

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico-OEA)

MICROSEGREGACION EN ALEACIONES

M. Solari y H. Biloni

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico-OEA)

MICROSEGREGACION EN ALEACIONES

M. Solari y H. Biloni

Buenos Aires - Argentina
1977

INDICE

	PAG.
I INTRODUCCION	1
II MODELO DE MICROSEGREGACION PARA EL CRECIMIENTO DENDRITICO	2
II.1. Cálculo del sobreenfriamiento y del apilamiento de soluto existente en la punta de una dendrita..	3
III REDISTRIBUCION DE SOLUTO EN EL ESPACIADO INTERCELULAR	7
IV ESPACIADO DENDRITICO	12
Medición del espaciado	17
V GRADO DE SEGREGACION	18
V.1. Efecto de la difusión en el sólido	20
V.2. Influencia de la velocidad de solidificación y del gradiente térmico	22
V.3. Influencia de la macroestructura	22
V.4. Segregación en borde de grano	23
VI CRITICAS AL MODELO DE MICROSEGREGACION ...	23
VII RELACION ENTRE EL GRADO DE SEGREGACION Y LAS VARIABLES DE CRECIMIENTO	25
VIII EFECTO DE LA CONVECCION EN EL LIQUIDO SOBRE LA MICROSEGREGACION	27
APENDICE I CALCULO DE ΔT Y C_t SEGUN EL MODELO DE BURDEN Y HUNT	32
APENDICE II OBTENCION DE LA EXPRESION GENERAL DE REDISTRIBUCION DE SOLUTO	36
REFERENCIAS	40

MICROSEGREGACION EN ALEACIONES

Mario Solari
Investigador, CNEA

Heraldo Biloni
Jefe, División Solidificación y Fundición,
CNEA

I. INTRODUCCION

Es conocida la relación existente entre la estructura de una pieza fundida y sus propiedades mecánicas. Toda vez que la soldadura es un caso particular de la solidificación, esta afirmación puede ser extendida a este proceso. En lo que a "estructura" se refiere una de las características más importantes a tener en cuenta es el modo de solidificación de una aleación. Este modo de solidificación será en general dendrítico, ya sea en lo que se entiende por crecimiento de "dendritas libres" en un líquido sobreenfriado, o el más común de crecimiento cooperativo de dendritas, cuya cercanía unas de las otras imponen restricciones mutuas en el crecimiento. El crecimiento dendrítico es el que en última instancia ha de condicionar la estructura de la aleación entendiéndose por ello el tamaño y distribución de los granos, macrosegregación, microsegregación, segregación en borde de grano, precipitación, formación de cavidades, poros, burbujas, etc. (G.F. Bolling: Solidification, Seminar 1969, pag. 349). Aparece pues, como importante el conocimiento de las leyes que rigen el crecimiento dendrítico, las que se han de traducir en las de distribución de soluto, que han de ser las que controlen en último término la macrosegregación y el espaciado interdendrítico con una influencia muchas veces decisivas sobre las propiedades mecánicas.

Sobre este marco de referencia el presente trabajo hace un análisis crítico de los modelos existentes en la literatura intentando aclarar su validez en cada caso, proponiendo una ecuación general y tratando de explicar las contradicciones que aparecen en diferentes publicaciones.

II. MODELO DE MICROSEGREGACION PARA EL CRECIMIENTO DENDRITICO

La solidificación de la mayoría de las aleaciones industriales supone la existencia de un rango extendido de temperaturas y composiciones. Como consecuencia de ello el proceso tecnológico en que la solidificación es protagonista, sean lingotes, piezas o juntas soldadas, da lugar a segregación de diferentes elementos. El problema del cálculo de la redistribución de soluto durante la solidificación celular o dendrítica es muy complejo debido a que existe difusión multidimensional en el líquido lo que se suma a efectos tales como el de la existencia de radios de curvatura y difusión en el estado sólido. Los datos experimentales existentes en la literatura son limitados por lo que es difícil una comprensión cuantitativa del problema. Sin embargo se pueden considerar los datos disponibles y compararlos con un modelo de crecimiento dendrítico, el que partiendo en forma general puede predecir la redistribución de soluto existente en el espaciado interdendrítico. Para que ello ocurra se hace necesario considerar cual es la temperatura de la interfaz sólido-líquida (S-L) existente en la punta de una dendrita.

El crecimiento de una dendrita en un medio sobreenfriado ha sido estructurado a través de soluciones analíticas exactas que consideran una dendrita isoterma y por consiguiente isoconcentrada que posee la forma de un paraboloides de revolución (1-6). Recientemente Burden y Hunt (7-9) han desarrollado un modelo de crecimiento para el caso de una dendrita no-isoterma, el que puede ser aplicado al crecimiento cooperativo de dendritas en el caso de aleaciones. Este modelo permite la obtención de una solución analítica aproximada por medio de la cual se calcula la temperatura existente en la punta de la dendrita en función de las condiciones de crecimiento. Burden y Hunt (8) consideran una solución aproximada basada en trabajos de Zener (10) así como un análisis aproximado más exacto sobre la base de resultados de Trivedi (6). Sin embargo los propios autores consideran que este último análisis es mucho más complejo y de precisión más dudosa (11), por lo que de aquí en más solamente será desarrollada la solución aproximada basada en el análisis de Zener.

II.1. Cálculo del Sobreenfriamiento y del Apilamiento de Solute Existente en la Punta de una Dendrita

El modelo parte de las siguientes suposiciones (8):

- (i) La forma de la dendrita corresponde a un estado estacionario plano aún cuando estén desarrollándose perturbaciones que se han de traducir en ramas secundarias (Fig. 1).

- (ii) El sobreenfriamiento correspondiente a la punta de la dendrita (la que de aquí en más ha de ser caracterizada por el subíndice t) está formada por los términos correspondientes al apilamiento del soluto (ΔT_D) y al sobreenfriamiento debido a la curvatura (ΔT_ρ). El sobreenfriamiento cinético no se considera. Luego, en la Fig. 2

$$\Delta T = \Delta T_D + \Delta T_\rho \quad (1)$$

6

$$T_0 - T_t = m_L (C_\infty - C_t) + \frac{2K}{\rho} \quad (2)$$

T_0 = Temperatura del líquido lejos de la interfaz S-L.

C_∞ = Composición del líquido lejos de la interfaz (C_0 en la Fig. 2).

T_t = Temperatura de la punta de la dendrita.

C_t = Composición de la punta de la dendrita.

K = Constante de curvatura definida aproximadamente por

$$K = \frac{\sigma T}{\Delta S} \text{ donde } \sigma = \text{energía interfacial S-L y } \Delta S = \text{entropía de fusión del metal puro.}$$

ρ = Radio de curvatura de la punta de la dendrita.

m_L = Pendiente de la línea líquidus del diagrama de equilibrio (Fig. 2).

- (iii) La temperatura varía sólo con x , porque el flujo de calor es muy rápido con respecto al de soluto.

La composición del líquido delante de la interfaz se la considera formada por dos términos: uno debido al apilamiento del soluto y el otro al efecto de curvatura de la interfaz sobre el soluto.

$$C = \bar{C} + \int C \quad (3)$$

$\bar{C}$ = Composición promedio del líquido, la que, de acuerdo a la Fig. 3, decae exponencialmente. Su distribución puede obtenerse al resolver la ecuación de difusión.

$$\frac{d^2 \bar{C}}{dx^2} + \frac{R}{D_L} \frac{d\bar{C}}{dx} = 0 \quad (4)$$

lo que se traduce en un gradiente

$$\frac{d\bar{C}}{dx} = \frac{R}{D_L} (C_\infty - \bar{C}) \quad (5)$$

R = Velocidad de solidificación.

D_L = Coeficiente de difusión en el líquido.

C_∞ = Composición lejos de la interfaz.

Para una interfaz plana la expresión (5) es suficiente para eliminar todo el soluto que se rechaza en la interfaz. En cambio para una interfaz inestable es necesario considerar un gradiente adicional que elimine el soluto acumulado delante de la punta de la dendrita.

De las ecuaciones (2) y (3) el sobreenfriamiento frente a la punta de la dendrita será

$$\Delta T = m_L (C_\infty - \bar{C}_t) - m_L \int C_t + 2 \frac{K}{\rho} \quad (6)$$

Combinando (5) y (6) para $\bar{C} = \bar{C}_t$

$$\Delta T = \frac{m_L D_L}{R} \left(\frac{d\bar{C}}{dx} \right)_{x=\xi_t} - m_L \int C_t + \frac{2 K}{\rho} \quad (7)$$

El problema consiste en calcular el gradiente $\frac{d\bar{C}}{dx}$ y el término radial $\int C_t$.

El líquido interdendrítico es considerado homogéneo en su composición, por lo que:

$$\left(\frac{d\bar{C}}{dx}\right)_{C=C_t} = \frac{G_L}{m_L} \quad (*)$$

donde G_L = gradiente en el líquido = cte.

Esta suposición también es utilizada por Bower, Brody y Flemings (12) y Sharp y Hellawell (13) cuando discuten el crecimiento dendrítico.

El Apéndice I trata el modelo de Burden y Hunt en su formalización, el que da como resultado:

$$\Delta T = \frac{G_L D_L}{R} + 2^{3/2} \left[\frac{-m_L(1-k) C_\infty K}{D_L} \right]^{1/2} R^{1/2} \quad (9)$$

La expresión (9) corresponde al valor del sobreenfriamiento enfrente de la punta de la dendrita, en función de las propiedades de la aleación y las condiciones de crecimiento.

Finalmente la composición en la punta de la dendrita, definida por la ecuación (3), resulta a partir del modelo

$$C_t = C_\infty (1 - a) + b C_\infty \quad (10)$$

donde

$$a = \frac{G_L D_L}{m_L R C_\infty} \quad (11)$$

$$b = \left[- \frac{2 K R}{m_L D_L} \frac{(1 - k_O)}{C_\infty} \right]^{1/2} \quad (12)$$

La expresión (10) es la buscada para el apilamiento de soluto delante del frente dendrítico y los parámetros a y b tienen en cuenta el efecto de apilamiento de soluto para una interfaz plana y el efecto de curvatura respectivamente.

La Fig. 4 indica los resultados experimentales de Burden y Hunt (7,8), para el sistema Al-Cu en un rango amplio de composiciones, comparados con la ecuación (9). Puede observarse una buena correlación. En la misma figura aparece el análisis aproximado modificado según una relación derivada por Trivedi (6) que presenta una mejor correlación con los datos experimentales. Sin embargo resultados más recientes (11) indican que ello no ocurre en todos los casos por lo que es preferible utilizar el análisis de Zener (10) mucho más simple.

RESUMIENDO

El modelo de Burden y Hunt (8) indica que la temperatura de la interfaz está formada por tres términos debidos a:

- (i) Efecto del apilamiento de soluto delante de la interfaz.
- (ii) Efecto debido a un gradiente radial adicional.
- (iii) Efecto de la curvatura sobre la temperatura de equilibrio.

El modelo no da ninguna indicación del espaciado celular o dendrítico. Sin embargo, una vez fijados el radio de curvatura, la velocidad y el gradiente, el espaciado queda fijado (8).

Un análisis de la expresión (9) indica que ΔT depende:

- (a) A bajas velocidades fuertemente del gradiente de temperatura G_L .
- (b) A altas velocidades fundamentalmente de la velocidad R .

Ello permite aclarar una serie de resultados experimentales contradictorios existentes en la literatura (7,14,15,16,17).

III. REDISTRIBUCION DE SOLUTO EN EL ESPACIADO INTERCELULAR

Resulta de alto interés calcular la distribución lateral de soluto resultante de la solidificación de una aleación binaria que contiene un eutéctico y que crece unidireccionalmente con una interfaz celular en dirección x , tal como lo esquematiza la Fig. 5. En realidad, el análisis puede ser considerado válido tanto para una subestructura celular o celular dendrítica que corresponde al crecimiento cooperativo de dendritas. Más adelante se detallarán las salvedades que deben considerarse. Fundamentalmente, el análisis corresponde al de Flemings y coautores (19) habiéndose agregado la suposición de la existencia de apilamiento de soluto en una interfaz S-L con curvatura.

SUPOSICIONES

- 1.- La interfaz S-L está sobreenfriada debido al apilamiento de soluto y al efecto de curvatura. Se desprecia el sobreenfriamiento cinético.
- 2.- Se cumple el equilibrio termodinámico en la interfaz S-L por lo que allí se aplica el coeficiente de partición de equilibrio k_0 , el que es considerado constante.
- 3.- Las densidades (ρ) del sólido y el líquido son iguales y constantes.
- 4.- El espaciado celular se ajusta a sí mismo de manera tal que el sobreenfriamiento constitucional en el líquido intercelular es muy pequeño.
- 5.- Las isothermas son planas, perpendiculares a la dirección de crecimiento debido a la diferencia de velocidad entre la difusión de calor y de soluto.
- 6.- La máxima composición que alcanza el líquido intercelular es C_E (composición eutéctica). Esta composición se alcanza aún cuando C_0 sea muy pequeña debido al último transiente de solidificación.
- 7.- Se considera que la convección es nula, por lo que la composición del líquido lejos de la interfaz es la nominal ($C_\infty = C_0$). La composición promedio del líquido a cualquier distancia x a lo largo de la dirección de crecimiento C_L decrece hasta un valor C_t en la punta de la dendrita y luego hasta C_0 . Hay apilamiento de soluto frente a la interfaz.
- 8.- Se considera un volumen elemental, que tiene un espesor pequeño en la dirección de crecimiento y se extiende una distancia L desde el centro de la célula hasta el centro del espaciado celular (Fig. 6). Esta suposición lleva implícita considerar una morfología de placas (12).

- 9.- El soluto es reyectado durante la solidificación en la dirección y (Fig. 5).
- 10.- Hay difusión en el sólido.
- 11.- La difusión en el líquido dentro del volumen elemental es completa, por lo que no hay variación apreciable de composición en el líquido para un x dado.
- 12.- Hay flujo neto de soluto que entra y sale del volumen elemental, debido solamente a la difusión. Se desprecia el flujo medio debido a convección, llenado de rechupes o movimiento del soluto durante la solidificación.
- 13.- La solidificación es de estado estacionario, no habiendo, pues, efecto de transientes iniciales.
- 14.- Los coeficientes de difusión del sólido y del líquido son constantes.

El Apéndice II indica la obtención de la expresión general de redistribución local del soluto:

$$C_S = k_0 C_0 \left[\frac{a-b}{k_0-1} + \left(1 - \frac{(a-b)k_0}{k_0-1}\right) \left(1 - \frac{f_S}{1+\alpha k_0}\right)^{(k_0-1)} \right] \quad (13)$$

donde

$$a = \frac{D_L G_L}{m_L R C_0} \quad (11) \rightarrow (-)$$

$$b = \left[- \frac{2 K R}{m_L D_L} \left(\frac{1-k_0}{C_0} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (12) \rightarrow (+)$$

$$\alpha = \frac{D_S}{L^2} \Theta_S = \frac{4 D_S \Theta_S}{\lambda^2} \quad (14)$$

Siempre
se
suman
 $a-b$
tiene
el mismo
efecto.

siendo

$$\Theta_S = \text{Tiempo local de solidificación}$$

$$\begin{aligned}
 L &= \frac{\lambda}{2} \text{ mitad del espaciado celular} \\
 D_S &= \text{Coeficiente de difusión en el sólido} \\
 f_s &= \text{Fracción sólida solidificada}
 \end{aligned}$$

La ecuación (13) corresponde a la redistribución local del soluto que se aplica al espaciado celular, lo que permite el cálculo de las composiciones del sólido en equilibrio con el líquido en la interfaz S-L para cada fracción solidificada. Tiene en cuenta el sobreenfriamiento debido al apilamiento del soluto delante de la interfaz (parámetro adimensional a), efecto de la curvatura (parámetro adimensional b) y la difusión en el sólido (parámetro adimensional α).

En general para $k_0 < 1$, $a < 0$ y b siempre positivo.

DIFERENTES CASOS DE APLICACION DE LA EXPRESION (13)

- 1) Para $a = 0$; $b = 0$ y $\alpha = 0$ el resultado es exactamente el mismo que se obtiene para el crecimiento de un monocristal en el que se supone que la difusión en el líquido es completa, no hay difusión en el sólido ni sobreenfriamiento en la interfaz S-L. La ecuación (13) se reduce a la clásica expresión de Gulliver (14), Scheil (15) y Pfann (16)

$$C_S = k_0 C_0 (1 - f_s)^{k_0 - 1} \quad (15)$$

La diferencia, importante desde el punto de vista práctico, es que la segregación ocurre sobre distancias del orden del espaciado celular (unos 100μ) y no sobre el cristal como un todo (varios centímetros de largo). Ello es importante para el caso de la homogeneización pues mientras que la segregación celular puede ser eliminada por un recocido ello no puede ocurrir en el caso del monocristal pues el proceso tardaría años. En el primer caso se trata de una microsegregación y en el segundo de una macrosegregación.

- 2) Si $a \neq 0$; $b = 0$ y $\alpha \neq 0$ la expresión (13) queda reducida a la ecuación de redistribución de soluto de Bower, Brody y Flemings (12)

$$C_S = k_0 C_0 \left[\frac{a}{k_0 - 1} + \left(1 - \frac{a k_0}{k_0 - 1} \right) (1 - f_s)^{k_0 - 1} \right] \quad (16)$$

$$C_S = k_0 C_0 \left[\frac{a}{k_0 - 1} + \left(1 - \frac{a k_0}{k_0 - 1} \right) \left(1 - \frac{f_s}{1 + \alpha k_0} \right)^{k_0 - 1} \right] \quad (16')$$

Cuando fué analizado el modelo de Burden y Hunt pudo notarse que b puede despreciarse para bajas velocidades, independientemente del gradiente de temperatura en el líquido. Por otra parte, el factor a es importante para bajas velocidades y altos gradientes. Por consiguiente la utilización de la ecuación (16) de Bower y coautores (12) puede ser acotada para estas condiciones: bajas velocidades y altos gradientes.

- 3) $a \neq 0$; $b \neq 0$; $\alpha \neq 0$. En este caso se hace necesario tener en cuenta las siguientes condiciones:
 - (i) Aún para valores altos de a y de b , aparece eutéctico en la última fracción solidificada. Esto ocurre aún cuando C_0 sea mucho menor que el límite de solubilidad (17) aunque el eutéctico que aparece puede tener una composición algo diferente a C_E (18).
La Fig. 7 resume el comportamiento de la ecuación (13) para diferentes valores de los factores a y b , cuando se considera la aleación Fe-1% Mn.
 - (ii) En la hipótesis 2.- se supuso que el coeficiente de partición de equilibrio, k_0 , es constante, lo cual es correcto para aleaciones binarias diluidas. Si se quiere extender el rango de aplicación de la ecuación de redistribución local de soluto (13) debe integrarse dicha ecuación por métodos numéricos, considerando la variación de k_0 con la composición.
 - (iii) La ecuación (13) considera el efecto de la difusión de soluto en el sólido solamente durante la solidificación. Brody y Flemings (19) han extendido el cálculo considerando la difusión en el sólido desde la temperatura de fusión hasta la temperatura ambiente, mostrando que el efecto es notable. En este caso se demuestra que el parámetro adimensional de la difusión después de la solidificación es

$$\left(\frac{1}{L^2} \int_{T_a}^{T_E} D_S dt \right)$$

donde T_E y T_a respectivamente son la temperatura de sólidos de no equilibrio y la temperatura ambiente (18). En la ecuación (13) sólo se considera la difusión en el sólido que ocurre durante la solidificación.

Asimismo Brody y coautores (19) han considerado una variante de la hipótesis (V). (Ver Apéndice II) que considera el engrosamiento de las células durante la solidificación. En lugar de considerarla como velocidad constante suponen una ley parabólica: $\frac{dy}{dt} \propto \frac{1}{\sqrt{t}}$.

Esta es una hipótesis más realista pero lleva a una expresión más compleja de la ecuación de redistribución de soluto sin cambiar sensiblemente los resultados.

- 4) Solidificación Dendrítica. Este modelo de solidificación celular puede ser aplicado en primera aproximación a solidificación dendrítica. Para ello debe suponerse una cierta configuración dendrítica del tipo de placas (12) y elegirse un volumen elemental que sea lo suficientemente pequeño como para poder ser tratado como elemento diferencial, pero lo suficientemente grande como para contener una fracción representativa del sólido. Las otras suposiciones se mantienen.

Según Flemings (18), la solidificación dendrítica ocurre a una baja relación entre el gradiente térmico y la velocidad de crecimiento. Por su parte el valor del parámetro a se acerca sensiblemente a cero, en estas circunstancias fundamentalmente por la influencia del valor de D_L (del orden de 10^{-5}). Por consiguiente es lícito considerar en la ecuación (13) $a = 0$, por lo que al despreciar la difusión en el sólido, la ecuación de redistribución local de soluto resulta

$$C_S^* = k_0 C_0 \left[\frac{-b}{k_0 - 1} + \left(1 + \frac{b k_0}{k_0 - 1} \right) \left(1 - \frac{f_s}{1 + \alpha k_0} \right)^{k_0 - 1} \right] \quad (17)$$

Despreciando la difusión durante la solidificación, es decir $\alpha = 0$.

$$C_S^* = k_0 C_0 \left[\frac{-b}{k_0 - 1} + \left(1 + \frac{b k_0}{k_0 - 1} \right) (1 - f_s)^{k_0 - 1} \right] \quad (17')$$

Para el caso de los lingotes el factor b tiene importancia solamente en las primeras etapas de la solidificación debido a que la velocidad de solidificación (R) es alta. Para el resto del lingote al anularse prácticamente b la ecuación (17) se acerca sensiblemente a la ecuación de Scheil (ec. 15) aplicada a un volumen elemental dentro de la zona "mushy". La identidad total con la ecuación (15) ocurre cuando se considera $\alpha = 0$.

En general, puede considerarse a la ec. (17) como aplicable a procesos de altas velocidades de solidificación. Por ejemplo, en el caso de una soldadura, la solidificación comienza, por crecimiento epitaxial a partir de los granos del metal base, con altos gradientes térmicos y con baja velocidad de crecimiento. Dicha velocidad se incrementa hacia el eje del cordón. Por consiguiente deberá utilizarse la ecuación (16') en la zona cercana al metal base y la ec. (17) en la región del eje del cordón. Si se desprecia el valor de α las ecuaciones a aplicar serán (16) y (17').

Una descripción detallada de la distribución de soluto dentro de las dendritas, durante y después de la solidificación, requiere de soluciones numéricas de la ecuación de difusión, dado que la morfología dendrítica real es mucho más compleja que estas suposiciones y que además, la hipótesis de mezcla completa en el líquido no es válida en todos los casos.

IV. ESPACIADO DENDRITICO

En el modelo de redistribución de soluto considerado, no se ha tenido en cuenta el valor del espaciado dendrítico. La ecuación general (13) es aplicable para el cálculo de la distribución lateral de soluto durante el crecimiento dendrítico, pero es independiente de dicho espaciado. El espaciado dendrítico depende de las condiciones de solidificación de un modo bien definido. Por lo tanto, el objetivo de esta parte del trabajo es relacionar el espaciado con las variables de crecimiento. El espaciado de las ramas dendríticas de una aleación particular es función del tiempo de solidificación (20). El tiempo local de solidificación puede definirse como el tiempo para que una posición particular de la pieza pasa desde la temperatura de líquidus hasta la de sólidus. Generalmente, el espaciado dendrítico es inversamente proporcional a la velocidad local de enfriamiento y directamente proporcional al tiempo local de solidificación, Fig. 8, ref. (18),

según la relación

$$\lambda = c \cdot \mathcal{E}^{-n} = d \cdot \Theta_s^n \quad (18)$$

donde λ es el espaciado dendrítico, y c y d son constantes que dependen de la composición, Θ_s es el tiempo local de solidificación, $\mathcal{E}$ es la velocidad local de enfriamiento y el exponente n es igual a $1/3$ o $1/2$ para el espaciado secundario y $1/2$ para el primario (17). El tiempo local de solidificación puede ser expresado en términos del gradiente en el líquido y de la velocidad de crecimiento

$$\Theta_s = \frac{\Delta T_s}{G \cdot R} \quad [\text{seg}] \quad (19)$$

donde ΔT_s es el rango de temperatura de no equilibrio, por ejemplo para una aleación hipoeutéctica $\Delta T_s = T_L - T_E$, tal como muestra la Fig. 9.

Por otra parte, la velocidad de enfriamiento se puede expresar como

$$\mathcal{E} = \frac{\Delta T_s}{\Theta_s} = G \cdot R \quad [^\circ\text{C/seg}] \quad (20)$$

Además, el espesor de la zona "mushy" (zona correspondiente a la coexistencia de sólido y líquido) es:

$$l_n = \Theta_s \cdot R \quad [\text{cm}] \quad (21)$$

Finalmente, utilizando (18) y (20), es posible expresar el espaciado en función del gradiente en el líquido y de la velocidad de crecimiento

$$\lambda = c (G \cdot R)^{-n} \quad (22)$$

Siendo G el gradiente térmico promedio en el líquido.

Flemings (20) ha puntualizado que muchas propiedades de los aceros fundidos son fuertemente dependientes del espaciado dendrítico, sugiriendo que el espaciado dendrítico secundario puede ser utilizado como un parámetro básico

para relacionar la estructura primaria con las propiedades mecánicas. Sin embargo, Weimberg y coautores (21, 22, 23, 24) muestran que el espaciado primario es más sensible a los cambios que el secundario según sea la distancia al chill, Fig. 10, observando que la variación en composición entre ramas dendríticas secundarias es relativamente pequeña comparada con las diferencias de composición entre centros de dendrita primaria y regiones interdendríticas de máxima composición. Por otra parte discuten críticamente las mediciones del espaciado realizadas al comparar resultados emergentes de adición de elementos radioactivos seguidos de autoradiografías con ataques capaces de revelar metalográficamente la segregación, ya sea en forma directa o después de un tratamiento isotérmico, con técnicas de microsonda. Finalmente discuten la forma de presentar los resultados experimentales de espaciados vs velocidad de enfriamiento en gráficos log-log.

Aunque los estudios básicos realizados en aleaciones no ferrosas, utilizando solidificación unidireccional controlada, permitieron estudiar el efecto de las variables G y R en forma independiente en el caso de aceros, tanto los trabajos de Flemings como los de Weimberg involucran solidificación unidireccional pero no controlada. De manera tal que la velocidad de solidificación depende del gradiente térmico. Sin embargo, recientemente Jacobi y Schwerdtfeger (25) estudiaron distintos tipos de aceros solidificados unidireccionalmente bajo condiciones controladas, de manera tal que G y R se variaron en forma independiente. Este trabajo (24) presenta una cuidadosa medición de espaciados primarios y secundarios, llegando a una ley de variación para el espaciado.

$$\lambda = c G^{-m} R^{-n} \quad (23)$$

donde c es una constante que depende sólo de la composición. Los exponentes m y n en general son distintos entre sí e independientes de G y de R . Para el espaciado secundario, sin embargo, m es aproximadamente igual a n y por consiguiente es posible expresar el espaciado λ en términos del tiempo local de solidificación Θ_s .

La Tabla I resume los datos experimentales que figuran en la literatura para diferentes aceros, que relacionan los espaciados primarios (λ_1), secundarios (λ_2) con el tiempo local de solidificación (Θ_s) y la velocidad local de enfriamiento ($\dot{\epsilon}$). Es interesante comparar los resultados de Suzuki y coautores (38) y Edvardsson y coautores (40), encontrándose una diferencia en un factor 2 en los valores del exponente n . Esto significa que hay una gran diferencia en los valores de espaciado secundario medidos experimentalmente por dichos autores, para aceros de composiciones similares solidificados bajo las mismas condiciones.

TABLA I

$\lambda = d \Theta_s^n = c \dot{\epsilon}^{-n}; \Theta_s [\text{seg}]; \dot{\epsilon} [^{\circ}\text{C/seg}]$					
material	λ	d	c	n	referencia
acero comercial 0.1-0.9% C	λ_2	-	0.148	0.386	38
Fe-25 Ni	λ_1	-	0.194	0.51	37
Fe-25 Ni	λ_2	-	0.076	0.28	37
0.6% C	λ_1	0.0356	0.283	0.49	25
1.1% Mn	λ_2	0.0158	-	0.44	25
1.48% C	λ_1	0.0289	0.336	0.48	25
1.14% Mn	λ_2	0.00716	-	0.50	25
0.6% C 2% Mn	λ_2	0.0295	-	0.39	39
0.003 C 1.48 Mn 0.40 Si	λ_1	bajo G	1.200	0.311	40
	λ_1	alto G	0.355	0.200	
	λ_2	-	0.140	0.173	
0.10 C 1.51 Mn 0.40 Si	λ_1	bajo G	0.980	0.311	40
	λ_1	alto G	0.310	0.200	
	λ_2	-	0.110	0.173	

TABLA I (cont.)

material	λ		c	n	referencia
0.19 C 1.47 Mn 0.42 Si	λ_1	bajo G	0.800	0.311	40
	λ_1	alto G	0.250	0.200	
	λ_2	-	0.072	0.173	
0.40 C 1.50 Mn 0.42 Si	λ_1	bajo G	0.720	0.311	40
	λ_1	alto G	0.215	0.200	
	λ_2	-	0.058	0.173	
$\lambda = c R^{-m} G^{-n}$; R [cm/seg] ; G [°C/cm] ; λ [mm]					
	λ	c	m	n	referencia
0.6% C	λ_1	1.8957	0.26	0.72	25
1.1% Mn	λ_2	0.15175	0.41	0.51	25
1.48% C	λ_1	2.7414	0.24	0.72	25
1.14% Mn	λ_2	0.1018	0.49	0.51	25

* en acero de 1% C, se observa (41-42) que el espaciado dendrítico secundario aumenta con el contenido de carbono hasta un máximo y luego disminuye, una aplicación generalizada es que el C cambia el coef. de partición del C.

17

Edvardsson y coautores (40) sugirieron que esta notable diferencia proviene de los distintos procedimientos de medición utilizados. Los mismos autores midieron el espaciado secundario cerca de las ramas primarias, mientras que Suzuki y coautores (38) midieron a una distancia no especificada de las ramas primarias. Es interesante destacar que Edvardsson y coautores (40) observaron una disminución en el espaciado secundario con el incremento del contenido de carbono, mientras que Suzuki y coautores encontraron que dicho espaciado es independiente del contenido de carbono.

En los casos de solidificación de lingotes y soldaduras, la velocidad de crecimiento es función del gradiente, por lo que es posible relacionar el espaciado dendrítico sólo con el gradiente (o con la velocidad) (25). Por otra parte es importante destacar el efecto de la composición sobre el espaciado dendrítico. Según Brody (26) cuando la cantidad de aleantes aumenta, el espaciado dendrítico es más fino y las dendritas tienen más ramas. Cerca del chill, las dendritas tienen menos ramas que en la región donde tanto el gradiente térmico como la velocidad de enfriamiento son menores. Esto puede analizarse basándose en el hecho en que si bien el espaciado depende primariamente del producto de G y R , la morfología de la interfaz (grado de inestabilidad) es función de G/C_0R , originando un mayor sobreenfriamiento constitucional (S.C) cuanto más pequeña sea dicha relación. Finalmente, una selección de datos experimentales indica que aleaciones con temperatura de líquidos más altas tienen espaciados más gruesos (26).

Como ejemplo de la relación entre el espaciado λ y las variables C_0 , G y R , puede analizarse la micrografía de la Fig. 11. Corresponde a un bandeado típico de una soldadura por electroescoria de un acero. Se observa una banda donde el espaciado es menor que en el resto del cordón. Esto puede deberse a un aumento local de composición o cambios de gradiente térmico en el líquido y de velocidad de crecimiento. En el caso de una soldadura, las condiciones locales de gradiente térmico en el líquido y de composición puede cambiar debido al flujo líquido dentro de la pileta líquida. Por otra parte hay que notar que la morfología cambia dentro de la banda, ya que el grado de S.C es también función de G , R y C_0 .

MEDICION DEL ESPACIADO

Las relaciones entre el espaciado y las variables de crecimiento que se han visto son empíricas. Por lo tanto, es importante una medición del espaciado dendrítico primario y el espaciado entre ramas de orden superior. Generalmente, el espaciado medido es la distancia perpendicular entre ramas. Sin

embargo, especialmente en estructuras no muy definidas, ha sido utilizado el método de las interacciones al azar. Este último método da resultados generalmente superiores que el anterior. La determinación del espaciado por estos métodos clásicos es subjetiva debido a que el investigador tiende a seleccionar las dendritas de formas más perfectas y a despreciar los bordes de grano o las fallas de crecimiento. Jacobi y Schwerdtfeger (25) utilizaron el método clásico de contar interacciones sobre una línea, en un corte longitudinal de una estructura dendrítica, con el objeto de medir espaciados secundarios. Para medir el espaciado primario utilizaron un corte transversal de la estructura, donde consideraron un arreglo hexagonal de dendritas, calculando la siguiente relación:

$$\bar{\lambda}_1 = \sqrt{\frac{4 A}{\sqrt{3}(2N - \sqrt{12N - 3} + 1)}} \quad (24)$$

donde A es el área hexagonal y N es el número de dendritas primarias contenidas dentro del área A considerada. Si N es grande, $\lambda_1 = 1.075 A/N$ lo que da un resultado 7% mayor que haber considerado un arreglo ideal de cuadrados, siendo esta diferencia despreciable dentro de la dispersión de los resultados experimentales. El método del arreglo hexagonal es más objetivo que el clásico, ya que puede aplicarse a un gran número de dendritas primarias que incluyen las irregularidades mencionadas.

V. GRADO DE SEGREGACION

De acuerdo con el modelo de redistribución lateral de soluto (discutido en el punto II) y como resultado de la solidificación celular o dendrítica existe una heterogeneidad local de soluto que es la denominada microsegregación. Para ejemplificar, considérese un sistema binario conteniendo un punto eutéctico, tal como el Al-Cu. Para una composición normal $C_0 = 4.5\% \text{ Cu}$, la distribución de soluto en el sólido después de la solidificación estará representada por la Fig. 12. Se puede observar que la composición varía continuamente desde $C_0 k_0$ hasta alcanzar la composición de máxima solubilidad, luego cambia bruscamente hasta la composición eutéctica. El modelo general discutido, sólo permite describir la variación continua de soluto en el espaciado celular. Sin embargo, una correcta descripción cuantitativa del fenómeno de microsegregación requiere poner de manifiesto otros aspectos tales como:

- (a) Cantidad de segunda fase de no equilibrio (cantidad total de segunda fase para aleaciones que son monofásicas después de una solidificación de equilibrio).
- (b) Cantidad de eutéctico de no equilibrio.
- (c) Composiciones máximas y mínimas.
- (d) Índice de segregación expresado como la relación entre la composición máxima de soluto local dividido por la mínima.

En todos los casos las concentraciones heterogéneas son consideradas sólo sobre regiones locales del orden del espaciado dendrítico. La Tabla II define los símbolos usados y muestra los valores de microsegregación calculados para Al-4.5% Cu utilizando la ecuación de Scheil ($a = b = \alpha = 0$) (Ref. 19).

TABLA II. GRADO DE SEGREGACION EN Al-4.5% Cu
CALCULADA CON LA ECUACION CLASICA DE SOLIDIFICACION DE NO EQUILIBRIO

Medida de la Microsegregación	Símbolo	Cantidad
Cantidad de segunda fase	f_{Θ}	0.053 fracción en peso
Cantidad de eutéctico	f_E	0.091 fracción en peso
Composición mínima	C_S (min)	0.61% en peso
Composición máxima fase primaria	C_S (max)	5.65% en peso
Composición eutéctica	C_E	33.0% en peso
Composición máxima (fase Θ)	C_S^{Θ} (max)	52.5% en peso
Índice de segregación	S	9.26

Para el caso de aleaciones que presentan eutéctico en la última fracción solidificada, es conveniente la utilización de f_E y C_S (min) como medidas sensibles de la segregación. En aleaciones que son monofásicas aún bajo condiciones de solidificación de no equilibrio, el índice de segregación S es una medida adecuada de la microsegregación.

El valor de $S=1$ indica una aleación homogénea, que es la condición de equilibrio. Para una aleación monofásica, cuando más se aleja S de 1, más importante será la segregación.

Hay que hacer notar que esta cuantificación de la segregación se ha hecho en forma independiente de la morfología de solidificación (independiente de la forma y espaciado dendrítico). La ecuación de Scheil, utilizada para calcular los valores de la Tabla II no considera difusión en el sólido, ni los sobreenfriamientos debidos al apilamiento de soluto ni a curvatura. Además, los valores calculados son independientes de las condiciones de solidificación tales como G y R . Se hace, pues evidente que pueden calcularse medidas de la segregación en forma más precisa utilizando un modelo más refinado de solidificación. Tal es el caso de considerar la ecuación general de distribución local de soluto (ec. 13) que presupone hipótesis más reales que la ecuación de Scheil, a través de los parámetros a , b y α definidos por las ec. (11), (12) y (14) respectivamente. Estos factores tienen en cuenta los sobreenfriamientos debido al efecto del apilamiento de soluto, al efecto de curvatura y a la difusión en el sólido respectivamente. La influencia de estos factores y de otros aspectos del crecimiento sobre el cálculo del grado de segregación será analizada en forma independiente:

(1) DIFUSION EN EL SOLIDO

Tal como se ha visto, el factor $\alpha = \frac{4 D_S \Theta_S}{\lambda^2}$ tiene en cuenta el efecto de la difusión del soluto en el sólido durante la solidificación. De acuerdo con el modelo, la segregación tenderá al equilibrio si $\alpha \gg 1$. En realidad, el factor α , tal como lo hace notar Weimberg (24), es la inversa del parámetro que aparece en la teoría de la difusión, el que es igual a $\frac{x^2}{D_S t}$. Los mismos autores (24) sugieren que el valor del tiempo local de solidificación medido de las curvas de enfriamiento puede diferir varios órdenes de magnitud de las verdaderas velocidades asociadas con la solidificación de dendritas adyacentes.

Es importante notar que la extensión de la microsegregación depende no sólo del tiempo local de solidificación, sino también de la relación entre $\Theta_S/2$. Según Brody (26), dado que el tiempo local de solidificación y el espaciado dendrítico están relacionados (ec. 18), sería posible esperar

que la extensión de la segregación no fuera afectada por cambios en la velocidad de enfriamiento, llegando a sugerir que una soldadura por electron beam y un lingote podrían tener el mismo grado de segregación. Esta conclusión es apresurada puesto que, tal como lo demuestra Weimberg (21), el espaciado dendrítico varía con la relación propuesta por Flemings sólo dentro de un cierto rango de tiempo de solidificación. (Ver Fig. 10). Por consiguiente, el factor α y por ende el índice de segregación S debieran variar con la velocidad de enfriamiento, para espaciados donde no se cumple dicha relación. Además, de la ecuación general de distribución local de soluto (ec. 13) surge que la composición local depende no sólo de α sino también de los factores a y b los que sí pueden cambiar con la velocidad de solidificación.

En la literatura aparecen una serie de contradicciones respecto de este punto, probablemente debidas a experiencias no del todo controladas y a una interpretación teórica incompleta. Por ejemplo Weimberg y Teghtsoonian (24) estudiaron los sistemas Cu-Ni, Cu-Ag y Cu-Sb examinando la microsegregación en solidificación unidireccional. Determinaron que el índice de segregación, en aleaciones Cu-Ag, depende de la velocidad de enfriamiento, especialmente para aleaciones de alta composición; sin embargo en el sistema Cu-Ni, el índice S es independiente de la composición y de la posición. Además, hacen notar que la relación de segregación en un sistema de dos solutos no puede derivarse por una combinación de la microsegregación de cada soluto en la misma matriz. Los citados autores agregan que la segregación en las ramas secundarias difiere de las primarias aún en el caso de iguales espaciados.

Ya ha sido mencionada la posibilidad de considerar la difusión en el sólido durante el enfriamiento posterior a la solidificación, el siguiente ejemplo (26) para aleaciones Ti-V, sirve para aclarar ideas al respecto. En la Fig. 13 se muestran los valores del índice de segregación al final de la solidificación a temperatura ambiente. Se observa una marcada homogeneización del soluto durante el enfriamiento. Teniendo en cuenta que el grado de segregación, ya sea que se considere segregación o fases secundarias de no equilibrio, no es una fuerte función del tiempo local de solidificación, es claro que el mejor procedimiento será solidificar lo más rápido posible para que resulte un espaciado dendrítico más fino y una fina distribución de partículas. Luego la segregación será más efectivamente removida por un lento enfriamiento desde la temperatura de solidus a la temperatura ambiente y/o por tratamientos térmicos de homogeneización standard. De lo anterior se concluye que el tiempo para permitir cierto grado de homogeneización es inversamente dependiente del cuadrado del espaciado dendrítico (18,27).

En algunos sistemas, la difusión en fase sólida es tan lenta que no hay una redistribución durante el enfriamiento. En tales casos, el engrosamiento de las dendritas es el factor más importante para reducir el grado de microsegregación (18,26). Algunas ramas dendríticas, formadas a alta temperatura, durante los primeros estados de la solidificación tienen bajo contenido de soluto ($k_0 < 1$) y se redisuelven a bajas temperaturas durante un estado más avanzado del proceso. El nuevo sólido formado sobre el brazo dendrítico sobreviviente es de un contenido mayor de soluto que la rama disuelta. El más importante resultado es una disminución en la cantidad de fase de no equilibrio.

(2) INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE SOLIDIFICACION Y DEL GRADIENTE

La influencia de las condiciones de solidificación (R y G) aparece en la segregación resultante a través de los factores a y b ya discutidos. Tal como se ha visto, el grado de segregación disminuirá con un aumento de $\underline{a}$ o de $\underline{b}$. Hay que hacer notar que al efecto de la difusión en el sólido, hay que adicionarle estos factores. Esto sugiere que algunas de las contradicciones que aparecen en la literatura podrían desaparecer de considerarse adecuadamente los factores a , b y α .

(3) INFLUENCIA DE LA MACROESTRUCTURA

El modelo analizado predice que dos regiones de la misma pieza, con la misma historia térmica, pueden tener el mismo grado de segregación, sin considerar la estructura de los granos. Por ejemplo, Brody (26) muestra datos que llevan a considerar que no hay nada inherente a las estructuras columnares o equiaxiales que pueda llevar a una sustancial diferencia entre la distribución de microsegregación en ambas estructuras. Sin embargo, Meldford y coautores (28) afirman que existe una fuerte correlación entre distribución de soluto y macroestructura. Dichos autores aceptan el modelo de Flemings como válido para estructuras columnares. Para la zona de granos equiaxiales, sin embargo, consideran un modelo que tiene en cuenta dos etapas de crecimiento. La primera etapa es un estado estacionario, mientras los granos están aislados con el metal líquido, el sólido formado tiene una composición constante, $C_{\min}$. La segunda etapa de crecimiento comienza cuando los granos están fijos en el espacio y las piletas interdendríticas se solidifican. Esto último ocurre cuando hay interacción entre cristales vecinos. Ello es fruto de una diferencia de evolución calórica del sistema. Durante la primera etapa la evolución calórica es desde el sólido al líquido sobreenfriado en el que aquel nada,

corresponde a la evolución de las zonas "iniciales" de los granos equiaxiales (30). En la segunda etapa la evolución calórica se hace a través del sólido, en forma similar a lo que ocurre en la zona columnar. El resultado es un tipo de subestructura análoga a la de esa zona, esto es celular dendrítica (30).

Concluyendo, Meldford y Granger (28) y Doherty (29) sostienen que los índices de segregación son siempre mayores en la zona equiaxial que en la columnar. Finalmente, también Flemings (18) acepta esta posible diferencia y la justifica por la existencia de un flujo neto de líquido interdendrítico que no es computado por el modelo (hipótesis 12).

(4) SEGREGACION EN BORDE DE GRANO

Cuando dos granos en crecimiento se encuentran, las capas de soluto existentes frente a las interfases S-L, interactúan de manera tal que la segregación intergranular puede ser el resultado del transiente final en dicha zona (30). Siendo la cantidad de soluto apilada delante de la interfaz S-L, una función de la morfología, cuando más inestable sea dicha interfaz la cantidad de soluto apilada delante de ella será menor, por lo que la segregación en borde de grano también ha de ser menor. Por otra parte, el crecimiento cooperativo de la zona columnar hace que la segregación en el borde de los granos columnares sea menor que la de los equiaxiales, los cuales se enfrentan en el crecimiento, y, por ende, actúe el mecanismo de transiente final discutido anteriormente.

VI. CRITICAS AL MODELO DE MICROSEGREGACION

Las críticas al modelo de Flemings, que pueden ser extendidas al modelo general, se centran fundamentalmente sobre tres puntos:

- (a) Validez del modelo de placas para el crecimiento dendrítico.
- (b) Validez de las hipótesis de mezcla completa en el líquido interdendrítico.
- (c) Validez de los resultados experimentales.

Algunas de estas consideraciones fueron discutidas previamente. Sin embargo es conveniente resumirlas.

- (a) Weimberg y coautores (21) han hecho estudios críticos de los trabajos de Flemings, referentes a segregación en aceros AISI 4340 solidificado unidi-

reccionalmente. Concluyen que la morfología de placas no es correcta. Sin embargo, Morris y Winegard (31), afirmaron posteriormente que, para bajos valores de sobreenfriamiento constitucional, la estructura de placas es una morfología estable de crecimiento; pero en condiciones de severo S.C. se produce la transición hacia una distribución periódica de ramas secundarias cilíndricas. Finalmente, los trabajos de Audero y Biloni (32) mostraron que aparece una morfología de placas, observada metalográficamente, en aleaciones hexagonales, no siendo una forma estable de crecimiento sino que es el resultado de mecanismos de engrosamiento y coalescencia de ramas secundarias. Estos autores utilizaron técnicas metalográficas muy refinadas, que les permitió obtener una visión tridimensional completa del crecimiento cooperativo de dendritas en solidificación unidireccional así como del mecanismo de formación de las placas. Sus conclusiones no dejan lugar a dudas que aunque las placas no sean una forma estable de crecimiento su formación se va operando a medida que procede la solidificación.

- (b) Se pone en duda la hipótesis de mezcla completa en el líquido interdendrítico y se ha sugerido que bajo ciertas condiciones es aplicable un modo de solidificación de estado estacionario, tal como el modelo de Tiller de mezcla en el líquido sólo por difusión, cuyo transiente inicial responde a la siguiente expresión (33)

$$C_S = C_0 \left[1 - (1 - k_0)^{-k_0 R X / D_L} \right]$$

El líquido interdendrítico puede considerarse completamente mezclado durante la solidificación si $R < D_L / L$. Esto es aplicable a sistemas donde el soluto y solvente tienen la misma densidad y donde el cambio de volumen durante la solidificación es pequeño (24).

- (c) Desde el punto de vista experimental la obtención de datos confiables resulta complicada. En general se han utilizado ataques o transformaciones isotérmicas y ataques de las probetas para revelar la subestructura de segregación y en datos de microsonda para determinar la microsegregación. Además (21) han sido adicionados elementos radiactivos para revelar la estructura primaria por medio de autoradiografías. Biloni y Calvo, por su parte, (34), mediante técnicas de capas epitáxicas lograron poner de manifiesto el mapa de segregación para aleaciones de Al-Cu, tanto desde el punto de vista cualitativo como cuantitativo, al combinarlas con el uso de la microsonda. Dicho trabajo probó en forma fehaciente que, por lo menos en dicha aleación y en las condiciones experimentales utilizadas,

el modelo de mezcla completa es el que más se acerca a la realidad.

Por consiguiente, nuestro punto de vista es que, a la luz de las experiencias existentes en la literatura, el modelo de placas combinado con la mezcla completa en el líquido es el que más se acerca a la realidad.

VII. RELACION ENTRE EL GRADO DE SEGREGACION Y LAS VARIABLES DE CRECIMIENTO

A modo de resumen será analizado en forma cualitativa el grado de segregación de una dada aleación solidificada bajo diferentes condiciones. Se utilizará el gráfico que da la temperatura de la punta de una dendrita (o el sobreenfriamiento ΔT) vs la velocidad de solidificación, R . El gradiente térmico es utilizado como parámetro. Fig. (14). Tal como se ha visto es

$$\Delta T = \frac{G_L D_L}{R} + B R^{1/2} \quad (26)$$

Los límites del diagrama están dados por la estabilidad de la interfaz S-L (interfaz plana) que se obtiene bajo ciertas condiciones de G , R , Co , y por el congelamiento de la interfaz para velocidades de solidificación muy altas. En este caso se produce una transformación sin difusión obteniéndose la composición correspondiente al líquido. En ambos casos el índice de segregación será igual a 1 (el sólido resultante es homogéneo). Si utilizamos como parámetro de la ecuación (26) la velocidad local de enfriamiento $\dot{\epsilon} = G_L \cdot R$ obtenemos

$$\Delta T = \frac{(G_L R) D_L}{R^2} + B R^{1/2} \quad (27)$$

es posible utilizar en lugar de la velocidad de enfriamiento el espaciado dendrítico definido por la ecuación (22)

$$\lambda = c (G \cdot R)^{-n} \quad (22)$$

luego, reemplazando (22) en (27) queda

$$\Delta T = \left(\frac{c}{\lambda} \right)^{\frac{1}{n}} \frac{D_L}{R^2} + B R^{\frac{1}{2}} \quad (28)$$

Superponiendo estos resultados en la Fig. 14 se obtiene un diagrama que muestra la segregación que podría obtenerse con distintas velocidades locales de enfriamiento o espaciados. Dicha figura corresponde al caso explícito del Al-Cu para el cual los valores se encuentran cuantificados (7).

Para el análisis de dicha figura es necesario tener en cuenta que hay una relación unívoca entre la temperatura de la punta de la dendrita y la composición del eje de la misma. Observando la Fig. 2, donde debe considerarse $T_0 = T_L$, se concluye que a medida que aumenta ΔT , $C_{\min}$ también aumenta por lo que la relación $S = \frac{C_{\max}}{C_{\min}}$ va disminuyendo, dado que $C_{\max} = C_E = \text{cte.}$

Luego, del diagrama surge:

- (i) En el rango de bajas velocidades (menores a 10^{-3} cm/seg) y altos gradientes (mayores que 10°C/cm) es posible obtener subestructuras dendríticas de bajo índice de segregación y de espaciados variables.
- (ii) Para bajas velocidades (menores a 10^{-3} cm/seg) y para un mismo espaciado dendrítico, el índice de segregación aumenta con la disminución del gradiente.
- (iii) Para el rango de altas velocidades de solidificación (mayores a 10^{-2} cm/seg) es posible obtener, para una misma velocidad, diferentes espaciados dendríticos, caracterizados por un mismo índice de segregación. Lo anterior corresponde, como ya se ha dicho, a una composición dada, si la composición C_0 aumenta, para condiciones de gradiente y velocidades dadas, el sobreenfriamiento de la punta de la dendrita, ΔT , también aumenta, por lo que en una aleación del tipo del Al-Cu, donde el $C_{\max}$ siempre será igual a C_E , S tiende a disminuir.

Extrapolando estas conclusiones cualitativas al caso de una soldadura, se puede esperar que el grado de microsegregación vaya variando desde el metal base hacia el eje del cordón en una forma que para cada aleación dada esté acorde con diagramas " ΔT , G , R , λ " del tipo de la Fig. 14.

Recientes trabajos experimentales de Edvardsson y coautores (40) avalan estas conclusiones cualitativas. En efecto, los resultados de los microanálisis

realizados indican que la concentración en el medio de una rama dendrítica aumenta con un incremento en la velocidad de solidificación. Además, hacen notar que un gran aumento de la velocidad de solidificación puede implicar alcanzar condiciones similares a las que favorecen un crecimiento con frente plano y solidificación sin difusión. Durante la transición desde la solidificación dendrítica hasta la sin difusión, el índice de segregación medido (40) disminuye.

VIII. EFECTO DE LA CONVECCION EN EL LIQUIDO SOBRE LA MICRO-SEGREGACION

En el modelo de crecimiento dendrítico planteado se presupone que no hay convección en el líquido delante de la interfaz S-L (hipótesis 7). En solidificación controlada es posible evitar la convección con el objeto de relacionar morfología y distribución de soluto con la velocidad de crecimiento y el gradiente térmico en el líquido. Estos son los datos que soportan el modelo de crecimiento discutido. Sin embargo, en procesos tales como soldadura o lingoteado, la presencia de flujo convectivo es inevitable.

Burton, Prim y Slichter (35) estudiaron el efecto de la convección sobre la distribución longitudinal de soluto de una aleación que solidifica con frente plano. Consideraron que el flujo de soluto por movimientos del líquido disminuye parabólicamente hacia la interfaz debido a la viscosidad. A una cierta distancia de la interfaz, δ , el flujo por difusión puede igualar al flujo convectivo. En realidad la transición debe ser gradual y dentro de la capa límite el flujo de soluto es sólo por difusión en el líquido. Fig. 15. Utilizando este modelo, Burton y coautores (35) resolvieron la ecuación diferencial para difusión de soluto en el líquido con las condiciones límites de que, para estado estacionario $C_L = C_L^*$ en la interfaz ($x'=0$) y $C_L = C_\infty$ para $x' = \delta$.

La solución es

$$C_L^* - C_S^* = (C_\infty - C_S^*) e^{R \delta / D_L} \quad (29)$$

definiendo un coeficiente de partición efectiva

$$k_{\text{eff}} = \frac{C_S^*}{C_\infty} = \frac{C_S^*}{C_0} \quad (30)$$

donde C_{∞} corresponde a la composición del líquido alejado de la interfaz, siendo en este caso $C_{\infty} = C_0$.

Luego sustituyendo (30) en (29) y considerando $\frac{C_S^*}{C_L^*} = k_0$, se obtiene:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \frac{-R \delta}{D_L}} \quad (31)$$

Esta expresión relaciona la composición del sólido formado con la composición de la aleación, las condiciones de crecimiento y las propiedades del líquido a través de k_0 , R , D_L y δ . Por su parte el espesor de la capa límite δ es función de la agitación del líquido y la viscosidad cinemática.

Hay que hacer notar que se ha considerado que en la interfaz S-L la relación entre C_S^* y C_L^* es igual al coeficiente de partición de equilibrio k_0 . Esto no es estrictamente cierto (35) ya que en rigor el equilibrio en la interfaz es función de la velocidad de crecimiento. Sin embargo esta aproximación se acerca razonablemente a la realidad. Es posible utilizar la expresión del k_{eff} para describir la distribución de soluto en cristales de dimensiones finitas, teniendo en cuenta que el espesor de la capa límite δ es pequeño comparado con las dimensiones de un crisol. Por otra parte es importante destacar que la expresión de Burton, Prim y Slichter para el k_{eff} sólo es válida para solidificación con interfaz plana y lo que realmente interesa saber es qué ocurre con la segregación cuando el frente es no plano (celular o dendrítico).

Sharp y Hellawell (36) extendieron este modelo al caso de interfaz inestable, utilizando las mismas consideraciones que Burton y coautores, y además las siguientes relaciones, Fig. 16.

$$\frac{C_S^*}{C_L^*} = k_0 \text{ coef. de partición de equilibrio (32).}$$

$$\frac{C_S^*}{C_{\infty}} = k_c \text{ coef. de partición para células/dendritas (33).}$$

$$\frac{C_S^*}{\bar{C}_S} = k_S \text{ coef. de partición lateral (microsegregación) (34).}$$

$$\frac{\bar{C}_S}{C_\infty} = k_{\text{eff}} \text{ coef. de partición efectiva longitudinal (35) (macrosegregación).}$$

Llegan a una solución de la ecuación diferencial de difusión de soluto que es equivalente a la expresión para interfaz plana (29):

$$C_L^* - \bar{C}_S = (C_\infty - \bar{C}_S) e^{R\delta/D_L} \quad (36)$$

dividiendo por C_S^* y reemplazando por las relaciones k , k_S , k_e

$$\frac{1}{k_0} - \frac{1}{k_S} = \left(\frac{1}{k_e} - \frac{1}{k_S} \right) e^{R\delta/D_L} \quad (37)$$

despejando k_e

$$k_e = \frac{k_S k_0}{(k_S - k_0) e^{(-R\delta/D_L)} + k_0} \quad (38)$$

Finalmente, como por definición $k_{\text{eff}} = \frac{k_e}{k_S}$

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_0}{k_0 + (k_S - k_0) e^{(-R\delta/D_L)}} \quad (39)$$

Esta expresión de k_{eff} es válida para una interfaz no-plana. Si el coeficiente de partición lateral k_S es 1 esta expresión tiende a la de Burton y coautores y no hay microsegregación. Por otra parte si $k_S = k_0$ implica que $k_{\text{eff}} = 1$ o sea que no hay macrosegregación. Sharp y Hellawell (36) midieron experimentalmente k_S y k_e y luego calculan los valores δ y concluyen que si el espesor de la capa límite es mucho mayor que el espaciado dendrítico ($\delta \gg \lambda$) el comportamiento de la interfaz desde el punto de vista de la segregación lateral es idéntica a la obtenida cuando no hay convección en el líquido. El coeficiente de partición lateral de soluto k_S , al relacionar la

composición mínima en el sólido (ejes dendríticos) con la composición media, da una buena idea del grado de segregación. La Tabla III resume resultados teóricos y experimentales de capa límite para distintos modos de solidificación.

TABLA III. CAPAS LIMITE TIPICAS EN CRECIMIENTO
CRISTALINO (Ref. 2)

Solvente	Soluto	δ , cm
----------	--------	---------------

Solidificación normal

Pb	1% Sb	0.05
Mg	0.0016% Fe	0.007
Anthracene	0.1% tetracene	0.2
H ₂ O	2-10 g/100 ml	
	urea	0.02
H ₂ O	1-5 g/100 ml	
	urea*	0.009

Crecimiento Czochralski

Ge	< 10 ⁻³ % Ta	0.04
Ge	Sb	0.01
Ge	Ga	0.01
Si	Al	0.03
NaCl	0.5% I	0.0005

Fusión Zonal

Pb	10% Sn	0.08
Pb	10% Sn*	0.016
Fe	0.2% Ta	< 0.015
GaCl ₃	1.4x10 ⁻⁵ FeCl ₃	0.008
Naftalina	10% ácido benzoico	0.07

* Crecimiento cristalino con convección forzada.

CONCLUSIONES

- (1) Es posible calcular el sobreenfriamiento (ΔT) y el apilamiento de soluto existente en la punta de una dendrita utilizando el modelo de Burden y Hunt (ecuaciones 9 y 10). Este modelo considera que la temperatura de la interfaz S-L está formada por tres términos, debidos a los efectos del apilamiento de soluto, del gradiente radial y del efecto de la curvatura sobre la temperatura de equilibrio. Un análisis del valor del sobreenfriamiento ΔT indica que depende fuertemente del gradiente (G_L) para bajas velocidades de crecimiento, dependiendo sólo de la velocidad para el rango de las velocidades más altas.
- (2) El modelo propuesto de redistribución de soluto permite calcular la distribución continua de soluto dentro del espaciado celular, teniendo en cuenta efectos de curvatura y de difusión de soluto en el sólido durante la solidificación. Este cálculo se realiza por medio de la ecuación (13):

$$C_S^* = k_0 C_0 \left[\frac{a-b}{k_0-1} + \left(1 - \frac{a-b}{k_0-1} k_0 \right) \left(1 - \frac{f_s}{1 + \alpha k_0} \right)^{(k_0-1)} \right]$$

donde a , b y α están definidos por las ecuaciones (11), (12) y (14).

La ecuación general (13) se reduce a la ecuación (15) de Scheil para $a=b=\alpha=0$ y a la ecuación (16) de Bower, Brody y Flemings para $a \neq 0$, $b=0$ y $\alpha \neq 0$.

Además para el caso de alta velocidad de solidificación ($b \neq 0$) la ecuación propuesta resulta

$$C_S^* = k_0 C_0 \left[\frac{-b}{k_0-1} + \left(1 + \frac{b k_0}{k_0-1} \right) \left(1 - \frac{f_s}{1 + \alpha k_0} \right)^{(k_0-1)} \right] \quad (17)$$

- (3) El espaciado de las ramas dendríticas es directamente proporcional al tiempo local de solidificación. Su determinación puede hacerse experimentalmente o calculándolo por medio de expresiones empíricas.
- (4) Una correcta evaluación cuantitativa del grado de segregación implica con-

siderar aspectos tales como cantidades de segunda fase y de eutécticos de no equilibrio, que no son tenidos en cuenta por el modelo de redistribución de soluto. Además, es importante considerar la difusión de soluto después de la solidificación, lo que puede permitir una marcada homogeneización de la estructura. Asimismo es importante considerar la influencia de la macroestructura sobre el grado de segregación.

(5) Analizando el modelo de redistribución de soluto es posible concluir que:

a) Para una composición C_0 dada:

- (i) En el rango de bajas velocidades de crecimiento y altos gradientes es posible obtener subestructuras dendríticas de bajo índice de segregación y de espaciados variables.
- (ii) Para bajas velocidades y para un mismo espaciado dendrítico, el índice de segregación aumenta con la disminución del gradiente.
- (iii) Para el rango de altas velocidades de solidificación es posible obtener, para una misma velocidad, diferentes espaciados dendríticos caracterizados por un mismo índice de segregación.

b) Si la composición C_0 aumenta, para condiciones de gradiente y velocidad dadas, el sobreenfriamiento de la punta de una dendrita (ΔT) también aumenta, lo que ha de afectar el índice de segregación.

(6) Si el espesor de la capa límite es mucho mayor que el espaciado dendrítico ($\delta \gg \lambda$), puede ser despreciado el efecto de la convección en el líquido sobre la microsegregación. Por otra parte, el coeficiente de partición lateral de soluto (36) da una buena idea del grado de segregación.

APENDICE I

CALCULO DE ΔT Y C_t SEGUN EL MODELO DE BURDEN Y HUNT

La estimación de C_t se puede realizar a través de la aproximación sugerida por Zener (10) para el crecimiento de una esfera y usada para discutir el crecimiento dendrítico. Se supone que el gradiente radial decae con la distancia en ρ (radio curvatura), es decir:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{C=C_t} = - \frac{C_t}{\rho} \quad (I.1)$$

Esta suposición es razonable, según puede probarse. En el texto fué definida la expresión (3)

$$C = \bar{C} + \int C \quad (3)$$

Si se la deriva con respecto a x

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{C=C_t} = \left(\frac{d\bar{C}}{dx} \right)_{C=C_t} + \frac{\partial C_t}{\partial x} \quad (I.2)$$

Por otra parte la ecuación de conservación del soluto en la punta de la dendrita es:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{C=C_t} = - \frac{R}{D_L} (1 - k_0) \cdot C_t \quad (I.3)$$

Además la expresión (8) del texto es:

$$\left(\frac{d\bar{C}}{dx} \right)_{C=C_t} = \frac{G_L}{m_L} \quad (8)$$

Reemplazando (I.3) en (I.2), juntamente con la ecuación (8) para $\left(\frac{dC}{dx} \right)_{C=C_t}$ y la ecuación (I.1) se obtiene:

$$- \frac{R}{D_L} (1 - k_0) C_t = \frac{G_L}{m_L} - \int \frac{C_t}{\rho} \quad (I.4)$$

pero según la ecuación (3) del texto

$$C_t = \bar{C}_t + \int C_t, \text{ luego reordenando}$$

$$- \frac{R}{D_L} (1 - k_0) \int C_t + \int \frac{C_t}{\rho} = \frac{G_L}{m_L} + \frac{R}{D_L} (1 - k_0) \cdot \bar{C}_t$$

o sea

$$\int C_t \left[\frac{1}{\rho} - \frac{R}{D_L} (1 - k_0) \right] = \frac{G_L}{m_L} + \frac{R}{D_L} (1 - k_0) \bar{C}_t \quad (I.5)$$

Para el caso de dendritas $\rho \ll \frac{D}{R}$ por lo que

$$\int C_t \left(\frac{1}{\rho} \right) = \frac{G_L}{m_L} + \frac{R}{D_L} (1 - k_0) \bar{C}_t \quad (I.6)$$

Sumando a ambos miembros $\frac{R}{D_L} (1 - k_0) C_\infty$, reordenando y considerando que $(\bar{C}_t - C_\infty) = - \frac{D_L G_L}{R m_L}$

$$\left\{ \frac{C_t}{\rho} = \frac{R}{D_L} (1 - k_0) C_\infty + \frac{k_0 G_L}{m_L} \right. \quad (I.7)$$

teniendo en cuenta que $\rho \ll 1$ y $k_0 < 1$ queda

$$\left\{ C_t = \frac{R}{D_L} \rho (1 - k_0) C_\infty \right. \quad (I.8)$$

reemplazando (I.8) y (8) en la ecuación que da el sobreenfriamiento, ecuación (7) del texto:

$$\Delta T = T_0 - T_t = m_L (C_\infty - C_t) + \frac{2 K}{\rho} \quad (2)$$

queda

$$\Delta T = \frac{G_L D_L}{R} - \frac{m_L R \rho}{D_L} (1 - k_0) C_\infty + \frac{2 K}{\rho} \quad (I.9)$$

Todos los términos son positivos pues m_L es negativo. Para el cálculo de ΔT se necesita otra condición adicional. Se supone que las dendritas crecen a la máxima velocidad o lo que es equivalente al mínimo sobreenfriamiento.

Luego, diferenciando (I.9) respecto al radio de curvatura se puede calcular el valor mínimo de ΔT .

$$\Delta T = \frac{G_L}{R} + 2^{3/2} \left[- \frac{m_L (1 - k_0) C_\infty K}{D_L} \right]^{1/2} R^{1/2} \quad (I.10)$$

que es la ecuación (9) del texto y permite calcular el valor del sobreenfriamiento en función de las propiedades de la aleación y de las condiciones de crecimiento, para el siguiente radio de curvatura:

$$\rho = \left[\frac{2 K D_L}{-m_L R(1-k_0)C_\infty} \right]^{1/2} \quad (I.11)$$

Reemplazando (I.11) en (I.8) se obtiene el término radial

$$\int C_t = \left[- \frac{2KR}{m_L D_L} (1-k_0)C_\infty \right]^{1/2} \quad (I.12)$$

La composición en la punta de la dendrita definida por la ec.(3) del texto y utilizando para calcularle (I.12), (5) ($C = C_t$) y (8) del texto será:

$$C_t = C_\infty \left(1 - \frac{G_L D_L}{m_L R C_\infty} \right) + \left[- \frac{2KR}{m_L D_L} (1-k_0)C_\infty \right]^{1/2} \quad (I.13)$$

que es la expresión buscada de apilamiento de soluto delante de la interfaz.

APENDICE II

OBTENCION DE LA EXPRESION GENERAL DE REDISTRIBUCION LOCAL DE SOLUTO

Si se hace un balance de masas en el volumen elemental, Fig. 5, para una cantidad solidificada $(-df_L)$ en el tiempo dt y donde A_0 corresponde al área del volumen elemental transversal al flujo de calor, se tiene:

Soluto acumulado = soluto reyectado + flujo neto - soluto difundido $\left[\frac{\text{gr}}{\text{seg}} \right]$
 en el líquido por el sólido por difusión en el sólido en el líquido

$$\delta_L^A (A_0 f_L dx) \frac{dC_L}{dt} = - \delta_L^A (C_L - C_S) A_0 dx \frac{df_L}{dt} + \frac{d}{dx} (D_L \delta_L^A A \frac{\partial C_L}{\partial x}) dx -$$

$$-D_S \frac{A_0}{L} dx \delta_L^A \frac{dC_S}{dy} \quad (\text{II.1})$$

A las suposiciones del texto deben agregarse algunas consideraciones adicionales:

- i) Considerando que no hay macrosegregación, el balance de soluto en el líquido delante de la isoterma de líquidus es:

$$R (C_L - C_\infty) = -D_L \frac{\partial C_L}{\partial x} \quad (\text{II.2})$$

Por otra parte, tal como muestra la ec. (10) del texto, la concentración de soluto en la punta de la dendrita es

$$C_t = C_{\infty} (1-a) + b C_{\infty} \quad (10)$$

reemplazando (10) en (II.2), el gradiente en el líquido resulta:

$$\frac{\partial C_L}{\partial x} = \frac{R}{D_L} (a-b) C_{\infty} \quad (II.3)$$

Este gradiente de soluto es un valor promedio que será adoptado como válido para el líquido interdendrítico.

ii) El área lateral del líquido es $A=A_0 f_L$, luego

$$\frac{\partial A}{\partial x} = A_0 \frac{\partial f_L}{\partial x} \quad (II.4)$$

iii) Suponiendo que la solidificación es en el estado estacionario

$$\frac{\partial f_L}{\partial x} = - \frac{1}{R} \frac{\partial f_L}{\partial t} \quad (II.5)$$

Reemplazando (II.3), (II.4) y (II.5) en el balance de masas (II.1) y simplificando A_0 , δ_L y dx queda

$$f_L \frac{dC_L}{dt} = - (C_L - C_S) \frac{df_L}{dt} - (a-b) C_{\infty} \frac{df_L}{dt} - \frac{D_S}{L} \frac{dC_S}{dy} \quad (II.6)$$

iv) Con la hipótesis adicional de que el crecimiento lateral (engrosamiento de las células) se realiza a velocidad constante

$$\frac{dy}{dt} = \frac{L}{\Theta_S} \quad (II.7)$$

Θ_S = tiempo local de solidificación
 $L = \lambda/2$ = mitad del espaciado celular

Despejando dy de (II.7) y considerando que $C_S = k_0 C_L$ queda

$$f_L \frac{dC_L}{dt} = - (C_L - k_0 C_L) \frac{df_L}{dt} - (a-b) C_\infty \frac{df_L}{dt} - \frac{D_S}{L^2} k_0 \Theta_S \frac{dC_L}{dt} \quad (\text{II.8})$$

definiendo

$$\alpha = \frac{D_S \Theta_S}{L^2} = \frac{4 D_S \Theta_S}{\lambda^2} \quad (\text{II.9})$$

queda

$$(f_L + \alpha k_0) dC_L = - \left[C_L (1-k_0) + (a-b) C_\infty \right] df_L \quad (\text{II.10})$$

Finalmente, integrando (II.10) entre C_t y C_L , y, 1 y f_L queda

$$\int_1^{f_L} \frac{df_L}{f_L + \alpha k_0} = - \int_{C_t}^{C_L} \frac{dC_L}{C_L (1-k_0) + (a-b) C_\infty} \quad (\text{II.11})$$

resultando

$$\frac{f_L + \alpha k_0}{1 + \alpha k_0} = \left[\frac{C_t (1-k_0) + (a-b) C_\infty}{C_L (1-k_0) + (a-b) C_\infty} \right]^{-\frac{1}{1-k_0}} \quad (\text{II.12})$$

como $f_L = 1 - f_S$ y $C_L = \frac{C_S}{k_0}$ se obtiene

$$C_S = k_0 C_0 \left[\frac{a-b}{k_0-1} + \left(\frac{C_t}{C_\infty} \frac{a-b}{k_0-1} \right) \left(1 - \frac{f_S}{1 + \alpha k_0} \right)^{k_0-1} \right] \quad (\text{II.13})$$

Esta expresión de la composición del sólido en la interfaz durante la solidificación para cada fracción sólida f_S en función de las propiedades de la aleación (D_L, D_S, k_0, m_L), de las condiciones de crecimiento (C_L y R) y de la composición en la punta de la célula C_t . Para poder utilizarla debe ponerse C_t en función de parámetros conocidos.

- v) De acuerdo con la hipótesis 1 del texto, la composición en la punta de la célula debe considerar el efecto de apilamiento de soluto y curvatura. Por consiguiente, puede ser utilizado el modelo de Burden y Hunt, ya discutido, donde para $C_{(t)} = C_0$.

$$C_t = C_0 (1-a) + b C_0 \quad (\text{II.14})$$

a y b ya han sido definidos en el texto por las ecuaciones (11) y (12),

$$a = \frac{D_L G_L}{m_L R C_0} \quad (11)$$

$$b = \left[- \frac{2K R (1-k_0)}{m_L D_L C_0} \right]^{1/2} \quad (12)$$

Reemplazando la composición de C_t , ecuación (II.14) en la ecuación (II.13) se obtiene la expresión general de redistribución local de soluto:

$$C_S = k_0 C_0 \left[\frac{a-b}{k_0 - 1} + \left(1 - \frac{(a-b) k_0}{k_0 - 1} \right) \left(1 - \frac{f_S (k_0 - 1)}{1 + \alpha k_0} \right) \right]$$

que es la ecuación (13) del texto.

REFERENCIAS

- 1 G.P. IVANTSOV, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 58 (1947) 567.
- 2 G. HORVAY y J.W. CAHN, Acta Met 9 (1961) 695.
- 3 G.F. BOLLING y W.A. TILLER, J.Appl.Phys. 32 (1961) 2587.
- 4 D.E. TEMKIN, Dokl. Akad. Navk. SSSR 132 (1960) 1307.
- 5 G.R. KOTLER y L.A. TARSHIS, J.Crystal Growth 5 (1969) 90.
- 6 R. TRIVEDI, Acta Met. 18 (1970) 287.
- 7 M.H. BURDEN y J.D. HUNT "Cellular and Dendritic Growth I"
J. Crystal Growth Vol. 22(2) (1974) 99-108.
- 8 M.H. BURDEN y J.D. HUNT "Cellular and Dendritic Growth II"
J. Crystal Growth Vol. 22(2) (1974) 109-116.
- 9 M.H. BURDEN y J.D. HUNT, J. Crystal Growth Vol. 22 (1974), 329.
- 10 C. ZENER, Trans. TMS-AIME 167 (1946) 550.
- 11 M. TASSA y J.D. HUNT "The measurement of Al-Cu dendrite
tip and eutectic interface temperatures and their use for pre-
dicting the extent of the eutectic range", J.Crystal Growth
Vol. 34(1) 38-48.
- 12 T.F. BOWER, H.D. BRODY and M.C. FLEMINGS "Measurement
of solute redistribution in dendritic solidification", Trans AIME
Vol 236 (1966) 624-634.
- 13 R.M. SHARP and A. HELLAWEEL, J. Crystal Growth 5 (1969)
155.
- 14 G.H. GULLIVER "Metallic Alloys" (Appendix), Charles Griffin &
Co, Ltd. London 1922.

- 15 E. SCHEIL: Z.Metallk. 34:70 (1942).
- 16 W.G. PFANN, Trans. AIME 194:747 (1952)
- 17 H. BILONI, G.F. BOLLING y G.S. COLE, Trans AIME 233:251 (1965).
- 18 M.C. FLEMINGS "Solidification Processing", McGraw-Hill, N.Y. 1974.
- 19 H.D. BRODY and M.C. FLEMINGS, "Solute Redistribution in Dendritic Solidification" Trans.AIME Vol. 236, May 1966, pag.615A.
- 20 M.C. FLEMINGS "Structure control in cast metals" Solidification Technology, Brook Hill Publishing Co 1974.
- 21 F. WEINBERG and R.K. BUHR "Solidification studies of steel castings" Proc. Brighton Conf. on the Solidification of Metals, Institute of Metals, 1968.
- 22 H. THRESH, M. BERGERON, F. WEINBERG and R.K. BUHR "Microsegregation in steel casting" Trans. of Met.Soc. AIME Vol. 242, May 1968, 853-858.
- 23 F. WEINBERG and R.K. BUHR "Homogeneization of a low-alloy steel" JISI August 1969 p. 225s.
- 24 F. WEINBERG and E. TEGHTSOONIAN "Microsegregation in unidirectionally cast copper alloys" Met.Transactions Vol. 3 January 1972, 93s.
- 25 H. JACOBI and K. SCHWERTFEGGER "Dendrite morphology of steady state unidirectionally solidified steel", Metallurgical Trans. Vol 7A N° 6, June 1976-811s.
- 26 H.D. BRODY "Structure and properties of cast non ferrous alloys" Solidification technology, Brook Hill Publishing Co, 1974.
- 27 M. HILLERT, Apuntes curso Diffusion 1976, CNEA.

- 28 D.A. MELDFORD y D.A. GRANGER "The solidification of metals" ISI P-110, 1968, 289.
- 29 R. DOHERTY. Comunicación privada.
- 30 D. BALZARETTI y H. BILONI "Estructura de lingotes" PMM/191, 1976. H. BILONI: The Solidification of Metals, ISI P-110, 1968.
- 31 L.R. MORRIS y W.C. WINEGARD, J. Crystal Growth 5, 1969, 361.
- 32 M.A. AUDERO y H. BILONI, J. Crystal Growth, 18 (1973), 257.
- 33 H. BILONI "Distribución de soluto durante la solidificación" PMM/R-136 (1974).
- 34 C. CALVO Y H. BILONI, Z.fur Metall. 62, 1971, 664 PMM/C-25.
- ✓ 35 J.A. BURTON, R.C. PRIM y W.P. SLICHTTER "The distribution of solute in crystal growth from the melt" The Journal of Chemical Physics, Vol. 21 N° 11, Nov. 1953, pag. 1987-1996.
- ✓ 36 R.M. SHARP y A. HELLAWELL "Solute distribution at non-planar, solid-liquid growth fronts" Jour. of Crystal Growth 8 (1970), 29-32.
- 37 M.C. FLEMINGS, D.R. POIRIER, R.V. BARONE and H.D. BRODY, Jap. Iron Steel Inst., 1970, pp. 371-81.
- 38 A. SUZUKI, T. SUZUKI, Y. NAGAOKA and Y. IWATA, Nippon Kinzoku Gakkaishi 1968, vol. 32, pp. 1301-05.
- 39 Y.K. CHVANE and K. SCHWERDTFEGER, Arch. Eisenhuetten. 1973, vol. 44 pp. 341-47.
- 40 T. EDVARDSSON, H. FREDRIKSSON and I. SVENSSON, "A study of the solidification process in low-carbon manganese steels", Metal Science, Sept. 1976, p. 298.
- 41 - Doherty, R.D., Melford, D.A. "Solidification and microsegregation in killed steel ingots with particular reference to 1% C, 1 1/2% Cr steel", J. IRON STEEL INST. 204 (1966) 1131-1143.
- 42 - H. FREDRIKSSON, L. HELLMER, "The influence of carbon on the segregation of Chromium in Steel". Scand. Journal of Metall. 3/1974, 61-68

FIGURAS

- Fig. 1 Esquema de una punta de una dendrita mostrando el estado estacionario aproximado de la forma de la interfaz.
- Fig. 2 Subenfriamiento en la punta de una dendrita considerado como suma del efecto del apilamiento de soluto ΔT_D y el efecto de curvatura.
- Fig. 3 Esquema de la composición promedio del líquido interdendrítico y del apilamiento de soluto delante del frente dendrítico.
- Fig. 4 Temperatura en la punta de una dendrita como función de velocidad de crecimiento para dos valores de gradiente de temperatura.
- Fig. 5 Modelo de solidificación dendrítica.
- Fig. 6 Volumen elemental elegido para el cálculo.
- Fig. 7 Microsegregación en solidificación celular de una aleación Fe-1% Mn. El esquema muestra la distribución de soluto en el volumen elemental según la ec. (13), para diferentes valores de a , b y α .
- Fig. 8 Relación entre el espaciado dendrítico secundario y el tiempo local de solidificación.
- Fig. 9 Rango de solidificación de no equilibrio igual a la diferencia entre la temperatura de líquidos de la aleación considerada menos la temperatura eutéctica.
- Fig. 10 Espaciados dendríticos primarios y secundarios como función de la distancia al chill (según Weinberg).
- Fig. 11 Micrografía de una soldadura por electroescoria de acero, muestra la subestructura del bandeado característico de las soldaduras.
- Fig. 12 a) Diagrama de equilibrio de fases para Al-Cu.
b) Composición en la interfaz del sólido, C_s^* , en función de la fracción solidificada, f_s , para Al 4.5% Cu.

- Fig. 13 Índice de segregación, S , (relación entre el contenido de soluto máximo y el mínimo) medido y calculado para una serie de aleaciones Ti-V para un mismo espaciado dendrítico.
- Fig. 14 Relación entre la temperatura en la punta de una dendrita y la velocidad de solidificación para diferentes gradientes y espaciados dendríticos. Se indican las regiones de máxima y mínima segregación.
- Fig. 15 Distribución de soluto durante la solidificación con frente plano.
- Fig. 16 Distribución de soluto durante la solidificación celular.

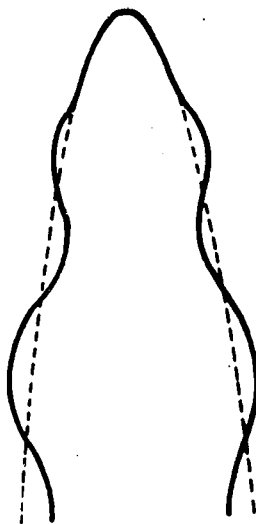


FIG. 1

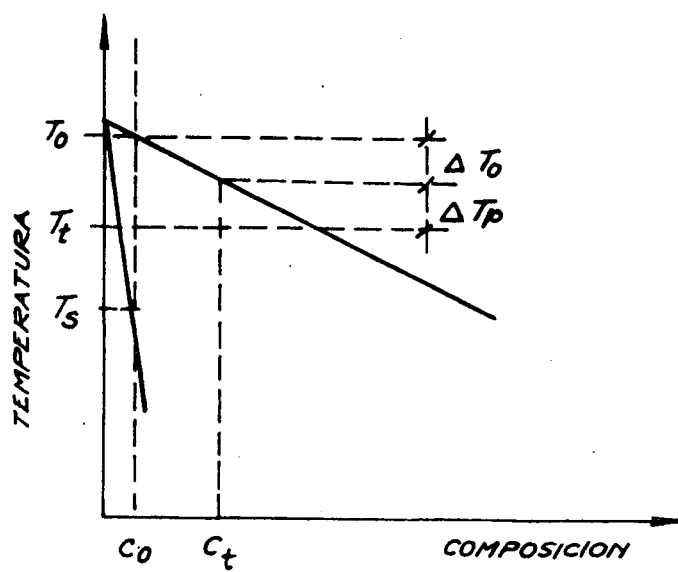


FIG. 2

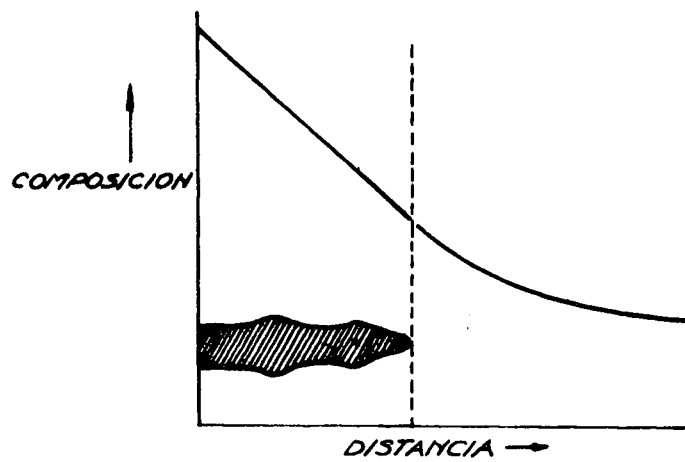


FIG. 3

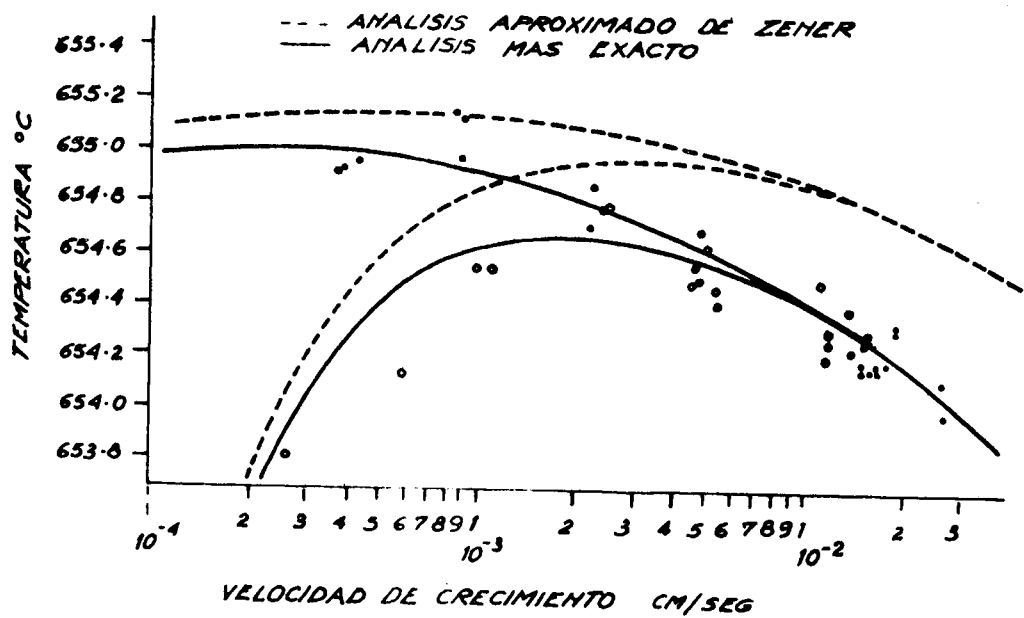


FIG. 4

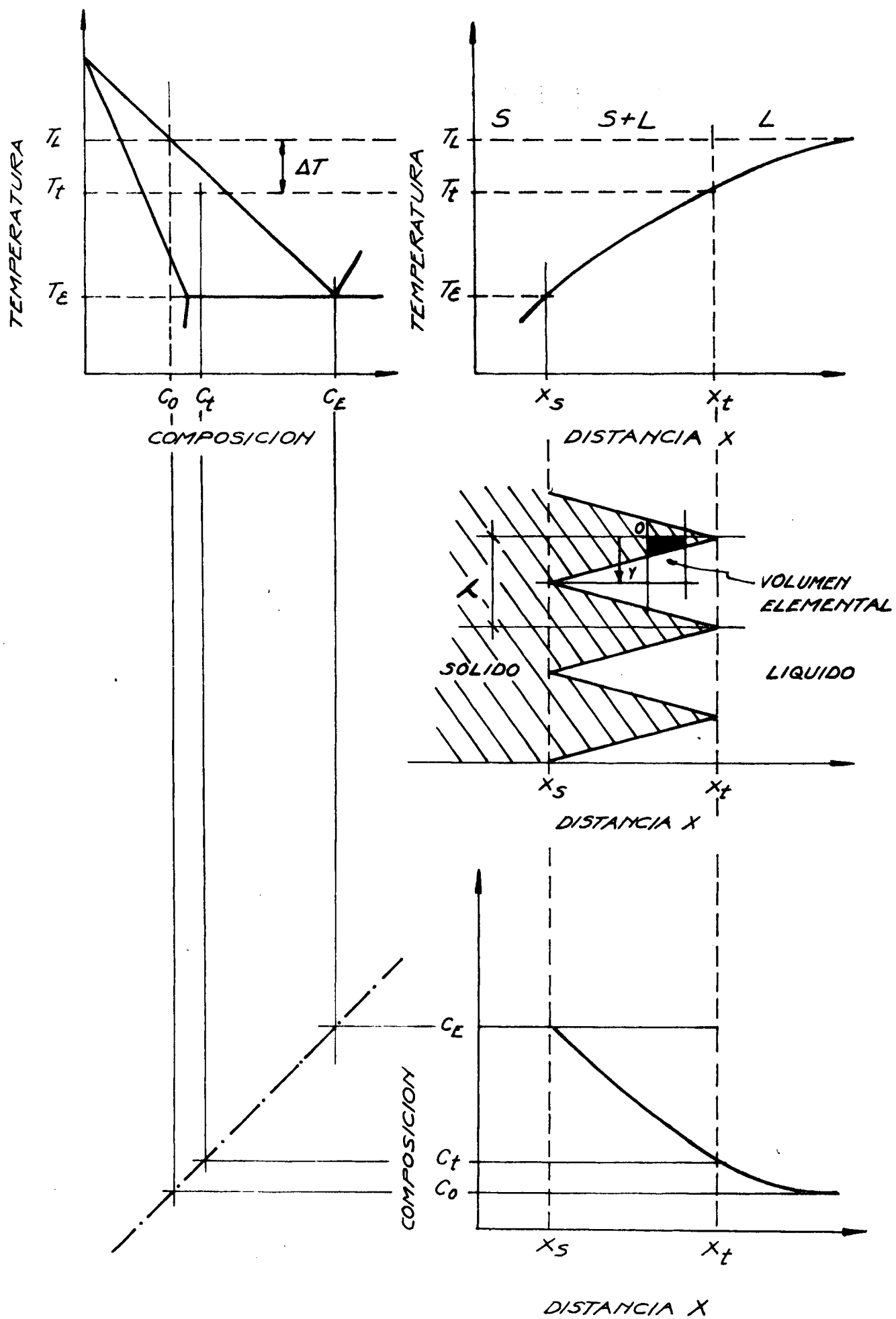


FIG. 5

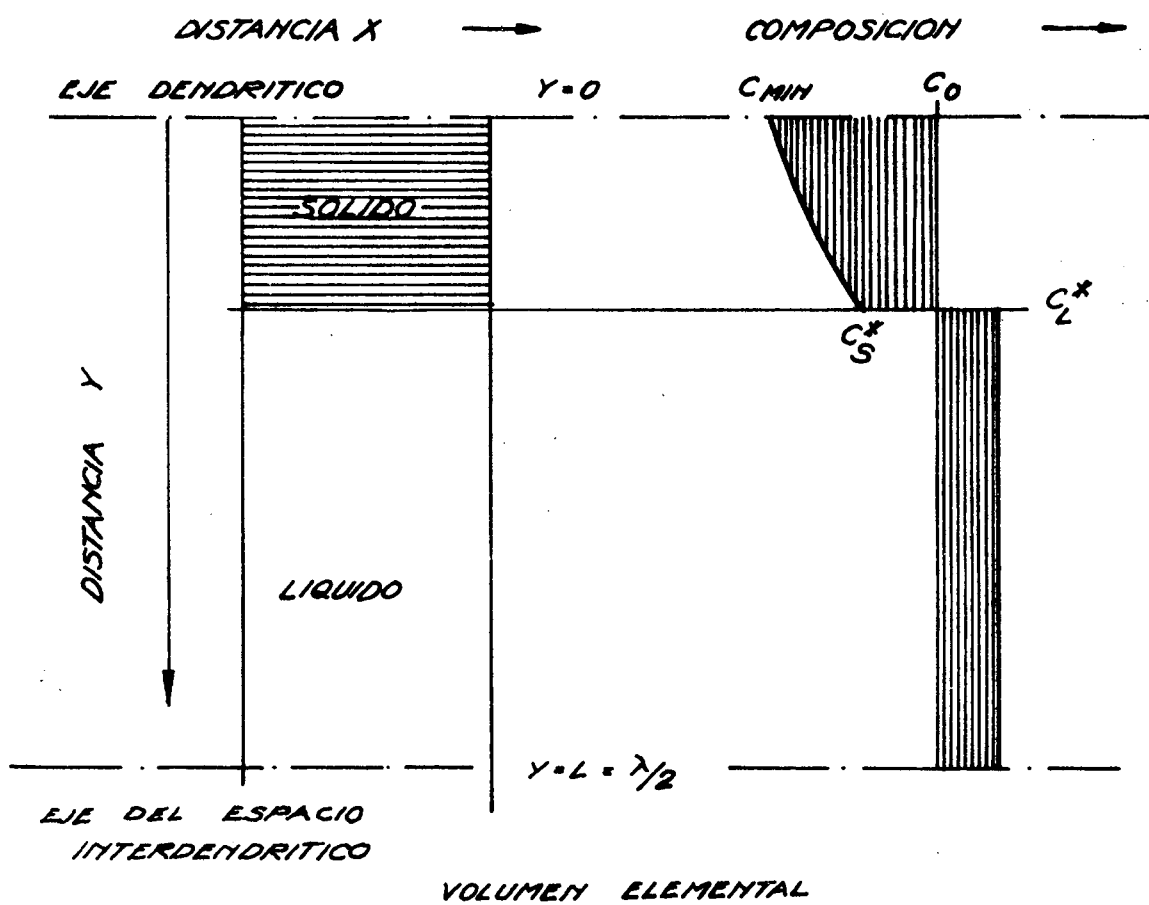


FIG. 6

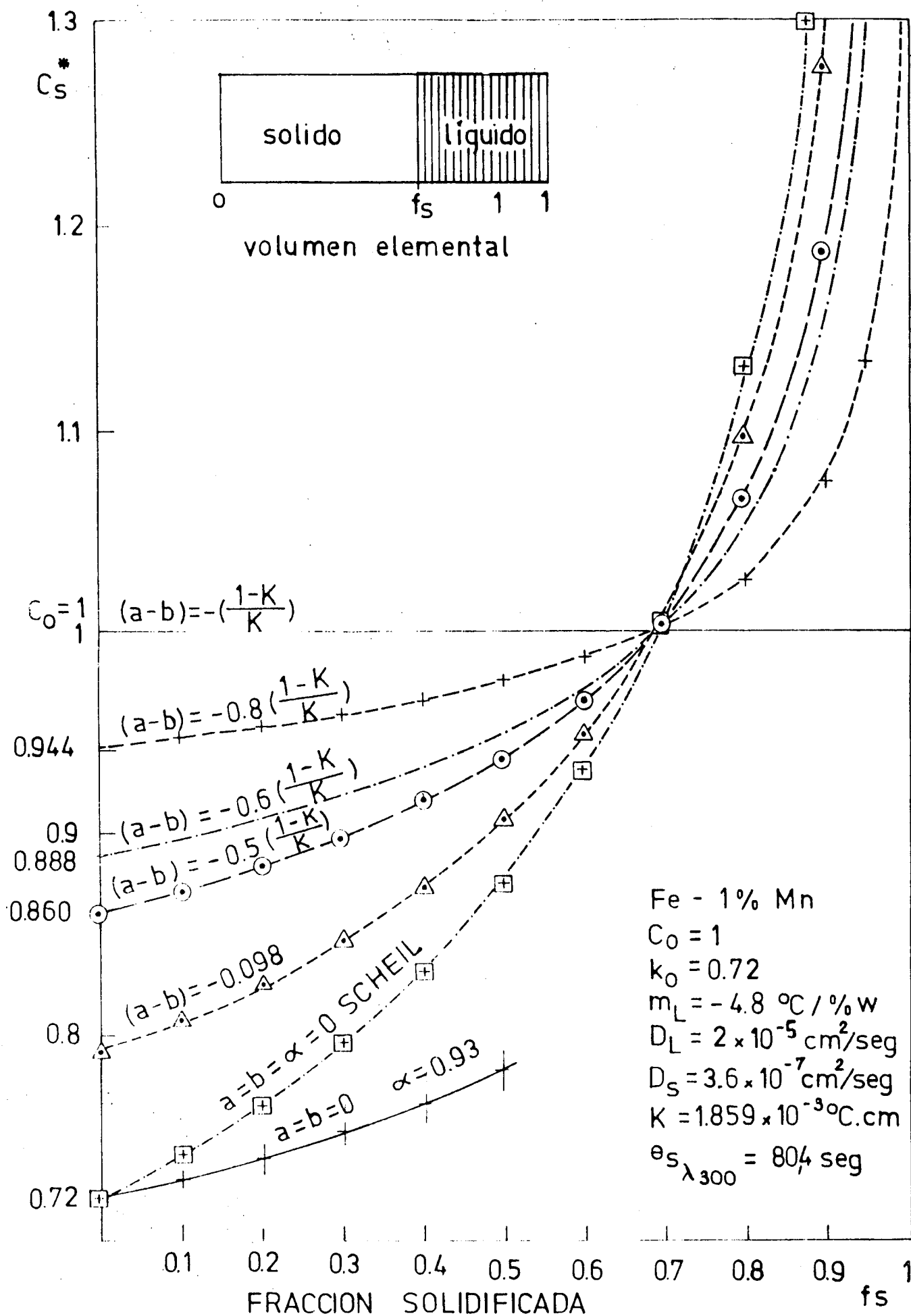


FIG. 7

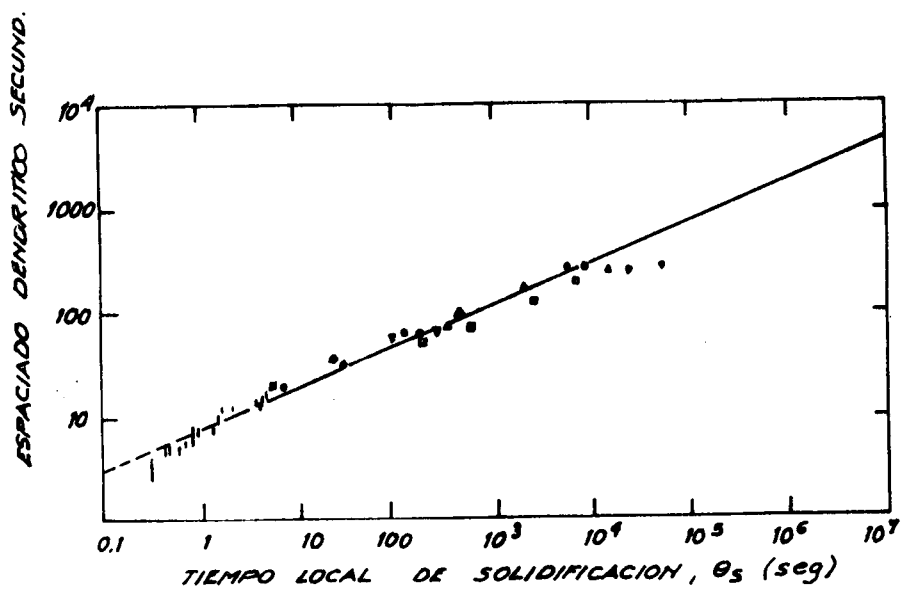


FIG. 8

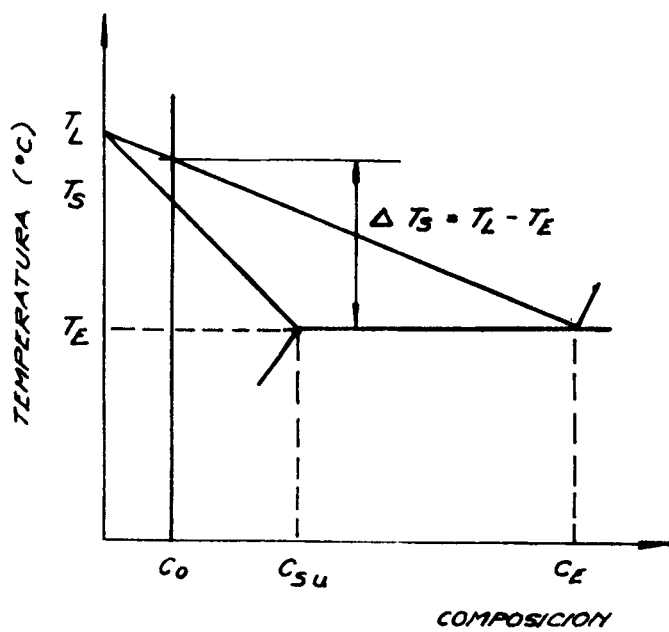


FIG. 9

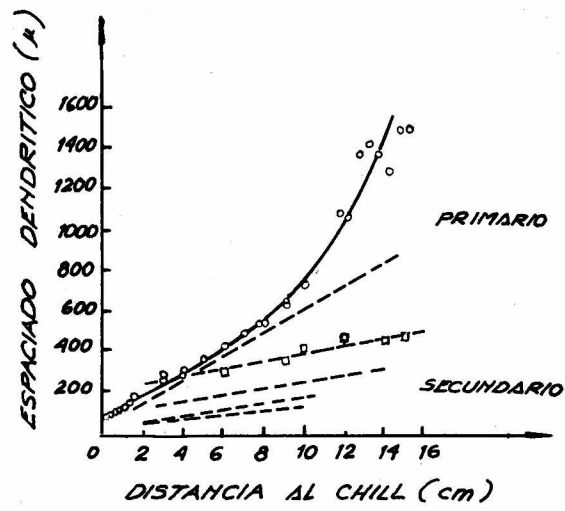


FIG. 10

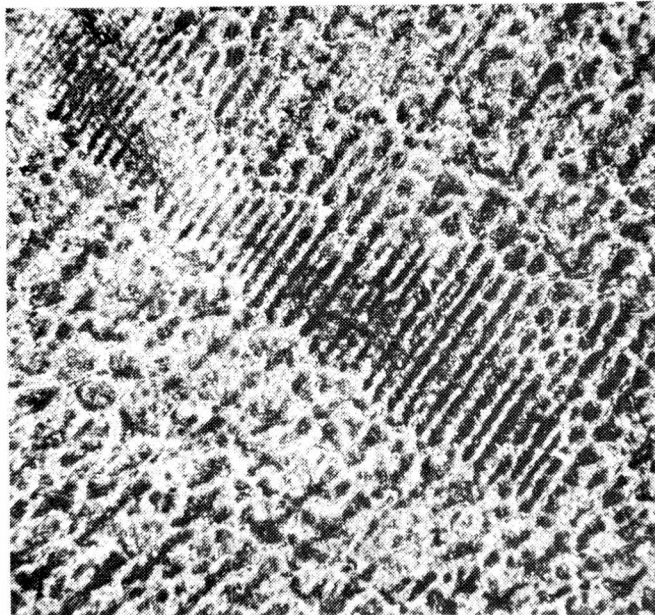


FIG. 11

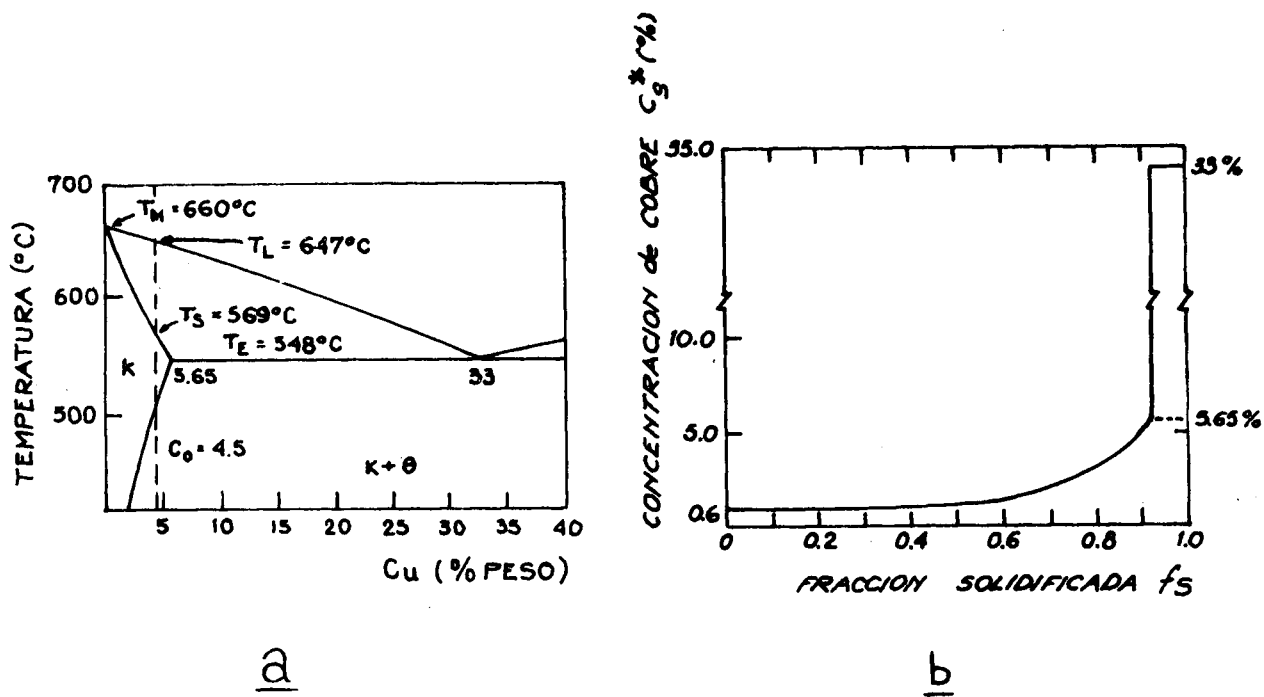


FIG. 12

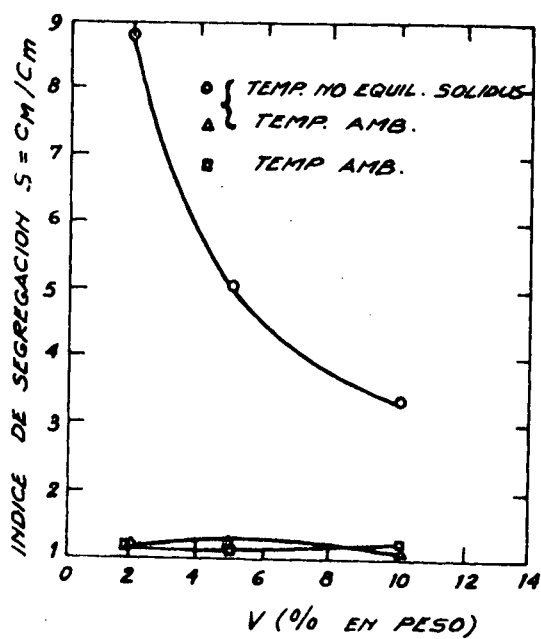


FIG. 13

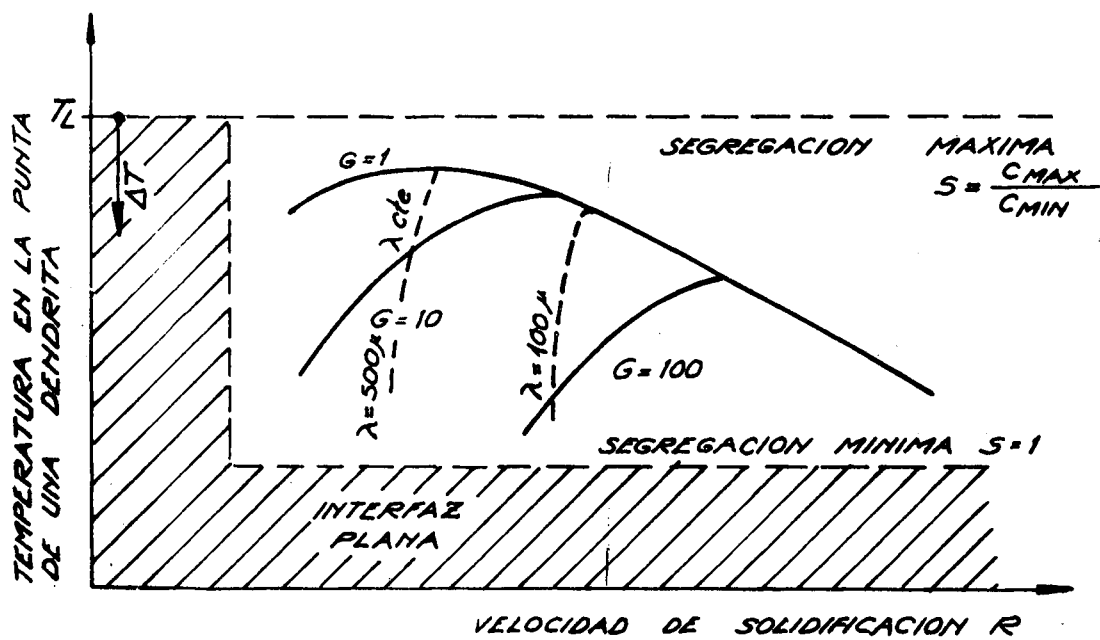


FIG. 14

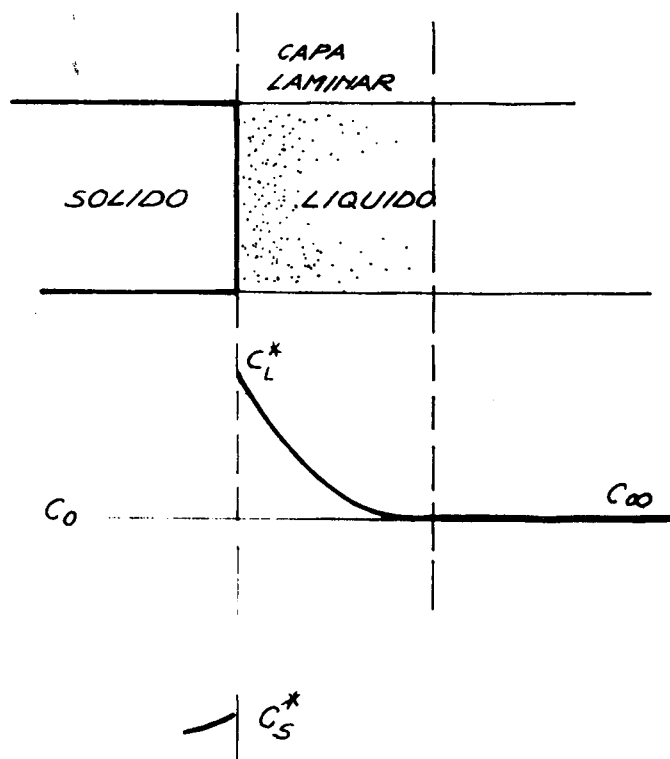


FIG. 15

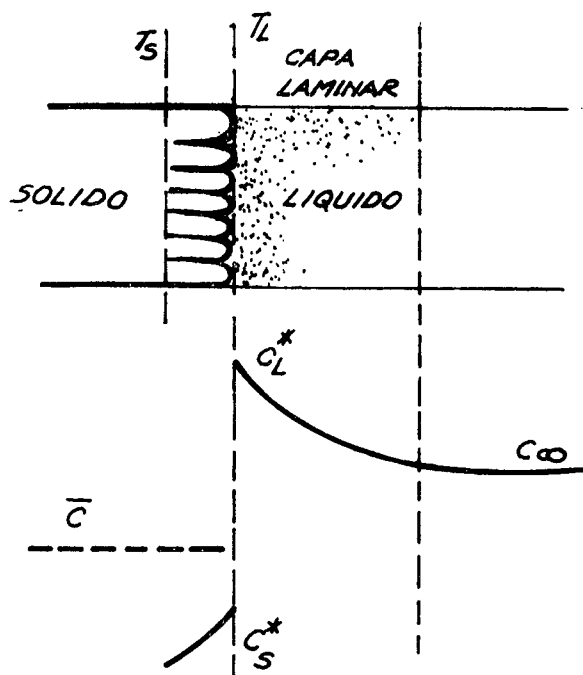


FIG. 16