciado entre celdas, zonas "B".



Fig. 4.15

2.4.1.- CRECIMIENTO CELULAR DE LA INTERCARA LÍQUIDO-SÓLIDO.

Este aspecto morfológico subestructural de la cinética del crecimiento del sólido surge⁽¹⁰⁾ cuando un pronunciado gradiente de soluto, causado por la distribución en equilibrio de átomos de soluto y de solvente, crea una acumulación de soluto delante de la interfaz planar, que tiende a desestabilizar ese frente; condición que se aprecia en la figura 4.13 lado izquierdo inferior, para iniciar la presencia de subenfriamiento constitucional. En consecuencia, el efecto soluto-gradiente de temperaturas es el dominante y crea las oportunidades de desarrollar protuberancias a partir de ese frente planar, y hacer que sea suavemente ondulado donde las protrusiones se desarrollan en completas celdas, como se aprecia en la figura 4.16⁽⁴⁾; esas protrusiones van a ser cada vez más pronunciadas para producir microsegregación.

En esta figura 4.16 se esquematizan los modos de ruptura del frente planar en la intercara cercana a un borde de grano: en (a) el borde de grano produce una ranura en la intercara equilibrada; (b) cuando se inicia la ranura, las regiones adyacentes a los bordes de grano crecen más rápidamente y forman las protrusiones paralelas; (c) a medida que esas protuberancias crecen, aparecen protrusiones paralelas a los lados; y (d) las protuberancias primarias conducen a la formación periódica de hileras de colinas. Éstas, pueden verse en la figura 4.15. A medida que las condiciones de crecimiento se apartan de las requeridas para frente planar, se obtiene un número de subestructuras de transición, antes de que se logren desarrollar completamente celdas hexagonales, como las mostradas en la figura 4.17⁽¹³⁾. Las celdas

usualmente tienen⁽³⁾ morfología tipo elipsoidal que crecen en dirección opuesta a la de extracción de calor bajo condiciones bastante cercanas a la condición limitante para la correspondiente intercara planar.



Los signos de inestabilidad planar⁽¹²⁾ inicialmente recibieron el nombre de "pox" y corresponden a proyecciones que al generarse en una zona constitucionalmente subenfriada persisten y se desarrollan. Estos argumentos tienen justificación teórica convincente basada en fluctuaciones de parámetros de curvatura y de sus efectos sobre los aumentos de la energía libre del sistema; sin embargo, se ha establecido que la evolución de la interfaz está constituída por depresiones en ella y no por protuberancias, dándole el nombre de nodos, que corresponden tanto a depresiones asociadas a la intercara como al enriquecimiento localizado en soluto o en solvente. A medida que las celdas protruden (penetran) en el líquido, ese líquido intercelular se halla más enriquecido en soluto a medida que se aleja de las puntas de las celdas hacia la raíz de ellas⁽⁴⁾. Si se supone un diagrama de equilibrio de fases eutéctico simple, la máxima composición que puede alcanzar el líquido intercelular es la eutéctica, X_E . De hecho, el líquido a menudo alcanza este máximo aún cuando la composición inicial sea una muy pequeña fracción de X_E . El borde entre las regiones de crecimiento planar y celular es el lugar geométrico de las combinaciones de gradientes de temperaturas en el líquido delante de la intercara, G_L , y de los valores de la velocidad de su vance, R, que justamente balancean las tendencias a estabilizar y a desestabilizar el frente planar, descrito por la ecuación (4.33).

Una subestructura celular contenida dentro de un solo grano consiste⁽¹¹⁾ de un arreglo paralelo, normalmente hexagonal de celdas que están separadas entre sí por bordes de grano de bajo ángulo, como se esquematizan en la figura 4.17; en presencia de átomos de soluto, estos bordes responden fácilmente al ataque químico, aún en ausencia de segregación. Las subestructuras obtenidas también dependen⁽⁴⁾ de la orientación cristalográfica como se ven en la fotomicrografía de la figura 4.18, donde se presentan las secciones transversales de dos cristales Pb-Sn que crecen con una relación (G_L/**R**) ligeramente menor a la requerida para estabilidad.

En la figura 4.18.a, se observan celdas elongadas que crecen en dirección cercana a <110> donde la segregación se encuentra en regiones intercelulares planares; el crecimiento cristalino en una dirección <100>, figura 4.18.b, la segregación se concentra en forma más o menos cilíndrica en las regiones denominadas nodos.



Fig. 4.18

Para las dos orientaciones descritas, <110> y <100>, la intercara líquido-sólido adquiere morfologías como las esquematizadas en la figura 4.19, donde se desarrollan las perturbaciones de esa intercara. En el caso de celdas elongadas, en la intercara se crean surcos, figura 4.19.a y depresiones espaciadas con regularidad en el caso de nodos, figura 4.19.b.



La relativamente pequeña cantidad de soluto en aleaciones diluídas con altas relaciones (G_L/\mathbf{R}), independiente de la orientación cristalográfica se produce una subestructura regular similar a la esquematizada en la figura 4.17, donde las celdas inicialmente son el resultado de la difusión de soluto; sin embargo, la cristalografía ejerce su influencia especialmente a altas velocidades de crecimiento donde la dirección celular se desvía de la dirección del flujo calórico hacia la dirección dendrítica, es decir, <100> para metales cúbicos. Cuando el crecimiento es facetado, la figura 4.20 esquematiza la ruptura del frente planar líquido-sólido en sus etapas sucesivas que conducen a producir celdas facetadas; se ve que el desarrollo de las celdas facetadas es similar al descrito para el crecimiento no-facetado.

Se denomina segregación celular, a las diferencias en concentración de soluto entre el centro de las celdas y los bordes de ellas, producto del modo celular de crecimiento de la intercara líquido-sólido, lo cual está definido por la existencia de muy bajo grado de subenfriamiento constitucional delante de esa intercara. Se espera que la segregación sea más severa para sistemas donde $k_o < 1$ en los puntos de unión de las celdas hexagonales (nodos) como se esquematiza⁽¹⁾ en la figura

4.21. De manera similar, cuando $k_0 > 1$ se espera que las regiones entre los bordes de celdas se vea severamente disminuído en soluto, lo cual es una consecuencia de la retrodifusión; es de esperarse, que cuando se está enfriando la pieza en el estado sólido se debe reducir el grado de segregación celular.



Las variaciones en concentración de soluto a partir del centro de la celda hacia sus bordes se extiende a distancias del orden de magnitud de las celdas que está por los alrededores de 5 x 10^{-3} cm. La segregación celular puede ser de dos órdenes de magnitud mayor a la composición promedio; sin embargo, debido al corto alcance para la difusión del soluto se puede tender a uniformizar con relativa facilidad durante los tratamientos térmicos de homogeneización. En ciertos aspectos, la difusión durante el enfriamiento en el estado sólido puede producir descenso de la microsegregación celular.



Fig. 4.22

La figura 4.22⁽¹⁰⁾ corresponde a la microestructura a 100x de la aleación 96,3Al-2,3Si-0,9Cu-0,3Fe donde se demuestra que el crecimiento fue según modo celular y claramente se evidencia que la segregación de los elementos soluto delinean las regiones intercelulares. La anterior figura es una ampliación de la microestructura observada a 50x en

la figura 4.23⁽¹⁰⁾ cuya apariencia morfológica es dendrítica, para darnos una indicación de que el crecimiento de la intercara líquido sólido sucedió de acuerdo al modo planar.



Fig. 4.23

2.4.2.- CRECIMIENTO DENDRÍTICO DE LA INTERCARA LÍQUIDO-SÓLIDO.

Cuando se forman celdas regulares que crecen⁽⁴⁾ a relativamente bajas velocidades, su dirección de crecimiento es perpendicular a la interfaz líquido-sólido, independiente de la estructura cristalina. Sin embargo, cuando se incrementa la velocidad de crecimiento, los efectos cristalográficos empiezan a ejercer influencia y la dirección de crecimiento celular se desvía hacia direcciones cristalográficas preferenciales de crecimiento <100> para metales cúbicos. De manera simultánea, la sección transversal de la celda generalmente empieza a desviarse de su previa geometría circular, debido a efectos cristalográficos para producir una estructura denominada⁽⁴⁾ de rebordes o como cruz maltesa en materiales cúbicos, figura 4.24⁽³⁾. Esta figura muestra la transición de crecimiento celular a crecimiento dendrítico durante el crecimiento direccional en un gradiente de temperaturas positivo; y solamente bajo estas condiciones las celdas pueden existir como crecimiento estable en la figura 4.24.a. Cuando la inestabilidad intercelular puede conducir a formación de celdas dendríticos, se produce el modo de crecimiento celular dendrítico, figura 4.24.b.

El tipo de crecimiento de la interfaz similar a la figura 4.24.b se denomina celular-dendrítico porque es una morfología intermedia entre las celdas regulares y las dendritas. Un modelo matemático^(1,14,15) basado en que el crecimiento dendrítico es cooperativo, donde considera que la dendrita o la celda tiene forma elipsoidal como se muestra en la figura 4.25.a^(3,15) al tomar en cuenta las siguientes hipótesis: la forma de la punta dendrítica es elipsoidal; la interfaz planar se hace inestable y crece cuando la mínima perturbación creada sobre ella tiene una longitud de onda, λ_c ; tanto la

longitud de onda de la peturbación como el radio, r, de la punta elíptica son función de la velocidad de crecimiento, R, establecen la siguiente ecuación cúbica:

$$\mathbf{R} = \frac{2 D_{\mathbf{L}} (G_{\mathbf{L}} r^2 + 4\pi^2 \Gamma)}{(1 - k_0) (r^3 G_{\mathbf{L}} - 2r^2 X_0 m_{\mathbf{L}} + 4\pi^2 \Gamma)}$$
(4.38)

cuyas soluciones analíticas pemiten determinar el valor de la velocidad de transición, \mathbf{R}_{tr} , entre regímenes de bajas velocidades y de altas velocidades de crecimiento, como función del coeficiente de difusión del soluto, del gradiente de temperaturas en el líquido delante de la intercara, de la constante de distribución en el equilibrio, de la concentración de soluto, y del parámetro Gibbs-Thomson. Todas estas condiciones hacen posible describir el crecimiento de la intercara en dos regímenes, que son: Para bajas velocidades, el gradiente térmico es el factor a ser tomado en cuenta, debido a que al decrecer \mathbf{R} , la punta del radio aumenta y cuando se alcanza el valor limitante crítico, \mathbf{R}_{cs} , el radio tiende a infinito, es decir, la interfaz planar es estable; esto quiere decir que \mathbf{R}_{cs} corresponde a la velocidad de crecimiento en el límite del subenfriamiento constitucional. Para altas velocidades, es el gradiente térmico el factor que no tiene efecto y la punta de la dendrita es función decreciente a pesar de que la temperatura en la intercara y la concentración en las cercanías a ella son crecientes solo con la velocidad. La figura 4.25.b^(3,15) es una representación gráfica de la expresión cúbica (4.38).





Fig. 4.25

Cuando $\mathbf{R} < \mathbf{R}_{cs}$, el radio de la punta de la celda o de la dendrita elipsoidal es:

$$r = \frac{2D_{\mathbf{L}}}{(\mathbf{1} - \mathbf{k}_0) \mathbf{R}} + \frac{2X_0 \mathbf{m}_{\mathbf{L}}}{G_{\mathbf{L}}}$$
(4.39)

Para altas velocidades de avance de la interfaz, es decir para $\mathbf{R} > \mathbf{R}_{cs}$, es:

$$r = 2\pi \sqrt{\frac{D_{\mathbf{L}}\Gamma}{\mathbf{R}k_0 \Delta T_0}}$$
(4.40)

siendo ΔT_o la diferencia de temperaturas entre la del liquidus y la del solidus.



De manera gráfica, la figura 4.26 relaciona las morfologías de la intercara líquido-sólido en función de las longitudes de onda, λ , de las perturbaciones y del radio de la punta elipsoidal, r, respecto a la velocidad de avance de la interfaz, **R**, dadas por la expresión cúbica (4.38) para producir celdas y dendritas, donde **R**_{cs}, corresponde a la velocidad de crecimiento en el límite del subenfriamiento constitucional, ecuación (4.33). En la figura 4.26 se indica la morfología de la interfaz que se espera para las diferentes regiones de crecimiento, siendo planar a velocidades menores a **R**_{cs}; también puede verse que al aumentar la velocidad de avance de la intercara, se produce un incremento en la longitud de onda de la peturbación y alcanza un máximo, que corresponde al valor λ_c y luego empieza a descender. Este valor máximo en el valor de λ implica que la morfología de la interfaz cercana al límite de estabilidad debe consistir de celdas aplanadas en vez de celdas elongadas y del tipo dendrítico menos ramificado que se obtiene a velocidades ligeramente mayores; con el aumento de la velocidad de crecimiento, las dendritas tienden a ser cada vez más finas hasta desaparecer a muy altas velocidades de crecimiento y producir nuevamente una interfaz planar. Claramente se puede ver en la figura 4.14 que la

morfología de la interfaz ha alcanzado el valor donde justamente se rompe el frente planar, aprciándose un gran radio de la interfaz no-facetada, lo cual es una indicación de escaso subenfiamiento constitucional, como el esquematizado en la figura 4.26.

El punto en donde la estructura celular alcanza a ser dendrítica es un problema controversial en la terminología de la solidificación⁽⁴⁾; alguna bibliografía designa la transición cuando el crecimiento es cercano a su orientación cristalográfica, figura 4.24.b, y otra bibliografía prefiere describirla como dendrítica solamente cuando los brazos secundarios se hacen discernibles, figura 4.24.c.

Otro punto muy importante en la terminología que requiere ser aclarado en las estructuras dendríticas es⁽⁴⁾ la diferencia entre dendrita y brazo dendrítico. La porción central de la estructura en la figura 4.26.c que está creciendo en aproximadamente la dirección opuesta a la de extracción del calor, se denomina brazo dendrítico primario; las protrusiones en forma de rodillos que crecen perpendicularmente a los brazos dendríticos primarios, se les llama brazos dendríticos secundarios. Es importante tomar en cuenta que esos brazos corresponden a un mismo grano, figura 1.12, debido a que los granos han crecido a partir de un mismo núcleo y tienen la misma orientación cristalográfica; por lo tanto, en la terminología que utilizamos en el curso son de la misma dendrita.



Cualitativamente, los brazos secundarios se forman debido a que la intercara de la punta de la celda es aproximadamente la de un paraboloide, figura 4.25.a, que se hace inestable. La fuerza motora para esa inestabilidad es el subenfriamiento constitucional en el líquido justamente detrás de las puntas de las celdas (dendritas). Es de esperarse, que al igual que para la ruptura del frente planar, esta inestabilidad debería depender de aproximadamente las mismas variables que son G_L y **R**.

A partir de la ecuación (4.36) se infiere que durante cualquier proceso de solidificación, que puede ser de piezas o de soldaduras, la estabilidad de la intercara líquido-sólido está controlada por la cantidad de subenfriamiento constitucional que exista delante de esa intercara que avanza; por lo tanto, se ve influenciada por factores como la cantidad total de elementos aleantes o impurezas que estén presentes en el líquido, X_o ; por la velocidad local de crecimiento cristalino, **R**; y por el gradiente térmico en el líquido, G_1 .

Los efectos combinados del contenido de aleantes, de la velocidad de crecimiento, y del gradiente térmico, se presentan de manera esquemática en la figura $4.27^{(13)}$. En esta figura 4.27 se puede ver que un frente planar de solidificación estará favorecido por altos valores de la relación (G_L/\mathbf{R}) que está de acuerdo con las predicciones de la ecuación (4.36). Para bajos valores de la relación (G_L/\mathbf{R}), la morfología de la intercara cambia a celular, celular-dendrítica, o dendrítica; dependiendo del grado de subenfriamiento constitucional delante de la intercara líquido-sólido que va avanzando.

En soldaduras, normalmente la relación (G_L/\mathbf{R}) cercana a la línea de fusión es lo suficientemente grande como para facilitar la solidificación celular, eso indica⁽¹³⁾ que el gradiente de temperaturas en la piscina de líquido disminuye, sin embargo, permite que a medida que nos alejamos del borde de fusión, se desarrolle una subestructura del tipo celulardendrítica en las áreas centrales de la región de granos columnares; esta subestructura puede cambiar a dendrítica, en las áreas de la línea central de la soldadura si el grado de subenfriamiento constitucional enfrente de la intercara que avanza es lo suficientemente grande.



La figura 4.28⁽¹³⁾ sirve para efectuar burdas evaluaciones de la microestructura de solidificación, cuando se toma en cuenta el gradiente de temperaturas en el líquido y el crecimiento cristalino avanza a una velocidad **R** variable. Para interpretar esta figura 4.28, al movernos desde la región izquierda inferior hacia la derecha superior a lo largo de las líneas a 45°, se conduce a un refinamiento de la estructura sin cambiar la morfología; es decir, se mantiene constante la relación (G_L/\mathbf{R}) . Si atravesamos estas líneas pasando desde la región superior izquierda hacia la región inferior derecha, se producen cambios en la morfología de crecimiento de planar a crecimiento celular o a crecimiento dendrítico. Las bandas anchas a 45° definen las regiones sobre las cuales se cambia de una subestructura a otra.

3.- SEGREGACIÓN.

Un aspecto a considerar durante el proceso de solidificación es la segregación de soluto, que se refiere a las diferencias en concentración de soluto en regiones específicas de la pieza, que persiste como una microestructura de vaciado; sus orígenes se esquematizan en la figura 4.29, donde se correlaciona el enfriamiento en el rango líquido-sólido con la formación de una dendrita de fase primaria.



Esto se debe a la redistribución del soluto durante la solidificación, lo que además, genera la concentración de otros soluto en el líquido remanente, debido a que la segregación ocurre tanto con respecto a elementos aleantes como impurezas. El modelo final se puede observar ya sea como un gradiente composicional en una monofase o como concentración local de una segunda fase. La inherente tendencia que tiene un sistema de aleaciones, se representa mediante el coeficiente de

distribución en el equilibrio, k_0 , ecuación (2.4), debido a que la redistribución del soluto durante la solidificación genera la concentración de otros soluto en el líquido remanente, debido a que la segregación ocurre tanto con respecto a elementos aleantes como a las impurezas. El modelo final se puede observar ya sea como un gradiente composicional en una monofase o como concentración local de una segunda fase.

Los factores constitucionales que producen una fuerte tendencia a segregación del soluto, son: amplios rangos de solidificación; pendientes suaves de las líneas de liquidus; y baja solubilidad en el estado sólido. Aún cuando la inherente tendencia a la segregación está dada por el coeficiente de distribución, tanto el grado como el modo de segregación dependen de las condiciones de solidificación de la pieza, lo que incluye a la velocidad de enfriamiento; al modo en que se desarrolla la estructura de granos; y al movimiento de los cristales junto a los efectos producidos por fuerzas de diversa índole sobre el líquido remanente.

El fenómeno de segregación, que fuertemente afectan a las propiedades físicas, mecánicas, y químicas del producto vaciado, se le clasifica en dos tipos:

- a).- microsegregación, es un fenómeno de corto alcance y sucede en las regiones que comprende tanto a las celdas como a los brazos dendríticos secundarios, en donde, en la escala microscópica, hay sucesivo enriquecimiento en soluto para producir capas sucesivas dentro de las dendritas y celdas, como se esquematiza en el lado derecho de la figura 4.29. La microsegregación se clasifica⁽¹⁾ en: celular, dendrítica, y de bordes de grano.
- b).- macrosegregación, es un fenómeno de largo alcance y se refiere a toscas diferencias en concentración de soluto entre las diferentes zonas de cualquier pieza vaciada, normalmente ocurre para distancias mayores a unos pocos diámetros de grano, como se explicó para el bandeado, figures 4.9 a 4.11. La macrosegregación se subdivide⁽¹⁾ en: (a), la que ocurre previo a la solidificación que incluye gravitatoria y Ludwing-Soret; y (b) la que ocurre durante la solidificación que incluye normal, inversa, pecas (freckles), bandeado, y de lingotes.

La segregación surge⁽¹⁾ a consecuencia de un periódico enriquecimiento y/o disminución de elementos soluto ocasionado por el avance del frente de solidificación bajo condiciones de estado no-estacionario, para determinar la naturaleza y la cantidad de esa segregación de soluto. En el caso de la macrosegregación, es de gran importancia el gran intervalo de flujo de fluído del líquido sin solidificar.

3.1.- MICROSEGREGACIÓN.

En la solidificación de aleaciones comerciales, la intercara líquido-sólido es dendrítica, donde aparte del rechazo longitudinal de soluto (macrosegregación), en gran parte del líquido se produce transporte lateral en dirección perpendicular

al eje de las dendritas, como se ilustra en la figura $4.30^{(13)}$. Estos eventos conducen a microsegregación que se extiende⁽¹⁶⁾ a órdenes de la mitad del espaciado entre brazos dendríticos, λ , menores a 0,15 mm. Entre los tipos de microsegregación se encuentran⁽¹⁾ los siguientes: celular, dendrítica, y en bordes de grano cuando son pequeños.



3.1.1.- MICROSEGREGACIÓN CELULAR.

La figura 4.31⁽⁴⁾ muestra un esquema del modelo de crecimiento celular y de la distribución de soluto en la dirección de crecimiento "x". Cuando se supone no hay convección en el líquido delante de la celda, la composición promedio del líquido a cualquier distancia entre la raíz y la punta de esa celda a lo largo del eje de crecimiento "x", figura 4.31, es \overline{X}_1 que decrece hasta un valor promedio de la punta de la celda, \overline{X}_1 , y alcanzar finalmente la composición nominal del líquido X_0 a grandes distancias.

Consideremos un elemento de volumen, figura 4.31⁽⁴⁾, a la que se le analiza la distribución de soluto en la dirección transversal "y", es decir en la zona pastosa; este elemento de volumen se caracteriza por tener un pequeño espesor en la dirección de crecimiento y se extiende hasta una distancia "?" a partir del centro de la celda hacia el punto medio entre las puntas de dos celdas vecinas de la zona pastosa. A medida que las celdas se embastecen o se engruesan, el soluto rechazado difunde hacia el centro de las regiones entre celdas, de manera que el líquido en la dirección "y" es de

composición no-uniforme. La máxima diferencia en composición para cualquier valor de "x" en la figura 4.32⁽⁴⁾, que es una ampliación del elemento de volumen de la figura 4.31, es $(\Delta X_L)_{máx.}$. Al suponer equilibrio en la intercara, en ella su composición en soluto es X_L^* , la composición del sólido es $k_o X_L^*$, y la composición promedio es \overline{X}_L , que se encuentra entre X_L^* y $[X_L^* - (\Delta X_L)_{máx.}]$.





Para el análisis se hacen las siguientes suposiciones: (1), las isotermas son planares y perpendiculares a la dirección de crecimiento; (2), el espaciado entre celdas se autoajusta de tal manera que el subenfriamiento constitucional en las regiones intercelulares es muy pequeño; (3), el tamaño de la celda es lo suficientemente grueso como para que el efecto del radio de curvatura sobre la temperatura de fusión es despreciable; y (4), la difusión en el estado sólido es despreciable. Las dos primeras hipótesis equivalen a decir (a), que a cualquier distancia "y" detrás de las puntas de las celdas (x < x_t) el líquido es composición aproximadamente uniforme, $X_L = X_L^*$; y (b), que esta composición de líquido está dada por el diagrama de equilibrio de fases. Esto es, para x $\leq x_t$ al suponer constante la pendiente de la línea de liquidus, se cumple:

$$X_{L} - X_{o} = (1/m_{L}) (T - T_{L})$$
 (4.41);

es decir:

$$-\Delta X_{o} m_{L} = \Delta T_{o} \qquad (2.6),$$

siendo T la temperatura en el punto "x".

Al derivar la ecuación (4.41) con respecto a "x" y tomando $G = (\partial T/\partial x)$ el gradiente térmico en la región de temperaturas donde coexisten el líquido y el sólido (x < x_t), el gradiente de concentraciones ($\partial X_L/\partial x$) está dado por:

$$\frac{\partial X_{\mathbf{L}}}{\partial x} = \frac{G}{m_{\mathbf{L}}}$$
(4.42) para (x < x_t).

El soluto se difunde hacia este gradiente de composiciones de concentraciones de soluto y se aleja de las puntas de las celdas; en consecuencia, la isoconcentrada en las puntas de las celdas tiene la composición X_t , donde $X_t > X_o$, figura 4.31.

En el estado estacionario, los requerimientos de no acumulación de soluto delante de la intercara conduce a:

$$\mathbf{R} \left(\mathbf{X}_{t} - \mathbf{X}_{0} \right) = - \mathbf{D}_{\mathbf{L}} \left(\frac{\partial \mathbf{X}_{\mathbf{L}}}{\partial \mathbf{x}} \right)_{\mathbf{X} = \mathbf{X}_{t}}$$
(4.43)

Al combinar estas dos últimas ecuaciones se obtiene:

$$X_t = (1 - a) X_0$$
 (4.44)

donde el parámetro "a" está dado por:

$$a = - \frac{D_L G}{m_L \mathbf{R} X_o}$$
(4.44).

La temperatura de las puntas de las dendritas, T_t , es reducida a la temperatura del liquidus de la aleación de composición X_t , o, a partir de las ecuaciones (4.41) y (4.43) se obtiene:

$$\mathbf{T}_{\mathbf{t}} = \mathbf{T}_{\mathbf{L}} - \mathbf{a} \, \mathbf{m}_{\mathbf{L}} \, \mathbf{X}_{\mathbf{0}} \tag{4.45}$$

Una manera conveniente de comparación entre la anterior teoría y la experimentación es mediante la definición de un coeficiente de distribución efectivo para las puntas, k_t , como:

$$\mathbf{k}_{t} = \frac{\mathbf{k}_{o} \mathbf{X}_{t}}{\mathbf{X}_{o}} \tag{4.46}$$

Cuando hay convección, kt varía con el parámetro "a" así:

$$k_t = (1 - a) k_o$$
 (4.47).

Otra manera posible de comparar los experimentos con la teoría de solidificación celular, es tomando en cuenta que en el modelo anteriormente descrito se puede escribir el balance total de masa para el soluto en el elemento de volumen de las figuras 4.31 y 4.32. Si se supone que solamente existe flujo de soluto por difusión y que tanto las densidades del sólido como del líquido son constantes e iguales entre sí, se tiene:

$$\frac{\partial \overline{X}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{\mathbf{L}} \mathbf{f}_{\mathbf{L}} \frac{\partial X_{\mathbf{L}}}{\partial x} \right]$$
(4.48)

Acumulación de soluto = Soluto que entra - Soluto que sale por difusión

Sabiendo que \overline{X} es la composición promedio del elemento de volumen en el instante "t" correspondiente a la fracción líquida f_L . El cambio neto en la composición de soluto como conjunto es la suma de los cambios en el líquido y en el sólido:

$$\frac{\partial \overline{X}}{\partial t} = X_{\mathbf{L}} \left(1 - f_{\mathbf{L}} \right) \frac{\partial f_{\mathbf{L}}}{\partial t} + f_{\mathbf{L}} \frac{\partial X_{\mathbf{L}}}{\partial t}$$
(4.49)

Para la solidificación en estado estacionario, se cumple:

$$\frac{\partial \mathbf{f}_{\mathbf{L}}}{\partial \mathbf{x}} = -\frac{1}{\mathbf{R}} \frac{\partial \mathbf{f}_{\mathbf{L}}}{\partial t}$$
(4.50)

$$y$$

$$\frac{\partial \mathbf{X}_{\mathbf{L}}}{\partial \mathbf{x}} = \frac{\partial \mathbf{X}_{\mathbf{L}}}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial \mathbf{x}} = \frac{G}{\mathbf{m}_{\mathbf{L}}}$$
(4.51)

Al combinar las ecuaciones (4.48) a (4.51) e integrando entre los límites $X_L = (1 - a) X_o$ cuando $f_L = 1$, produce la redistribución local de soluto que está descrita por la expresión:

$$\mathbb{X}_{5}^{*} = k_{0} \mathbb{X}_{0} \left[\frac{a}{k_{0}-1} + (1 - \frac{a k_{0}}{k_{0}-1})(1 - f_{5})^{(k_{0}-1)} \right]$$
(4.52)

siendo $X_S^* = k_o X_L$ es la composición del sólido en la intercara líquido-sólido cuando se ha formado la fracción de sólido f_S en dicho elemento de volumen. Dado que se ha supuesto que no hay difusión en el sólido, X_S^* tambien corresponde a la isoconcentrada que envuelve a la fracción en peso de sólido, f_S , en el elemento de volumen, figura 4.29. La ecuación (4.52) de ninguna manera depende de la geometría de la celda que está creciendo.

En las figuras 4.31 y 4.33⁽⁴⁾, bidimensionalmente, para celdas elongadas, se esquematiza un adecuado elemento de volumen. En la figura 4.33 al lado izquierdo bidimensionalmente se muestra un elemento de volumen para una celda elongada y en el lado derecho para una celda regular donde las líneas punteadas corresponden a las isoconcentradas para cada uno de los valores de fracción solidificada, f_8 , indicadas en ella; la fracción sólida dentro de una determinada isoconcentrada de ese volumen elemental es proporcional a la distancia fraccional (y/k) a lo largo de ese elemento de volumen.





Fig. 4.34

Cuando las microestructuras son irregulares, el elemento de volumen apropiado es aquel que es suficientemente grande como para que la composición local promedio sea tratada como un elemento diferencial; es decir, su sección transversal perpendicular a la dirección del flujo calórico debe ser de varios espaciados entre celdas.

Es importante enfatizar que la microsegregación ocurre en distancias del orden del espaciado entre celdas y no sobre el crystal como un todo, recordando que para predecirla es necesario utilizar la ecuación (4.52). Cuando "a = 0", se espera aproximadamente 9 % de eutéctico ($f_E \approx 0,09$) en las regiones intercelulares. Cuando el parámetro "a" tiene muy altos valores, se predice sustanciales cantidades de eutéctico. De hecho, hasta tanto se formen celdas como un todo, es decir hasta que el valor del parámetro "a = - [(1 - k_o)/k_o]", se predice algo de eutéctico en las regions intercelulares, no importa cuán baja es la composición original; la figura 4.34⁽⁴⁾ muestra los perfiles de microsegregación en una aleación Al-4,5 ^w/_oCu para diferentes valores del parámetro "a".

3.1.2.- MICROSEGREGACIÓN DENDRÍTICA.

La segregación dendrítica es la microsegregación resultante de la redistribución de soluto durante la solidificación dendrítica denominada en inglés como coring, y consiste de una variación en la concentración de soluto entre el centro y el exterior de un brazo dendrítico, como se esquematiza en la figura 4.35⁽¹⁵⁾. En casos extremos de acumulación de soluto entre los brazos dendríticos que van creciendo, puede conducir a la formación de segundas fases en las regiones interdendríticas en cantidades significativamente mayores a las predichas por los diagramas de equilibrio de fases.



En la figura 4.30⁽¹³⁾, se ha esquematizado las variaciones de concentración a través del espaciado entre dos celdas o dos dendritas adyacentes, lo que sirve para ilustrar la caracterización de la cantidad de microsegregación, que puede ser determinada mediante la Relación de Segregación, SR dada por la expresión⁽¹⁶⁾:

$$SR = (X_{máx}/X_{mín})$$
 (4.53);

siendo $X_{máx}$, la máxima concentración de soluto en la región interdendrítica, y $X_{mín}$, la mínima concentración de soluto en el tallo dendrítico. Estas diferencias de concentración son relativamente fáciles de determinar mediante microanálisis en microscopía electrónica, ya que las intensidades son proporcionales al contenido de soluto en el punto de análisis en la pieza; por lo tanto las diferencias en intensidad son indicativas de las diferencias de concentración de soluto.

La figura 4.35, muestra la distribución de soluto que se espera se encuentre en una barra sólida, que ha sido enfriada desde el estado líquido, bajo diferentes condiciones de mezcla de soluto en el líquido. El engrosamiento o el embastecimiento de un brazo dendrítico puede considerarse, de la manera más simple, como la solidificación unidireccionalmente progresiva de un conjunto de barras en miniatura. La variación del soluto a partir del centro hacia el exterior del brazo de las dendritas seguirá uno de los perfiles de la figura 4.12, dependiendo de las condiciones de mezclado en el líquido. La figura 4.36⁽⁴⁾ muestra la naturaleza compleja de los perfiles de concentración de soluto en una dendrita columnar, evidenciado mediante microanálisis por microscopía electrónica. Dado que corresponde a un acero al carbono, ese perfil de distribución es para este elemento. Claramente se refleja la morfología anisotrópica del crecimiento dendrítico. La microsegregación es más severa a través y entre los brazos dendríticos primarios que a través y entre los brazos dendríticos.



Fig. 4.36

Aún cuando no exista diferencia fundamental en el modo de solidificación, la relativa severidad de la segregación, es decir la relación entre la máxima a la mínima concentración de soluto, es mayor para bajas concentraciones de soluto en las aleaciones. Tanto las dendritas columnares como las equiaxiales presentan los mismos rasgos microestructurales.

La segregación dendrítica generalmente ocurre cuando hay una relación (G_L/\mathbf{R}) lo suficientemente baja como para que el parámetro "a" en la ecuación (4.52) sea despreciable, figura 4.34, y por lo tanto dicha ecuación se reduce a la ecuación (4.13) denominada ecuación de Scheil. En esta ecuación, X_S^* es la composición de la isoconcentrada que rodea a la fracción en peso de sólido, f_S , durante y después de la solidificación del elemento de volumen, figura 4.29. La ecuación (4.52) no se aplica a la pieza vaciada como un todo sino a una región delgada del orden de un brazo dendrítico o celda.

Las discrepancias cuantitativas producidas entre el uso de la ecuación (4.52) y la experimentación, surgen a partir de los siguientes dos factores: (1) en la mayoría de las aleaciones ocurre algo de difusión en el sólido, antes y después de la solidificación; y (2) el radio de curvatura modifica la solidificación de tal manera que en algunas partes del elemento de volumen hay fusión local, mientras que en otras hay solidificación, figura $4.37^{(4)}$.



En la figura 4.37 se esquematiza el crecimiento dendrítico de una aleación para una posición fija de la pieza para diferentes etapas de la solidificación, desde (a) hasta (d); es de notar que muchos de los brazos más pequeños han desaparecido, mientras que los más grandes son los que crecen. En la ecuación (4.13) cuando el coeficiente de distribución en el equilibrio es constante, predice que en aleaciones se formará algo de eutéctico, no importa cuán baja es la composición inicial, lo cual está de acuerdo con la experimentación práctica.

Al correlacionar la temperatura con la composición como se aprecia en las figuras 2.2 y 4.13, a partir de la ecuación de Scheil, ecuación (4.12) se puede obtener la variación de la fracción sólida, f_s , en función de la temperatura T entre la del liquidus y la del solidus, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\mathbf{f}_{S} = \mathbf{1} - \left(\frac{\mathbf{T}_{f} - \mathbf{T}}{\mathbf{T}_{f} - \mathbf{T}_{L}}\right)^{-\left[\frac{1}{1 - k_{0}}\right]}$$
(4.54)

Si se realizan las siguientes dos consideraciones⁽¹⁷⁾: (a) que la difusión en el sólido es pequeña de manera que el gradiente de composiciones químicas del soluto en la intercara líquido-sólido no cambia de manera apreciable con la difusión; y (b) que la velocidad de ensanchamiento del brazo dendrítico es constante, conduce al modelo Brody-Flemings:

$$X_{S}^{*} = k_{0} X_{0} \left[1 - \frac{f_{S}}{1 + \alpha k_{0}} \right]^{(k_{0} - 1)}$$
(4.55)

 X_s^* es la isoconcentrada que rodea a la fracción de sólido, f_s , durante (pero no después de) la solidificación y α es un parámetro adimensional de Fourier denominado coeficiente de retrodifusión (back diffusion), definido por:

$$\alpha = \frac{4 D_{s} t_{f}}{\lambda^{2}}$$
(4.56)

siendo t_f el tiempo entre el inicio y el final de la solidificación denominado tiempo local de solidificación, y λ es la mitad del espaciado entre brazos dendríticos. La cantidad de difusión depende, no solamente del tiempo local de solidificación, sino también de la relación adimensional " αk_0 "; debido a que la difusión es significativa para valores de $\alpha k_0 \ge 0,1$. En este caso, la concentración instantánea del soluto en el sólido en la intercara líquido-sólido durante su crecimiento está dada por:

$$X_{5}^{*} = k_{0} X_{0} \left[1 - (1 - 2\alpha k_{0}) f_{5} \right]^{\left(\frac{k_{0} - 1}{1 - 2\alpha k_{0}}\right)}$$
(4.57)

al correlacionarla con la temperatura para el modelo Brody-Flemings, se obtiene:

$$\mathbf{f}_{S} = \frac{1}{1 - 2\alpha \mathbf{k}_{0}} \left\{ \mathbf{1} - \left[\frac{\mathbf{T}_{i} - \mathbf{T}}{\mathbf{T}_{i} - \mathbf{T}_{L}} \right]^{\left[\frac{1 - 2\alpha \mathbf{k}_{0}}{\mathbf{k}_{0}} - 1 \right]} \right\}$$
(4.58)

Un modelo modificado⁽¹⁸⁾ al de Brody-Flemings expuesto anteriormente donde considera⁽³⁾ que la difusión en el líquido es lo suficientemente rápida para evitar el establecimiento de cualquier gradiente de concentración delante de la intercara líquido-sólido, reemplaza el parámetro adimensional α por otro parámetro adimensional α ' de retrodifusión que es una nueva función, definida por:

$$\alpha' = \alpha [1 - \exp\{-(1/2\alpha)\}] - 0.5 \exp\{-(1/2\alpha)\}$$
(4.59)

lo que se traduce en la expresión para determinar la concentración de soluto en el sólido en la intercara líquido-sólido de acuerdo al modelo de Clyne-Kurz:

$$X_{S}^{*} = k_{0} X_{0} \left[1 - (1 - 2\alpha' k_{0}) f_{S} \right]^{\left(\frac{k_{0} - 1}{1 - 2\alpha' k_{0}}\right)}$$
(4.60)

La suposición de rápida difusión en el líquido es razonable en el caso de muy altos coeficientes de difusión en el líquido, fuerte convección en él, y/o muy pequeño tamaño del sistema, L, al compararlo con el espesor de la capa borde en el sólido, δ_{s} , similar a lo expresado por la figura 4.12.c. En este caso, el espesor de la capa borde debido a la retrodifusión tomará⁽³⁾ un valor entre cero y el infinito, dependiendo del valor del coeficiente de difusividad del soluto en el sólido. Lo cual conduce a que durante la solidificación haya interacción entre la intercara y regiones alejadas de ella, produciendo una completa distribución del soluto que será esencialmente similar a un gran transitorio final que empieza en la

concentración inicial del sólido, $k_0 X_0$. Este comportamiento está descrito por la ecuación de Scheil que predice una concentración infinita al final de la solidificación; en la práctica se va a producir eutéctico.

La figura 4.38⁽³⁾ esquematiza el perfil de concentraciones de soluto para completo mezclado en el líquido y algun grado de difusividad del soluto en el estado sólido. Para el caso de la descripción del perfil de concentraciones del soluto al final de la solidificación en los procesos reales es imprescindible tomar en cuenta la retrodifusión trasera que sucede en el sólido, es decir cuando en la figura 4.38 el frente de solidificación, x', tiende al valor L; debido a que el gradiente de concentraciones en el sólido es sustancialmente grande.

Al realizar un simplificado balance de masa en la intercara, se encuentra⁽³⁾ que el soluto rechazado por el sólido hacia la intercara líquido-sólido, representada por la superficie A_1 dentro de la distancia "dx" parcialmente incrementará de manera uniforme la concentración del líquido en la intercara en un factor dX_L, representado por la superficie A_2 , y de hecho aumentará el gradiente de concentración en el sólido por aumento del flujo de soluto dentro del sólido, representado por la superficie A_3 . La conservación de masa requiere que la suma de las cantidades descritas por esas tres superficies sea cero.



Si la difusividad del soluto en el sólido es muy rápida, caso del carbono en el hierro- δ , la capa borde δ_s en el sólido es muy grande. En el límite, debido a interacción con el borde inicial del sistema, es decir para x' = 0, el gradiente

de concentración en el sólido disminuirá, para conducir al caso extremo de retrodifusión infinitamente rápida, y por lo tanto al alcanzarse la solidificación en el equilibrio se cumple la regla de la palanca. En este caso, al final de la solidificación se producirá un sólido homogéneo cuya composición es X_o . La cantidad de retrodifusión dependerá del parámetro adimensional α que describe la relación entre la capa borde difusiva en el sólido, δ_s , y el tamaño del sistema, L.

La determinación del perfil de fracción solidificada f_s en función de la temperatura de la intercara líquido-sólido durante la solidificación de la fase primaria, se realiza mediante la ecuación:

$$\mathbf{f}_{S} = \frac{1}{1 - 2 \, \boldsymbol{\omega}' \mathbf{k}_{0}} \left\{ \mathbf{1} - \left[\frac{\mathbf{T}_{i} - \mathbf{T}}{\mathbf{T}_{i} - \mathbf{T}_{L}} \right]^{\left[\frac{1 - 2 \, \boldsymbol{\omega}' \mathbf{k}_{0}}{\mathbf{k}_{0}} - \mathbf{1} \right]} \right\}$$
(4.61)

3.1.3.- MICROSEGREGACIÓN EN BORDES DE GRANO.

Durante la solidificación, la microsegregación en bordes de grano surge a partir de dos fuentes de origen. La primera de ellas yace paralela a la dirección de crecimiento, donde por requerimientos de la energía superficial da origen a las ranuras en los bordes de grano, como se aprecia en las figuras $4.39^{(1)}$ y $4.14^{(8,10)}$, donde el borde de grano encuentra a la intercara líquidosólido. Las ranuras tienen profundidades típicas del orden de 10^{-3} cm. En presencia de subenfriamiento constitucional, las condiciones son energyéticamente favorables para la generación de significativa segregación hacia las ranuras en los bordes de grano, donde evidencias experimentales demuestran que la segregación de soluto hacia este tipo de bordes está enfatizada por el crecimiento con una intercara celular, figuras 4.14 y 4.15. Cuando ocurre el crecimiento dendrítico, la situación es más compleja debido a los efectos predominantes que ejercen los diferentes tipos de movimientos que suceden en los espacios interdendríticos.



El segundo tipo de microsegregación en bordes de grano es el resultado del impedimento producido por dos intercaras líquido-sólido que see mueven con una componente de crecimiento perpendicular o aproximadamente normal entre sí, figuras $4.40^{(1)}$ y 4.5 indicada con la letra C. Para el crecimiento macroscópico de bordes planares, donde pueden existir celdas que no afectan la situación, en aleaciones que solidifican hay apilamiento de soluto, para k_o < 1, que converge para producir una región con extremadamente elevadas concentraciones de soluto. De hecho, el impedimento en el borde recibe dos transitorios finales, figuras 4.13, 4.22, 4.29, y 4.34. Este tipo de segregación debe ser considerada que es más adecuada dentro de la macrosegregación.



3.2.- MACROSEGREGACIÓN.

La segregación de largo alcance es el resultado ya sea de cambios que ocurren en el líquido antes de que el frente de solidificación alcance grandes distancias en la pieza vaciada, o como resultado de movimientos en el fluído dentro de la región pastosa detrás del frente de solidificación.

3.2.1.- SEGREGACIÓN POR GRAVEDAD.

La macrosegregación por gravedad normalmente se produce durante las primeras etapas de la solidificación, antes, o justo después, que se ha formado el crecimiento de los núcleos de fase sólida. Es el resultado de que las diferencias en densidad ocasionan movimientos diferenciales dentro del líquido. El caso más simple es para aleaciones líquidas donde las especies atómicas poseen valores muy diferentes en densidad, para producir piezas sólidas donde las regiones superiores en ellas están enriquecidas en el elemento de menor valor de densidad, y en el fondo de las piezas hay

enriquecimiento del elemento de mayor valor de densidad. Ejemplos importantes son las aleaciones Cu (8,24 g/cm³)-Pb (10,04 g/cm³).

Es de gran importancia de tomar en cuenta, la macrosegregación por gravedad en sistemas polifásicos, debido a que si hay la formación de dendritas libres, su densidadd relativa con respecto al líquido remanente en primer lugar determina la forma de su movimiento. Unos ejemplos ilustrativos son las aleaciones de base estaño que contiene cobre y antimonio usadas con propósitos de servicio antifricción; durante su solidificación hay la formación de dos tipos de fases intermetálicas: cuboides SbSn de menor densidad que el líquido y agujas de Cu₆Sn₅ de densidad mayor al líquido. De manera aislada, los cuboides de SbSn flotan hacia la superficie del líquido remanente mientras que simultáneamente las agujas de Cu₆Sn₅ tienen tendencia a sumergirse en ese líquido; estos hechos, conducen a la formación de un entramado que tiende a mantenerse segregado. Debido a que durante la solidificación hay contracción volumétrica, las dendritas tienden a sumergirse para dar origen a efectos de macrosegregación.

En ausencia de convección, la velocidad de precipitación o de decantación de las partículas de segundas fases que se han nucleado y crecido, v, está controlada por la ecuación de Stokes, que para cuerpos de geometría esférica de radio, r, en un líquido de viscosidad, η, es:

$$v = \frac{2 g r^2 (P_5 - P_L)}{9 \eta}$$
(4.62)

En la anterior ecuación, ρ_L y ρ_S son las densidades del líquido y del sólido, respectivamente. No se espera que las velocidades de decantación sean altas y hay evidencias experimentales⁽¹⁾ que la agitación debida a convección térmica de manera significativa es mayor que las diferencias de densidades. De hecho, la existencia ya sea de agitación convectiva libre o de agitación convectiva forzada dará origen a distribuciones no uniformes de las fases libres que etán flotando en el líquido.

3.2.2.- EFECTO LUDWIG-SORET.

Es un fenómeno de macrosegregación de menores consecuencias, pero que no por eso deja de ser interesante de ser considerado ya que produce defectos de segregación de soluto durante la solidificación. Se refiere al comportamiento de la no uniformidad en la composición química de una aleación líquida aparentemente homogénea, mantenida en gradientes de temperaturas. Ejemplos: Las aleaciones de los sistemas Pb-Sn, Cu-Sn, y Zn-Sn cuando son mantenidas en gradientes de temperaturas, hay experiencias⁽¹⁹ que han revelado que el estaño siempre migró hacia regiones de alta

temperatura, lo cual es debido a efectos convectivos en el líquido para conducir a resultados significativamente divergentes del comportamiento ideal.

3.2.3.- SEGREGACIÓN NORMAL.

Este tipo de segregación usualmente se asocial al movimiento de una intercara líquido-sólido planar o casi planar, considerada en terminos de distribuciones de soluto paralelas a la dirección de crecimiento. Normalmente se desprecian las concentraciones promedio cuando se describe la segregación normal. Para sistemas de aleaciones donde el coeficiente de distribución en el equilibrio es menor que la unidad, se espera uno u otro de los tipos de comportamientos mostrados en las figuras 4.12 y 4.34.



La figura 4.41⁽¹⁾ muestra las concentraciones relativas de plata en estaño como una función de la fracción solidificada para una barra solidificada de manera progresiva a partir de un extremo a las velocidades de avance de la intercara indicadas en ella. Es de apreciar que esta forma de distribución de soluto se espera únicamente si la intercara no se ha degenerado a una morfología dendrítica muy compleja para pequeñas composiciones de soluto como un todo. Se espera una macroestructura de granos columnares donde la concentración de soluto en el sólido sea similar a la figura 4.12.a. Para altas concentraciones de soluto se produce una muy bien desarrollada microestructura dendrítica donde el

flujo de fluído interdendrítico es el factor dominante, en consecuencia no se espera segregación normal en la pieza solidificada.

3.2.4.- SEGREGACIÓN INVERSA.

Cuando se hace solidificar un lingote o una pieza en una aleación con $k_o < 1$, como se describió con anterioridad, es de esperarse que el último líquido en solidificar se encuentre enriquecido en soluto; sin embargo, si hay un pronunciado crecimiento dendrítico, el soluto en altas concentraciones se ubica entre las dendritas, para crear flujo de fluído en los espacios interdendendríticos, figura $4.42^{(19)}$, como un intento para compensar los cambios volumétricos que acompañan a la solidificación. Para la mayoría de los metales durante la solidificación se produce contracción y por lo tanto la dirección del flujo de fluídos está dirigido en dirección opuesta a la de crecimiento; en consecuencia, el líquido enriquecido en soluto es alimentado hacia los canales entre las dendritas y producir como efecto elevadas concentraciones de soluto en las regiones externas de la pieza o del lingote, lo cual es anormal con respecto a lo descrito con anterioridad. La condición donde la distribución de soluto es opuesta a lo esperado para la segregación normal, se conoce con el nombre de segregación inversa; sin embargo hay autores⁽²⁰⁾ que consideran que esta terminología es injusta y la refieren simplemente como segregación.



Fig. 4.42

Se denomina flujo interdendrítico al movimiento de la aleación líquida a través del arreglo dendrítico que va creciendo, como se muestra en la figura 4.42. Es el resultado de los efectos de los siguientes parámetros: la contracción líquido-sólido, β , conocido como rechupe (shrinkage); la convección gravitatoria; y la deformación del sólido. De nuevo, se modifica la ecuación de Scheil, para describir la composición local final del sólido, así:

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{g}_{\mathrm{L}}}{\mathrm{d}\mathbf{X}_{\mathrm{L}}} = -\left[\frac{1-\beta}{1-k_{0}}\right] \left[1+\frac{\overline{\mathbf{v}}\cdot\mathbf{\nabla}\,\mathrm{T}}{\varepsilon}\right]\frac{\mathbf{g}_{\mathrm{L}}}{\mathbf{X}_{\mathrm{L}}} \tag{4.63}$$

siendo: g_L , la fracción volumétrica de líquido; ε , es la velocidad de enfriamiento; \overline{V} , es la velocidad de flujo metálico en los espacios interdendríticos. Este parámetro depende a su vez de factores adicionales como son la permeabilidad del medio, K, que depende del tamaño del poro y de su geometría⁽³⁾; la viscosidad del líquido, μ ; la intensidad de la gravedad terreste $\overline{\mathbf{x}}_r$; y del gradiente de presiones existentes entre las diversas zonas de la zona pastosa. Es importante hacer notar, que es este flujo interdendrítico la causa primaria de la macrosegregación existente en las piezas vaciadas y en lingotes.

La existencia de una red de canales interdendríticos y la manera cómo a través de esa red fluyen los elementos de baja temperatura de fusión, para $k_o < 1$, produce los fenómenos conocidos como exudación del estaño (tin sweat) y exudación del fósforo (phosphide sweat) en aleaciones Cu-Sn y en aceros, respectivamente. Un el caso extremo de segregación inversa es la explosión del líquido interdendrítico dirigiéndose hacia la superficie de la pieza o del lingote vaciaddo, para producir las exudaciones. Es aceptado que el mecanismo de segregación inversa se basa en la contracción volumétrica de solidificación, seguida de flujo interdendrítico enriquecido en líquido residual hacia las regiones contraídas. El fenómeno de segregación inversa no sucede en aleaciones que se expanden durante la solidificación; y la cantidad de segregación inversa aumenta con el tiempo a medida que progresa la solidificación y por lo tanto el incremento en contracción estimula el incremento en el flujo de fluído.





Fig. 4.43

Las pecas, denominadas en inglés freckles, son cadenas de granos equiaxiales que aparecen sobre la superficie de algunos metales vaciados apreciables en la figura 4.43⁽¹⁾ para una pieza vaciada de una superaleación de base níquel. Son regiones enriquecidas en todos los solutos pero ese enriquecimiento es inverso, producto del rápido flujo de chorros de líquido a través de zonas parcialmente solidificadas, promovidos esos chorros por inversiones en densidad ocasionados efectos de transporte térmicos y de soluto, conocidos como efectos termosolutales.

3.2.6.- BANDEADO.

Sus origenes y sus características ya han sido descritas en la sección 2.2 de este tema, figuras 4.9 a 4.11. Esas bandas son producidas por fluctuaciones del crecimiento de la intercara líquido-sólido que son el resultado de disturbios térmicos o de disturbios mecánicos. Simultáneamente, los cambios en la estructura de la intercara pueden producir embastecimiento (engrosamiento) de la estructura celular-dendrítica.

El bandeado es muy comun de ser observado en soldaduras por fusión producto de la periodicidad en el aporte calórico, que también producen bandas en la subestructura y ondulaciones en la superficie. La figura 4.44⁽¹⁾ muestra el bandeado microestructural producido en una soldadura por fusión para una aleación de base aluminio. Una forma especial de segregación de bandeado es el conocido como microbandeado debido a la escala, frecuentemente encontrado en piezas centrifugadas, es decir, en procesos de solidificación que suceden en moldes rotatorios; atribuído tanto a perturbaciones por variaciones en el vaciado como en vibraciones mecánicas.



Fig. 4.44.

3.3.- MODELOS DE MACROSEGREGACIÓN EN LINGOTES.

Superimpuesto a las estructuras de vaciado de lingotes discutidos anteriormente, en ellos hay modelos de segregación macroscópica que son variaciones en composición de soluto tanto en secciones transversales como en secciones longitudinales. El defecto más característicamente ilustrado es el modelo de segregación de azufre en lingotes de aceros calmados, tal como se ilustra en la figura 4.45^(1,4).

Los segregados "A", indicados con esta letra en la figura 4.45 en lingotes de acero, se les encuentra⁽¹⁾ ubicados en forma de conos constituídos por cordones de segregación cercanos y paralelos al final de la zona ccolumnar. Se forman de la siguiente manera⁽²⁰⁾: a medida que el líquido residual viaja hacia la raíz de las dendritas para alimentar la contracción de solidificación, la densidad tiende a que ese líquido tome una trayectoria ascendente a consecuencia de la disminución de la temperatura, pero tenderá a decrecer como resultado de estar continuamente aumentando las concentraciones en los solutos carbono, azufre y fósforo que tienen bajas densidades. Debido a las bajas temperaturas de fusión y con el progreso del flujo a través de los canales interdendríticos en regiones de la zona columnar, este líquido remanente tiende a disolver las dendritas a medida que los soluto en la trayectoria del flujo se difunden y producen descenso en la temperatura de fusión de esas dendritas.



Los segregados "V", se encuentran en el centro del lingote de acero, caracterizados⁽²⁰⁾ por ser los bordes bruscos que delinean la separación entre los segregados "A". Se forman^(1,4,20) durante las útimas etapas de la solidificación a consecuencia de la decantación generalizada de los cristales de la zona de granos equiaxiales centrales de la macroestructura de los lingotes. Se comprueba⁽²⁰⁾ la importancia de los canales creados por efectos termosolutales ya influyen de manera muy importante en todos los modelos de segregación en las estructuras de lingotes y de piezas. Cuando los lingotes son seccionados transversalmente y atacados químicamente para revelar el patrón de segregación, los segregados "A" y los segregados "V" se observan como una distribución regularmente uniforme de puntos claramente definidos de entre pocos milímetros a centímetros en diámetro. Dependiendo del tamaño y de la forma de los lingotes, se pueden concentrar en posiciones radiales intermedias de las zonas centrales o uniformemente dispersas.

En la base del lingote se produce una región muy pobre en elementos aleantes y ricos en algunos tipos de inclusiones que se presenta en forma cónica, denominada cono de segregación negativa, CNS, en la figura 4.45. Se produce este cono de segregación por fragmentos dendríticos que sedimentan a través del líquido subenfriado y que se amontonan en forma cónica en la parte inferior del lingote. La morfología de esos fragmentos dendríticos tiende a ser equiaxial.

4.- ESPACIADO ENTRE DENDRITAS.

4.1.- ESPACIADO ENTRE BRAZOS DENDRÍTICOS PRIMARIOS.

En los procesos usuales de fabricación de lingotes y de piezas vaciadas, la morfología dendrítica no cambia en un amplio rango de veloidades de enfriamiento; esa morfología dendrítica se hace más fina a grandes velocidades de extracción de calor. El espaciado primario entre dendritas, λ_1 , como se define en la figura 4.46⁽¹³⁾, es una característica importante de las dendritas columnares en la microestructura de solidificación que ejerce marcados efectos sobre las propiedades de servicio del producto obtenido por solidificación, ya sea piezas, lingotes y soldaduras. Por otra parte⁽³⁾, en el crecimiento equiaxial el espaciado primario no juega ese mismo rol debido a que es la distancia entre núcleos o el tamaño de grano como parámetro importante que afecta a las propiedades de servicio.

El espaciado entre brazos dendríticos generalmente se mide como la distancia perpendicular entre las ramas de esos brazos. Es notorio señalar que el espaciado entre brazos dendríticos primarios, como se define en la figura 4.46 es una característica importante de la microestructura de solidificación y tiene marcados efectos sobre las propiedades de servicio del producto obtenido por solidificación.



Fig. 4.46

En aplicaciones prácticas, el radio de las puntas dendríticas no es un parámetro importante como lo es el espaciado primario, debido a que es casi imposible medir el radio de manera directa. Para estimar ese espaciaddo es requerido imaginarse que posee una forma espacial elipsoidal como se aprecia en la figura 1.15, lo cual permite suponer que la envolvente de la dendrita, representada por la sección transversal promedio del tallo, como se describe en la figura 4.47^(3,13) está descrita por una elipse donde el radio de curvatura de ella está dado por:

r dend.
$$\frac{b^2}{a}$$
 (4.64)

En general, la mitad del tallo dendrítico, "b", es proporcional al espaciado entre brazos primarios, λ_1 ; sin embargo, en los casos donde el arreglo de los tallos dendríticos puede ser representado mediante un simple arreglo hexagonal compacto, el valor de "b" es exactamente⁽¹³⁾ igual a $\lambda_1/(3)^{0.5}$.

Similarmente, la longitud total del tallo dendrítico, "a", es decir la longitud del semieje mayor, puede calcularse al considerar las diferencias de temperaturas entre la punta y la raíz de las dendritas, como se muestra en la figura 4.48. Si se considera que el gradiente de temperaturas en la zona pastosa es G₁, se obtiene:

$$a = \frac{I_{punta} - I_{raiz}}{G_L} = \frac{\Delta T'}{G_L}$$
(4.65)

donde $\Delta T'$ es la diferencia de temperaturas entre la punta y la de la raíz del tallo dendrítico; es decir la diferencia entre las temperaturas de la punta dendrítica y la de fusión del último líquido interdendrítico. Debido a efectos de microsegregación, a menudo la temperatura de la raíz es la del eutéctico en sistemas binarios donde existe esa reacción. Al considerar⁽³⁾ geometría simple, el valor del semieje menor "b" de las dendritas está relacionado al espaciado entre brazos dendríticos primarios a través de la expresión: b = 0,58 λ_1 (4.66), donde el factor 0,58 surge de suponer que el eje dendrítico tiene un arreglo hexagonal.



En el transcurso de la solidificación celular el espaciado entre brazos dendríticos primarios dependen del producto $G_L x \mathbf{R}$, similar a como sucede con el espaciado intercelular. Durante su crecimiento, las dendritas columnares pueden ajustar sus espaciados interdendríticos primarios sin dificultad. Si ese espaciado es muy cercano entre sí, cualquiera de ellos puede rezagarse y se crecimiento se ve impedido y se aprecia identificada con la letra "A" en la figura 4.49⁽⁴⁾ para una aleación orgánica transparente.



Si el espaciado primario es muy grande, puede suceder el crecimiento de un brazo terciario a partir de un brazo secundario para que cuando en su crecimiento alcanza la punta de los brazos primarios pasa a formar parte de ellos, lo cual se ha esquematizado en la figura 4.50⁽⁴⁾ en función del tiempo. La fuerza motora para estos eventos es el subenfriamiento

constitucional que existe entre los dos brazos dendríticos primarios adyacentes, lo cual es debido, aparentemente, a que las dendritas son capaces de ramificarse lo suficiente como para reducir ese subenfriamiento a un valor muy bajo. Por analogía con lo que sucede en la solidificación celular, es de esperarse que el espaciado entre brazos dendríticos primarios dependa del producto $G_L x \mathbf{R}$, lo cual se esquematiza en la figura 4.51⁽⁴⁾.



La relación entre el espaciado entre brazos dendríticos primarios, la punta de la dendrita y el gradiente térmico en el líquido delante de la intercara líquido-sólido está dado por:

$$\lambda_{1} = \sqrt{\frac{3\Delta T' r_{dend.}}{G_{L}}}$$
(4.67)

Si tomamos en cuenta que el radio de la punta dendrítica varía inversamente a la raíz cuadrada de la velocidad de crecimiento cristalino la ecuación anterior se reduce a:

$$\lambda_{1} = \frac{c_{1}}{(G_{1})^{1/2} (\mathbf{R})^{1/4}}$$
(4.68)

donde C₁ es una constante cinética que es característica del sistema de aleación considerado.

Para los más importantes rangos de crecimiento dendrítico, **R**, de las dendritas, para medianas velocidades de crecimiento, y al asumir que en este rango se cumple $\Delta T' \approx \Delta T_o$, siendo $\Delta T_o = T_L - T_S$, se usa⁽³⁾ la siguiente expresión:

$$\lambda_{1} = \frac{4.3 \left(\Delta T_{0} D_{L} \Gamma\right)^{0.25}}{\left(k_{0}\right)^{0.25} \left(\mathbf{R}\right)^{0.25} \left(G_{L}\right)^{0.50}}$$
(4.68)

en ella Γ es el parámetro de Gibbs-Thomson. Esta ecuación indica que la variación en **R** tiene un menor efecto sobre el espaciado entre brazos dendríticos primarios que al que tiene el gradiente de temperaturas. A partir del anterior análisis es evidente que el espaciado entre brazos dendríticos primarios no puede ser caracterizado fácilmente por un único parámetro como lo puede ser la velocidad de enfriamiento, debido a su dependencia del gradiente térmico delante de la intercara líquido-sólido y de la velocidad de avance de ella que poseen exponentes con valores diferentes.

En la práctica, la constante C₁ decrece con el incremento en la distancia a partir del borde de extracción de calor debido a la segregación de soluto, que gradualmente reduce la velocidad de embastecimiento dendrítico. Al igual que en el crecimiento direccional, la velocidad de enfriamiento, (dT/dt) está dada por (dT/dt) = - Gx**R**, se obtiene que:

$$\lambda_1 = \mathbf{K} \left| \frac{\mathbf{dT}}{\mathbf{dt}} \right|^n \tag{4.69}$$

donde el exponente "n" es cercano a (1/2).

Un aspecto interesante del modelo elipsoidal de la dendrita primaria es que permite la descripción del crecimiento de las morfologías de las intercaras planar, cellular aplanada, cellular elongada, y dendrítica, figura 4.26, con el uso de solo dos parámetros geométricos que son los semiejes "a" y "b".

Una vez que se ha establecido el espaciado entre brazos primarios, no se cambia durante la solidificación ni después. Esto no se cumple para los brazos dendríticos secundarios que sufren un proceso de refusión (ripening).

4.2.- ESPACIADO ENTRE BRAZOS DENDRÍTICOS SECUNDARIOS.

Los brazos dendríticos secundarios son aquellos que crecen a partir de los brazos primarios. El espaciado entre brazos dendríticos secundarios, λ_2 , figuras 4.30 y 4.46, dependen de la velocidad de enfriamiento tanto en estructuras columnares como equiaxiales para diferentes aleaciones, como se muestra en la figura 4.52⁽⁴⁾.



Se define el tiempo local de solidificación, t_f, por la relación entre la diferencia de temperaturas del liquidus, T_L, y la del último líquido ubicado en los espacios entre brazos dendríticos, T_S, $\Delta T_S = (T_L - T_S)$ y el producto del gradiente de temperaturas delante del líquido G_L por la velocidad de avance de la intercara, **R**, así:

$$t_f = (\Delta T_S) / (G_L \times \mathbf{R})$$
(4.70)

 ΔT_S se denomina intervalo de temperaturas de solidificación de no-equilibrio.

Las relaciones experimentales existentes entre el espaciado entre brazos dendríticos secundarios y las variables térmicas son de la forma:

$$\lambda_2 = \mathbf{A}(\mathbf{t}_{\mathbf{f}})^{\mathbf{h}} = \mathbf{B}(\mathbf{G}_{\mathbf{L}}\mathbf{R})^{\mathbf{h}}$$
(4.71)

donde el exponente "n" varía entre (1/3) y (1/2).

Durante la solidificación, los brazos dendríticos secundarios empiezan a formarse muy cerca de la punta dendrítica y aparecen inicialmente como una perturbación sinusoidal de un paraboloide, zonas "B" en la figura 4.49. Con el progreso de la solidificación, esos brazos secundarios y los de mayor orden crecen y se eliminan entre sí a medida que su longitud sea menor, como se aprecia secuencialmente en función del tiempo de la figura 4.37. Un probable mecanismo del proceso de embastecimiento de los brazos dendríticos secundarios es la fusión de los más delgados y el incremento en diámetro de las ramas más gruesas, eventos similares al embastecimiento de Ostwald de los precipitados, lo cual es observable en dicha

secuencia de la figura 4.37. En consecuencia, tanto el tamaño como la morfología de las dendritas cambia con el tiempo a medida que las ramificaciones más gruesas de las dendritas crece a expensas de las más pequeñas y por lo tanto genere embastecimiento de la microestructura. Por estas rezones, se considera que el espaciado entre brazos dendríticos secundarios finales que se ven y se miden en las piezas vaciadas, normalmente son más gruesos que los inicialmente formados.

Cada vez que un brazo secundario delgado se funde, se duplica el espaciado local; al apoyarnos en la figura 4.37 se pueden explicar los siguientes aspectos: los brazos dendríticos que tienen un radio de curvatura menor al promedio, crecen muy lentamente o desaparecen por fusión; eso se debe a que el grado de subenfriamiento constitucional es muy bajo para que ahora el radio de curvatura sea importante y conduzca a reducir la temperatura de fusión, figura 2.4. La depresión en la temperatura del liquidus debida a los efectos del radio, ΔT_r , es:

$$\Delta T_r = \frac{\sigma T_L}{r \rho_s H}$$
(4.72)

siendo r el radio de curvatura local, ρ_s la densidad del sólido, H es el calor de fusión que es una cantidad positiva, σ es la energía superficial líquido-sólido y T_L es la temperatura de equilibrio del liquidus. La energía superficial es un parámetro muy importante en morfologías cuyos radios son menores a 10 µm como lo son los núcleos, las perturbaciones en las intercaras, las dendritas, y las fases que constituyen los eutécticos.

El espaciado entre los brazos dendríticos secundarios, λ_2 , es una función cúbica del tiempo local de solidificación, t_r , de acuerdo a la expresión:

$$\lambda_2 = 5,5 (M t_f)^{(1/3)}$$
 (4.73);

siendo M un término de movilidad denominado Parámetro de Refusión o Parámetro de Embastecimiento, definido así:

$$M = \frac{\Gamma D_L Ln \frac{X_L^m}{X_0}}{m_L (1 - k_0) (X_0 - X_L^m)}$$
(4.73)

donde X_L^m es el valor máximo de la concentración del líquido correspondiente al ultimo líquido, a menudo es igual a la composición del eutéctico X_{eut} , cuando en el diagrama binario de equilibrio de fases bajo estudio existe este tipo de reacción, conduce al uso de la expresión:

$$M = \frac{\Gamma D_{L} Ln \frac{X_{eut.}}{X_{0}}}{m_{L} (1 - k_{0}) (X_{0} - X_{eut})}$$
(4.74)

En estas ecuaciones, Γ corresponde al parámetro de Gibbs-Thomson definido por la relación entre la energía interfacial líquido-sólido y la entropía de fusión de la aleación: ($\sigma/\Delta S_{e}$). Cuando $X_{L}^{m} > X_{eut}$, generalmente se produce la precipitación

del eutéctico y su fracción volumétrica $f_{eut.}$, se puede calcular para $X_L = X_{eut.}$, sabiendo que $f_{eut.} = (1 - f_S)$ de acuerdo a la ecuación:

$$\mathbf{f}_{eut.} = \frac{1}{1 - 2 \, \alpha' \mathbf{k}_0} \left\{ 2 \, \alpha' \mathbf{k}_0 + \left(\frac{\mathbf{X}_0}{\mathbf{X}_{eut.}} \right) \left[\frac{1 - 2 \, \alpha' \mathbf{k}_0}{\mathbf{k}_0 - 1} \right] \right\}$$
(4.75)

La fracción de eutéctico decrece al aumentar la retrodifusión. Más allá de un determinado valor del parámetro de retrodifusión α ', ecuación (4.59), la solidificación termina por encima de la temperatura del eutéctico, T_E, sin que se produzca la reacción eutéctica.

En la práctica, el valor del parámetro de embastecimiento, M, puede variar en un orden de magnitud. Sin embargo⁽³⁾ como su efecto sobre λ_2 es solamente proporcional a la raíz cúbica, las diferencias son muy pequeñas al comparárselas con la inevitable dispersión de las medidas experimentales. Por lo tanto las gráficas del espaciado entre brazos dendríticos secundarios vs el tiempo local de solidificación en escalas logarímicas conducen a una relación lineal con una pendiente muy cercana a 0,33. tal como se muestra en la figura 4.53⁽¹³⁾.

El tiempo local de solidificación, t_f , se define como el tiempo para que el arreglo dendrítico pase un punto arbitrario de la pieza que está solidificando, y por lo tanto es una medida de la velocidad de solidificación. Cuando se graba la historia térmica del enfriamiento y de la solidificación de una pieza a la que se le colocan termopares a diferentes distancias a partir del borde de extracción de calor, el uso de los datos experimentales hace posible generar gráficas como la de la figura $4.54^{(4)}$. En ella, se representan las temperaturas del liquidus y del solidus en función de la distancia a partir del borde de extracción de calor para una aleación monofásica; estas gráficas son muy útiles para determinar parámetros metalúrgicos importantes como son: tiempo local de solidificación e intervalo de temperaturas de solidificación o intervalo de temperaturas de solidificación de no-equilibrio, ΔT_s .



Para cualquier distancia a partir del borde de extracción de calor, la horizontal trazada permite determinar el tiempo local de solidificación cuando se toma la diferencia entre los puntos de intercepción con esas dos líneas isotérmicas. El tiempo local de solidificación definido como el tiempo en una determinada región de una pieza o de un lingote entre el inicio y la finalización (cerca de la finalización) de la solidificación; es inversamente proporcional a la velocidad de enfriamiento, (dT/dt), en dicha región, este parámetro fuertemente influye sobre aspectos importantes que conducen a rasgos microestructurales como espaciado entre brazos dendríticos y tamaño de inclusiones.



Fig. 4.54

La distancia vertical entre las curvas de liquidus y de solidus, representa la región de la pieza donde coexisten las fases líquida y sólida, zona pastosa, durante la solidificación. Esta distancia corresponde al ancho de la zona pastosa, donde este ancho tiene una gran influencia sobre las características de alimentación de metal líquido, sobre la formación de desgarramiento en caliente, y sobre la macrosegregación.

El espaciado entre brazos dendríticos define el intervalo de microsegregación dendrítica que depende de las condiciones de solidificación, racionalizados en función del tiempo local de solidificación, t_f. Un aspecto resaltante es que el espaciado entre brazos dendríticos no se determina simplemente por el comportamiento del crecimiento inicial, sino por los efectos subsiguientes de embastecimiento o de engrosamiento dendrítico, etapa del proceso de solidificación donde los brazos dendríticos pequeños desaparecen y los brazos dendríticos crecen a un tamaño más grande; estos eventos, conducen a que el espaciado entre brazos dendríticos varíen inversamente con la velocidad de enfriamiento. Mientras mayor es el espaciado entre brazos dendríticos, más dificultades hay en la homogeneización microestructural llevada a cabo en tratamiento térmico subsecuente a la solidificación de la pieza o del lingote. A manera de ejemplo de lo anteriormente descrito, para producir una relativa reducción en la microsegregación dendrítica en aceros con un espaciado entre brazos

dendríticos del orden de 10⁻² cm, se requiere de un tratamiento térmico de homogeneización efectuado a 1200°C por aproximadamente 300 horas, en ausencia de un simultáneo proceso de deformación plástica. Sin embargo, es importante señalar que el proceso de conformado plástico en caliente efectuado de manera simultánea al tratamiento de homogeneización la mejora en reducción de la microsegregación es marginal.

La completa eliminación de la microsegregación dendrítica conduce a grandes mejoras en las propiedades de los productos solidificados; sin embargo, esta intención es particularmente difícil de alcanzar cuando se forman partículas de segundas fases. Para los aceros, se ha encontrado que las inclusiones de segundas fases que contienen azufre formadas durante las últimas etapas de la solidificación, ubicadas en las regiones interdendríticas que están enriquecidas en soluto son extremadamente estables y son las responsables de la inhibición del refinamiento de grano; junto a la microsegregación de otros solutos, se considera que tienen efectos sobre la formación del bandeado en los materiales trabajados. En consecuencia, solo la reducción del espaciado entre brazos dendríticos mediante la velocidad de enfriamiento o de otros medios alternativos son los que conducen a efectos benéficos extremos son parámetros que conducen a sustanciales mejoras en el comportamiento en servicio de los materiales vaciados.

4.3.- PREDICCIÓN MICROESTRUCTURAL.

El conocimiento de la fracción solidificada junto a la velocidad de formación de la fase sólida en cada momento durante la solidificación, hace posible⁽²¹⁾ el cálculo de las diferentes cantidades de fases precipitadas, así como también el embastecimiento de la red dendrítica, cuando se conoce el período de crecimiento de cada reacción. En primer término, las características de la solidificación se pueden visualizar matemáticamente a través del procesamiento de las ecuaciones que describen la fracción de fase primaria que progresivamente solidifica durante el transcurso del enfriamiento de las aleaciones.

Al derivar con respecto a la temperatura las ecuaciones que describen el progreso de la fracción sólida de fase primaria en función de la temperatura, se obtiene (df_s/dT) denominada velocidad fraccional de solidificación tambien se le llama⁽²⁴⁾ fracción volumétrica de sólido formado al cambiar la temperatura. En consecuencia, proveniente de la ecuación (4.54) se obtiene:

$$\frac{df_s}{dT} = \frac{1}{k_0 - 1} \frac{1}{T_f - T_L} \left(\frac{T_f - T_L}{T_f - T} \right)^{\left(\frac{k_0 - 1}{k_0 - 2} \right)}$$
(4.76)

Proveniente de la ecuación (4.61) se produce:

$$\frac{df_s}{dT} = \frac{1}{k_0 - 1} \left[T_f - T_h \right] \left[\frac{2 \omega' k_0 - 1}{k_0 - 1} \right] \left[T_f - T \right] \left[\frac{2 - 2 \omega' k_0 - k_0}{k_0 - 1} \right]$$
(4.77)

El cambio en forma de las curvas Temperatura-tiempo depende⁽²⁴⁾ de la fracción volumétrica de sólido formado, es decir de (df_s/dt); mientras mayor es la velocidad de incremento de la fracción sólida, menor es la pendiente (dT/dt) de la curva de enfriamiento (T vs t). La fracción volumétrica de sólido está relacionada⁽²⁴⁾ al número de cristales formados y a su velocidad de crecimiento. Para bajas fracciones de sólido formado, es decir, cuando $(df_s/dT)_{f_s = 0}$ es grande, se espera⁽⁴⁾ haya predominio de celdas o de dendritas gordas en vez de dendritas bien desarrolladas que posean brazos secundarios y de alto orden.

La variación de la fracción de sólido en función del tiempo de solidificación primaria, (df_s/dt), denominada⁽³⁾ velocidad volumétrica de transformación, se puede determinar así:

$$\frac{df_s}{dt} = \frac{df_s}{dT} \frac{dT}{dt}$$
(4.78)

4.4.- COHERENCIA DENDRÍTICA.

Durante las etapas primarias de la solidificación dendrítica equiaxial, los cristales dendríticos se separan y se pueden mover libremente en el líquido para colisionar entre sí e interactuar mecánicamente^(22,23). El sistema como un todo se contrae mediante un descenso uniforme desde el tope del líquido. Este movimiento simultáneo de un barro dendrítico constituído por las dendritas solidificadas y el líquido remanente se denomina⁽²²⁾ alimentación de masa (mass feeding).

En las últimas etapas de la solidificación, las dendritas que se han desarrollado empiezan a chocar entre sí y el entramado dendrítico empieza a ser coherente. En este punto, el sistema se comporta⁽²²⁾ menos como un líquido y empieza a parecerse a un sólido. Hay una transición líquido-sólido en cuanto a propiedades como: resistencia al corte, conductividad térmica, y contracción; de igual manera, cesa la alimentación de masa. A este punto se le denomina punto de coherencia dendrítica; y los valores de temperatura, de tiempo, y de fracción sólida en ese punto, se les llama temperatura de coherencia, tiempo de coherencia, y fracción sólida coherente, respectivamente.

El punto de coherencia dendrítica representa⁽²³⁾ el tiempo cuando se obtiene el tamaño de grano final. La determinación de este punto mediante la técnica de análisis térmico con dos termopares es importante, porque cuando las

dendritas se hacen coherentes, en la región semisólida se empiezan a desarrollar, de manera simultánea, los siguientes fenómenos⁽²²⁾:

- (1). medida que el sistema continúa enfriándose, por contracción térmica esta red dendrítica está sometida a deformación, y cuando localmente en dicha región se alcanza alta deformación, los enlaces entre brazos dendríticos se pueden romper y abrir grietas cuando no hay disponibilidad de líquido para alimentar ese espacio abierto, fenómeno conocido con el nombre de desgarramiento en cliente (hot tearing).
- (2) por otro lado, la solidificación a través de alimentación interdendrítica (interdendritic feeding) conduce a macrosegregación.
- (3) si hay insuficiencia en la alimentación interdendrítica, se formará porosidad por rechupe (shrinkage porosity).

Estos hechos conducen a considerar que para el control de la formación de defectos volumétricos en las piezas vaciadas es importante entender la coherencia dendrítica.

5.- REFERENCIAS TEMA IV

- 1.- G. J. Davies, <u>Solidification and Casting</u>, John Wiley, 1973.
- 2.- G. A. Chadwick, <u>Metallography of Phase Transformations</u>, Crane, Russak and Co, 1972.
- 3.- W. Kurz and D. J. Fisher, <u>Fundamentals of Solidification</u>, Trans Tech, 1986.
- 4.- M. C. Flemings, Solidification Processing, McGraw-Hill Books Co., 1974.
- 5.- C. Chaussin y G. Hilly, Metalurgia Tomo I, Ediciones URMO, 1975.
- 6.- A. A. Chernov, J. of Cryst. Growth, <u>24/25</u>, 11-31, 1974.
- 7.- J. A. Burton, R. C. Primm, and W. P. Slichter, J. Chem. Phys., 21, 1987.
- O. Quintero-Sayago y C. Hurtado, Rev. LatinoAmericana de Metalurgia y Materiales, Vol. 3, Nº 2, 144-148, Nov. 1983.
- 9.- G. S. Cole, in <u>Solidification</u>, ASM, 201-274, 1971.
- 10.- O. Quintero Sayago, Trabajo de Ascenso a Profesor Titular, Universidad Simón Bolívar, Abril 1991.
- 11.- H. Biloni, Pub. PMM/R-136, Comisión de Energía Atómica Argentina, 1974.
- 12.- H. Biloni, in The Solidification of Metals, ISI Pub. 110, 74-82, 1968.
- 13.- Ø. Grong, <u>Metallurgical Modelling of Welding</u>, The Institute of Metals, 1994.
- 14.- J. D. Fisher and W. Kurz, in <u>Solidification and Casting of Metals</u>, The Metals Society, 57-64, 1979.
- 15.- W. Kurz and D. J. Fisher, Acta Met. Vol. 29, Nº 1, 11-20, 1981.
- 16.- J. D. Verhoeven, <u>Fundamentals of Physical Metallurgy</u>, John Wiley, 1975.
- 17.- H. D. Brody and M. C. Flemings, Trans. of The Metallurgical Society of AIME, Vol. 236, 615-623, 1966.
- 18.- T. W. Clyne and W. Kurz, Met. Trans. Vol. 12^a, 965-972, 1981.

- M. C. Flemings, in <u>Solidification Technology in the Foundry and Casthouse</u>, The Metals Society, Book 273, 3-14, 1983.
- 20.- J. Campbell, <u>Castings</u>, Buterworth Heinemann, 1993.
- 21.- J. Tamminen, Ph.D. Thesis, Chemical Communications N° 2, Stockholm University, Sweden, 1988.
- 22.- G. Chai, Ph.D. Thesis, Chemical Communication Nº 1, Stockholm University, Sweden, 1994.
- 23.- P. A. Tøndell, Doktor Ingeniør Thesis, University of Trondheim, Norway, 1994.
- 24.- H. Fredriksson, in <u>Metals Handbook</u>, Vol. 15, 9th Edition, 182-186, 1992.

OQS/020904