

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
Facultad de Quimica

**Influencia del flujo de fluido Interdendrítico  
en la Macrosegregación**

T E S I S  
PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO  
P R E S E N T A  
Fidel Reyes Carmona

296



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Tesi

AGE 1975

PROC. Mt 48B

282



QUÍMICA

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE + - - - - - KURT NADLER G.  
VOCAL - - - - - FERNANDO MALDONADO M.  
SECRETARIO - - - - - MA. EUGENIA NOGUEZ A.  
PRIMER SUPLENTE - - - - - JOSE CAMPOS C.  
SEGUNDO SUPLENTE - - - - - HUMBERTO MALAGON R.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
LABORATORIOS DE METALURGIA  
CIUDAD UNIVERSITARIA, D. F.

SUSTENTANTE: FIDEL REYES CARMONA

ASESOR DEL TEMA: M. EN C. MA. EUGENIA NOGUEZ A.



## I N D I C E

### 1.- INTRODUCCION.

### 2.- CONCEPTOS GENERALES SOBRE LA SEGREGACION.

#### 2.1.- Macrosegregación

#### 2.2.- Macrosegregación en Colada Continua y Semicontinua.

### 3.- MODELO MATEMATICO.

#### 3.1.- Planteamiento General del Modelo

##### a) Redistribución Local de Solute

##### b) Redistribución Local de Solute en Isotermas Planas

##### c) Evaluación del Vector Velocidad de Flujo en Isotermas Planas

##### d) Cálculos de Macrosegregación.

### 4.- APLICACIONES.

#### a) Expresiones para Solidificación Unidireccional

#### b) Expresiones para Solidificación Bidireccional

#### c) Esfuerzos de Contracción.

### 5.- APLICACION DEL MODELO A UNA SOLIDIFICACION UNIDIRECCIONAL CON CAMBIO DE SECCION.

#### 5.1.- Flujo de Calor Unidireccional en Lingotes de Sección Transversal Variable.

##### a) Lingote con Sección Transversal que varía continuamente

##### b) Lingote con variación discontinua de Sección Transversal.

### 6.- APARATOS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### Descripción de Equipo y Técnica Experimental.

### 7.- ANALISIS DE LA EXPERIMENTACION Y DISCUSION DEL MODELO.

#### a) Análisis de la Experimentación

#### b) Discusión del Modelo.

### 8.- CONCLUSIONES.

### 9.- BIBLIOGRAFIA.

## 1.- INTRODUCCION

Dado que el avance tecnológico de la industria metalúrgica se ha visto frenado por la cantidad de defectos que se presentan en los diferentes procesos de fundición, ha surgido en la última década un gran empeño por conocer cuales son las posibles causas que la originan.

Entre los defectos macroscópicos, mas importantes, que en una pieza fundida pueden presentarse (además de otros) están las diferentes formas en que se nos puede manifestar la macrosegregación.

Para el estudio de la macrosegregación resulta necesario un conocimiento profundo de los parámetros de la solidificación, pero dado que existe una gama de estos, resulta realmente difícil generalizar para cualquier tipo de aleación cual es el que resulta ser predominante en la macrosegregación, es por ello que el avance científico respecto a este fenómeno requiere en principio, actualizarnos con las ideas existentes para que basados en éstas, tengamos un claro entendimiento de la mecánica del proceso y obtengamos un criterio para delimitar las condiciones de la experimentación y del modelo para que posteriormente podamos equiparar ambos resultados, y así apoyados en esto logremos que la macrosegregación pueda eliminarse o al menos minimizarse.

Este trabajo se ha realizado primordialmente con la idea, tanto de compilar los conocimientos acerca de los modelos existentes y sus limitaciones respectivas, como la de describir las causas posibles que pueden ser las fuerzas motrices para que este defecto se manifieste. Secundariamente, dado que para el estudio de la macrosegregación, se requiere de condiciones de solidificación específicas, fué necesaria la dotación de un equipo adecuado para tal experimentación. (Equipo que se utilizará en posteriores investigaciones de este mismo problema).

Además de lo anterior, pretendemos tanto corroborar el modelo con la experimentación realizada como dar alguna orientación de como menguar la severidad de este problema, en experimentación de laboratorio o en procesos industriales, aunque algunas sean solamente para sistemas específicos de aleación y condiciones de experimentación características.

## 2.- CONCEPTOS GENERALES SOBRE SEGREGACION.

La segregación es el resultado del rechazo de uno ó varios elementos de aleación en la interfase durante la solidificación; los diferentes tipos de segregación difieren solamente en la dirección, la distancia y la extensión del movimiento de soluto.

La segregación que ocurre en la solidificación dendrítica es uno de los problemas metalúrgicos mas viejos y mas estudiados, literatura al respecto data desde tiempo anterior a Vannoccio Biringuccio<sup>(1)</sup> (1540) quien hace referencia al problema de segregaciones y habla del "empobrecimiento" del bronce en la parte alta de los cañones fundidos y de un método para la corrección de tal defecto.

Desde 1540 muchas referencias respecto a este problema han aparecido en la literatura . En el siglo XIX, la desastrosa explosión de una caldera condujo hacer mas extensivo el estudio de la macrosegregación<sup>(2)</sup>. Han surgido muchas ideas al tratar de dar una explicación al fenómeno, aunque una gran variedad de explicaciones al respecto han sido erroneas.

Los metalurgistas se han visto en graves problemas al tratar de conquistar en pleno nuevos procesos de fundición, tal como fundición con -- electrodos consumibles y colada continua y semicontinua<sup>(3)</sup>, debido a las barreras surgidas por tan molesto problema de las segregaciones.

Los líquidos que han solidificado para formar aleaciones industriales contienen usualmente, además de los elementos de soluto añadidos intencionalmente por sus efectos benéficos, muchos elementos de impurezas que llegan al metal por rutas diferentes. Así, los elementos de impureza presentes en los minerales de los que se obtienen los metales básicos, -- con frecuencia solo son eliminados parcialmente durante las operaciones de fundición y afino. Los revestimientos de tabique refractario de los hornos utilizados en la fundición y afino (purificación) y los gases en las atmósferas de los hornos pueden ser otras fuentes. En el último caso los elementos penetran en el metal líquido en forma de gases disueltos.

Los elementos disueltos en los metales comerciales en estado líquido pueden reaccionar, con frecuencia entre ellos para formar compuestos (óxidos silicatos, sulfuros, etc.). En muchos casos, los últimos pueden ser menos densos que el líquido y elevarse a la superficie, uniéndose a la escoria que flota sobre el metal líquido. Por otra parte, es posible que las partículas de impurezas puedan (compuestos) existir en el seno del líquido. Algunos de los últimos forman indudablemente centros de nucleación.

Cuando solidifica una aleación, una regla general aplicable es aquella en que los elementos de soluto, presentes como elementos de aleación o como impurezas, son mas solubles en el estado líquido que en el estado sólido. Este hecho conduce generalmente a una segregación de soluto en una pieza fundida determinada. Hay dos maneras de ver la falta de uniformidad de soluto resultante. Primera, como el líquido se vuelve progresivamente mas rico en soluto, según progresa la solidificación las concentraciones de soluto en las piezas fundidas tienden a elevarse en aquellas regiones que solidifican al último (centro del lingote).

Segunda, en las fundiciones no solamente encontramos variaciones en la composición sobre distancias grandes (macrosegregación) como la anteriormente descrita sino, es posible también tener variaciones de composición localizadas en una escala mas pequeña que el tamaño del cristal (microsegregación).

La microsegregación se considera como gradiente de concentración a través de los brazos de las dendritas ("coring"), o como la precipitación de las fases secundarias o "inclusiones", que son el resultado del transporte de masa en corto intervalo, (del orden de 10 a 100 micrones) y en algunos casos particulares por el movimiento de fases secundarias.

La forma de microsegregación mucho más frecuente, ("coring") es causada por solidificación dendrítica en aleaciones. Los brazos dendríticos originales, que se proyectan dentro del metal sobreenfriado, solidifican

como metal relativamente puro. En consecuencia , el líquido que rodea a estos brazos está enriquecido en soluto y normalmente, cuando este líquido solidifica, los espacios entre los brazos de la dendrita se vuelven - regiones de elevada concentración de soluto.

La microsegregación afecta en forma definitiva las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de los metales fundidos. Afecta - la trabajabilidad de los lingotes y es llevado dentro de los productos - forjados donde se ven afectadas sus propiedades, particularmente las propiedades transversales del material forjado.

La macrosegregación es la segregación de elemento o elementos aleantes que ocurre sobre distancias que resultan ser grandes comparativamente con la de los espacios existentes en los brazos de dendrita, y es el resultado del flujo de fluido interdendrítico , aunque otros mecanismos también pueden contribuir en casos específicos, tales como flotación o - asentamiento de partículas sólidas. En general se puede decir que la macrosegregación se refiere al cambio en la composición promedio del metal según se mueve de lugar a lugar en el lingote.

Existe una gran variedad de gráficas, en la literatura<sup>(4)</sup>, tal como la mostrada en la Fig. (1), en las cuales se aprecia el tipo de macrosegregación que puede presentarse en un lingote de acuerdo a su forma y -- geometría. Generalmente la línea central del lingote completamente solidificado resulta en promedio ser mas rica en soluto que la parte restante. Frecuentemente en secciones macroatacadas se presentan venas o canales segregados, arreglados en forma de V y asociados con porosidades. Es frecuente también encontrar segregaciones en forma de venas lo mas -- cercano a orientación vertical en la región superior externa del lingote, estos son llamados segregados-A. Los "conos de segregación", se encuentran en la base del lingote, la cual generalmente está "empobrecida" de elementos aleantes y rica en algunos tipos de inclusiones. Estos y - otros tipos de macrosegregación tanto en aceros como en aleaciones no --

ferrosas han sido arduamente estudiados a fin de reducir la severidad de este problema.

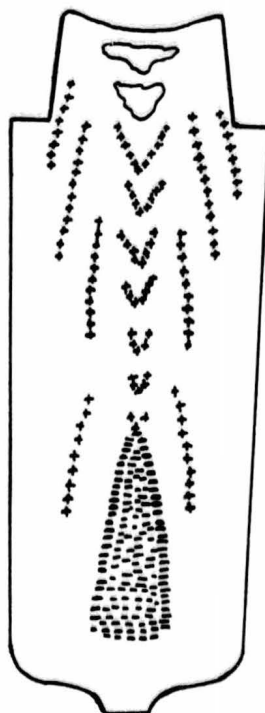


Figura 1

Macrosegregación en un lingote de Acero.

+, significa que es una región con segregación positiva.

-, denota regiones de Segregación negativa.

Si  $C_0$  es la composición inicial, y  $\bar{C}_s$  es la composición promedio, la "Segregación positiva" se sucede cuando  $\bar{C}_s > C_0$  y la "Segregación negativa" cuando  $\bar{C}_s < C_0$ .

En lingotes de grandes dimensiones es común encontrar muy altas variaciones en carbón y otros elementos aleantes.

Debido a lo anterior y al problema que consecuentemente ocasiona, surge la necesidad de su estudio, para tratar de controlar tal comportamiento y lograr así la reducción de la distribución de soluto tan aguda en regiones particulares del lingote y de piezas fundidas.

Muchas teorías han avanzado al tratar de dar una satisfactoria expli

cación de los diferentes tipos de segregación observada.

Se ha propuesto para la línea central de segregación (segregación positiva cerca del centro del lingote) que ocurre porque los elementos de aleación son rechazados en el frente de crecimiento de las dendritas<sup>(5)</sup>. El "cono negativo de segregación"<sup>(6)</sup> que se encuentra frecuentemente en la base de los lingotes de acero de grandes dimensiones se atribuye a el asentamiento de "cristalitas" pobres en soluto. Las bandas de segregación ("Banding") se ha propuesto que son originadas por efectivas variaciones de soluto. Este, es removido por flujo convectivo desde el frente de crecimiento de la dendrita. Los "canales" segregados, tales como los segregados en forma de A y las "pecas" (Freckles) es posible sean originados por el flujo ascendente de chorros de líquido en la zona pastosa donde estos erosionan la zona líquido-sólida causando segregación localizada y el inicio de nuevos granos para producir despojos dendríticos. La segregación inversa y la exudación son generalmente atribuidos al flujo de líquido rico en soluto dentro de la zona líquido-sólida de una pieza parcialmente sólida.

En trabajos recientes M. C. Flemings, R. Mehrabian y G. E. Nereo<sup>(7)</sup> relativos a la macrosegregación, se concluye que la explicación de E. -- Scheil y otros investigadores<sup>(8)</sup>, acerca de la segregación inversa y la exudación es correcta y que además este mismo mecanismo básico es la causa probable de muchos otros tipos de macrosegregación, en piezas fundidas y lingotes, incluyendolos anteriormente enlistados (línea central de segregación exudación, segregación inversa, etc.). Los anteriores investigadores desarrollaron un modelo matemático para obtener el perfil de segregación, basándose en el movimiento de fluido en un medio poroso (metal líquido en la estructura dendrítica).

Los resultados obtenidos en lingotes de geometría diferente fueron -- excelentes. Este modelo ha sido refinado por J. D. Hebditch y J. D. -- Hunt<sup>(9)</sup>, obteniéndose una excelente correlación con las piezas fundidas.

## 2.1.- Macrosegregación.-

La macrosegregación se ha considerado como el resultado de un número de procesos separados:

- 1.- La mezcla o flujo de la capa, que se considera presente en la interfase de crecimiento dentro de la masa líquida, donde solo hay transporte difusivo (capa difusiva).
- 2.- La precipitación de una fase sólida en la masa líquida y su subsecuente depositación.
- 3.- El flujo de líquido en la región semi-sólida resultante de un cambio de volumen en la solidificación.
- 4.- Flujo convectivo de líquido en la región semi-sólida resultante de un cambio de densidad de líquido dentro del material que está solidificando.

El primero de estos procesos ocurre cuando la capa difusiva al frente de la interfase fluye o se mezcla en la fase líquida. Este mecanismo es probable que sea importante cuando un material crece con una interfase plana o casi plana, y resulta ser menos importante en crecimiento dendrítico, porque la capa difusiva enfrente de la interfase es mucho muy pequeña en la interfase dendrítica. Este proceso se realiza de esta manera porque el flujo o mezclado es un proceso lento, y solo ocurrirá una macrosegregación considerable, si el tiempo involucrado en el proceso de solidificación es muy grande.

El segundo mecanismo se realiza cuando cristales o inclusiones no metálicas son preferentemente depositados en alguna parte del lingote. Los factores importantes que en este mecanismo controlan la segregación serán la nucleación y el crecimiento de las nuevas fases. La macrosegregación, sin embargo, solamente ocurrirá cuando nuevas fases sean depositadas debido a la gravedad o, a algún otro proceso. Nuevamente apreciable segregación ocurrirá solamente cuando se empleé un tiempo de solidificación razo



nablemente grande.

La macrosegregación ocurre por el tercer mecanismo cuando el flujo de fluido entre las dendritas, se realice para contrarrestar el cambio de volumen. Una segregación apreciable ocurre cuando las condiciones de crecimiento, la velocidad y los gradientes de temperatura están cambiando rápidamente (no ocurre macrosegregación cuando el crecimiento se realiza en estado estacionario). Cambiando rápidamente las condiciones de crecimiento en el extremo de pequeñas piezas fundidas, frecuentemente se causa segregación inversa (alto contenido de soluto en el extremo final) (punta). Este mecanismo resulta ser extremadamente importante en especímenes solidificados rápidamente.

El cuarto mecanismo aparece porque la diferencia en densidad del líquido que se encuentra entre las dendritas difiere razonablemente de la masa líquida restante. Esta conduce a incrementar el flujo convectivo de fluido, y así a la macrosegregación.

La macrosegregación ocurre porque:

- a).- El líquido es movido, en un gradiente de temperatura, desde una parte de la región semi-sólida a otra.
- b).- Se desarrollan canales en los cuales el líquido interdendrítico retorna a la masa líquida, cambiando así la composición de la masa líquida, por la resistencia al flujo en la región semi-sólida; la macrosegregación por este mecanismo es probable que resulte ser pronunciada cuando se involucre un gran tiempo de solidificación.

J. S. Kirkaldy y W. V. Youdelis<sup>(8)</sup>, M. C. Flemings y G. E. Nereo<sup>(7)</sup> han analizado el efecto que puede causar el cambio de volumen en la solidificación, R. Mehrabian<sup>(10)</sup> ha puesto su atención en el análisis al flujo convectivo más complejo, en este problema.

En cualquier tipo de pieza fundida o lingote solidificado, la segregación final es el resultado de cualquiera de estos cuatro procesos o de la combinación de ellos.

Posteriormente a los estudios realizados por M. C. Flemings, R. -- Mehrabian y G. E. Nereo<sup>(7)</sup>, han aparecido nuevas y valiosas colaboraciones al estudio de la macrosegregación, tales como la de D. J. Hebdich y J. D. Hunt<sup>(9)</sup> en donde opinan que el cuarto mecanismo es de gran importancia, un poco después aparecen otros estudios a cargo de N. Streat y F. -- Weinberg<sup>(11)</sup> en donde corroboran los estudios realizados por M. C. Flemings, R. Mehrabian y G. E. Nereo<sup>(7)</sup>.

Los investigadores antes mencionados aseveran que el factor definitivo y decisivo, que resulta ser la causa directa de la macrosegregación en la mayoría de los tipos considerados, es el flujo convectivo de fluido interdendrítico, que puede ser cuantitativamente descrito por una misma ecuación básica.

Sin embargo, la línea central de segregación, no puede interpretarse como el resultado de esta convección, pues es una zona agudamente segregada, y generalmente es localizada en la línea central del lingote, la masa restante del mismo casi siempre tiene la composición nominal. Si la convección de la masa líquida fuera la causa directa, podría esperarse un cambio gradual en la composición del lingote sobre toda la sección transversal del mismo.

Es congruente percatarse de que cambios repentinos de la convección en la masa líquida durante la solidificación, causan bandas de segregación, pero no es aún claro que las bandas resulten directamente del efecto de la convección.

Los cambios en la convección afectan también las condiciones térmi-

cas en la región líquida-sólida de un lingote que está solidificando.

En general podemos decir que la macrosegregación se ve fuertemente influenciada por estos cambios térmicos. Como anteriormente se ha mencionado la convección en la masa líquida de un lingote que está solidificando, puede tener una causa directa sobre la distribución de soluto.

SEGREGACION POSITIVA Y NEGATIVA.- La segregación positiva, se encuentra cuando la composición promedio de soluto resulta ser mayor que la composición nominal, y la segregación positiva resulta, cuando la concentración promedio de soluto es menor que la nominal. Esta modalidad de segregación fue ampliamente estudiada por J. S. Kirkaldy y W. V. Youdelis<sup>(7)</sup> quienes demostraron, tanto experimental como matemáticamente, que la causa que la origina es la contracción en volumen en la interfase líquida-sólida, (contracción debida a: 1.- Cambio de fase, 2.- Contracción del líquido y 3.- Contracción del sólido, aunque esta última contracción no resulte ser tan determinante), que se encuentra acompañada de un retroflujo residual de material líquido rico en soluto a lo largo de los canales interdendríticos.

Estos investigadores concluyen que cuando hay un flujo en una aleación que exhibe una contracción en volumen, puede esperarse la segregación negativa, por el contrario, si en lugar de una contracción es una ligera expansión en volumen, es de esperarse la segregación positiva, y si se encuentra en un caso intermedio ninguno de los tipos de segregación mencionados se realizará.

La exactitud de la teoría y experimentación realizados por estos investigadores confirman la conclusión que habían obtenido E. Scheil<sup>(5)</sup> y otros: que la contracción por volumen con retroflujo de líquido enriquecido, es la responsable de la segregación máxima en lingotes de Al-Cu, solidificados unidireccionalmente.

Aunque el término "segregación inversa" es frecuentemente reservado para este fenómeno solamente, el entendimiento del proceso de la contracción de volumen contribuye al esclarecimiento de otros tipos de segregación me-

nos intensos.

#### SEGREGADOS A Y V.-

Hay gran cantidad de segregaciones encontradas en lingotes de acero y en grandes piezas fundidas, estos son comúnmente llamados segregados A y V. Los segregados-A son acomodamientos, de material rico en soluto, sobre superficies cónicas donde la parte mas amplia esta en la base del lingote.

La segregación A, es parecida a la punta de un lápiz y se extiende - desde la región columnar hasta la región equiaxiada. Los segregados en - forma de V (en forma de conos invertidos) resultan ser menos definidos - que los anteriores. Estos ocurren en el centro del lingote, Fig. (3).

Desde el punto de vista industrial este tipo de heterogeneidades ha - atraído la atención en gran escala. Como anteriormente se dijo los segre- gados normalmente contienen elementos aleantes e impurezas los cuales gene- ralmente abaten la temperatura de solidificación y son por tanto el líqui- do que solidifica al final. Se ha sugerido para explicar la presencia de este tipo de segregados, que son el resultado del crecimiento de la zona equiaxiada hacia la región columnar conjuntamente con la interacción de la convección dentro de la masa líquida. También se ha propuesto que son el resultado de nucleación y crecimiento rápidos adelante del frente de creci- miento de la dendrita. Cualquiera de estas explicaciones se considera - - aceptable porque la forma de los segregados-A no es de cono continuo, sino que sigue el perfil de punta de lápiz. Un mecanismo alternante propuesto para describir este tipo de segregaciones es el de R. J. McDonald y J. D. Hunt<sup>(12)</sup>, en el que una corriente convectiva de fluido, tanto dentro de la masa líquida como en la región líquida-sólida, es realizada como re- sultado de la contracción de volumen debida al cambio de estado. Figs. - (2) y (4).

Estos investigadores sugieren que en muchos casos el flujo de fluido, resultante de las contracciones en volumen será pequeño, comparado con el debido a otras causas.

Cuando la región columnar está creciendo el líquido permanece quieto entre las dendritas teniendo mucho mas baja temperatura cerca de las paredes del lingote que en los extremos de las dendritas. La composición del líquido en contacto con el sólido variará con la temperatura. La densidad del líquido en contacto con el sólido variará por cambios de temperatura y de composición, las capas de líquido de diferente densidad se incrementarán y el flujo de líquido se desplazará a través de las regiones interdendríticas.

Los anteriores demostraron con un sistema de aleación en el que no existe cambio de densidad con la composición, que los gradientes de temperatura en la región dendrítica, por si solos, podrían producir un flujo interdendrítico descendente.

Figura 2

Patrón de convección que podría ser esperado durante la solidificación de una aleación donde la densidad del líquida en contacto con el sólido se incrementa conforme decrece la temperatura, note que el movimiento del fluido interdendrítico es descendente en el extremo de la pieza fundida.

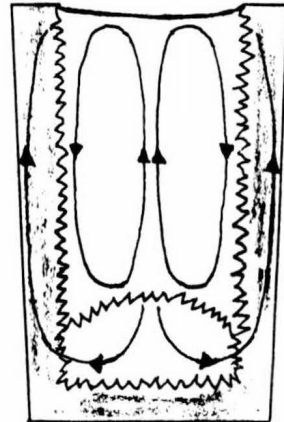
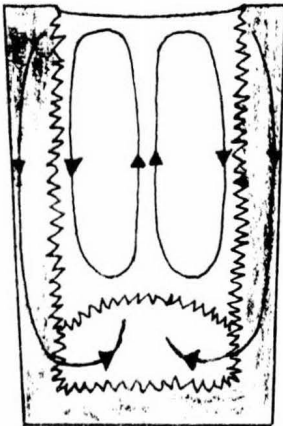


Figura 4

Patrón de convección que podría ser esperado durante la solidificación de una aleación donde la densidad del líquido en contacto con el sólido decrece conforme de crece la temperatura, note que el movimiento de fluido es ascendente en el extremo de la pieza fundida.

Cuando la densidad del líquido cambia apreciablemente con la concentración de la aleación este movimiento podría una de dos, ser mejorado o invertido, dependiendo del cambio de signo. Un posible patrón de convección - cuando es invertido (cambiado) es presentado en la Fig. (4).

Podría argüirse que el espacio tan cerrado de las dendritas, nos podría producir un movimiento de fluido muy lento dentro de los canales dendríticos, debe notarse que en esta región hay grandes diferencias de composición y de temperatura y que probablemente no ocurran dentro de la masa líquida.

Un movimiento lento y uniforme de líquido interdendrítico transportará una gran cantidad de material, particularmente cuando transcurren muchas horas antes que la aleación esté completamente sólida.

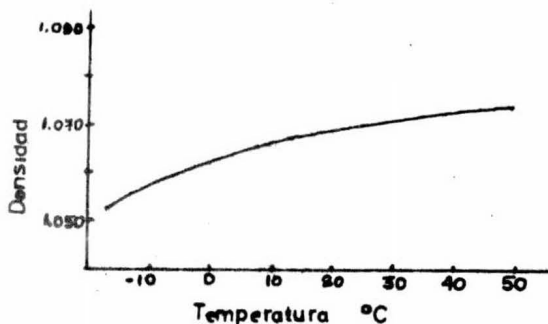
Se ha propuesto que los segregados-A son el resultado del flujo de líquido interdendrítico en una dirección ascendente, la condición está descrita en la Fig. (4). Esta asciende cuando la densidad del líquido en contacto con el sólido llega a ser mucho menor conforme decrece la temperatura.

Si bien se dice que los segregados A y V no son peculiares en lingotes de acero si es factible de realizarse esta segregación en muchas otras piezas fundidas de grandes dimensiones. En el caso de acero la concentración de carbón a bajas temperaturas también podría resultar en una variación de densidad, como la previamente descrita.

Para el estudio del patrón de comportamiento del fluido, R. J. McDonald y J. D. Hunt<sup>(11)</sup> usaron el Sistema Cloruro de Amonio-Agua, ( $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ ) además, de ver cual era el efecto de las condiciones de crecimiento y la convección sobre la formación de los segregados-A. Varios estudiosos de este sistema aseveran, que el Sistema  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ , puede ser usado como analogía de un Sistema de Metales. Y piensan que el cloruro de amonio actúa como el metal (solvente) y el agua como impureza (sóluto), por medio de la Fig. (5) podemos apreciar que la densidad del líquido en contacto con el sólido varía en la forma requerida.

Figura 5

Densidad del Sistema Agua-Cloruro de amonio en solución, en contacto con el cloruro de amonio sólido.



La solución utilizada ("aleación") se saturó a diferentes temperaturas y se solidificó desde la temperatura de ebullición. La temperatura inicial del molde también se varió como así también la velocidad promedio de enfriamiento.

Para detectar los patrones de convección se usaron cristales de permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ), estos fueron introducidos a través de un agujero antes de realizarse la solidificación, en algunos experimentos solamente un lado del lingote fue usado, el otro lado del lingote solo sirvió para indicar si hubo o no alteración en la estructura cristalina como influencia de los cristales de  $KMnO_4$  y los resultados fueron que realmente este material no afectó tales propiedades.

En el crecimiento de los especímenes los segregados-A fueron vistos claramente como ductos. Los ductos fueron formados después de que esta región había solidificado. Las dendritas y los brazos de dendrita fueron aparentemente removidos de estas regiones. Los ductos llegaron a ser más pronunciados cuando la región central del lingote permanecía más tiempo líquida. Así, en la disminución de la velocidad de enfriamiento produjo mejores segregaciones en forma de A. Se realizó una observación cuidadosa en el ducto que se estaba formando indicando que pequeños cristales fueron ocasionalmente arrojados y que algunos de estos crecieron, los cuales se ubicaron en la zona equiaxiada en la parte baja del lingote. Los ductos después continuaron desarrollándose uniformemente en la zona de cristales equiaxiados

y fueron depositados en frente a la región columnar. Estos ductos, fué posible destruirlos mecánicamente mezclando la región equiaxiada y la columnar con un rodillo. Después de un corto tiempo los ductos se restablecieron. Esta observación indica claramente que los canales no son producidos en el frente dendrítico.

Disminuyendo la temperatura del molde y acortando el tiempo de solidificación se produjeron segregados-A los cuales fueron mas bien líneas verticales de segregación.

La colocación de los cristales de  $KMnO_4$  introducidos a diferentes tiempos y diferentes posiciones, indicaron claramente los caminos que sigue la convección. Cuando se introdujo en el extremo del lingote el  $KMnO_4$  en la región parcialmente sólida, el color rojo se movió lentamente en forma ascendente. Cuando un ducto fué alcanzado, el movimiento se realizó con mayor velocidad. El líquido coloreado se vió emerger como un chorro delgado, este se esparció a manera de pluma el cual se mezoló lentamente con la masa líquida. Plumaz similares, de líquido claro emergieron desde el lado no tratado del lingote.

Cuando los cristales de  $KMnO_4$  fueron colocados en la región central de la zona equiaxiada, el color se movió lentamente en forma descendente y eventualmente giró hacia un extremo, volviéndose a mover. Los ductos o canales no parecen haberse formado durante el movimiento descendente.

Los patrones de convección en la masa líquida también fueron examinados brevemente. El vaciado se hizo en el centro del molde así que el flujo inicial fué hacia el centro y hacia los lados. Este flujo fué cambiando rápidamente tan pronto como empezó la solidificación, cuando la solidificación empezó a descender lentamente, después del enfriamiento inicial. El líquido empezó a descender hasta casi desaparecer. Sin embargo se realizó un rápido movimiento dentro de la región parcialmente sólida y continuó -- mientras hubo líquido presente.

Los canales en forma de ductos formados en el Sistema Cloruro de An-



nio-Agua resultan ser muy semejantes a los segregados-A en los aceros fundidos. El movimiento de fluido definitivamente ocurre en estos ductos, puesto que el movimiento del líquido coloreado fue ascendente.

La observación de que los ductos fueron formados en la región donde ascendía el líquido y no en la región donde el líquido está cayendo, puede ser fácilmente explicada.

En el extremo del lingote donde el líquido está ascendiendo, el líquido eventualmente se mueve hacia el centro de la pieza que es la parte más caliente. Puesto que el líquido estuvo en equilibrio con el sólido a una temperatura más baja, este líquido más caliente puede ahora disolver cualquier masa a su paso desarrollándose una gran serie de corrientes que posteriormente en forma conjunta se unirán para formar un ducto, y ya formado, se seguirá haciendo más grande.

En el centro de la zona equiaxiada, en la región donde cae el líquido, éste se moverá hacia las regiones más frías y así más sólido será depositado y cualquier canal existente tenderá a ser bloqueado. El movimiento ocurre de esta manera a través de la masa equiaxiada.

Grandes regiones de líquido o poros son frecuentemente producidos en la región equiaxiada por un depósito homogéneo de cristales equiaxiados. El depósito será más grande en el centro, donde los cristales no fueron soportados por las dendritas columnares. Los poros resultan elongados descendientemente hacia el centro formando segregados en forma de V. El movimiento de fluido a través del material parcialmente sólido parece tener mayor significancia en el entendimiento de los segregados A y V. La convección a través de los canales interdendríticos podría usarse para explicar los "chorros" con alto contenido de impurezas y alto carbón en la parte de las piezas fundidas y de los lingotes.

El flujo de fluido interdendrítico probablemente tenga gran significancia en el entendimiento de la transición dendrítica-equiaxial. Como se apuntó al principio, pequeñas piezas de sólido frecuentemente son lanzadas

fuera de los ductos. Los ductos emergiendo así, juegan un importante papel en la depositación de brazos de dendrita en el centro de la pieza fundida, - donde los brazos de dendrita pueden crecer y formar la zona equiaxiada.

Las condiciones que favorecen la formación de segregados-A son:

- 1.- Una impureza o elemento aleante el cual cambie marcadamente la densidad del líquido haciéndolo menos denso.
- 2.- Un intervalo amplio de solidificación.
- 3.- Un lingote muy alto en el que diferencias en calor pueden ser producidas.
- 4.- Grandes tiempos de solidificación, que permiten desarrollar canales.

Estas condiciones sugieren líneas de investigación para reducir o eliminar la formación de segregados-A; algunos de estos resultan ser impracticables a escala comercial:

- 1.- Ajustar la composición de la aleación, para eliminar las diferencias de densidad o al menos minimizarlas.
- 2.- Reducir el sobre calentamiento que se usa para producir convección.
- 3.- Incrementar velocidades de enfriamiento, particularmente cuando el último material empieza a solidificar.
- 4.- Intentar un bloqueo al flujo de fluido que retorna a través de la zona equiaxiada por enfriamiento desde la base del lingote.
- 5.- Usando métodos magnéticos o mecánicos para reducir o romper los patrones de convección.

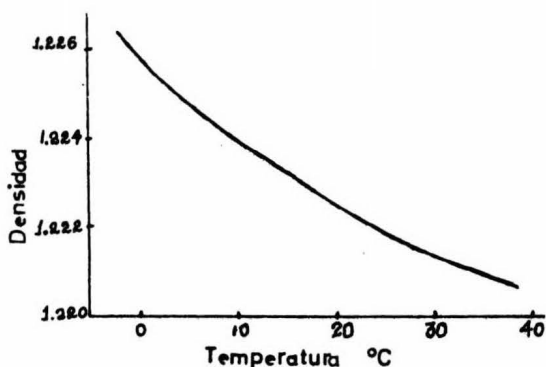
R. J. McDonald y J. D Hunt<sup>(13)</sup> en su afán por controlar las segregaciones en cuestión, prosiguen sus estudios en el mismo sistema,  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ , pero ahora con una variante mas, que es la adición de un tercer componente de tal sistema, con la finalidad de averiguar que sucede con el movimiento convectivo de fluido dentro del líquido interdendrítico de una pieza fundida.

Después de establecer variantes a controlar para eliminar o prevenir -- los segregados en forma de A, se ajustó la composición para así reducir las diferencias en densidad, escogiéndose para tal propósito, adiciones de cloruro de Zinc ( $ZnCl_2$ ). Los aparatos y técnicas usadas fueron los mismos y también se detectó el movimiento de fluido introduciendo cristales de  $KMnO_4$ . - El comportamiento del Sistema  $NH_4Cl-H_2O$ , fué como el de la Fig. (5), en donde vemos que la densidad decrece conforme decrece la temperatura, el movimiento del fluido interdendrítico es descendente en el extremo de las piezas fundidas. Con adiciones progresivas de  $ZnCl_2$  al Sistema  $NH_4Cl-H_2O$  en solución, el cambio en densidad con la temperatura del líquido llega a ser menor

Eventualmente la densidad del líquido se incrementa conforme decrece la temperatura, como se presenta en la Fig. 5.

Figura 6

Densidad de soluciones saturadas del sistema cloruro de amonio cloruro de Zinc-Agua. Las soluciones contuvieron -- 20g de Cloruro de Zinc en -- 100cc de agua con exceso de cloruro de amonio.



La explicación de este aumento de la densidad, consiste en que el --  $NH_4Cl$  está ahora rechazando agua y cloruro de Zinc conforme la temperatura es disminuida. Las altas concentraciones de cloruro de Zinc incrementan la densidad del líquido.

Usando un sistema ternario, en el cual las variaciones en densidad conforme avanza la saturación son pequeñas, Fig. (6) se encontró que los Segregados-A fueron eliminados, el movimiento del líquido interdendrítico fué inverso, y además se hizo notorio en este experimento que los Segregados-V, -- fueron formados hacia el borde de la pieza solidificada, en lugar de los Se-

gregados-A. Estos Segregados-V pueden ser explicados exactamente de la misma manera que se explica el Segregado-A, solo que ahora se ha invertido el movimiento de fluido interdendrítico.

Estos experimentos confirman el hecho de que los segregados son el resultado del movimiento del fluido interdendrítico y también que en ciertas aleaciones puede eliminarse la Segregación-A por adiciones adecuadas de pequeñas cantidades de aleante. Y nuevamente se hace denotada la trascendencia del flujo de fluido interdendrítico para el entendimiento de la macrosegregación.

S. M. Copley, A. P. Giamei, S. M. Johnson y M. P. Hornbecker<sup>(14)</sup>, con su experimentación y su modelo matemático logran dar una satisfactoria explicación a la segregación en forma de "pecas", desde su origen.

El origen de las "pecas" se estudió en piezas solidificadas unidireccionalmente en un sistema igual al descrito previamente ( $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ ).

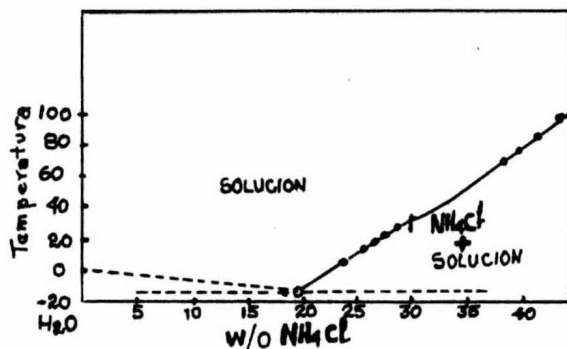
El nombre de "pecas" (Freckles) se ha sugerido por la apariencia de manchas de estas huellas cuando se les ataca, Fig. (7). Su presencia es debida al exceso de material enriquecido, partículas de fase secundaria, porosidades y pequeños granos orientados al azar<sup>(15)</sup>. En especímenes solidificados unidireccionalmente las huellas de pecas son encontradas en la superficie externa de la fundición y alineadas paralelamente a la dirección de la fuerza de gravedad.

Cuando el Sistema 30%  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ , es enfriado el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  será el primero que solidifique y crecerá dendríticamente partiendo de la solución líquida y el líquido final solidificará en forma eutéctica, como mezcla de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y hielo, el cual se espera de un diagrama de fases como el de la Fig. (8)

El  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solidifica dendríticamente, lo translucido de esta dendrita y la transparencia del líquido permite un examen visual del proceso de solidificación.

Figura 8

Diagrama de fases  
de el Sistema --  
 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ .



Al solidificar el sistema 30%  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  se puede dividir en 3 zonas la parte alta o zona líquida; la zona líquido-sólida, la cual contiene dendritas y líquido, y la zona sólida que es la parte que se encuentra cercana al enfriador. A una distancia crítica del enfriador la "huella" llegó a ser claramente visible, según los investigadores, en la pared del molde, asegurando que tal fenómeno resultó ser similar en dirección y espaciamiento entre pecas, al de las superaleaciones de los lingotes base Niquel, unidireccionalmente solidificados. Al hacer un examen en la zona líquida se reveló la presencia de un chorro de líquido que fluyó ascendentemente. (estos chorros de líquido fueron apreciados porque sin su índice de refracción difiere del líquido que lo está rodeando). Las diferencias en índice de refracción lógicamente son debidas a las diferencias en temperatura y/o composición.

La presencia del avance del crecimiento dendrítico en la vecindad de los chorros sugiere que el líquido en los chorros está mas frío que el líquido que lo rodea; por tanto los chorros se originan en la parte baja de la zona de transición, estos probablemente contendrán líquido con aproximadamente la temperatura y composición eutéctica. La huella apareció como agujero en el bosque de dendritas, ocurriendo tanto en el interior como en la periferia del lingote. Un orificio típico del chorro ocupa el area de 4 a 9 dendritas. Los chorros de líquido erosionan el bosque dendrítico, ya sea por disolución o por rompimiento de los brazos de la dendrita.

Las partes mas pequeñas (brazos secundarios de dendrita) son llevados

lejos por los chorros y redisueltos en la zona líquida supercalentada, y - las partes mas grandes llegan a alojarse en la huella formando pequeños granos orientados al azar.

Para comprobar que el líquido de los chorros es menos denso, que el líquido que esta rodeando a este, se experimentó variando la orientación de - la zona lodosa con respecto a la dirección de la gravedad.

De alguna forma se controló el flujo de calor en el centro del enfriador, para mejor estudio de la curvatura de la región líquido-sólida y sus - efectos en los segregados en forma de pecas. Ya lograda una zona pastosa - concava vista desde arriba, resultó una distribución de agujeros y chorros solamente en la pared del molde; y si el flujo de calor se invierte y en lugar de controlarse en el centro ahora es la periferia del molde, se logrará obtener una zona pastosa convexa. Los agujeros y chorros ocurrieron en el interior de la sección transversal del molde mas no en las paredes del - - mismo.

Los resultados obtenidos por la inclinación o curvatura de la zona pastosa sugieren que el líquido menos denso fluye desde la zona pastosa, hasta la región mas alta de esta zona, produciendo chorros preferencialmente en - esta area.

Como anteriormente se expuso, los chorros fueron observados en la zona pastosa solamente después de haber avanzado una distancia crítica del enfriador, esto sugiere que la aparición de los chorros puede ser relacionada con la magnitud de la velocidad de crecimiento y el gradiente térmico, por tanto de ambos parámetros se podría esperar un decremento rápido del avance de la zona pastosa.

Los chorros se eliminaron cuando el gradiente térmico y la velocidad - de crecimiento fué incrementada por el incremento de flujo de Nitrógeno en el enfriador. Concluyendo, al decrementar la velocidad de crecimiento y - los gradientes térmicos se favorecen la formación de chorros, por el contrario si se incrementan estos parámetros, lograremos suprimir tales chorros.

La localización de los chorros es determinada por el patrón de convección resultante, en la cual el flujo ascendente de los chorros es apareado al flujo paralelo en la parte inferior de la zona pastosa en la dirección ascendente.

De los experimentos y estudios recientes realizados por N. Streat y F. Weinber<sup>(11)</sup> concernientes a la macrosegregación, nuevamente seguimos afirmando que este defecto es originado por flujo convectivo causado por la formación de un líquido menos denso en la región interdendrítica.

Los experimentos realizados por dichos investigadores nos sugieren que los perfiles de composición obtenidos son función de la velocidad de crecimiento, del gradiente de temperatura, del espacio dendrítico y la composición de la aleación.

La fuerza promotora para la macrosegregación, según estos investigadores, resultó ser la diferencia en densidad del líquido interdendrítico y la estructura dendrítica se consideró como un medio poroso de porosidad variable. El arrastre por contracción y ductos fueron originados -- por ensanchamiento de los canales interdendríticos que fueron producidos en el sistema de aleación pb-s<sub>n</sub>, cuando existió una inversión en densidad y las velocidades de crecimiento fueron bajas.

## 2.2.- Macrosegrecación en Colada Continua y Semicontinua.-

Los mas recientes estudios respecto a la macrosegregación han sido enfocados a procesos industriales, tales como colada continua y semicontinua tanto de materiales ferrosos como no ferrosos. Y en la mayor parte de estos estudios se ha pretendido buscar formas en las que se pueda acelerar la rapidez media de enfriamiento, para eliminar un alto flujo de fluido interdendrítico, y a la vez se pretende reducir el tiempo local de solidificación. El caso ideal es aquel en que la velocidad de la isoterma "solidus" permanece constante, mientras que la velocidad de la isoterma "liquidus" es reducida. Esto es, el gradiente de temperatura de la zona líquido-sólida es incrementado, resultando una reducción del

tamaño de esta zona.

El proceso al cual puede aplicarse esta condición es a la colada continua y semicontinua. La Fig. (9) es una ilustración esquemática de la localización y tamaño de la zona líquida-sólida antes y después de la adición de calor a la isoterma "líquidus".

La extracción de calor es por aplicación de agua en forma de "spray" en la parte baja, con esto se optimiza la extracción de calor que resulta ser suficiente para obtener aproximadamente una velocidad "solidus" - "liquidus" uniforme, siempre y cuando una cantidad significativa de calor sea introducido a la isoterma "líquidus".

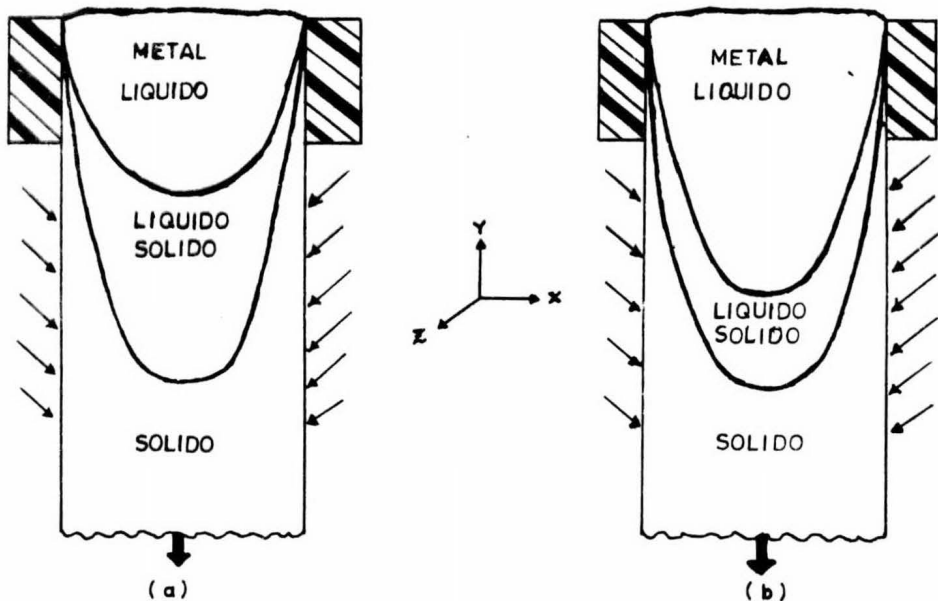


Figura 9

Ilustración esquemática de la solidificación en colada continua; a) y b) nos muestran la localización de las isothermas "liquidus" y "solidus" antes y después de la aplicación de calor en frente de la isoterma "líquidus".

El proceso de desarrollo de la colada continua de aceros ha estado asociado con grandes dificultades, causadas principalmente por el alto punto de fusión de estos y por su pobre conductividad térmica en estado



sólido comparada con el Al y el Cu. En algunos aceros y especialmente en aceros con alto Mn la segregación mas pronunciada es la segregación por línea central en lingotes y placas obtenidas de colada continua. En estos defectos también es frecuente encontrar poros y gran cantidad de inclusiones de óxidos y sulfuros, como también agrietamientos a lo largo de la línea central de la pieza. Algunas de estas grietas permanecen abiertas y durante el proceso de solidificación se oxidan, grietas que no son posibles de eliminar en la subsecuente laminación.

En estudios recientes (3) realizados en aceros se ha visto que un factor muy importante en la macrosegregación resulta ser la secuencia de solidificación.

Así, aceros que solidifiquen directamente a austenita ( $\delta$ ) mostrarán ordinariamente microsegregación con un fuerte incremento en Mn y P, en las regiones interdendríticas. En cambio aceros que solidifiquen en fase ( $\delta$  ferrita), se transformarán a austenita y presentarán un pequeño grado de segregación y se dice que la segregación que se obtiene por la transformación de  $\delta$  ferrita a austenita es causada por existir una rápida difusión en la ferrita.

En estos estudios se concluye que un acero en particular que solidifique principalmente en  $\delta$  ferrita, puede cambiarse por desoxidación con Al y así solidifiquen principalmente en austenita. Lográndose, también, al mismo tiempo en el centro del lingote cambiar de tipo A- a tipo V al hacerse una comparación entre varios aceros se observó que la segregación-A fué mas típica de aceros que experimentaban una transformación de  $\delta$  ferrita a austenita. Además de notar también que los segregados-A ocupan un mayor volumen y que contienen mayores cantidades de Mn, y que los segregados-V. Esto es debido a que tanto elementos aleantes como impurezas en los aceros tienen coeficientes de distribución en las fases líquida y sólida.

El efecto de enfriamiento sobre la formación de grietas es también estudiado observándose que las posiciones de éstas pueden relacionarse con -

los esfuerzos térmicos y así, puede ser fuertemente influenciado por los cambios en las condiciones de enfriamiento, también se afirma que es más fácil el agrietamiento si se ha solidificado en  $\delta$  ferrita principalmente, y esto se relaciona con la presencia de una película de sulfuros en la pieza fundida después de que se realice la transformación a austenita.

El efecto deseado sobre posición de la isoterma "liquidus", se muestra en la Fig. (9) y puede obtenerse bajo dos condiciones: a).- Por sobrecalentamiento en la región líquida de la parte fundida. (o sea la convección en el líquido es reducida o eliminada). b).- La convección vigorosa es mantenida en el líquido, enfrente de la isoterma líquidus, de forma tal que cualquier cantidad de calor que se introduzca controladamente a una localización distante de esa isoterma, será transportada casi en forma inmediata

La macrosegregación en colada continua o semicontinua de lingotes puede ser causada por las líneas de flujo mostradas en la Fig. (10). Si las líneas de flujo son verticales Fig. (10-a) y las condiciones de flujo de calor y la solidificación son en estado estacionario, entonces no resulta la segregación en tal lingote. Pero las condiciones hidrodinámicas no nos permiten un patrón de flujo tan simple. Por otro lado si la densidad del líquido es constante, entonces la línea de flujo tendrá forma de abanico como lo muestra la Fig. (10-b) en este caso la velocidad del flujo interdendrítico (de la parte más caliente a la más fría) es mayor en la parte central del lingote. Resultando una segregación negativa en esta localización. Si la densidad del líquido interdendrítico se incrementa durante la solidificación, las líneas de flujo se concentran en la parte central (de las partes más frías a las más calientes) como se muestra en la Fig. (10-c) y resulta una segregación positiva en la línea central del lingote.

La forma de corregir la macrosegregación causada por el patrón de flujo anterior es aplicar un campo magnético que haga que estas líneas de flujo se comporten como en la Fig. (10-a) otra forma, aunque no muy práctica, es hacer notar la parte semi-sólida a revoluciones tales que la fuerza centrífuga nos elimine los patrones que siguen las líneas de flujo.

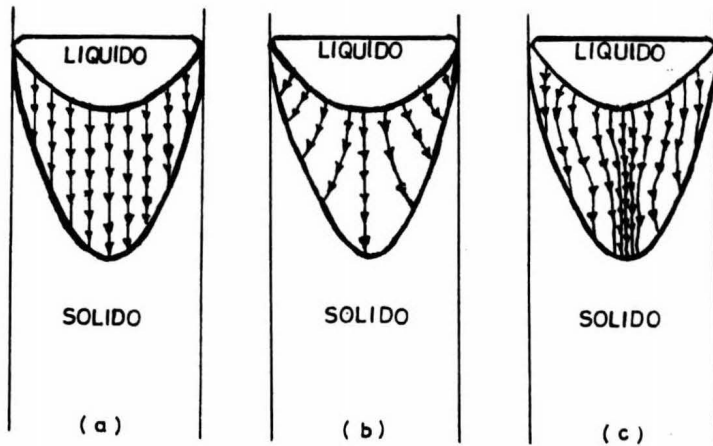


Figura (10)

Flujo de fluido interdendrítico en colada continua, a) caso límite, todo el flujo vertical, no resulta segregación. b).- Flujo del cual se espera la segregación negativa. c).- Flujo del cual resulta la - segregación positiva.

### 3.- MODELO MATEMATICO DE LA MACROSEGREGACION

#### 3.1.- Planteamiento General del Modelo.-

El flujo interdendrítico se atribuye a el encogimiento debido al cambio de fase y a la contracción térmica durante la solidificación. Este flujo de fluido debe ser un movimiento de fluido a través de los espacios interdendríticos, Fig. (11), que ocurre desde la parte mas caliente a la mas fría del material a solidificar.

En el modelo se toma un elemento de volumen, tal como el de la Fig. - (12), en el que los espacios entre los brazos de dendrita resultan ser típicamente de 10-100 micrones, siendo estos los canales aprovechables para el flujo de fluido, que en el elemento de volumen resultan ser verdaderamente pequeños<sup>(16)</sup>.

El flujo a través de esta fina malla obedece en forma aproximada las mismas leyes utilizadas para flujo a través de otros medios finamente porosos<sup>(17)</sup>. Así, la velocidad media del flujo interdendrítico,  $\bar{V}$ , es linealmente relacionada a el gradiente de presión, como el dado por la ley de Darcy:

$$\bar{V} = \frac{K}{\mu g_L} (\Delta P + \rho_L \bar{g}_r) \quad (1)$$

En donde K es una constante llamada "permeabilidad" del medio, P es la presión,  $\bar{g}_r$  es la aceleración debida a la gravedad,  $\mu$  es la viscosidad y  $g_L$  es la fracción líquida. La permeabilidad, K, depende de la geometría de la dendrita y del tamaño del poro, la permeabilidad es independiente de la orientación, así esta depende del tamaño del poro y a la vez este depende de la fracción líquida. Por la similitud presentada para con el flujo en otros medios porosos, se ha propuesto que ésta relación es aproximadamente.

$$K = \frac{\gamma g_L^2}{24 \pi n r^3} = \gamma g_L^2 \quad (2)$$

Donde  $\gamma$  es una constante, función de la estructura de la dendrita y del espacio entre los brazos dendríticos.

La microsegregación en aleaciones binarias puede predecirse exactamen-

te por la ecuación de solidificación en condiciones fuera del equilibrio. Considerando que no existe difusión en el sólido, ni macrosegregación arriba del límite de solubilidad de la fase sólida primaria, esto puede escribirse mediante la ecuación:

$$(1-k)C_L df_L = f_L dc_L \quad (3)$$

Donde:  $C_L$ , es la composición del líquido dentro del "elemento de volumen  $f_L$ , es la fracción líquida en peso en el elemento de volumen,  $k$  es la relación de partición en equilibrio.

Para el caso en que la relación de partición de equilibrio sea constante, la Ec. (3) es:

$$f_L = \left(\frac{C_L}{C_0}\right)^{\frac{-1}{1-k}} \quad (4)$$

Como  $C_S = kC_L$  y  $f_S = (1-f_L)$  se tiene  $C_S = kC_0 (1-f_S)^{k-1}$  (5)

donde:  $C_S$ = Composición del sólido en la interfase líquido-sólida  
 $f_S$ = Fracción en peso de sólido

La Ec. (5), para el caso de que no haya difusión en el sólido, describe la composición del sólido, como función de la fracción en peso de sólido tanto durante, como después de la solidificación, y por tanto describe completamente la "severidad de la microsegregación", aunque no su geometría.

En el estudio de la macrosegregación, la Ec. (3), debe modificarse para tomar en cuenta la entrada o salida de un flujo de masa en el elemento de volumen durante la solidificación. Y en base a esto se calcula el cambio neto en composición del elemento al final de la solidificación y ésta da la medida de la macrosegregación.

A).- Redistribución local de soluto.- Se considera un pequeño elemento de volumen en las coordenadas X, Y, Z dentro de un lingote solidificando, Fig. (12).

El elemento es bastante grande de manera tal que la fracción sólida -- dentro de cualquier tiempo es exactamente el promedio local, pero bastante

pequeño como para que este elemento pueda ser tratado como un elemento diferencial.

Ningún material sólido entra o sale del elemento de volumen durante la solidificación. El soluto entra o sale del elemento solamente por el flujo de líquido que alimenta la contracción por solidificación. El flujo de masa que entra o sale del elemento por difusión es despreciable. La temperatura y composición del líquido dentro del elemento son uniformes - (dentro de una cantidad diferencial) en un tiempo,  $t$ . El modelo de J. - S. Kirkaldy y W. V; Youdelis<sup>(7)</sup> es idéntico al de M. C. Flemings, R. Mehrabian y G. E. Nereo<sup>(4)</sup>, excepto que en el modelo de Flemings: 1.- La - contracción por la solidificación y las contracciones térmicas se toman - en cuenta, y 2).- Los detalles de la geometría de la dendrita no necesitan ser especificados. Esta geometría es necesario especificarla, solamente, cuando se considera difusión en el sólido.

Conforme se realiza la solidificación en el elemento de volumen y ocurra el flujo simultáneamente a través del medio poroso, su densidad promedio cambia con el tiempo.

La conservación de masa de soluto, de acuerdo con la Ec. (2) en que la densidad promedio,  $\bar{\rho}$ , en el elemento de volumen durante la solidificación requiere que:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \bar{c}) = - \nabla \cdot \rho_L g_L c_L v \quad (6)$$

donde:  $\bar{\rho}$  = Densidad promedio local (de líquido y sólido),  $\frac{g}{cc}$

$\bar{c}$  = Composición promedio local de la fracción de masa sólida y líquida.

$\rho_L$  = Densidad del líquido,  $\frac{g}{cc}$

$g_L$  = Fracción en volumen de líquido

$v$  = Velocidad local del líquido interdendrítico relativo al sólido,  $\frac{cm}{seg}$

La conservación de masa total en el elemento de volumen nos produce:

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho_L g_L v \quad (7)$$

Expandiendo el lado derecho de la Ec. (6) tenemos:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \bar{c}) = -c_L \nabla \cdot \rho_L g_L v - \rho_L g_L v \cdot \nabla c_L \quad (8)$$

y sustituyendo la Ec. (7):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \bar{c}) = c_L \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} - \rho_L g_L v \cdot \nabla c_L \quad (9)$$

El cambio en masa de soluto del elemento de volumen por unidad de tiempo es la suma de los cambios de las fases líquida y sólida.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \bar{c}) = \frac{\partial}{\partial t} (\bar{c}_s \rho_s g_s + c_L \rho_L g_L) \quad (10)$$

donde:  $\bar{c}_s$  = Composición promedio local del sólido, fracción en masa

$\bar{\rho}_s$  = Densidad del sólido,  $\frac{g}{cc}$

$g_s$  = Fracción en volumen de sólido.

Ahora bien como se supone que la relación de partición de equilibrio  $k$  es aplicable en la interfase líquido-sólida, que no existe difusión en el sólido, y que la densidad del sólido  $\rho_s$  es constante durante la solidificación, (la suposición de que  $\rho_s$  es constante es válida para el sistema Al-4.6%Cu y la difusión también para este sistema, es relativamente pequeña)

entonces:

$$\frac{\partial}{\partial t} (c_s \rho_s g_s) = k c_L \rho_s \frac{\partial g_s}{\partial t} \quad (11)$$

y si no se forman poros:

$$g_s + g_L = 1 \quad (11a)$$

$$\partial g_s = -\partial g_L \quad (11b)$$

Sustituyendo las Ecs. (11) y (11a) y (11b) en Ec. (10):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\bar{c}) = -k c_L \rho_S \frac{\partial g_L}{\partial t} + \rho_L g_L \frac{\partial c_L}{\partial t} + c_L \frac{\partial(\rho_L g_L)}{\partial t} \quad (12)$$

una ecuación similar a la ec. (10) es escrita para la masa total del elemento:

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}(\rho_S g_S + \rho_L g_L) \quad (13)$$

Sustituyendo (11), (12) y (13) en (9) y reorganizando:

$$-k c_L \rho_S \frac{\partial g_L}{\partial t} + \rho_L g_L \frac{\partial c_L}{\partial t} = -c_L \rho_S \frac{\partial g_L}{\partial t} - \rho_L g_L \mathbf{v} \cdot \nabla c_L \quad (14)$$

$$\frac{\partial c_L}{\partial t} = -\left(\frac{1-k}{1-\beta}\right) \frac{c_L}{g_L} \frac{\partial g_L}{\partial t} - \mathbf{v} \cdot \nabla c_L \quad (15)$$

donde  $\beta$  es el "encogimiento" (contracción) por solidificación y se define como:

$$\beta = \frac{\rho_S - \rho_L}{\rho_S}$$

Ahora, puesto que:  $T = f(X, Y, Z, t)$

$$dT = d\mathbf{l} \cdot \nabla T + \frac{\partial T}{\partial t} dt = 0 \quad (16)$$

$$\text{donde: } d\mathbf{l} = i dx + j dy + k dz$$

$$\text{y } \nabla T = i \frac{\partial T}{\partial x} + j \frac{\partial T}{\partial y} + k \frac{\partial T}{\partial z}$$

$i, j, k$  son vectores unitarios a lo largo de los ejes  $X, Y, Z$  respectivamente,  $d\mathbf{l}$  es el vector que describe la distancia y dirección del movimiento de las isotermas en  $X, Y, Z$  en el tiempo  $dt$ ,

por lo tanto:

$$\frac{d\mathbf{l}}{dt} \cdot \nabla T = -\epsilon \quad (17)$$

donde  $\epsilon$  es  $\frac{\partial T}{\partial t}$  y es la velocidad de cambio de temperatura en  $X, Y, Z$ ;  $\nabla T$  es el gradiente de temperatura;  $\frac{d\mathbf{l}}{dt}$  es entonces el vector que describe la ve-



localidad de la isoterma en X, Y, Z. En el modelo de solidificación empleado,  $C_L$  depende solamente de la temperatura y por tanto de la posición y del tiempo. Así una expresión similar a la Ec. (17) puede escribirse:

$$\frac{dl}{dt} \cdot \nabla C_L = - \frac{\partial C_L}{\partial t} \quad (18)$$

combinando (15), (17), y (18):

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = - \left( \frac{l-k}{l-\beta} \right) \frac{C_L}{g_L} \frac{\partial g_L}{\partial t} - \left( \frac{v \cdot \nabla T}{\epsilon} \right) \frac{\partial C_L}{\partial t} \quad (19)$$

$$\frac{\partial g_L}{\partial C_L} = - \left( \frac{l-k}{l-\beta} \right) \left( 1 + \frac{v \cdot \nabla T}{\epsilon} \right) \frac{g_L}{C_L} \quad (20)$$

donde  $\frac{\partial g_L}{\partial C_L}$  es el cambio diferencial en la fracción líquida con respecto al cambio diferencial en la composición del líquido (y de aquí el cambio diferencial en temperatura) dentro del elemento de volumen localizado en X, Y, Z.

La Ec. (20) es la "ecuación básica de la redistribución de soluto", usada de aquí en adelante para calcular la macrosegregación. Esta, está escrita para el caso general del flujo de fluido y de calor en tres dimensiones suponiendo un sólido de densidad constante (pero no necesariamente el líquido) durante la solidificación, despreciando la difusión del soluto y cuando no hay formación de poros.

La relación de partición,  $k$ , y el encogimiento por solidificación,  $\beta$ , son, en general, funciones de  $C_L \cdot \nabla T$  y  $\epsilon$  es función de la temperatura y por tanto de  $C_L$ . Estas cantidades son fácilmente medibles en forma experimental o en principio, calculadas de las consideraciones de flujo de calor.

#### B).- Redistribución local de soluto en isoterma planas.-

Al tratarse de solidificación unidireccional nos concierne solamente el caso en que las isoterma planas se mueven perpendicularmente al eje - X, donde  $x$  es la distancia desde la pared del molde.

aquí:  $\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0$ , y así la Ec. (20) nos queda:

$$\frac{\partial g_L}{\partial c_L} = -\left(\frac{1-\beta}{1-k}\right)\left(1 + \frac{v_x G}{\epsilon}\right)\frac{g_L}{c_L} \quad (21)$$

donde  $v_x$  es la componente del flujo en la dirección  $x$  y  $G$  es el gradiente térmico.

c).- Evaluación del vector velocidad de flujo en isotermas planas.-

Los cálculos de macrosegregación en el caso general, requieren especificar  $v_x$  como una función de la posición y de la fracción líquida, las condiciones de flujo deben ser especificadas. En este caso consideraremos dos casos simples, aquellos en que 1).-  $v_x = 0$ , y 2).-  $v_y = v_z = 0$

1).-  $v_x = 0$ , esta condición se aplica en la superficie de fundiciones aiales o lingotes, y también se aplica en casos límites, cerca de la línea central.

2).-  $v_y = v_z = 0$ , en este caso todo el flujo es perpendicular a las isotermas. Las ecs. (7) y (13), ahora se utilizan para localizaciones  $x'$ :

$$\frac{\partial \bar{P}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x'} (P'_L g'_L v'_x) = \frac{\partial}{\partial t} (P'_S g'_S + P'_L g'_L) \quad (22)$$

donde  $x'$  es la distancia desde la cara fría a la localización considerada las primas sobre las otras cantidades denotan que éstas están a  $x'$ .

Ahora suponiendo  $P_S$  constante y considerando el caso en el cual la cara fría ( $x'=0$ ) está cerca de la temperatura del "sólido" fuera del equilibrio  $T_e$ , e integrando la Ec. (22) entre los límites:

$$\begin{aligned} P'_L g'_L v'_x &= 0 & \text{a} & \quad x' = 0 \\ P'_L g'_L v'_x &= P_L g_L v_x & \text{a} & \quad x' = x \end{aligned}$$

tenemos:

$$P_L g_L v_x = \int_{x'=0}^{x'=x} (P'_S - P'_L) \left(\frac{\partial g'_L}{\partial t}\right) (\partial x') - \int_{x'=0}^{x'=x} g'_L \left(\frac{\partial g'_L}{\partial t}\right) \partial x' \quad (22a)$$

Y la Ec. (22a) (o una forma simplificada de ésta, como la dada por - la Ec. (23a) de aquí en adelante se usará para calcular  $v_x$  para casos don de la temperatura de la cara fría está abajo de la temperatura "solidus" en desequilibrio,  $T_e$ . En el caso de una aleación que contenga algo de eutéctico, se considera una fracción en volumen  $g_e$  que solidifica a  $x'=x_e$ , y - considerando nuevamente que  $\rho_s$  es constante (entre  $x_e$  y  $x$ ), pero, permitien do que la densidad del sólido eutéctico sea,  $\rho_{se}$  la Ec. (22) es integrada entre los límites:

$$\rho_L' g_L' v_x' = \rho_{Le} g_e v_{xe} = - (\rho_{se} - \rho_{Le}) g_e u_e \quad \text{en } x' = x_e$$

$$g_L' g_L' v_x' = \rho_L g_L v_x \quad \text{en } x' = x$$

donde  $\rho_{se}$  y  $\rho_{Le}$  son las densidades de sólido y líquido eutéctico respectiva mente,  $v_{xe}$  = velocidad de flujo en  $x'=x_e$ , y  $u_e$  = velocidad de la isoterma - eutéctica,  $T_e$ . La integración de la Ec. (22) con estos límites nos da:

$$\rho_L g_L v_x = \int_{x'=x_e}^{x'=x} (\rho_s' - \rho_L') \left( \frac{\partial g_L}{\partial t} \right) \partial x' - \int_{x'=x_e}^{x'=x} g_L' \left( \frac{\partial \rho_L'}{\partial t} \right) \partial x - (\rho_{se} - \rho_{Le}) g_e u_e \quad (22b)$$

y la Ec. (22b) o su forma simplificada dada abajo como Ec. (23b), es usa da de aquí en adelante para calcular  $v_x$  para casos donde la temperatura - de la cara fría está abajo de la línea "solidus",  $T_e$ .

La redistribución local de soluto y por tanto la macrosegregación pa ra el caso de isotermas planas, se calcula usando las Ecs. (21) y (22a) o (22b). Sin embargo,  $\left( \frac{\partial g_L}{\partial t} \right)$  es una función de  $v_x'$  y de  $x'$ , por esta razón y por lo que  $k$  y  $\rho_L$  pueden ser variables, la solución de estas ecuaciones re quiere, en el caso general, métodos numéricos. Para obtener soluciones - analíticas simples, tanto  $k$  y  $\rho_L$  como  $\rho_s$ , se suponen constantes, y para cal cular la velocidad,  $g_L$ , que variará linealmente con la temperatura dentro de la zona líquido-sólida.

Cuando se supone constante  $k$  y  $\rho_L$ , la Ec. (22a) es:

$$v_x = \frac{\beta}{1-\beta} \left( -\frac{1}{g_L} \right) \int_0^x \left( \frac{\partial g_L'}{\partial t} \right) \partial x' \quad (23a)$$

y, si además de considerar constantes  $\rho_L$  y  $k$  adicionamos que la fracción eutéctica es pequeña, la Ec. (23b) será:

$$v_x = -\frac{\beta}{1-\beta} \left( \frac{1}{g_L} \right) \int_{x_e}^x \left( \frac{\partial g'_L}{\partial t} \right) dx' \quad (23b)$$

D).- Cálculos de Macrosegrecación.- La macrosegrecación en X, Y, Z es de finida como:

$$\Delta C = \bar{C}_S - C_0 \quad (24)$$

donde:  $\bar{C}_S$  = Composición promedio en X, Y, Z después de la solidificación.  
 $C_0$  = Composición inicial.

En el caso de una aleación binaria que contiene una fase primaria de densidad del sólido  $\rho_s$ , densidad del eutéctico  $\rho_{se}$ , fracción en volumen eutéctica,  $g_e$ , y composición del eutéctico  $C_e$ , todas estas constantes, y sumando el soluto en la fase primaria y el eutéctico se obtiene:

$$\bar{C}_S = \frac{\rho_s \int_0^{1-g_e} c_s \partial g_s - \rho_{se} g_e C_e}{\rho_s (1-g_e) + \rho_{se} g_e} \quad (25)$$

La integral se resuelve con la ayuda de la Ec. (21), y recordando - que  $C_s = k C_L$  y  $g_s = 1-g_L$ .

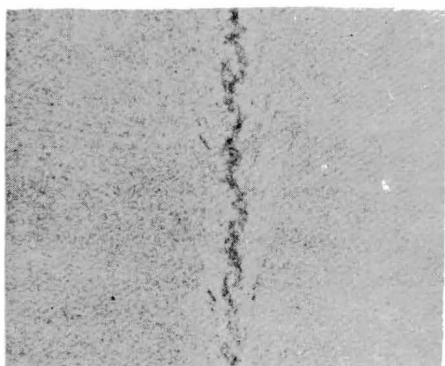


Figura 3  
 Macrosegregación pronunciada en la región central - del lingote, segregado V.

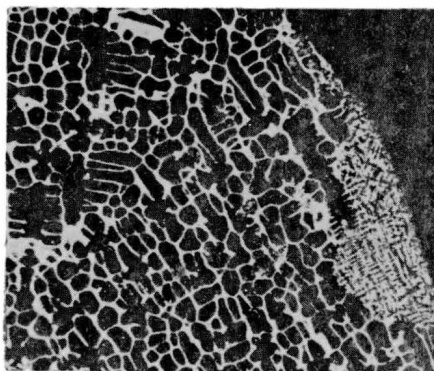


Figura 7(a)  
 Sección transversal de los segregados en forma de pecas, mostrando en el segregado, una fina estructura dendrítica.

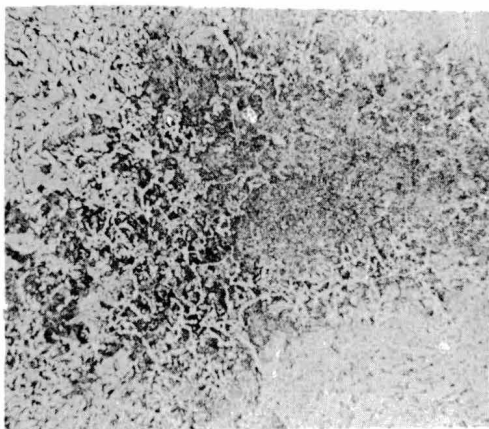


Figura 7(b)  
 Area con fuerte macrosegregación en la parte central de un lingote, segregación a manera de pecas en acero.

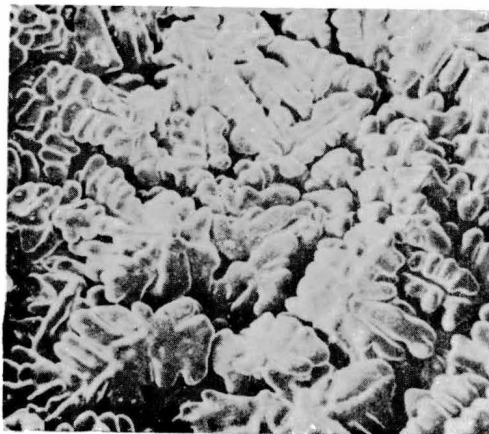


Figura 11(a)  
 Sección transversal dendrítica de una muestra de Al-4%Si parcialmente solidificada. (medio poroso)

#### 4.- APLICACIONES

4.1.- Expresiones para solidificación unidireccional.- En la solidificación "unidireccional" se consideran isoterms planas y flujo de calor unidireccional. Aquí se considera  $k$  y  $\beta$  constantes y un sistema binario simple conteniendo una pequeña fracción en volumen de eutéctico,  $\epsilon_e$ , después de la solidificación.

Suponiendo como en la Fig. (13a), isoterms "Líquidas" y "Sólidas" - (eutéctica) moviéndose de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$x_L = n_L t^b + a_L \quad (26a)$$

$$x_e = n_e t^b + a_e \quad (26b)$$

donde  $x_L$  y  $x_e$  son las distancias de la cara del enfriador a las isoterms Líquidas y Eutécticas ("solidus") respectivamente,  $t$  es el tiempo y las -- constantes son definidas como en la Fig. (13-a).

Teniendo las constantes adecuadas, fácilmente podemos usar las relaciones derivadas que nos describen una variedad de casos de solidificación unidireccional, incluyendo:

1).- Solidificación a gradiente y velocidad constante, Fig. (13-b), exponente  $b=1$ .

2).- Solidificación en que  $x_L$  y  $x_e$  son proporcionales a  $t^{1/2}$ , -- (Fig. 13-c), como era de esperarse, en solidificación unidireccional contra una pared fría donde no existe resistencia a la transferencia de calor en la interfase molde metal.

3).- Donde  $x_L$  y  $x_e$  son proporcionales a  $t^{1/2}$ , mas una constante, Fig. (13-a), como también se esperaba en solidificación unidireccional contra una pared fría y con resistencia en la interfase molde-metal.

Una representación esquemática de solidificación unidireccional es dada en la Fig. (14), representando el modelo antes descrito, excepto, de

hecho que los brazos de dendrita están dibujados fuera de proporción con el tamaño del molde, generalmente las dimensiones del molde son de mayor tamaño que los espacios interdendríticos. Los extremos de la dendrita están a  $x_L$  y la región completamente sólida en  $x_e$ . La composición es constante,  $C_0$ , enfrente del extremo de la dendrita y se incrementa conforme decrece  $x'$  dentro de la zona de transición Líquido-Sólida ( $x_e < x' < x_L$ ), esta es uniforme en la dirección Y y Z. El contenido de soluto se incrementa en el líquido como se observa en el esquema por las regiones más oscuras.

Para que la solución analítica de la expresión de la redistribución de soluto sea simple, es conveniente considerar que la distribución de la fracción líquida,  $g'_L$  vs  $x'$  en la zona Líquido-Sólida sea independiente de la macrosegregación. Y se ha observado que es una buena aproximación para muchos casos de interés puesto que altos valores de macrosegregación en una región determinada resultan en un cambio relativamente pequeño en la fracción líquida, en ésta región durante gran parte de la solidificación.

Otras alternativas para una descripción aproximada de  $g'_L$  VS  $x'$  en una aleación que contenga alguna fracción eutéctica,  $g_e$ , al completarse la solidificación, son:

1.- Una distribución como la dada por la expresión de redistribución de soluto en "estado estacionario" Ec. (4). Una distribución tal, podría ser adecuada para macrosegregación pequeña. Esto es representado en la Fig. (15-a) para una distribución de temperatura aproximadamente lineal en la región líquido-sólida.

2.- Cuando  $g'_L$  vs  $x'$ , es lineal,  $g_e$  se considera constante y está dado por la Ec. (4), Fig. (15-b).

3.- Cuando  $g'_L$  vs  $x'$  es lineal, se considera  $g'_L=0$  en  $x_e$ , Fig. (15-c)

Una solución analítica para la segregación basada en la condición (1) resulta ser muy compleja, una solución basada en (2) es mucho más simple,

(dada posteriormente).

Para localizaciones en que  $x > x_c$ , donde  $x_c$  se define , Fig. - - (13-A), como la localización de la "liquidus", cuando la cara fría alcanza la temperatura eutéctica y cuando  $g_e$  es pequeña, la condición (2) se reduce a la condición (3), la cual resulta ser la solución analítica mas simple.

La ecuación para (3) es escrita:

$$g_l^i = \frac{x' - x_e}{x_L - x_e} \quad (27)$$

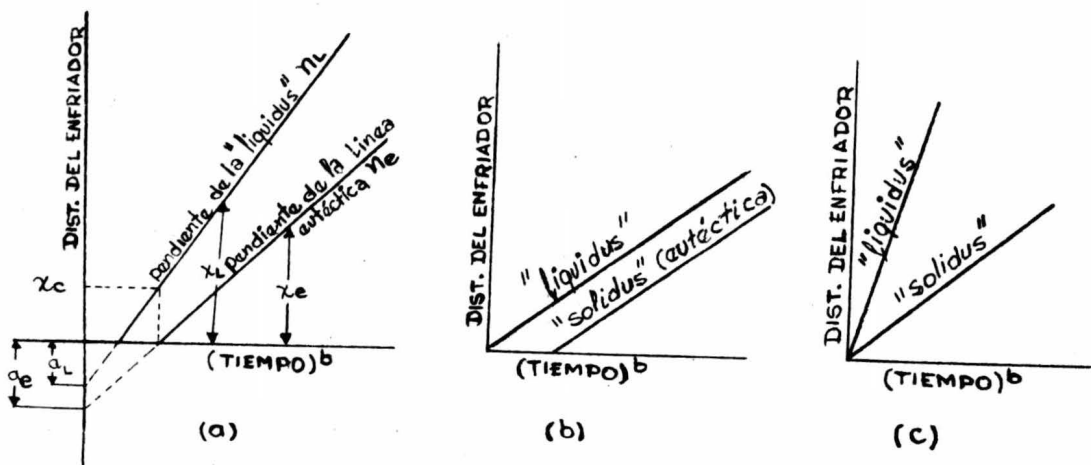


Figura (13) Movimiento de isothermas "liquidus" y eutéctica

- a).- caso general,      b).-  $n_q=0$ ;  $a_1=0$       c).-  $a_1=0$ ,  $a_e=0$

En la aleación Al-4.5%Cu,  $g_e$  es suficientemente pequeña que los valores de  $(\frac{v \times g}{\epsilon})$  calculados de la condición (3), varían por solo un poco comparados con los calculados por la condición (2).

La condición (3) de aquí en adelante se usará para el siguiente análisis:

- 1).- Macrosegregación a  $x > x_c$ .



primero consideraremos que la distribución líquido en la zona líquido-sólida, se comporta de acuerdo a la Fig. (15-b), en la cual las condiciones de solidificación son descritas por las expresiones 26(a) y 26(b).

y de la misma figura se obtiene la expresión:

$$\frac{g'_L - g_e}{x' - x_e} = \frac{L - g_e}{x_L - x_e} \quad (28)$$

Diferenciando (28) respecto al tiempo a  $x'$  constante, recordando que  $g_e$  es constante, tenemos:

$$\frac{\partial g'_L}{\partial t} = - \left( \frac{L - g_e}{x_L - x_e} \right) \left[ \frac{dx_e}{dt} + \left( \frac{x' - x_e}{x_L - x_e} \right) \frac{d}{dt} (x_L - x_e) \right] \quad (29)$$

reescribiendo la Ec. (28) para  $x' = x$ ,  $g'_L = g_L$ , diferenciando con respecto al tiempo a  $g_L$  constante. Para  $g_L$  y  $t$  vs  $x$  lineal:

$$\left( \frac{\partial x}{\partial t} \right)_{g_L} = \left( \frac{g_L - g_e}{L - g_e} \right) \frac{d}{dt} (x_L - x_e) + \frac{dx_e}{dt} = - \frac{\epsilon}{G} \quad (30)$$

ahora para  $\rho_L$  constante, la Ec. (22b) se transforma a:

$$g_L v_x = \frac{\beta}{1 - \beta} \left[ \int_{x_e}^x \frac{\partial g'_L}{\partial t} \partial x - g_e \frac{dx_e}{dt} \right] \quad (31)$$

sustituyendo (29) en (31) e integrando tenemos:

$$g_L v_x = - \left( \frac{\beta}{1 - \beta} \right) \left[ (L - g_e) \left( \frac{x - x_e}{x_L - x_e} \right) \left[ \frac{dx_e}{dt} + \frac{1}{2} \frac{x - x_e}{x_L - x_e} \frac{d}{dt} (x_L - x_e) \right] + g_e \frac{dx_e}{dt} \right] \quad (32)$$

combinando (30) y (32):

$$\frac{v_x G}{\epsilon} = \frac{\beta}{1 - \beta} \left( \frac{1}{g_L} \right) \left[ \frac{(L - g_e) \left( \frac{x - x_e}{x_L - x_e} \right) \left[ \frac{dx_e}{dt} + \frac{1}{2} \left( \frac{x - x_e}{x_L - x_e} \right) \frac{d}{dt} (x_L - x_e) \right] + g_e \frac{dx_e}{dt}}{\left( \frac{g_L - g_e}{L - g_e} \right) \frac{d}{dt} (x_L - x_e) + \frac{dx_e}{dt}} \right] \quad (33)$$

sustituyendo en:

$$\frac{x - x_e}{x_L - x_e} = \frac{g_L - g_e}{L - g_e} \quad (34)$$

$$\frac{dx_e}{dt} = b n e t^{b-1} \quad (35)$$

$$\frac{d}{dt}(x_L - x_e) = b(n_L - n_e)t^{b-1} \quad (36)$$

$$n_q = \frac{n_L - n_e}{n_e} \quad (37)$$

así la Ec. (31) se transforma en:

$$\frac{x_G}{\epsilon} = \frac{1}{2} \left( \frac{\beta}{1-\beta} \right) \left[ \frac{g_L(g_L n_q + 2b) + n_q g_e^2}{g_L(g_L n_q + b)} \right] \quad (38)$$

donde  $b = 1 - g_e - n_q g_e$

La distribución de soluto, y la macrosegregación puede determinarse en forma analítica, substituyendo la Ec. (56) en (20) e integrando con los límites en que:

si  $g_1 = 1$  entonces,  $C_L = C_0$  hasta  $g_L, c_L$ .

La expresión analítica así obtenida es complicada, sin embargo cuando  $g_e$  es pequeña la Ec. (38) se reduce a:

$$\frac{x_G}{\epsilon} = \frac{1}{2} \left( \frac{\beta}{1-\beta} \right) \left( \frac{g_L n_q + 2}{g_L n_q + 1} \right) \quad (39)$$

Esta expresión se obtuvo partiendo de que la zona de transición se comporta de acuerdo a la Fig. (15-c). Sin embargo M. C. Flemings, R. - Mehrabian y G. E. Nereo<sup>(4)</sup> substituyeron, valores típicos de Al-4.5%Cu solidificado unidireccionalmente, en (38) y (39) notando que no había gran diferencia en los valores calculados. Por lo tanto la Ec. (39) se usará para los cálculos posteriores.

Substituyendo (39) en la Ec. (20) e integrando desde que  $g_1 = 1$  en  $c_1 = c_0$  hasta  $g_L, c_L$ ,  $c_L$  nos dará la expresión de "redistribución de soluto", que resulta comparable a la Ec. (4):

$$c_L = c_0 g_L^{-(1-k)} \left[ \frac{g_L n_q a + 1}{n_q a + 1} \right]^{\frac{-(1-a)(1-k)}{a}} \quad (40)$$

donde  $a = 1 - (\beta/2)$ , y la macrosegregación es fácilmente determinada gráfica o analíticamente, con auxilio de las Ecs. (24), (25) y (40).

2).- **Macrosegregación a  $x < x_c$ .** - Para localizaciones  $x < x_c$ , la expresión para  $\left(\frac{v_x G}{\epsilon}\right)$ , resulta ser un tanto más complicada que la Ec. (39).

Para el cálculo de la redistribución de soluto en localizaciones cercanas a la cara del enfriador, un procedimiento similar al anterior es seguido, excepto que para  $x < x_c$  y  $g_L > g_L^c$ ,  $g_L v_x$  (ver Ec. (31)) es calculada por integración de la Ec. (23a), con los límites de 0 a  $x$ , y no de  $x_e$  a  $x$ .

La ecuación resultante (para  $g_e$  pequeño) es:

$$\frac{v_x G}{\epsilon} = \frac{x}{2} \left( \frac{\beta}{1-\beta} \right) \frac{2(x-x_e) + g_L n q (x-2x_e)}{(x-x_e)^2 (g_L n q + 1)} \quad (41)$$

donde:

$$x_e = \frac{x + g_L a_e (n q - 1) + a_L g_L}{g_L n q + 1} \quad (42)$$

$g_L^c$  = fracción en volumen de líquido en  $x$  cuando la isoterma eutéctica está en la cara fría ( $x_c$ ), cuando  $x_e = 0$

substituyendo (42) en (41):

$$\frac{v_x G}{\epsilon} = \frac{x}{2} \left( \frac{\beta}{1-\beta} \right) \frac{(1 - g_L n q)(2p - n q x)}{g_L p^2} \quad (43)$$

donde

$$p = n q x - a_e n q + a_e - a_L \quad (44)$$

substituyendo (43) en (20)

$$-\frac{1}{1-k} \cdot \frac{\partial c_L}{c_L} = \frac{\partial g_L}{N + M g_L} \quad (45)$$

donde

$$N = \frac{\beta x (2p - x n q)}{2 p^2} \quad (46)$$

y

$$M = \frac{\beta x (2p - x n q) n q + 2(1-\beta) p^2}{2 p^2} \quad (47)$$

ahora, integrando entre los límites  $g_L = 1$  en  $c_L = c_0$  a  $g_L, c_L$

$$c_L = c_0 \left( \frac{N + M g_L}{N + M} \right)^{-\frac{(1-k)}{M}} \quad (48)$$

La Ec. (48) es válida solamente cuando  $g_L = g_L^0$ , después de que  $g_L^0$  es alcanzado, la distribución de soluto es dada por una expresión similar a la Ec. (40), excepto, que es obtenida por integración entre los límites,  $g_L = g_L^0$  en  $C_L = C_L^0$  y  $C_L, g_L$  el resultado es:

$$C_L = C_L^0 \left( \frac{g_L}{g_L^0} \right)^{-(1-k)} \left[ \frac{g_L n_q a + 1}{g_L^0 n_q a + 1} \right]^{\frac{-(1-a)(1-k)}{a}} \quad (49)$$

Macrosegregación transitoria final.- Cuando el extremo de la dendrita alcanza la parte alta del lingote ( $x_1=1$ ), al tiempo  $t=t^0_v$ , la solidificación subsecuente drena al líquido que retorna de los extremos, resultando huecos que no son alimentados de metal adecuadamente. La localización  $x_v$ , de el líquido final al tiempo,  $t_v$ , es:

$$L - x_v = - \int_{t_v^0}^{t_v} v_x dt \quad (50)$$

Con apropiada substitución de la Ec. (50), se puede determinar la fracción líquida,  $g_L^v$  en  $x_v$ . Esta fracción líquida será drenada del elemento de volumen en  $x_v$ , dejando un volumen vacío (hueco)  $g_L^v$ .

La redistribución local de soluto en el lingote en  $x_v$  es el mismo que para  $g_L > g_L^v$ , como en el caso considerado previamente. Pero la composición final resulta mas baja, por los huecos presentes.

Para el caso especial en que  $n_q = 0$ , los valores críticos,  $g_L^v$  en  $x_v$  son necesarios para calcular la macrosegregación.

Con la ayuda de la Fig. (14-d) obtenemos la Ec. (50), donde  $t^0_v$  es el tiempo en que la dendrita alcanza L para  $n_q = 0$  y  $x_L - x_e = \text{constante}$ .

$$v_x = \frac{\beta}{1-\beta} \frac{dx_e}{dt} \quad (51)$$

$$g_L^v = \frac{x_v - x_e}{x_L - x_e} \quad (52)$$

donde  $g_L^v$  = fracción líquida en  $x_v$ , diferenciando (52) y reorganizando:

$$dx_e = dx_v - (x_L - x_e) dg_L^v \quad (53)$$

substituyendo en (50):

$$1 - x_v = \int_{t_v}^{t_v} \frac{\rho}{1 - \beta} \left[ dx_v - (x_L - x_e) dg_L^v \right] \quad (54)$$

ó

$$L - x_v = \frac{\rho}{1 - \beta} \int_L^{x_v} dx_v - \frac{\rho}{1 - \beta} \int_L^{x_L} (x_L - x_e) dg_L^v \quad (55)$$

la cual nos produce:

$$g_L^v = 1 - \frac{L - x_v}{(x_L - x_e)\beta} \quad (56)$$

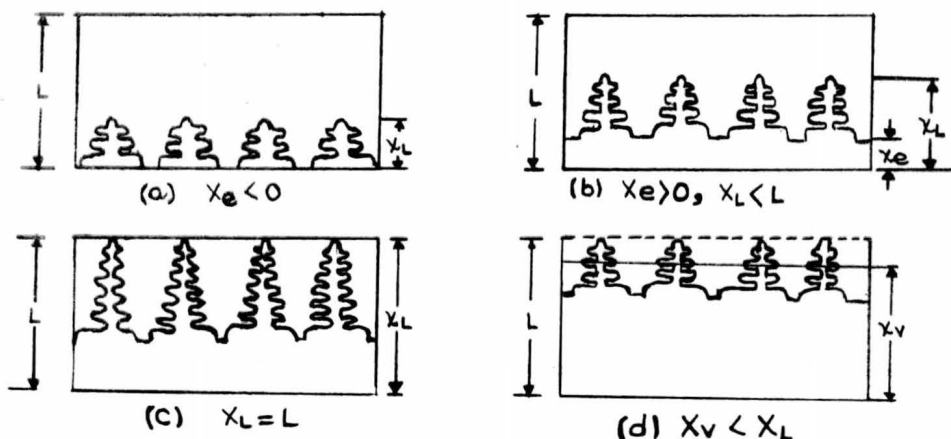


Figura 14

Diagramas esquemáticos de la región líquido-sólida en solidificación unidireccional. (a).- Estado inicial de la solidificación. El movimiento de las isoterma es tal que el líquido permanece en la interfase un tiempo finito ( $a_e$  finito y negativo), algo de líquido está presente en la interfase. (b).- La región próxima a la cara fría está completamente sólida y en la parte alta se encuentra completamente líquida, la isoterma eutéctica se movió desde la intercara molde metal ( ); los extremos de la dendrita no alcanzan aún la parte alta del lingote ( ). (c).- Las dendritas alcanzan justamente la parte alta del lingote ( $x_1=1$ ). (d).- La parte alta del lingote está ahora abajo de la temperatura del líquido, el líquido retro-drenado alimenta la contracción, en el nivel del líquido  $x_v$ .

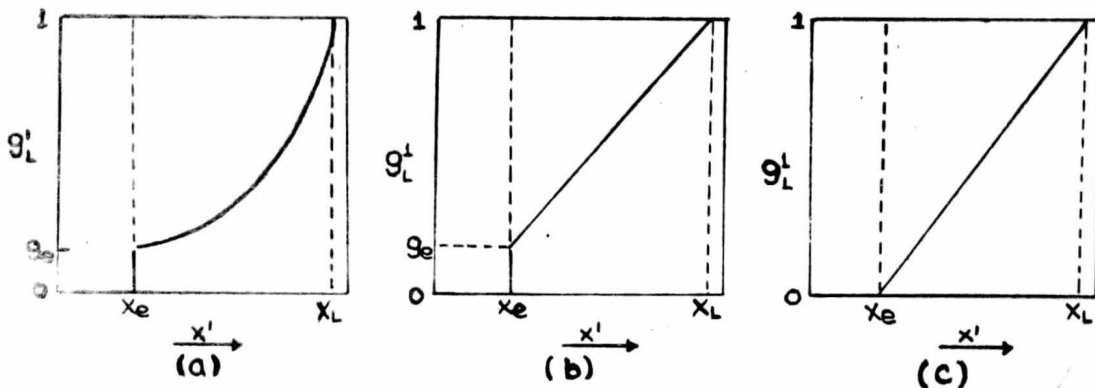


Figura 15

Aproximación de la distribución del líquido en la zona líquido-sólida, por medio de estas encontramos soluciones analíticas de la macrosegregación:

- a).- redistribución de soluto en estado estacionario con un gradiente de temperatura constante.
- b).-  $g_L$  vs  $x'$  lineal y se asume que  $g_e$  es dado por la ecuación para solidificación en "estado estacionario".
- c).-  $g_L$  vs  $x'$  lineal y se asume que  $g_e=0$ .

#### 4.2.- Expresiones para Solidificación Bidireccional.

No existiendo esfuerzos de contracción y considerando dos placas paralelas entre las cuales se está solidificando un material, las isoterms son planas y se unen en la línea central.

Estas condiciones se encuentran aproximadamente, por la porción central del lingote como se muestra en la Fig. (16). Antes que la línea central alcance la temperatura del líquido, como en la Fig. (16a), significativo flujo de líquido se espera ocurra en la dirección Y (vertical), en la parte que aún es líquida solamente. (región que está entre los extremos de las dendritas y la línea central).

Dentro de la región líquido-sólida,  $v_y \approx v_x = 0$  y  $v_x$ , se encuentra como en el caso de solidificación unidireccional en "estado estacionario".

Cuando la isoterma "liquidus" alcanza la línea central, Fig. (16-b), algo de flujo dentro de la región líquido-sólida debe ocurrir en la direc

ción Y, Tres formas de flujo posible serán consideradas ahora, las primeras dos son casos límites. En cada uno, por simplicidad, se consideran  $\beta, k, G, \epsilon$ , constantes y una distribución lineal de sólido en la región líquido-sólida.

La aleación usada como ejemplo, es nuevamente Al-4.5%Cu; se asume igual a cero y en estado estacionario, el espesor de la zona líquido-sólida es  $0.2L$ , donde  $L$  es la mitad del espesor de este lingote.

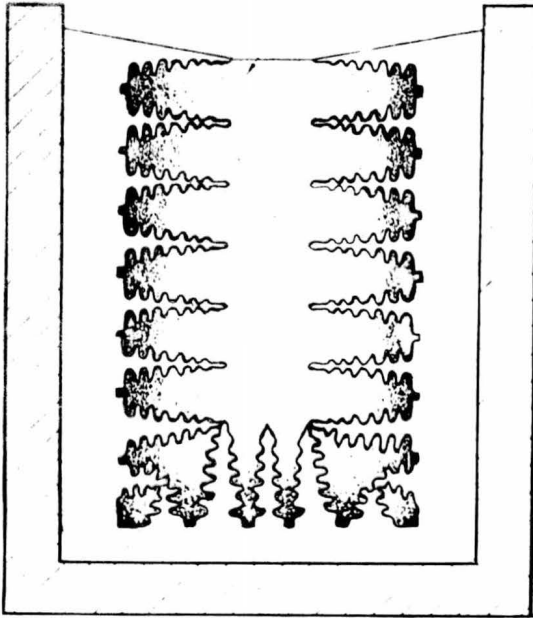


Figura (16-a)

Esbozo de un lingote solidificando en un molde metálico mostrando líquido, líquido más sólido y región completamente sólida en incremento en el contenido de soluto en el líquido se muestra esquemáticamente por la región más obscura.

a).-  $v_y=0$ , dentro de la zona líquido-sólida, excepto en  $x'=L$ . Aquí todo el flujo en la dirección "y" está en una capa de pequeño espesor que se va desvaneciendo en la línea central.

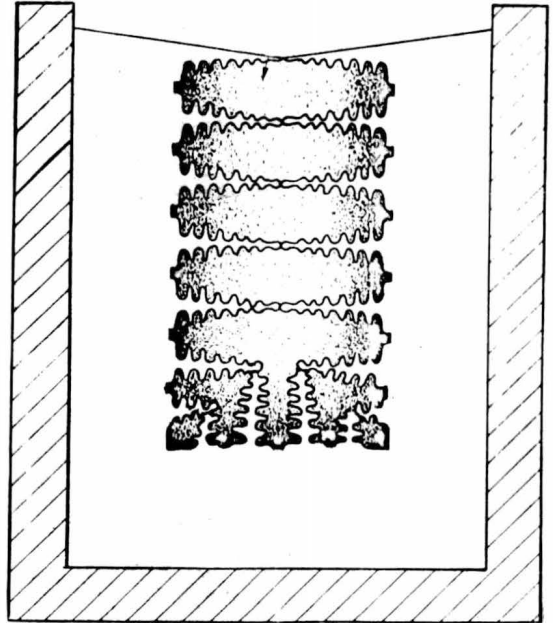


Figura (16-b)

Esbozo de la solidificación de un lingote en un molde metálico durante la última etapa de solidificación, después la isoterma "liquidus" se encuentra en la línea central del lingote.

Por tanto,  $v_x$  en todas las localizaciones cercanas a  $x'=L$  son exactamente, como si fuese en estado estacionario, y  $\frac{G}{\epsilon}$  es constante.

El contenido local final de soluto, es como si fuese una solidificación en estado estacionario y no resulta macrosegregación en la línea central del lingote.

b).-  $v_y=0$  en  $x_L < L$  ;  $v_x=0$  después de que  $x_L=L$ . Aquí, en el instante en que la isoterma "liquidus" alcanza la línea central, el flujo en la dirección  $x$  se considera que cesa. Si en este instante la fracción líquida en  $x'$  es  $g$ , entonces es claro que, para  $g_L > g_L^c$ , la distribución de soluto en la solidificación es en estado estacionario, y para  $g_L < g_L^c$ , la distribución de soluto es como en el caso de solidificación contra una cara fría.

De aquí que la distribución local de soluto es calculada por:

$$g_L = \left( \frac{c_L}{c_0} \right)^{-1/l-k} \quad \text{para} \quad g_L > g_L^c \quad (57)$$

$$g_L = g_L^c \left( \frac{c_L}{c_0} \right)^{-\left( \frac{l-\beta}{l-k} \right)} \quad \text{para} \quad g_L < g_L^c \quad (58)$$

sacada de la Ec. (48) considerando:  $x=0$ , (se considera un molde frío con resistencia finita en la interfase molde metal), la segregación es calculada como anteriormente se ha descrito, no es necesario considerar un balance de soluto puesto que tenemos una fuente de alimentación del metal alimentador o cabeza caliente.

c).-  $v_y=0$  en  $x_L < L$ ;  $v_x=f(g_L)$  para  $x_L > L$ . Aun cuando los casos a y b representan los límites de segregación por línea central, los cuales pueden suceder en los ejemplos escogidos,  $v_y$ , y de aquí  $v_x$  y la segregación puede esperarse que permanezca entre los extremos escogidos. Por ejemplo cuando  $v_y=f(g_L)$  el contenido de soluto en la región transitoria final, en toda ocasión permanecerá entre el caso (a) y el caso (b). En el inicio de la región transitoria, la composición será  $C_0$ , mientras que en la



línea central será la misma composición que en el caso (b), donde no hubo flujo en la dirección X.

Sin embargo la forma de la curva entre estos dos puntos es determinada por la dependencia de  $v_y$  sobre  $g_L$ . La solución requiere una consideración detallada del flujo de fluido dentro del medio poroso.

#### 4.3.- Esfuerzos de contracción.

Anteriormente, no se ha considerado el movimiento del sólido durante la solidificación. Tal movimiento podría ocurrir por: a).- Flotación o depósito, b).- Contracción u otros esfuerzos. Los esfuerzos de contracción pueden ocasionar fisuras internas y/o "lagrimas calientes", en las localizaciones x, y, z en un lingote; un ejemplo de esto está en la línea central del lingote.

Considerando el caso examinado en la sección precedente; en la solidificación unidireccional con isotermas planas, las caras de las dos placas paralelas se encuentran en la línea central, como se muestra en la Fig (16), excepto que la "fisuración" ocurrirá en la línea central del lingote,  $x'=L$ , del metal ya solidificado, resultado de la contracción térmica, Fig. (3).

Cuando la línea central alcanza exactamente la temperatura "líquidus", se empieza a formar el sólido y por la contracción térmica. El sólido formado es drenado de la línea central a una velocidad  $v$  y de aquí - que el "elemento de volumen" asociado con este sólido es también drenado a una velocidad  $v'$  (el movimiento total del metal sólido por la contracción térmica es pequeño comparado con las dimensiones de la pieza fundida y por tanto se desprecia en los cálculos previos) a temperaturas,  $T$ , abajo de la línea líquidus otros elementos de volumen se forman en la línea central, en el líquido de composición  $C_L^0 > C_0$  (para  $k < 1$ ) para estos elementos la Ec. (20) es escrita así:

$$\int_1^{g_L} \frac{\partial g_L}{g_L} = - \int_{C_0}^{C_L} \left( \frac{1-\beta}{1-k} \right) \left( 1 + \frac{v_x g}{\epsilon} \right) \frac{\partial C_L}{C_L} \quad (59)$$

Es de importancia señalar , que la contracción térmica puede causar segregación en la línea central (o en otro sitio) al solidificar el lingote. Como también la segregación resultante de esta contracción es aditivo a la resultante por contracción o dilatación en la solidificación.

5.- APLICACION DEL MODELO A UNA SEGREGACION UNIDIRECCIONAL CON -  
CAMBIO DE SECCION.

Específicamente, esta tesis tiene la finalidad de calcular la macro-segregación resultante de cambios súbitos en las condiciones de flujo.

Se usará la Ec. (20) que es la que nos describe la segregación cuando las isoterms permanecen planas, o sea que usaremos esa expresión para representar la segregación esperada de lingotes solidificados unidireccionalmente y con variación abrupta de sección transversal.

Para los cálculos de segregación en la aleación, Al-4.5%Cu se emplea  $k \gamma \beta$  y la composición eutéctica constante ( $C_e = 33\%Cu$ ,  $k = 0.172$ ,  $\beta = 0.055$ ) - tanto en este trabajo como en muchos otros, al calcular la velocidad, la fracción eutéctica se desprecia, aunque con ello introduzcamos un pequeño error. Otra consideración mas es que consideramos que la distribución de la fracción líquida en la región líquido-sólida es lineal.

En la Ec. 21 las isoterms se mueven perpendicularmente al eje  $x$ , - donde:  $x$ , es la distancia a la pared del molde,  $\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0$ ,  $\frac{\partial T}{\partial x} = G$  y  $v_x$  es la componente del flujo en la dirección  $x$ . En esta ecuación se presume que el flujo de calor es unidireccional, aunque no ocurra así el flujo de fluido.

Para el caso en que la temperatura de la cara fría se encuentre abajo de la temperatura eutéctica, usaremos una segunda expresión, que es - una forma simplificada de la "Ecuación de Continuidad", Ec. 23(b) esta expresión, es usada para el caso en que exista una pequeña fracción eutéctica,  $g_e$ . La tercera expresión que puede usarse para el caso en que la temperatura de la cara fría este arriba de la temperatura eutéctica, es otra forma adicional de la "ecuación de continuidad", Ec. 23(a).

Otra ecuación usada es la forma especial de la Ec. 23(b) que es la - Ec. (39). De ésta ecuación presuponemos: 1) que la distribución de la fracción líquida, en la región líquido-sólida es lineal ( $\frac{\partial g_l}{\partial x} = \text{constante}$ ) 2) que a todos los valores de  $x'$  durante la solidificación en  $x$ ,  $n_q$  es -

constante, y 3) que la temperatura de la cara fría se encuentra abajo de la temperatura eutéctica.

También podemos usar la ecuación que resulte de la substitución de la Ec. (39) en (21), e integrándola desde  $(g_L)_1 (C_L)_1$ , a  $(g_L)_2 (C_L)_2$  y que nos produce:

$$(C_L)_2 = (C_L)_1 \left[ \frac{(g_L)_2}{(g_L)_1} \right]^{k-1} \left[ \frac{(g_L)_2 n_q + 1}{(g_L)_1 n_q + 1} \right]^{-\frac{(1-a)(1-k)}{a}} \quad (60)$$

donde:  $a = 1 - \left(\frac{\beta}{2}\right)$

De la Ec. (21), podemos obtener la composición promedio final de sólido,  $\bar{C}$ , siendo éste el valor de la macrosegregación, que es fácilmente calculada como una función de la fracción sólida  $g_s$ . La solución de la Ec. (21), requiere la determinación del parámetro adimensional  $\left(\frac{v_x C_1}{c}\right)$  como función de  $g_L$  y esto puede lograrse con la ayuda de las Ecs. 23(b) y 23(a). Cuando usemos la Ec. (39), puede aplicarse la solución analítica, Ec. (60), así,  $C_s$ , puede ser determinada directamente de esta ecuación.

### 5.1.- Flujo de calor unidireccional en lingotes de sección transversal variable

a).- Lingote con sección transversal que varía continuamente. En este caso consideraremos la solidificación de lingotes en los que su sección transversal solidificada, es tal, que sus isoterma permanecen esencialmente planas,  $v_x = f(y, z)$ , pero el flujo de masa transversal total es distribuido uniformemente a través de cualquier sección transversal.

Como ejemplo consideraremos un lingote triangular de sección transversal vertical<sup>(16)</sup> tal como lo muestra la Fig. (17-a), (lingote prismático) en nuestro análisis consideramos que las líneas de flujo transversal son tal como lo muestra la Fig. (17-b) (líneas punteadas), para cualquier región transversal isotérmica. Para este propósito, será conveniente reescribir la Ec. (20) de la manera siguiente:

$$\frac{\partial g_L}{\partial c_L} = -\left(\frac{1-\beta}{1-\kappa}\right)\left(1 + \frac{v_x G}{\epsilon} \cos\phi\right) \frac{g_L}{c_L} \quad (61)$$

donde  $\phi$  es el ángulo entre los vectores  $V$  (cuyas direcciones son dadas por las líneas de flujo en la Fig. (17-B) y  $\nabla T \cdot v$  es el valor escalar del vector  $V$ . Ahora, asumiendo que  $v$  es constante a cualquier sección transversal del prisma, podemos escribir la expresión de continuidad de manera similar a las Ecs. 23(b) y 23(a), balanceando la demanda de alimentación de metal con el flujo de volumen ( $A v g_L$ ). Para el caso en que la cara fría se encuentra abajo de la temperatura eutéctica:

$$v = \frac{L}{A g_L} \frac{\beta}{1-\beta} \int_{x'=x_0}^{x'=x} A' \left( \frac{\partial g_L}{\partial t} \right) \partial x' \quad (62)$$

donde  $A$  = área transversal en  $x$

y  $A'$  = área transversal en  $x'$

y cuando la cara fría este arriba de la temperatura eutéctica:

$$v = \frac{L}{A g_L} \frac{\beta}{1-\beta} \int_{x'=0}^{x'=x} A' \left( \frac{\partial g_L}{\partial t} \right) \partial x' \quad (63)$$

con las ecuaciones anteriores, es posible calcular la composición final  $\bar{C}_B$ , en cualquier sección del lingote, siguiendo un procedimiento mencionado en la sección anterior, esto es, integrando las Ecs. (62) y (63), y substituyendo en la Ec. (61) e integrando.

El diseño del lingote de la Fig. (18), es un modelo de solidificación estática de lingotes. Puede observarse que la solidificación en la parte baja de los lingotes industriales se realiza de la manera mostrada en la figura, ya que el área transversal se va reduciendo gradualmente por el crecimiento dendrítico, tal como se muestra en la Fig. (17). En esta forma, se piensa que, esta reducción efectiva del flujo de fluido en la sección transversal del lingote, es la causa probable de la forma-

ción del "cono negativo de segregación" en la base de los lingotes.

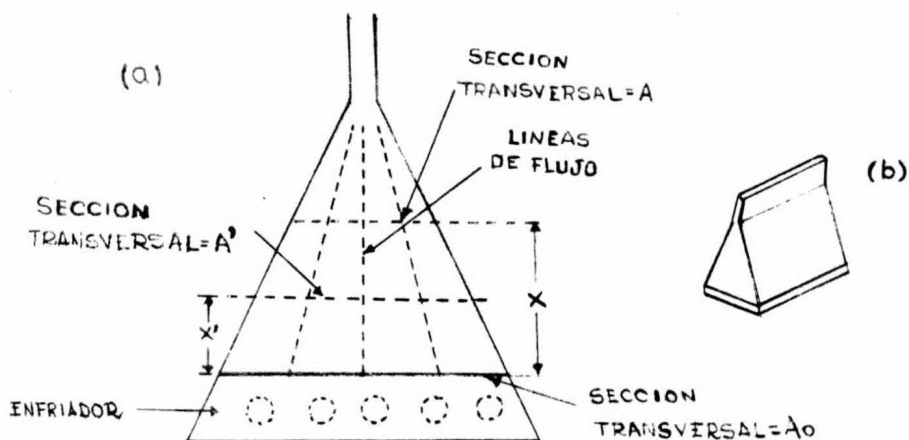


Figura 17

- a).- Sección transversal de un lingote prismático mostrando las líneas de flujo.
- b).- Esbozo del lingote.
- b).- Lingote con variación de la sección transversal.

Primero consideraremos la solidificación de un lingote en un tiempo dado tal como el mostrado en la Fig. 18(a), en el cual vemos que el área de la sección transversal es reducida abruptamente a la relación  $A_2/A_1$  en  $x = x_r$ ; abajo de  $x_r$  el área,  $A_1$ , es constante, como también arriba de  $x_r$ ,  $A_2$  es constante.

La Fig. (19) es una ilustración esquemática de la solidificación del lingote cuando la isoterma "líquidus" ha pasado justamente a  $x_r$ , el flujo debería pasar a través de la sección reducida, para que alimente la solidificación en la sección mas grande, que es la parte baja, y por tanto la velocidad del flujo será mucho mas grande en  $x_r$  que justamente abajo de  $x_r$ . Se considera que en  $x_r$  el flujo es distribuido uniformemente a través de el área transversal  $A_2$ .

Considerando  $v_3 = 0$ , entonces en  $x_r$  exactamente, la Ec. (23a) se reduce a

$$\frac{v_x G}{\epsilon} = \frac{A_1}{A_2} \left( \frac{\beta}{1-\beta} \right) \quad (64)$$

ahora sustituyendo la Ec. (64) en (21) y considerando que cuando está --- nuestra solidificación a,  $x = x_r$ , entonces  $g_1 = 1$  en  $c_1 = c_0$ , hasta  $g_1$ ,  $c_1$  - integrando tenemos la "expresión de redistribución de soluto".

$$C_L = C_0 (g_1)^{\left( \frac{1-k}{1-\beta} \right) \left[ 1 + \frac{A_1}{A_2} \left( \frac{\beta}{1-\beta} \right) \right]^{-1}} \quad (65)$$

y la composición final,  $\bar{C}_B$ , en  $x_r$  puede ser evaluada de la Ec. (65) con - auxilio de la Ec. (24) y (25).

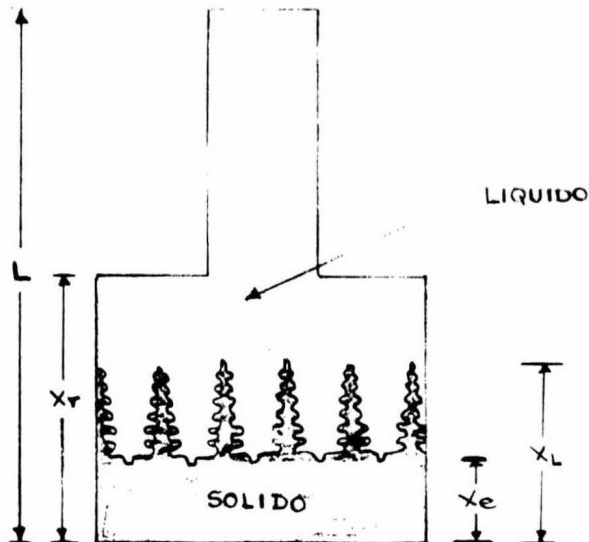


Figura 18(a)

Solidificación unidireccional con isothermas planas en lingotera con cambio abrupto de sección transversal ( $\sim 1:3$ )

Considerando una localización  $x$  en el mismo lingote al tiempo que se muestra en la Fig. (19) (o un poco mas tarde) donde  $x_r < x < x_L$ . Ahora el flujo que pasa por  $x$ , alimentará el encogimiento en las localizaciones -

$x_T < x' < x$ , como en un lingote de sección transversal constante; también - alimentará el encogimiento en las localizaciones  $x_Q < x' < x_T$ , donde la deman da de metal es mayor, por la relación  $\frac{A_1}{A_2}$ .

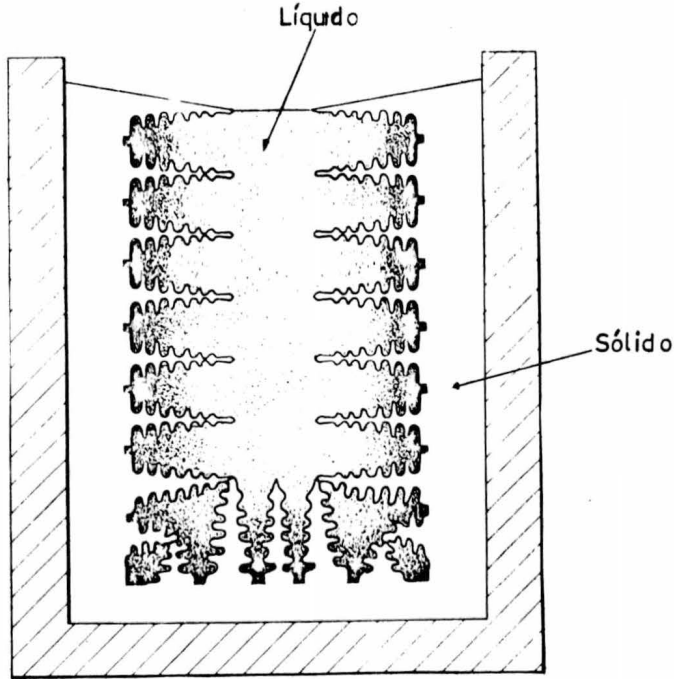


Figura 18(b)

Modelo de solidificación en un molde metálico, mostrando la zona líquida, la zona transición (líquido-sólido) y la región completamente sólida. La alimentación en la parte baja del lingote se realiza a través de una sección transversal que se reduce gradualmente igual que el lingote - prismático.

La solución nuevamente será por integración de la Ec. (62), y la - - sustitución de (62) en (61), y reintegración de (61), para obtener expres siones para  $c_L$  vs  $g_L$  comparables a las Ecs. (60) y (65).

Los cálculos de segregación esperados exactamente abajo de  $x_T$ , requieren, como en el caso de segregación por línea central, un conocimiento detallado del flujo de fluido en esta región, y no es muy razonable --



esperar un flujo uniforme a través de la sección transversal, excepto como un caso ideal. Algunos casos límite de flujo se muestran en las Figs. -- (20-a) y (20-b). En la Fig. (20-a),  $v_y = v_z = 0$ , para todos los valores de  $x$  excepto exactamente en  $x_r$ . Después de que el extremo de la dendrita pasa  $x_r$ . El flujo desde la región reducida, se asume, pasa lateralmente en una región muy delgada solamente, cerca de  $x = x_r$ , y por tanto, para  $x < x_r$  la Ec. (60) se aplica para este ejemplo, que se efectúa en "estado estacionario", no resulta segregación.

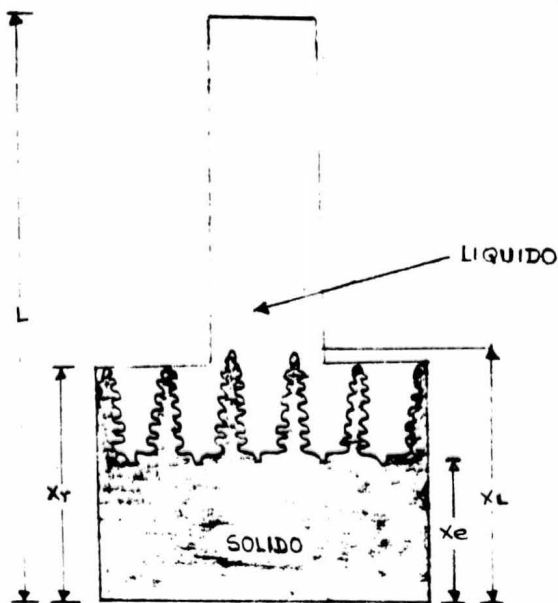


Figura 19

Ilustración esquemática de la solidificación de un lingote con cambio de sección transversal abrupta en  $x = x_r$ , la isoterma "liquidus" ha pasado justamente la reducción de sección, (en  $x = x_r$ ).

Un segundo caso límite esbozado en la Fig. (20-b) donde para la región que está dentro de  $0.2L$  abajo de  $x_r$ ,  $v_y$ , y  $v_z$  se asume sean cero hasta  $x_L = x_r$ . De aquí en adelante  $v_x$  se asume cero excepto para la región que está justamente abajo de la sección transversal reducida, y se asume sea uniforme sobre el área central. La solidificación en esta pequeña área central, por tanto empieza con una alimentación como en una solidificación unidireccional normal, hasta  $x_L = x_r, \frac{v_x G_{1-1}}{e} = \frac{\beta}{1-\beta}$ , después de que -

$x_L = x_R$ , el flujo sobre la longitud vertical total de esta región se incrementa discontinuamente por un factor de  $\frac{A_1}{A_2}$ .

En las regiones externas la región central,  $\bar{U}_\epsilon$  es cero después --  $x_L = x_R$  y la composición promedio final,  $\bar{C}_S$ , deberá estar arriba de  $C_0$ , esto es exactamente calculado como en el caso de segregación por línea central.

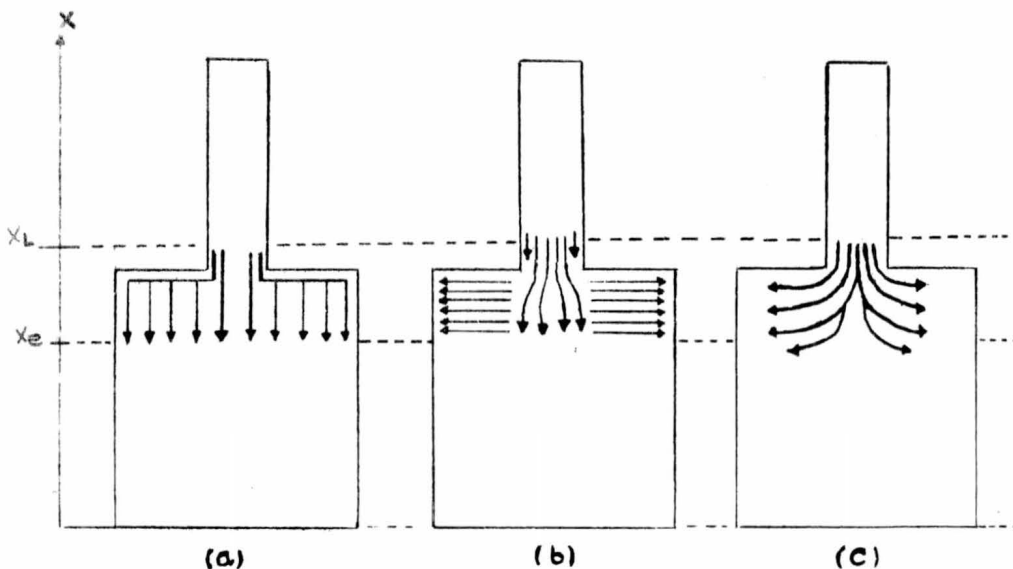


Figura 20

Ilustración esquemática de la conducta posible del flujo en la región líquido-sólida cuando  $x_e < x_r < x_L$  a) y b) casos límites que pueden usarse en los cálculos. a)  $v_y = v_x = 0$  para todos los valores de  $x$  -- excepto exactamente en  $x_r$ . b)  $v_x = 0$ , en la sección mas grande después de que  $x_L = x_r$ , excepto precisamente abajo de la sección menor. c) flujo real.

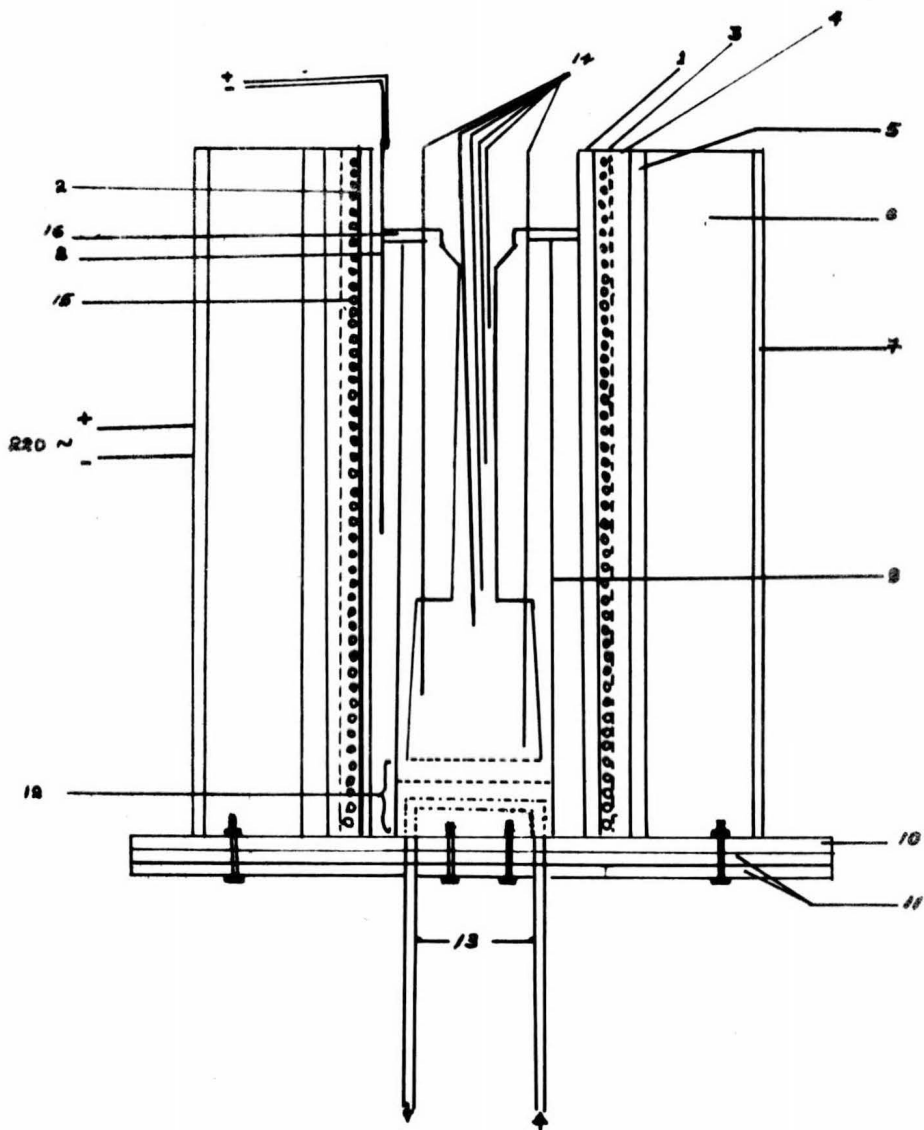
## 6.- APARATOS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Horno.- Para obtener una solidificación unidireccional, fué necesario construir un horno eléctrico de resistencia, Fig. (21), que tendría como finalidad mantener las paredes de la lingotera a temperatura constante, éste fué construido con un tubo de acero inoxidable (312), al cual -- después de habersele cubierto con tela de fibra de vidrio y una delgada -- capa de cemento refractario, se le colocaron 20.5m de alambre resistivo -- (Ni-Cr, 80-20, No. 18) posteriormente se le agregaron tres capas mas de -- mortero refractario y una gruesa capa de concreto refractario.

Se expuso ocho días a los rayos solares y durante cuatro horas a 50, 100, 200, y 250°C en estufa, para eliminar lo mas posible de humedad. Ya completamente seco, se colocó en un tubo de asbesto de 32cms. de diámetro, con un extremo cubierto con una lámina de acero, la cual tenía tres agujeros, uno de 10cms. de diámetro que permitió la entrada de la lingotera y del enfriador, y otros dos mas de 0.635cms. (1/4") de diámetro en los cuales se soldaron dos tuercas del mismo diámetro, que nos permitían sujetar tanto lingotera y enfriador como el horno mismo.

Lingotera y Enfriador.- Estos fueron diseñados y construidos, partiendo de una barra de cobre electrolítico de 7.62 cms. de diámetro. A la lingotera, se le dió la forma, que se esboza en la Fig. (22) con torno ésta tiene tres orificios regularmente espaciados de 0.3 a 5 cms. de diámetro que nos sirve para introducir los termopares. La lingotera tiene una cavidad cilíndrica con tres diferentes diámetros, Fig. (22), la parte baja con diámetro mayor es en la que se ensambla el enfriador. El enfriador tiene en su base cuatro agujeros, dos de los cuales nos sirven para sujetar al conjunto lingotera-enfriador y los otros dos que están intercomunicados haciendo un recorrido en forma de "Z", y que nos sirven para -- circular el líquido enfriante, en nuestro caso, agua.

Termopares.- Los termopares se construyeron con alambre cromel-alumel del No. 28 y aisladores bifilares de alumina recristalizada, colocándoles



**FIGURA 21**  
**CONJUNTO HORNO-LINGOTERA USADO EN**  
**LA SOLIDIFICACION**

en la unión caliente nitruro de boro, estos fueron introducidos en tubos de cuarzo de 0.3175 cm. de diámetro, para fácil reemplazo en caso de falla.

Registrador de temperaturas.- Los termopares por medio de alambre - de extensión adecuado, fueron conectados a un registrador de temperaturas de 12 canales, (Transokomp-Phillips) en la que las diferentes temperaturas fueron graficadas y distinguibles por el color seleccionado.

Controlador de temperaturas.- Al horno construido se le colocó un termopar que se conectaría al controlador (Phillips) para verificar la temperatura de trabajo.

Un Registrador.- (Simplex-Phillips) fué usada para determinar la temperatura del metal antes de hacer el vaciado a la lingotera.

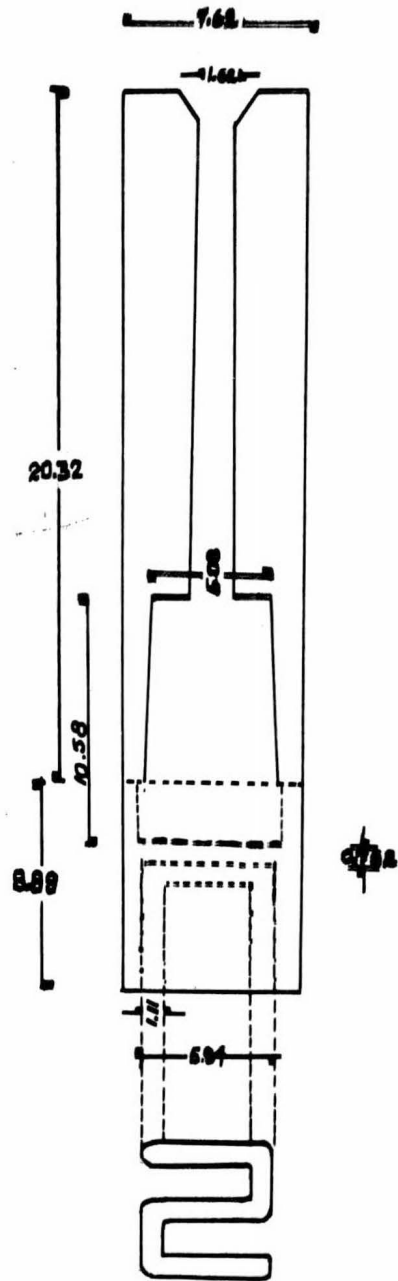
Horno de Resistencia.- Se usó en la preparación tanto de la alea- maestra como de la aleación final (Al-4.544= Cu).

Los análisis Químicos.- Tanto de la pieza solidificada como los ensa- yos de la aleación se realizaron con un equipo de absorción atómica.

Preparación de la aleación.- Partiendo de cobre y aluminio electro- lítico con 99.95 y 99.99% de pureza, respectivamente, se obtuvo una alea- ción aproximadamente eutéctica, de esta aleación madre se obtuvo poste- riormente la aleación a la composición deseada. Para eliminar la conta- minación de la aleación, se fundió esta en crisol de alumina recristali- zada y se agitó al desgasificar con una varilla de grafito.

Procedimiento Experimental.- Dadas las condiciones del experimento, hubo primero, la necesidad de fijar los tubos de cuarzo para así sujetar el termopar a la altura requerida, ya colocados los anteriores se cubrió la superficie interna del molde con sales hechas a base de Zirconio, se- guido a lo anterior, se acopló la lingotera al enfriador y se colocó el horno, tal como lo muestra la Fig. (21). La aleación líquida fué desga- sificada y vaciada en la lingotera cuando ésta tenía 829°C, o sea 189°C arriba de la temperatura liquidus. La aleación fué vertida a la lingote- ra pasando previamente por una malla de fibra de vidrio que se había pre-

FIGURA 22  
CONJUNTO  
LINGOTERA-ENFRIADOR



calentado para evitar el paso de óxidos e impurezas y la temperatura promedio de la lingotera era de 710°C. Posteriormente se hizo circular agua - al enfriador a un flujo aproximadamente constante.

La velocidad de giro del "carrete" de impresión del registrador de - temperaturas fué de 1440 mm/hr y la velocidad de impresión fué cada 5 Sg. Con los datos de temperatura y tiempo marcados por el aparato se construyó la gráfica No. (1), que es la base para nuestros cálculos, según el - modelo descrito.

#### EQUIPO USADO PARA LA SOLIDIFICACION.

- 1.- Tubo de acero inoxidable de 11.3 cm. de diámetro, 5mm de espesor.
- 2.- Arrollamiento de cinta de fibra de vidrio.
- 3.- Capa de cemento refractario.
- 4.- Capa de concreto refractario.
- 5.- Arrollamiento de fibra de vidrio.
- 6.- Material aislante térmico (asbesto en polvo).
- 7.- Tubo de asbesto de 28 cm. de diámetro y 34 cm. de altura .
- 8.- Termopar para control de temperatura del horno.
- 9.- Lingotera o molde de cobre electrolítico.
- 10.- Placa de acero de 0.635 cm. de espesor
- 11.- Placas de asbesto.
- 12.- Enfriador de cobre electrolítico.
- 13.- Ductos de entrada y salida de fluido enfriante (agua) (1.11 cm.).
- 14.- Termopares de la lingotera.
- 15.- Elemento calefactor. (Ni-Cr, 80-20).
- 16.- Placa para sello térmico (asbesto).

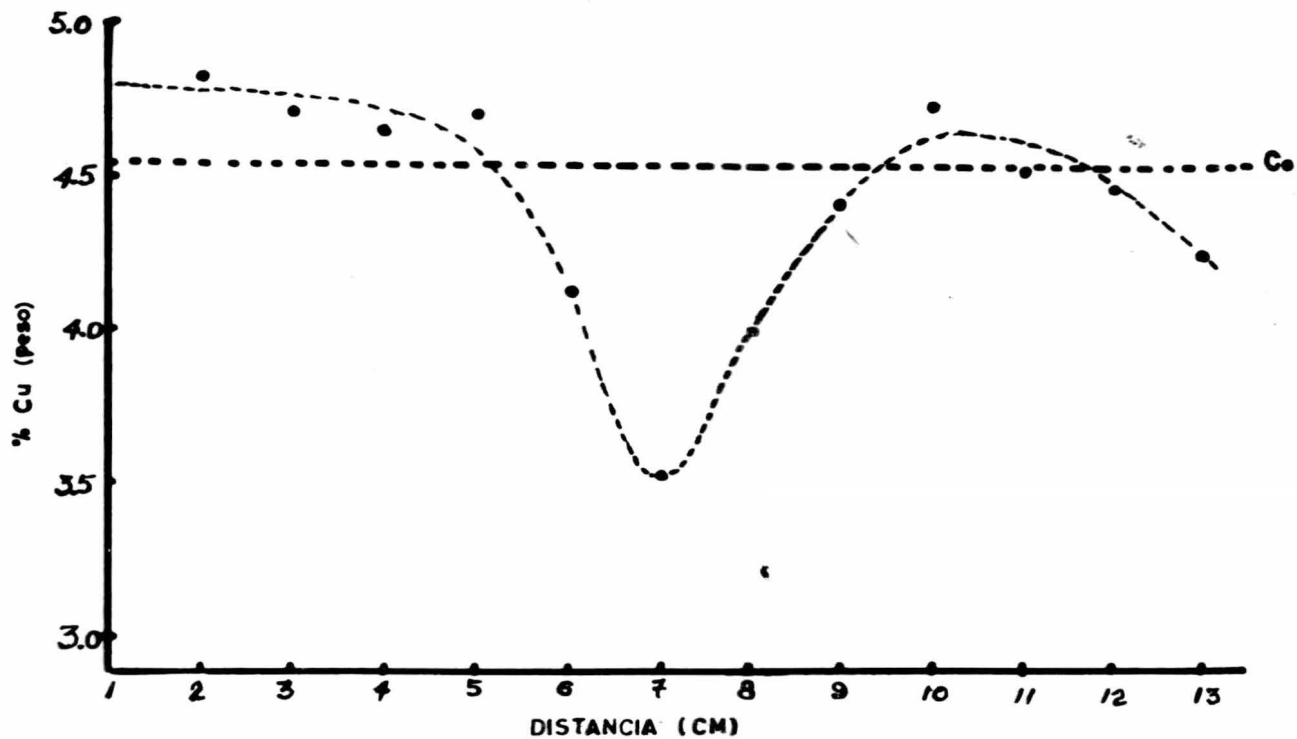


FIGURA 23  
 COMPOSICION VS. DISTANCIA



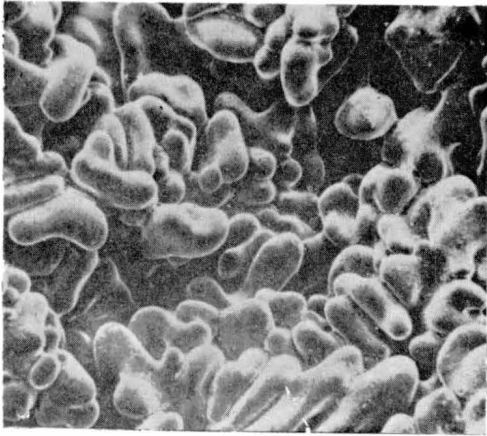


Figura 11(b)  
 Sección transversal de un  
 medio dendrítico poroso  
 amplificación: 18.25X

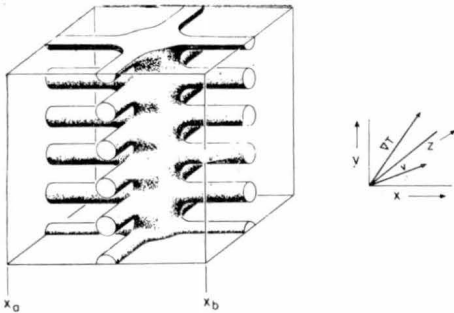


Figura 12  
 Ilustración esquemática de  
 un elemento de volumen en tres  
 dimensiones, de una aleación Bi  
 naria durante la solidificación.

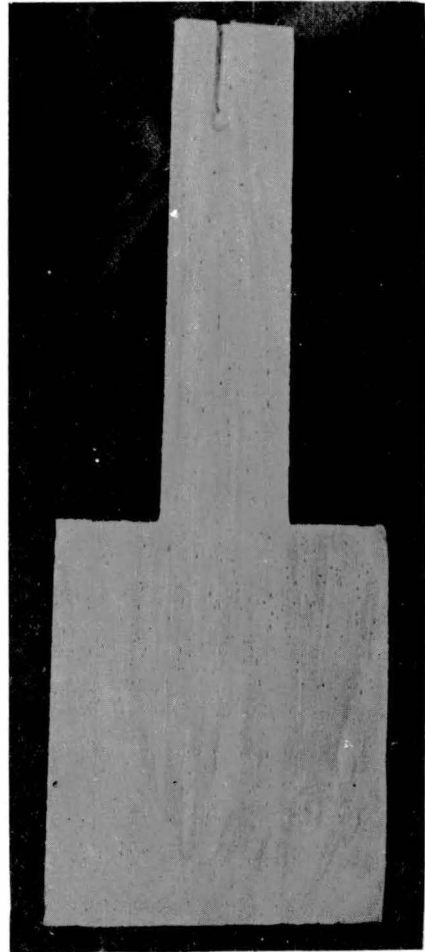


Figura 24  
 Lingote con cambio abrupto  
 de sección transversal, so  
 lidificado unidireccionalmente  
 (estructura columnar).

## 7.- ANALISIS DE LA EXPERIMENTACION Y DISCUSION DEL MODELO

### a).- Análisis de la Experimentación.

Después de haber descrito los parámetros y las condiciones que deben tomarse en cuenta para predecir la macrosegregación en el modelo descrito, R. Mehrabian y M. C. Flemings<sup>(16)</sup> advierten que la validez de las condiciones del modelo dependen de la naturaleza y de las condiciones de la solidificación, de la geometría de la pieza y de la comprobación respectiva del experimento.

Sin embargo dada la cantidad de variables que deben tomarse en cuenta en la segregación, resulta realmente difícil establecer cual es la variable que en un momento dado puede controlar al fenómeno. Así por un lado, para determinar las condiciones de flujo de calor del experimento realizado, es importante analizar en que forma se efectua el transporte térmico, en nuestro caso como la lingotera fué hecha de cobre y tiene -- dos espesores de pared diferentes y dada su alta conductividad térmica -- es muy difícil saber en forma exacta como ocurrió el cambio neto de calor. Para el modelo usado se considera que el transporte tanto de calor como de fluido se realiza unidireccionalmente y por otro lado, la ubicación de los termopares en la lingotera modifican las condiciones del flujo de fluido, ya que la forma mas adecuada es colocar los termopares en el centro de la lingotera. Sin embargo de los datos obtenidos de los -- análisis químicos se obtuvo la Fig.23, que nos muestra una segregación -- negativa mayor en la parte en que el lingote cambia abruptamente de sección transversal. Los resultados obtenidos de los análisis químicos dados en la Fig. 24 , nos indican claramente que hubo perturbaciones en el patrón de flujo y de una manera mas contundente esto es demostrado al hacer un análisis visual de la estructura columnar interrumpida en la región exterior derecha, Fig.24. , Para mayor objetividad de lo antedicho -- es conveniente observar la Fig. 25

Las condiciones tanto de flujo de calor como de fluido repercutieron para darnos la distribución de soluto dada en las Figs. 26(a)(b)(c) y(d)

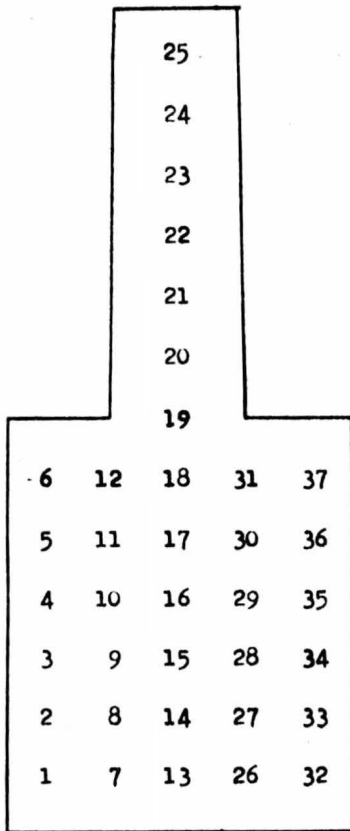


Figura 24(a)

Representación gráfica del lingote (escala 1:1) denotando los lugares donde se obtuvieron las muestras para el análisis químico.

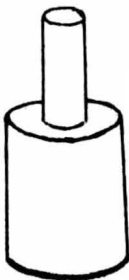


Figura 24(b)  
Geometría del lingote.

ANALISIS QUIMICOS

	% (Peso) Cu
1.-	4.77
2.-	4.71
3.-	4.63
4.-	4.71
5.-	4.53
6.-	6.52
7.-	4.70
8.-	4.71
9.-	4.59
10.-	4.56
11.-	4.61
12.-	4.40
13.-	4.62
14.-	4.81
15.-	4.70
16.-	4.64
17.-	4.70
18.-	4.13
19.-	3.66
20.-	4.00
21.-	4.41
22.-	4.73
23.-	4.53
24.-	4.24
25.-	4.50
26.-	4.53
27.-	4.48
28.-	4.61
29.-	4.74
30.-	4.57
31.-	4.63
32.-	4.70
33.-	4.48
34.-	4.59
35.-	4.57
36.-	4.59

Composición Promedio  
Calculadas:  
Co = 4.54

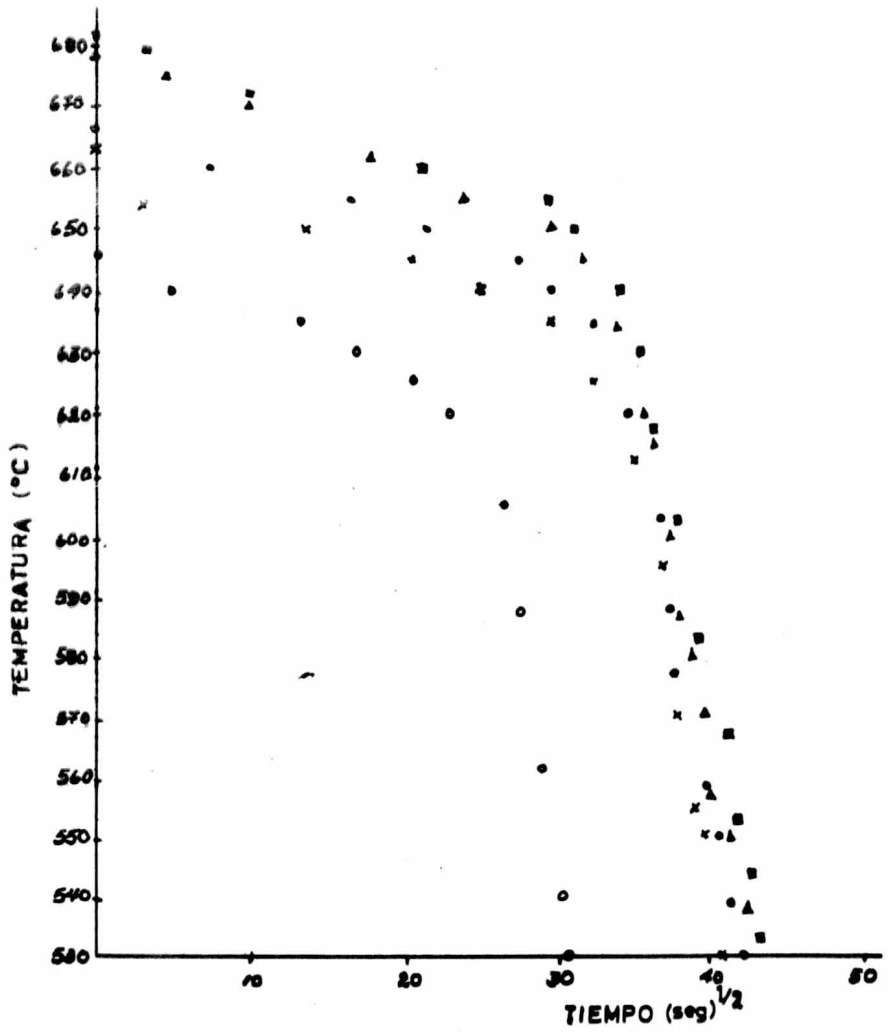
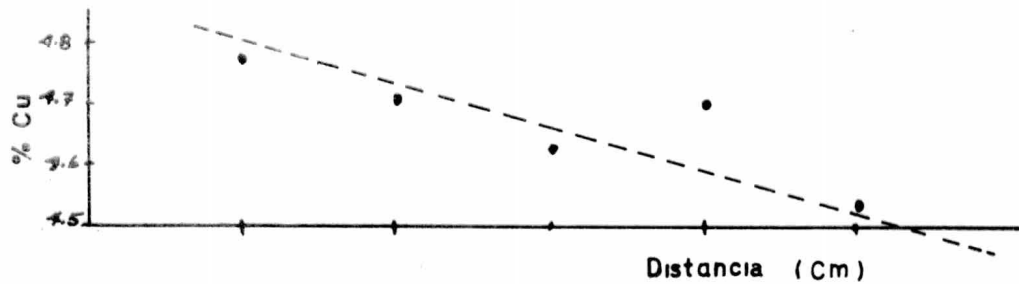


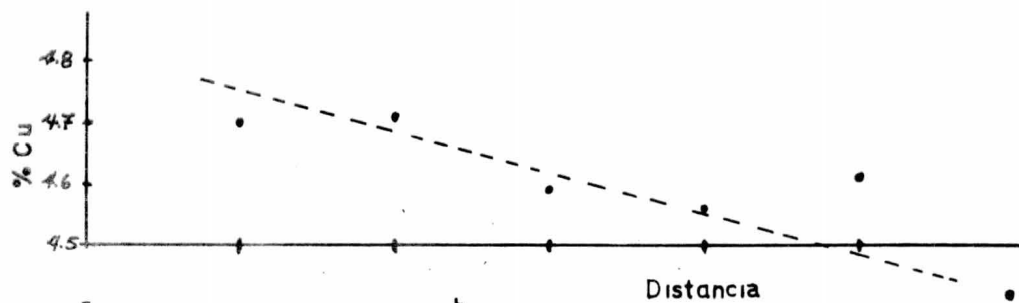
FIGURA 25

termopar	dist. al fondo	símbolo
1	1.7 Cm.	o
2	3.85 /	x
3	6.6 /	•
4	8.5 /	△
5	14.0 /	■

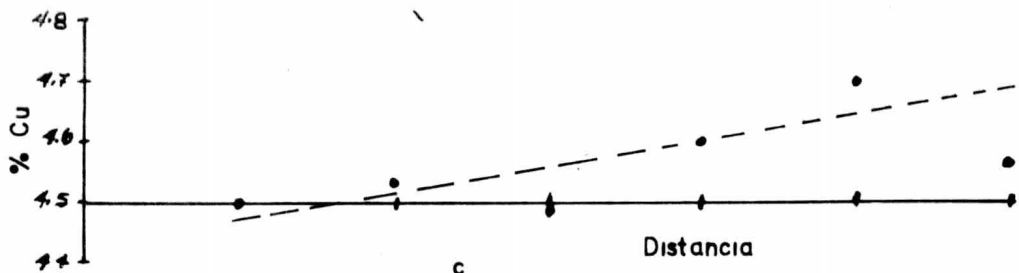
Figura 26



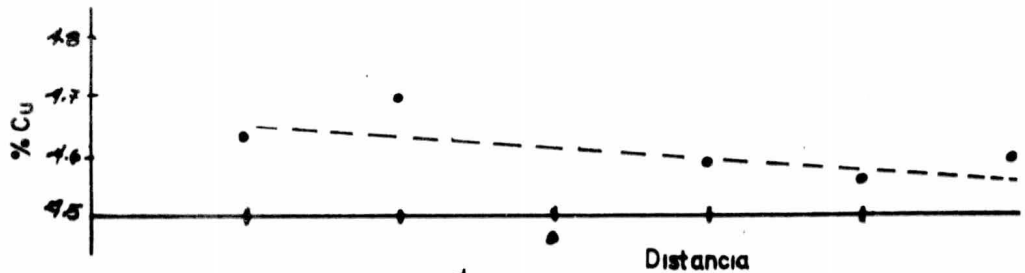
a



b



c



d

que nos muestran la gran importancia que juega el transporte de calor y de fluido en la distribución de soluto.

Para la obtención de resultados aceptables y corregir estas desviaciones es conveniente cambiar el material de cobre por otro que posea menor conductividad térmica.

Por otro lado, la teoría de R. Mehrabian<sup>(10)</sup> establece que cuanto mayor sea el factor  $v_p/u$  (donde  $v_p$  es la velocidad del flujo interdendrítico que es perpendicular a  $u$  que es la velocidad con que se mueven las isoterms) menor será la concentración de soluto. Así por ejemplo en las partes medias del lingote, fig. 23, podemos observar que en donde se encuentra la base del lingote existe un mayor contenido de soluto y a medida que se sigue analizando químicamente en forma ascendente el contenido de soluto disminuye, notándose así que hubo una mayor velocidad del flujo de fluido interdendrítico en la localización donde está el cambio de sección transversal.

Cuantitativamente resulta realmente difícil explicar cual fué la razón por la cual el soluto se distribuyó de acuerdo a la figura 23, en la que, en la base del lingote hay una segregación altamente positiva -- que no cambia a negativa sino hasta que empieza a ejercerse el efecto -- del cambio de sección transversal, esta segregación positiva es mayor -- que la que se ha reportado en la literatura, su existencia puede ser -- atribuible o bien a la inexactitud de los análisis químicos o al factor de confiabilidad de estos, (esta inexactitud o este factor de confiabilidad se pueden aceptar cualitativamente, cuantitativamente es necesario -- realizar a estos datos, un análisis estadístico, para que estrictamente resulten aceptables). Sin embargo, a pesar de lo antedicho cualitativamente esta misma gráfica nos indica que donde existió el cambio de sección sí existe una segregación altamente negativa ( $\bar{C}=3.51\%Cu$ ) lo cual -- nos indica claramente que al aumentar la velocidad de alimentación, como consecuencia del cambio repentino de sección transversal, existe una distribución de soluto característica de la relación de áreas de sección --

transversal ( $A_2/A_1$ ) que en nuestro caso tiene un valor de  $1/3$ .

Esto nos conduce a concluir (como ya se esperaba) que la fuerza promotora para la macrosegregación resulta ser el flujo de fluido interdendrítico (originado por la contracción de volumen debida al cambio de fase) en el que existe un cambio de velocidad de alimentación por las diferentes áreas. Así, una velocidad mayor se requerirá para alimentar este encogimiento, un poco después de que las puntas de las dendritas pasen - exactamente la región de menor sección transversal.

b).- **Discusión del Modelo.**

Desde el inicio del estudio cuantitativo de la macrosegregación, prácticamente ha existido un modelo solamente, modelo al cual mediante estudios y experimentación ha evolucionado de forma tal, que a la fecha puede predecirse la intensidad de la macrosegregación, aunque esto pueda hacerse unicamente para sistemas y consideraciones particulares. Sin embargo, aunque lo anterior difiere altamente de las condiciones en que se desarrolla un proceso industrial si resulta importante determinar cual es el parámetro responsable de la severidad de tal defecto.

En el modelo descrito la macrosegregación en piezas fundidas y lingotes se explica al igual que otros autores <sup>(18)</sup> <sup>(8)</sup>, que existe por el hecho de haber un movimiento de líquido o de sólido dentro de la región líquido-sólida, que es precisamente donde se ubica la segregación, y el desplazamiento de estos segregados nos produce esta heterogeneidad en soluto. Esto puede suceder por las siguientes causas:

1.- Precipitación o depósito de material rico en soluto al inicio de la solidificación.

2.- Por el movimiento del líquido dentro de la región líquido-sólida, que a la vez puede resultar por:

- a) Contracción en el líquido por disminución de la temperatura
- b) Encogimiento, resultado del cambio de fase (estado)
- c) Diferencias en densidad en el líquido interdendrítico

- d) Contracción y movimiento del sólido durante la solidificación  
 e) Convección en la masa líquida (fuera del espacio interdendrítico) que resulta ser suficientemente vigorosa como para penetrar en la región líquido-sólida.

Los modelos conocidos hasta ahora, solamente han resultado ser aplicables respecto a la concordancia que el sistema de aleación presente al considerar tanto las propiedades del metal (líquido, sólido o semisólido) como la dinámica del fluido y el transporte térmico o las interacciones que existan entre estas.

Así por ejemplo, para conocer la velocidad del flujo de fluido interdendrítico, mediante la ley de D'arcy es necesario conocer los siguientes parámetros:

$$\bar{v} = -\frac{K}{4g_L} (\Delta P + \rho_L g_r) \quad \text{donde} \quad K = \frac{g_L^2}{24\eta\tau} = \gamma g_L^2$$

- $g_L$  = Fracción en volumen de líquido
- $\eta$  = Número de canales por unidad de área
- $\tau$  = Factor de tortuosidad
- $K$  = Medida de la resistencia del medio al flujo
- $P$  = Presión
- $g_r$  = Aceleración de la gravedad
- $\mu$  = Viscosidad
- $\gamma$  = Constante característica de la geometría de la dendrita.

Para algunos modelos no es necesario un conocimiento detallado de la geometría de la dendrita, pero para otros resulta ser de vital importancia la determinación experimental, tanto de la tortuosidad ( $\tau$ ) como de la medida de la resistencia al flujo ( $K$ ). Recientemente se ha comprobado<sup>(11)</sup> que el número de canales ( $\eta$ ) puede relacionarse con el espacio primario de dendrita ( $\lambda$ ) mediante  $n = 1/\lambda^2$ .

Dada la cantidad de variables que intervienen en la segregación, es posible hacer una selección de parámetros y condiciones para establecer



cuales son los datos críticos y los parámetros que pueden ser considerados constantes. Esto es, en el modelo propuesto se supone que:

1).- Para la aleación Al-4.5%Cu la relación de partición ( $k$ ) sea constante, aunque particularmente para este sistema de aleación el valor de  $k$  solo se vea afectado minimamente por la temperatura.

2).- El valor del encogimiento ( $\beta$ ) al igual que el parámetro anterior resulta poco afectado por la temperatura, ya que siendo este valor función de las densidades, ( $\rho_L, \rho_S$ ) puede considerarse constante.

3).- Para calcular las velocidades del flujo de fluido interdendrítico, se puede considerar que la fracción líquida varía con la posición, en la región líquido-sólida solamente como una función de la temperatura y se calcula pensando que existe "estado estacionario" y flujo de calor y de fluido unidireccional.

4).- Las isoterms se suponen planas, para que la isoterma "liquidus" tenga una pendiente constante y así la composición del líquido varíe linealmente con la composición en una dirección.

5).- La densidad del líquido varia linealmente con la composición.

6).- La densidad del sólido constante.

7).- El mezclado completo de la masa líquida, o sea composición - - constante.

Las consideraciones anteriores se han realizado con la finalidad de hacer mas prácticos los cálculos de la predicción de la macrosegregación. En la práctica las soluciones para un caso general son difíciles de obtener ya que necesitaría la solución de ecuaciones diferenciales parciales por métodos numéricos.

Con este modelo se trata de predecir la macrosegregación causada por dos fenómenos que son la contracción resultante de la solidificación y de la convección de soluto.

Este modelo ha sido refinado y extendido por R. Mehrabian<sup>(18)</sup> quien

al analizar los patrones del flujo de líquido ha encontrado que bajo ciertas condiciones el flujo ascendente de fluido llega a estar sobrecalentado y puede disolver brazos de dendrita para formar "ductos" o "huellas" - con alto contenido de soluto.

Otros investigadores<sup>(11)</sup> al realizar estudios en otros sistemas de aleación (Pb-Sn) concluyen que al solidificar unidireccionalmente esta, la macrosegregación es debida al flujo convectivo, causado por la aparición de un líquido de menor densidad, en la región interdendrítica. Los perfiles de composición obtenidos por estos son el resultado de las variables de la solidificación, y la fuerza promotora para la segregación resultó ser la diferencia en densidades en el líquido interdendrítico. El modelo usado para predecir la macrosegregación en este experimento, ha sido el descrito, excepto que se hacen las consideraciones siguientes:

1).- La relación de partición ( $R$ ) varía como una función de la temperatura

2).- La densidad del líquido es función de la temperatura y la composición (obtenida de datos experimentales).

3).- La estructura de la zona líquido-sólida se caracteriza por un parámetro ( $n$ , ya mencionado) que se obtiene en forma experimental

4).- El modelo se aplica a Pb-Sn, y el retroflujo de soluto debido al encogimiento se desprecia.

5).- El efecto de la velocidad de crecimiento y la estructura.

Como se ha mencionado, para sistemas de aleación particulares y condiciones de solidificación específicas, es muy importante deducir cual es el parámetro o parámetros que en este modelo deben ser ajustados para lograr una predicción congruente con la macrosegregación real. Conforme se ha avanzado en las investigaciones de este fenómeno, se han logrado modificaciones críticas a este modelo. Un ejemplo de ello es dado por D. J. Hebditch y J. D. Hunt<sup>(9)</sup> quienes han comprobado que en Pb-Sn y Sn-Zn, que el mecanismo causante de la segregación, es el flujo de fluido inter-

dendrítico (a baja velocidad de crecimiento) el modelo es congruente a -  
excepción de que se considera que el líquido interdendrítico en ningún mo-  
mento puede regresar a la masa líquida. Bajo estas condiciones de creci-  
miento se concluye que:

1.- La masa líquida no permanece homogénea, ya que el líquido más -  
denso tiende a estar en la parte baja del molde o lingotera.

2.- La composición de la masa líquida se va enriqueciendo en soluto  
conforme progresa la solidificación, lográndose así una estratificación -  
de las capas por su diferencia en densidad.

## 8.- CONCLUSIONES.

De la discusión anterior, resulta evidente que de las características intrínsecas de cada aleación emanarán las consideraciones que resulten adecuadas, para poder incorporarlas al modelo descrito.

Aunque se piense que existe un mínimo grado de complejidad al aplicar el modelo, resulta necesario realizar con gran minuciosidad la experimentación (específicamente tratar de obtener los datos térmicos con un alto grado de congruencia, ya que los cálculos necesarios para predecir este fenómeno son directamente dependientes de estos resultados) y obtener datos demasiado precisos para que con datos cualitativos y cuantitativos coherentes se logre dar nuevas aportaciones al desarrollo científico y tecnológico de la macrosegregación.

## 9.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- Biringuccio V.  
"De la Pirotechnia"  
1540
- 2.- Cramer J. A.  
"Elementa Artis Docimasticae"  
English Translation, London  
1739
- 3.- Schmidt L. and Fredriksson H.  
"Formation of Macrosegregation and Centre-Line Cracks in  
Continuously Cast Steel"  
Ironmaking and Steelmaking  
Vol. No. 2, Pags.  
1975
- 4.- Flemings M. C.  
"Solidification Processing"  
1a. Edición, Mc Graw Hill  
1974
- 5.- Chalmers B.  
Principles of Solidification  
2a. Edición, Editorial John Wiley and Sons.  
1967
- 6.- Mehrabian R. and Flemings M. C.  
"Laboratory Simulation of the Negative Cone of Segregation"  
Transactions of the Metallurgical Society Aime.  
Vol. No. 245, Pags. 2347  
1969
- 7.- a).- Flemings M. C. and Nereo G. E.  
"Macrosegregation Part I"  
Transactions of the Metallurgical Society of Aime  
Vol. No.. 239, Pags. 1149-1460,  
1967  
  
b).- Flemings M. C., Mehrabian R., and Nereo G. E.  
"Macrosegregation Part II"  
Transactions of the Metallurgical Society of Aime  
Vol. No. 242, Pags. 41-49,  
1968

- c).- Flemings M. C. and Nereo G. E.  
"Macrosegregation Part III"  
Transactions of the Metallurgical Society of Aime.  
Vol. No. 242, Pags. 50-55
- 8.- Kirkaldy J. S. and Youdelis W. V.  
"Contributions to the Theory of Inverse Segregation"  
Transactions of the Metallurgical Society Aime.  
Vol. No. 212, Pags. 833-840,  
1958
- 9.- Hebditch D. J. and Hunt J. D.  
"Observations of Ingot Macrosegregation on Model Systems"  
Metallurgical Transactions  
Vol. No. 5, Pags. 1557-1564,  
1974
- 10.- Mehrabian R.  
Solidification Technology  
Proceedings of the first army materials technology conference,  
held at the Wentworth-by-the-sea, portsmouth, New Hampshire,  
Octubre 22-25, 1972.
- 11.- Streat N. and Weinberg F.  
"Macrosegregation During Solidification from density Differences  
in the Liquid".  
Metallurgical Transactions  
Vol. No. 5, Pags. 2539-2548
- 12.- McDonald R. J. and Hunt J. D.  
"Fluid Motion Through the Partially Solid Regions of a Casting and  
Its Importance in Understanding a Type Segregation"  
Transactions of the Metallurgical Society Aime.  
Vol. No. 245, Pags. 1993-1997,  
1969
- 13.- McDonald R. J. and Hunt J. D.  
"Convective Fluid Motion Within the Interdendritic Liquid of a Cas-  
ting" Metallurgical Transactions  
Vol. No. 1, Pags. 1787-1788,  
1970
- 14.- Copley S. M., Giamei A. F., Johnson S. M. and Hornbecker M. F.  
"The Origin of Freckles in Unidirectionally Solidified Castings"  
Metallurgical Transactions  
Vol. No. 1, Pags. 2195-2204, -1970-

- 15.- Mehrabian R., Keane M. A. and Flemings M. C.  
"Experiments on Macrosegregation and Freckle Formation"  
Metallurgical Transactions  
Vol. No. 1, Pags. 3238-3241,  
1970
- 16.- Flemings M. C.  
Solidification  
1a. Edición, Editorial A. S. M.  
1968
- 17.- Apelian D., Flemings M. C. and Mehrabian R.  
"Specific Permeability of Partially Solidified Dendritic  
Networks of Al-Si Alloys".  
Metallurgical Transactions  
Vol. No. 5, Pags. 2533-2537,  
1974
- 18.- Mehrabian R., Keane M. A., and Flemings M. C.  
Interdendritic Fluid Flow and Macrosegregation Influence of  
Gravity.  
Metallurgical Transactions  
Vol. No. 1, Pags. 1209-1220