

## **MODELADO DE LA FORMACIÓN DE POROSIDAD DURANTE LA SOLIDIFICACIÓN DE ALEACIONES**

**Sergio D. Felicelli**

*Grupo Mecánica Computacional  
Centro Atómico Bariloche, S.C. de Bariloche 8400. ARGENTINA  
email: sergio@cab.cnea.gov.ar*

**David R. Poirier**

*Department of Materials Science and Engineering  
University of Arizona, Tucson, AZ 85721. USA.*

### **RESUMEN**

Se extiende un modelo de macrosegregación de aleaciones multicomponentes al tratamiento de elementos gaseosos. Las ecuaciones de conservación de masa, momento, energía, y especies se resuelven para solutos gaseosos, como hidrógeno y nitrógeno, además de los solutos convencionales de la aleación. Los resultados de las ecuaciones de transporte se contrastan con relaciones de equilibrio termodinámico para establecer la formación de poros. Se presentan cálculos con aleaciones de níquel que muestran cómo los efectos de la segregación, distribución de temperaturas, y otros parámetros de la solidificación, afectan la formación de porosidad.

### **ABSTRACT**

A finite element model for simulating macrosegregation during solidification of alloys of many components is extended to include the presence of gas-forming elements. The model solves conservation equations of mass, momentum, energy and alloy components, including gas-forming elements like hydrogen and nitrogen. The results of transport calculations are contrasted with thermodynamic equilibrium conditions to establish the formation of pores. Calculations showing hydrogen porosity formation in Nickel alloys are presented and the effects of segregation and solidification parameters on porosity are discussed.

### **INTRODUCCIÓN**

La formación de porosidad durante la solidificación es otro de los factores que impactan en la calidad de los componentes metálicos obtenidos. En general, la porosidad ocurre cuando hay contracción debido a la diferencia de densidades de las fases, fallas u obstrucciones en el flujo de líquido interdendrítico, o precipitación de gases disueltos en la aleación. Se ha demostrado que el tamaño, la ubicación y fracción de volumen de porosidad, afecta negativamente varias propiedades mecánicas, tales como la resistencia a la tracción y a la fatiga. La obtención de información cuantitativa sobre el desarrollo de la porosidad como función de las variables de la aleación y del proceso de solidificación, es de particular importancia para los diseñadores de componentes críticos<sup>1</sup>.

Dado que la presión de equilibrio y la solubilidad de los elementos gaseosos dependen fuertemente de la temperatura y de las concentraciones de los aleantes, el cálculo de micro/macrosegregación es particularmente importante para la predicción de porosidad. Como es bien conocido, zonas de fuerte segregación tales como

“freckles” o segregados tipo “A” pueden ocurrir bajo muchas condiciones de solidificación<sup>2-4</sup>, afectando consecuentemente la formación de porosidad.

En este trabajo, se extiende un modelo de macrosegregación previamente desarrollado<sup>3</sup>, agregando la presencia de solutos gaseosos. La evolución de la zona dendrítica y de la zona sólida se calcula comenzando desde una aleación completamente líquida. La zona dendrítica se modela como un medio poroso, y un único sistema de ecuaciones acopladas se usa para calcular la conservación de masa, energía, y especies, junto a las ecuaciones de momento para determinar el campo de velocidades. El transporte de gas disuelto se calcula junto al de los demás aleantes. Se usan luego relaciones termodinámicas para establecer los valores de equilibrio de solubilidad y presión del gas, los cuales dependen de la temperatura y de las concentraciones de los aleantes. La formación de porosidad ocurre donde la presión parcial del gas excede la presión del fluido calculada con las ecuaciones de momento.

## DESCRIPCIÓN DEL MODELO

El modelo matemático utilizado en este trabajo se basa en el descrito en la Ref. [3], al cual se ha agregado la posibilidad de contracción debido a densidades diferentes del líquido y del sólido (“shrinkage”) y se incorporó también el manejo de solutos gaseosos. Dado que los elementos gaseosos (por ejemplo el hidrógeno) tienen difusividad relativamente grande en el sólido, también se ha debido cambiar la hipótesis de difusividad cero en el sólido usada en Ref. [3].

Con las extensiones mencionadas, las ecuaciones de gobierno quedan de la siguiente forma:

Conservación de masa:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = \beta \frac{\partial \phi}{\partial t}, \text{ with } \beta = \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} \quad (1)$$

Conservación de momento:

$$\phi \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\mathbf{u}}{\phi} \right) + \frac{\mu}{\rho_l} \phi \mathbf{K}^{-1} \mathbf{u} - \frac{\mu}{\rho_l} \nabla^2 \mathbf{u} + \frac{\phi}{\rho_l} \nabla p = -\mathbf{u} \cdot \nabla \left( \frac{\mathbf{u}}{\phi} \right) + \frac{\mu \beta}{3 \rho_l} \nabla \left( \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) + \frac{\rho}{\rho_l} \phi \mathbf{g} \quad (2)$$

$$\rho = \rho_l \left[ 1 + \beta_T (T - T_R) + \sum_{j=1}^N \beta_C^j (C_l^j - C_R^j) \right] \quad (3)$$

$$\beta_T = \frac{1}{\rho_l} \frac{\partial \rho}{\partial T} \quad ; \quad \beta_C^j = \frac{1}{\rho_l} \frac{\partial \rho}{\partial C_l^j}$$

Conservación de energía:

$$\left[ (1 + \beta) \gamma + (1 - (1 + \beta) \gamma) \phi - A \right] \frac{\partial T}{\partial t} - \alpha \nabla^2 T = -\mathbf{u} \cdot \nabla T - A \sum_{j=1}^N M^j \frac{\partial \bar{C}^j}{\partial t} \quad (4)$$

$$A_1 = \sum_{j=1}^N M^j (1 - K^j) C_l^j \quad ; \quad A_2 = (1 + \beta) \left[ \frac{L}{c_l} + (1 - \gamma)(T - T^H) \right] \frac{\partial \phi}{\partial t}$$

$$A = \begin{cases} A_2 / A_1 & \text{if } \phi \leq 1 \\ 0 & \text{if } \phi = 1 \end{cases} \quad ; \quad K^j = (1 + \beta) k^j \quad ; \quad \gamma = \frac{c_s}{c_l}$$

$$M^j = \begin{cases} \frac{m^j}{\phi} & \text{si el soluto } j \text{ tiene difusión cero en el sólido local} \\ \frac{m^j}{K^j + (1 - K^j)\phi} & \text{si el soluto } j \text{ tiene difusión completa en el sólido local} \end{cases}$$

Conservación de especies:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{C}^j}{\partial t} &= \nabla \cdot (D^j \nabla C_l^j) - \mathbf{u} \cdot \nabla C_l^j - \beta \frac{\partial \phi}{\partial t} C_l^j & (5) \\ \bar{C}^j &= \frac{\rho C^j}{\rho_l} & ; & \quad D^j = \begin{bmatrix} D_x^j & 0 \\ 0 & D_y^j \end{bmatrix} \\ D_x^j &= \frac{(1 + \beta)k^j D_L^j D_S^j}{(1 - \phi)D_L^j + (1 + \beta)k^j D_S^j \phi} & ; & \quad D_y^j = D_L^j \phi + (1 + \beta)k^j D_S^j (1 - \phi) \end{aligned}$$

En estas ecuaciones,  $\nabla$  es el operador gradiente,  $\mathbf{u}$  es la velocidad,  $\phi$  es la fracción de volumen de líquido,  $t$  es tiempo,  $\mu$  es la viscosidad,  $\mathbf{K}$  es el tensor de permeabilidad,  $p$  es la presión del líquido,  $\rho$  es la densidad,  $\mathbf{g}$  es la gravedad,  $T$  es la temperatura,  $\alpha$  es la difusividad térmica,  $L$  es el calor latente,  $c$  es el calor específico,  $D^j$  es la difusividad del soluto  $j$ ,  $k^j$  es el coeficiente de partición del soluto  $j$ ,  $m^j$  es el cambio de la temperatura liquidus con el contenido del soluto  $j$ , y  $T_R^j$  y  $C_R^j$  son valores de referencia para los cuales  $\rho = \rho_l$ . Los subíndices  $l$  y  $L$  se refieren al líquido, mientras que  $s$  y  $S$  se refieren al sólido. En los coeficientes de difusividad de solutos, la dirección  $y$  es la dirección paralela al crecimiento de las dendritas mientras que  $x$  es la dirección perpendicular a las mismas. El tensor de permeabilidad se expresa también según las direcciones principales, y es función de la fracción de volumen de líquido y del espaciado interdendrítico<sup>3</sup>.

La concentración total de la mezcla (sólido más líquido),  $\bar{C}^j$ , y las concentraciones en las fases líquida y sólida de cada soluto, están relacionadas por las siguientes expresiones:

a) Difusión cero en el sólido local:

$$\begin{aligned} \bar{C}^j &= \phi C_l^j + (1 - \phi)(1 + \beta)\bar{C}_s^j \\ \bar{C}_s^j &= \frac{1}{1 - \phi} \int_{\phi}^1 k^j C_l^j d\phi \end{aligned}$$

b) Difusión completa en el sólido local (por ejemplo, elementos gaseosos):

$$\bar{C}^j = [K^j + (1 - K^j)\phi] C_l^j \quad ; \quad C_s^j = k^j C_l^j$$

Finalmente, el modelo asume que la temperatura liquidus en la zona dendrítica es una función de la composición local (se desprecia el efecto de subenfriamiento). Para mayores detalles sobre el modelo y el algoritmo de resolución utilizado, se recomienda dirigirse a la Ref. [3].

## RESULTADOS

Como ejemplo de aplicación del modelo, se estudia la formación de porosidad debido a la presencia de hidrógeno en aleaciones de níquel. La presión parcial de hidrógeno molecular está dada por<sup>5</sup>:

$$P_{H_2} = \left( a_H / K_H \right)^2$$

donde  $P_{H_2}$  es la presión de hidrógeno molecular,  $K_H$  es la constante de equilibrio de la reacción  $\frac{1}{2}H_2(g) = H$  y  $a_H$  es la actividad del hidrógeno disuelto en la aleación. La actividad es expresada como  $a_H = f_H C_H$ , donde  $f_H$  es el coeficiente de actividad y  $C_H$  es la concentración de hidrógeno disuelto en el líquido. Tanto  $f_H$  como  $K_H$  son funciones de la temperatura y de las concentraciones de los aleantes. En forma similar a los componentes no gaseosos,  $C_H$  se calcula mediante la ecuación de advección-difusión (5), donde las velocidades resultantes de la convección termosalina se obtienen de la ecuación (2). Sin embargo, en contraste con la mayoría de los aleantes no gaseosos, el hidrógeno tiene una alta difusividad tanto en el líquido como en el sólido, por lo tanto este elemento es tratado usando la aproximación de difusividad completa en el sólido local (regla de la palanca).

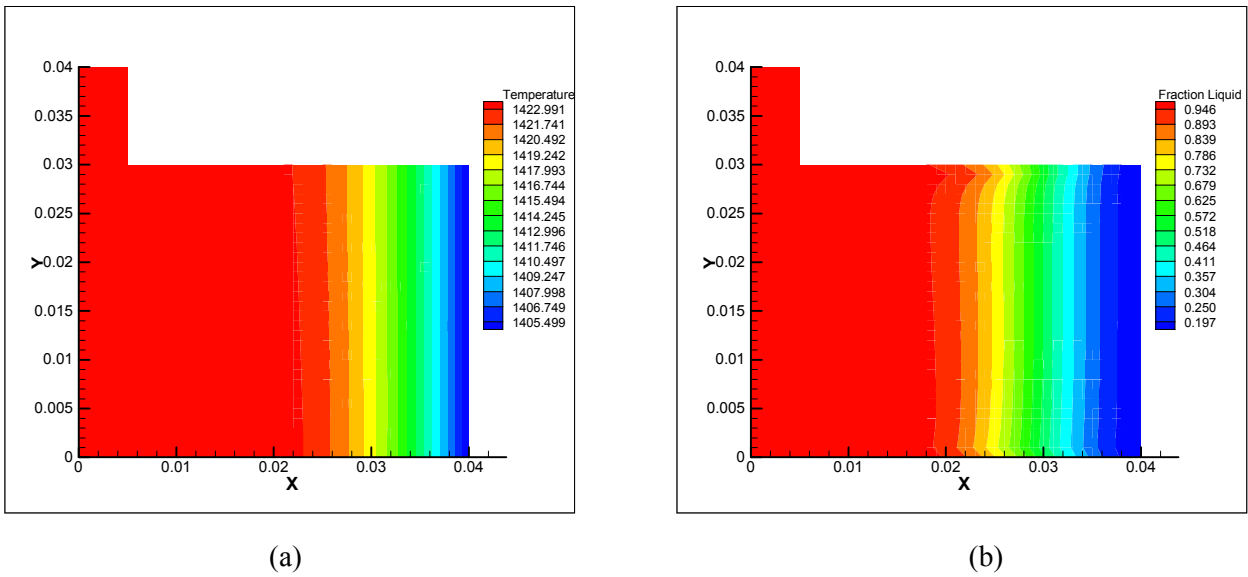
A continuación se presentan cálculos realizados para una aleación de níquel con 6% de tantalio, 6% de aluminio, y 5% de tungsteno, designada como Ni-6Ta-6Al-5W, donde los porcentajes son en peso. Se asume además que la aleación tiene un contenido de 0.0002% de hidrógeno. Siguiendo la Ref. [5], se usan las siguientes expresiones para la constante de equilibrio y el coeficiente de actividad:

$$\ln K_H = -4.012 - \frac{2746}{T}$$

$$\ln f_H = 0.014 C_i^{Al} + 0.0073 C_i^{Ta} + 0.011 C_i^W$$

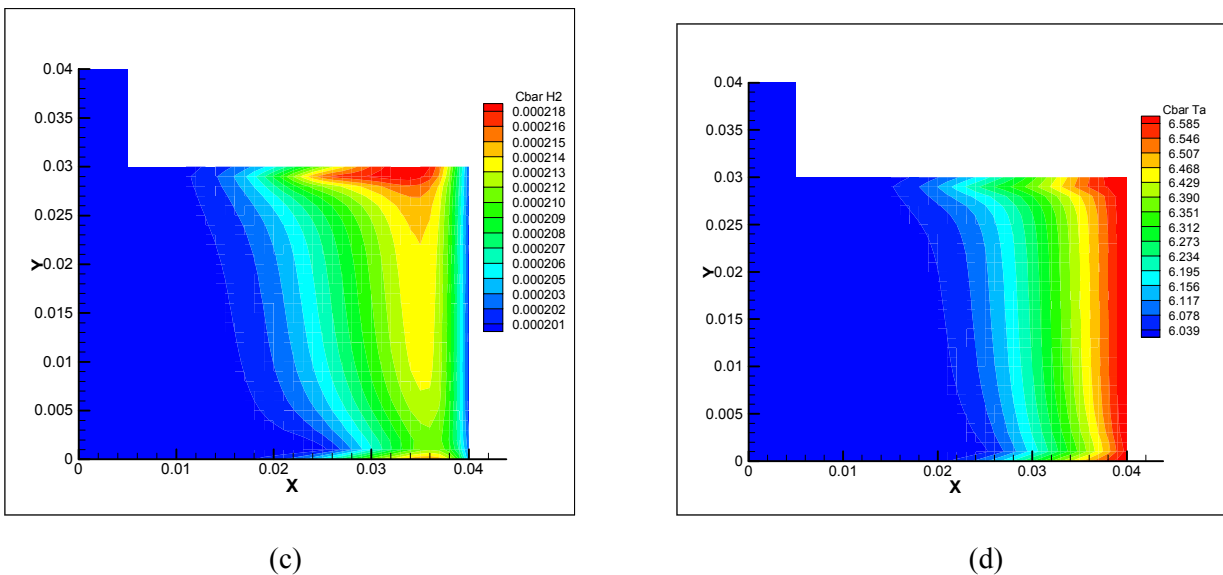
donde la temperatura está en K y las concentraciones en % en peso.

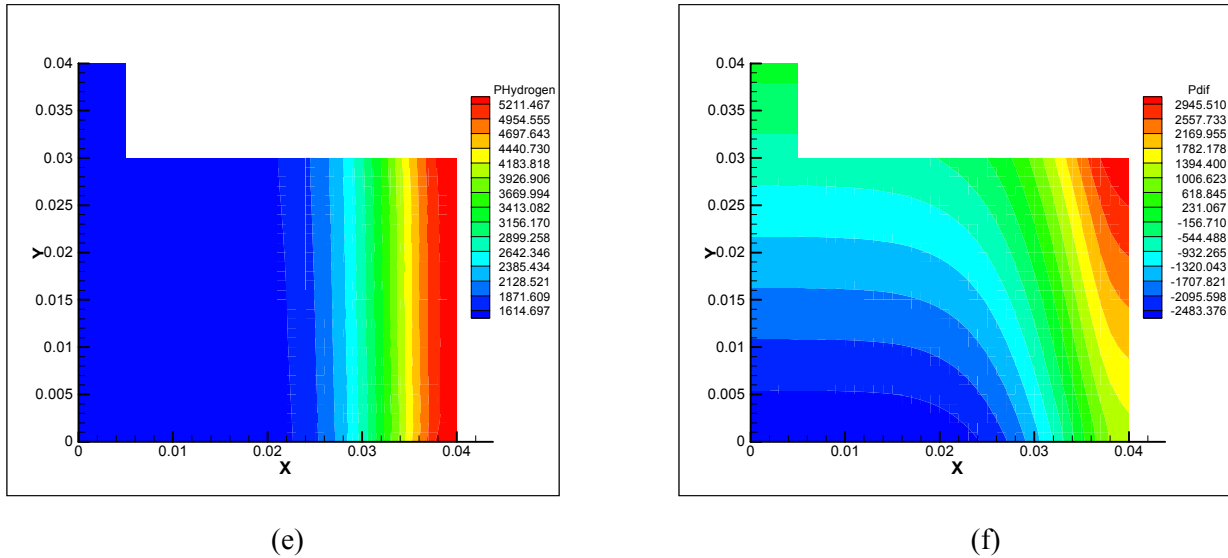
En las figuras 1(a-f) se muestran los resultados luego de 400s de solidificación horizontal en un contenedor rectangular, al cual se le ha agregado una pequeña sección de alimentación para compensar los efectos del shrinkage. Se aplica una velocidad de enfriamiento constante en el borde derecho del recipiente, manteniendo los demás bordes térmicamente aislados. Se aplican condiciones de borde de adherencia para la velocidad en toda la frontera, excepto en la parte superior de la sección de alimentación, donde se permite la libre entrada de fluido para compensar el shrinkage.



**Fig. 1** - Solidificación horizontal de una aleación Ni-Al-Ta-W con 0.0002% de hidrógeno. Tiempo 400s. a) Isothermas (K). b) Fracción de líquido.

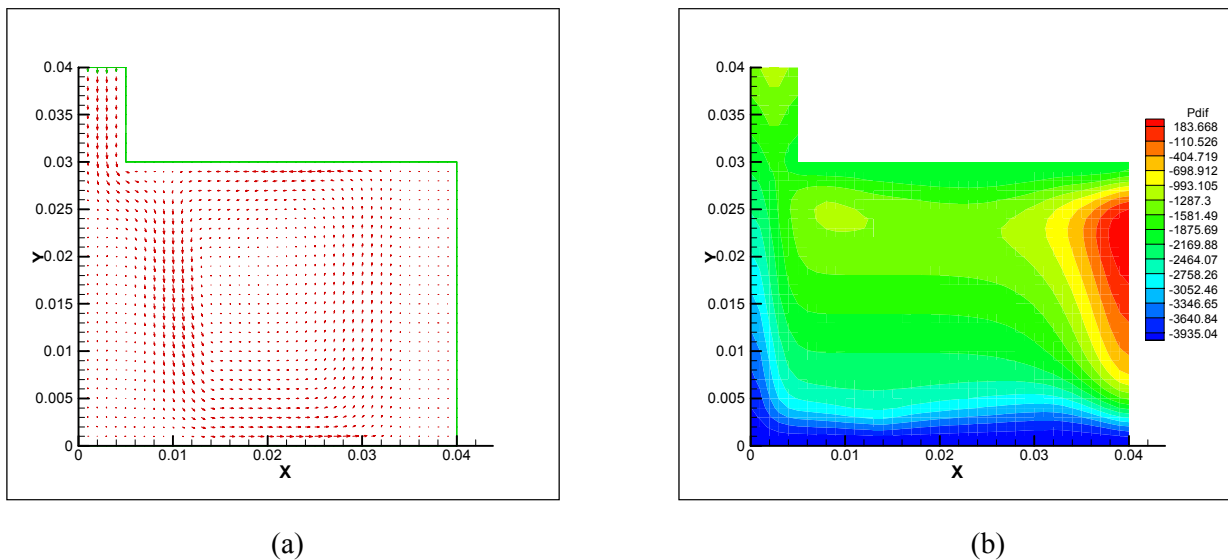
Se observa que debido a la pequeña cantidad de segregación en los aleantes (Figs. 1c y 1d), la presión molecular del hidrógeno es regulada mayormente por la distribución de temperaturas (Figs. 1a y 1e). En las condiciones de flujo lento de este ejemplo, la presión del metal líquido es aproximadamente hidrostática. El decrecimiento de la solubilidad del hidrógeno con el enfriamiento supera la carga metalostática en la sección superior derecha del recipiente. Esto se observa en la Fig. 1f, donde valores positivos de  $P_{H_2} - p$  indican las regiones donde hay mayor probabilidad de formación de porosidad.





**Fig. 1 -** (Cont.). c) Concentración de mezcla de H2 (%peso). d) Concentración de mezcla de Ta (%peso). e) Presión molecular de hidrógeno (Pa). f) Diferencia presión de H2 – presión local (valores positivos indica formación de porosidad)

En los cálculos anteriores los bordes del recipiente se asumen impermeables a los solutos. Esto en general no es una buena aproximación para los solutos gaseosos, los cuales pueden llegar a escapar del molde a través de sus paredes. En la Fig. 2 se muestran resultados (a 200s) en el caso de que se permita la difusión de hidrógeno a través de bordes sólidos, estableciendo una condición de tipo absorbente ( $C_i^H = 0$ ) en los mismos (excepto en la pared de enfriamiento).



**Fig. 2 -** Solidificación horizontal de Ni-Al-Ta-W con 0.0002% de hidrógeno, asumiendo bordes permeables al hidrógeno. Tiempo 200s. a) Campo de velocidades. b) Diferencia presión de H2 – presión local (valores positivos indica formación de porosidad)

Se observa (Fig. 2b) que la disminución de la concentración de hidrógeno cerca del borde superior ha desplazado hacia abajo la región de formación de porosidad. La Fig. 2a muestra los patrones de convección, indicando la dominación de convección salina por sobre la convección térmica.

El modelo está siendo actualmente extendido para aceptar la presencia de más de un elemento gaseoso (como hidrógeno y nitrógeno, por ejemplo). Se efectuarán también simulaciones con otras aleaciones para tratar de

identificar casos en que tanto la temperatura como las concentraciones, regulen la formación de porosidad. Una de las preguntas a responder es si defectos fuertes de segregación como los freckles, pueden llegar a causar la formación de porosidad debido a la dependencia de los coeficientes de actividad con la concentración.

### REFERENCIAS

- [1] J.Huang and J.Conley, "Modeling of Microporosity Evolution During Solidification Processes", in *Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes VIII*, edited by B.Thomas and C.Beckermann, TMS, pp. 865-872 (1998)
- [2] S.D. Felicelli, D.R. Poirier, and J.C. Heinrich, "Modeling Freckle Formation in Three Dimensions during Solidification of Multicomponent Alloys", *Metall. and Mat. Trans. B*, vol. 29B, pp. 847-855 (1998).
- [3] S.D. Felicelli, J.C. Heinrich, and D.R. Poirier, "Finite Element Analysis of Directional Solidification of Multicomponent Alloys", *Int. J. Numer. Meth. Fluids*, vol. 27, pp. 207-227 (1998).
- [4] S.D. Felicelli, D.R. Poirier, and J.C. Heinrich, "Macrosegregation patterns in multicomponent Ni-base alloys", *Journal of Crystal Growth*, vol. 177, pp. 145-161 (1997).
- [5] D.R. Poirier and K. Yeum: "Predicting Microporosity in Nickel-Base DS Castings," *Proceedings of the 35th Annual Meeting of the Investment Casting Institute*, Washington, D.C., Oct. 5-7, pp. 13:1 - 13:33 (1987).