

01.63.02

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	1963

Consejo Nacional de
Investigaciones Científicas y Técnicas
Subsidio 503 - a

SEGREGACION DE SOLUTO DURANTE LA
SOLIDIFICACION DE ALEACIONES

por H. Biloni

Mayo 1963

Comisión Nacional de Energía Atómica

Buenos Aires

República Argentina



I N D I C E

I - <u>Introducción</u>	1
II - <u>Tipos de subestructura de solidificación</u>	6
A) Dendritas	6
B) Subestructuras celulares	8
C) Subestructura de macromosaico	11
III - <u>Estudio de la segregación de soluto bajo condiciones controladas de crecimiento cristalino</u>	13
1) Conservación del soluto	15
2) Distribución estacionaria del soluto	15
3) Carácter de factor $\epsilon \delta/a$	16
IV - <u>Estructura de los lingotes de colada</u>	21
V - <u>Departamento de Metalurgia de la Comisión Nacional de Energía Atómica - Planes de Trabajo sobre Solidificación</u>	23
1) Estudio de la relación existente entre la orientación cristalina y el tipo de segregación en monocristales de Al-Cu crecidos con morfología celular exagonal	24
2) Segregación en células bidimensionales y su relación con la estructura de macromosaico, en aleaciones Sn-Pb	25
3) Segregación intercelular en aleaciones Sn-Pb con diferente tenor de Pb pero valores constantes del parámetro G_L/VC_{∞}	26
4) Solidificación controlada en aleaciones ternarias	27
VI - <u>Investigación aplicada</u>	27
A) Estudio de las aleaciones Fe-Al en el rango Al: 25-50% atómico	28
B) Variación de las estructuras de soldadura controlando las variables existentes durante el proceso	29
Agradecimientos	31
Bibliografía	32

SEGREGACION DE SOLUTO DURANTE LA SOLIDIFICACION DE ALEACIONES

por H. Biloni

I) INTRODUCCION

Los trabajos de Chalmers y su escuela han clarificado considerablemente los conocimientos referentes a los mecanismos de solidificación en metales y aleaciones. Los aportes de los últimos diez años han permitido encarar el control de las estructuras de fundición de manera de obtener las propiedades mecánicas y físicas deseadas. Sin embargo, todos esos estudios se encuentran en pleno desarrollo por lo que se hace necesaria la investigación fundamental en ese campo, a la vez de la aplicación tecnológica de los aportes científicos ya sedimentados y/o en desarrollo.

En el estudio de los mecanismos de solidificación los temas fundamentales son: 1°) Nucleación, 2°) Distribución del soluto, 3°) Crecimiento cristalino en metales puros y aleaciones, 4°) Eutécticos, 5°) Defectos.

De los temas apuntados el 1°) constituye un tema cerrado en sí mismo pero de fundamental importancia para su aplicación, incluso desde el punto de vista tecnológico.

El 2°) corresponde a la distribución del soluto en una aleación que solidifica y está estrechamente ligado a la llamada segregación normal. El factor principal a considerar es el coeficiente de partición (k) y una derivación importantísima la constituye la fusión zonal (Pfann 1957) que ha permitido la obtención de metales de muy alta pureza (99,9999% y aún más), de aplicación científica y tecnológica inestimable.

En los problemas de distribución del soluto, que incluyen los de fusión zonal, el factor k real se encuentra ligado al k_0 (coeficiente de partición resultante del diagrama de equilibrio) y a los efectos inherentes al mecanismo de solidificación, por la siguiente expresión (Pfann 1957)

$$k/k_0 = 1 / \left[k_0 + 1 - k_0 e^{-(\delta_c V/D_L)(\rho_s/\rho_L)} \right] \quad (1)$$

En la que:

V = velocidad de crecimiento cristalino

δ_c = espesor de la capa de difusión en la interface sólido-líquido.

D_L = Coeficiente de difusión en el estado líquido
 ρ_s/ρ_L = Relación de densidades del sólido y el líquido. En la mayoría de los casos se lo considera igual a 1.

Se puede ver en la ecuación (1) que la variación del factor (V/D_L) es el preponderante en la variación de k por lo que todo esfuerzo en ese sentido debe residir en la variación de V ó δ_c .

Conocido k por la fórmula (1) pueden variarse las distribuciones del soluto en el sólido haciendo $C_s = f(x_1)$ (x_1 = distancia desde el comienzo de la solidificación), lo cual es posible por adecuadas variaciones de V y/o δ_c de manera que $k = f(x_1)$ (Tiller 1962).

El tema 3°) descansa sobre dos conceptos fundamentales:

- a) Morfología de la interface sólido-líquido
- b) Sobreenfriamiento constitucional

En lo que se refiere al apartado a) la descripción de las condiciones posibles de crecimiento puede ser dividida en tres partes: escala macroscópica, escala microscópica (hasta 10^{-4} cm) y escala atómica (Bolling y Tiller 1960).

Por otra parte, las descripciones adecuadas de la morfología de las diferentes interfaces deben tener en cuenta (Tiller 1962):

1) variables que influyen la energía libre de las fases: distribución de temperatura T , distribución de soluto C , curvatura de la interface k .

2) equilibrio mecánico con superficies: por ej. bordes de granos, superficies externas y bordes de fases internas.

3) cinética atómica de los procesos de enfriamiento y anisotropía de dicha cinética.

Considerando el avance de una interface en crecimiento su velocidad será: (Tiller 1962)

$$V(\vartheta) = \mu \vartheta \delta T(x, y, z) \quad (2)$$

en la que ϑ es función de orientación y μ puede ser $f(T)$.

Por otra parte la temperatura de la interface estará dada por

$$T_i = T_M + \sum_i m_L^i C_L^i + \frac{\gamma}{\Delta S} \bar{k} + \delta T(V) \quad (3)$$

donde: T_M = Temperatura de fusión del solvente

$\sum_i m_L^i C_L^i$ = Acción de los solutos $C_o...; C_n... C_i$ determinable por el diagrama de equilibrio.

m = pendiente de la superficie (o línea) liquidus

$\bar{k} \gamma / \Delta S$ = relación de Gibbs-Thompson

γ = energía interfacial S-L

\bar{K} = curvatura media de la interface

ΔS = entropía de fusión

$\delta T(V)$ = sobreenfriamiento a la velocidad V

Además deben cumplirse las ecuaciones correspondientes a la distribución de temperaturas

$$\nabla^2 T + \frac{V}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial n} = 0 \quad (4)$$

$$- k_s \frac{\partial T_s}{\partial n} = - k_L \frac{\partial T_L}{\partial n} + V_n L \quad (5)$$

L = calor latente de fusión

K_s y K_L = conductividad térmica en el líquido y sólido respectivamente

Las condiciones de borde a cumplir son, en la interface S-L

$$T_s = T_L$$

Para el soluto las ecuaciones son:

$$\nabla^2 C_i + \frac{V}{D_L} \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \quad (6)$$

$$V_n (1 - k_o^i) C_L^i = - D_L \frac{\partial C_L}{\partial n} + D_s \frac{\partial C_s^i}{\partial n} \quad (7)$$

Y en la interface

$$C_s^i = k_o C_L$$

La interface tendrá morfología estable si satisface las ecuaciones (2)-(7) simultáneamente y una condición extra introducida por Tiller (Bolling y Tiller 1962)

$$\left(\frac{\partial v_{ext}}{\partial s} \right)_{s_{opt}} < 0 \quad (8)$$

Es decir que la interface tendrá la morfología óptima cuando tenga la velocidad de crecimiento máxima. Esta condición extra es debida al

hecho que el número de variables es $n+1$ mientras que el de funciones es n .

b) El sobreenfriamiento constitucional puede considerarse involucrado al considerar la morfología de la interface Sólido-Líquido pero su enunciación (Rutter y Chalmers 1953) significó un aporte importantísimo en la comprensión de las subestructuras de segregación.

La acumulación de soluto en la interface sólido-líquido durante su avance lleva a una distribución de soluto dada por: (Tiller, Jackson, Rutter y Chalmers 1953)

$$C_L = C_\infty \left[1 + \frac{1 - k_0}{k_0} e^{-(V/D_L) x} \right] \quad (9)$$

C_∞ = Composición nominal

k_0 = Coeficiente de partición

V = Velocidad de crecimiento del cristal

D_L = Coeficiente de difusión en el líquido

x = Distancia desde la interface

La temperatura de equilibrio correspondiente a esta distribución de soluto, superpuesta a la existencia de un gradiente de temperatura en el líquido (temperatura real del líquido) puede producir una zona de "Sobreenfriamiento Constitucional" que produzca una inestabilidad de la interface. Dicha inestabilidad se produce cuando

$$G/V \leq \frac{-m C_\infty (1 - k_0)}{D_L k_0}$$

Los términos son los conocidos. La variación de la cantidad de sobreenfriamiento constitucional produce distintas subestructuras de segregación, diferentes en su morfología pero iguales en su origen: células bidimensionales, células regulares, células dendríticas.

La utilización de los conceptos precedentes relacionados con el hecho de que "las consecuencias de diferentes morfologías en la interface se reflejan en diferentes distribuciones de imperfecciones químicas y físicas" (Bolling 1962) han llevado a la comprensión y explicación de los siguientes fenómenos:

- Problemas de adsorción en la interface (Tiller 1962)

-Subestructuras de plataleas (Bolling y Tiller 1960). Estos fenó-

- menos están actualmente en discusión (Chadwick 1962, Weinberg 1962)
- Interacciones con superficies (Bolling y Tiller 1960)
 - Crecimiento preferencial (Walton y Chalmers 1959, Bolling, Kramer y Tiller 1962)
 - Crecimiento celular (Bolling y Tiller 1960)
 - Crecimiento dendrítico (Bolling y Tiller 1961)
 - Nucleación delante de la interface (Winegard y Chalmers 1954)
 - Estructura de lingotes (Winegard y Chalmers 1954)
 - Cambio de subestructuras en función de la cantidad de Sobreenfriamiento Constitucional (Tiller y Rutter 1956)
 - Relación entre la estructura columnar y la equiaxial teniendo en cuenta la variación de G , C_{∞} y V (Plaskett y Winegard 1959)

El tema 4°) corresponde a los eutécticos siendo los trabajos fundamentales en este campo los de Weart y Marck (1958), Tiller 1958, Kraft y Albright (1961 y Yue (1963).

La introducción de los conceptos de estudio de la interface S-L y el Sobreenfriamiento Constitucional permitirán en este caso significativos avances sobre la comprensión de los fenómenos relativos a la afinación de las estructuras eutécticas, de indudable importancia tecnológica.

El tema 5°) corresponde al estudio de la formación de defectos ya sean químicos (segregación), de apilamiento, existencia de vacancias, intersticiales y dislocaciones. Este último tipo de defectos está relacionado con la llamada Subestructura de macromosaico o estriada (Theghsoonian y Chalmers 1951, 1952). Incluye también la interacción entre los diferentes tipos de defectos así como las teorías explicativas sobre la aparición de los mismos (Bolling 1962).

Los recientes trabajos de Kramer, Bolling y Tiller (1962) y Biloni y Bolling (1963) han permitido explicar la interacción entre las subestructuras de segregación producidas por diferentes valores del Sobreenfriamiento Constitucional y la subestructura estriada o de macromosaico.

El presente trabajo se propone resumir el actual estado de nuestro conocimiento en el campo de la segregación y dilucidar las implicancias de carácter tecnológico que surgen del mismo. Asimismo pondremos

de manifiesto cuáles son nuestras líneas de trabajo en Solidificación y los fines perseguidos por las mismas.

II - TIPOS DE SUBESTRUCTURAS DE SOLIDIFICACION

La figura 1) indica la macrografía típica de un lingote de fundición. La descripción que de ella podemos encontrar en la literatura es: Una capa delgada de pequeños granos equiaxiales orientados al azar, situados en la periferia; luego una zona de granos columnares, desde la periferia hacia el centro, con fuerte orientación y "subestructura dendrítica". Por último el centro formado por una zona de granos equiaxiales, poseedores también de una subestructura dendrítica".

Las tres zonas no se encuentran siempre presentes pudiendo faltar la zona central en el caso de los metales de alta pureza, o, en el caso de utilización de lingotera caliente, la zona periférica.

Winegard y Chalmers (1954) utilizando los conceptos de Sobreenfriamiento Constitucional han explicado la aparición de los diferentes tipos de granos. Ya volveremos en detalle sobre ello. Por el momento nos referiremos a los diferentes tipos de subestructuras detectadas ya sea en lingotes, o en monocristales crecidos a partir de la fase líquida con conocimiento y control de los variables en juego: Gradiente de Temperatura, Velocidad de crecimiento cristalino, cantidad de soluto, coeficiente de partición del soluto, pendiente de la línea liquidus.

A) Dendritas

El nombre "dendritas" ha sido dado a una morfología cristalina particular, parecida a un árbol (Fig.2). Aunque las mismas han sido observadas durante el crecimiento desde la fase líquida, desde fase vapor y durante electrocristalización nos referiremos exclusivamente al primer tipo: crecimiento cristalino a partir de un metal fundido.

Las investigaciones de Weinberg y Chalmers (1951), (1952), (1954) permiten entender desde un punto de vista cualitativo la formación de dendritas durante el crecimiento cristalino.

Por su parte Bolling y Tiller (1961) han encarado un tratamiento cuantitativo, teniendo en cuenta dichos trabajos y los de Ivantsov (1947) y Temkin (1960).

En él se dan respuestas matemáticas a los siguientes problemas: Razón de la formación de las dendritas, características de las mismas: tamaño, forma, velocidad de crecimiento y dirección cristalográfica. Finalmente: consecuencias del crecimiento dendrítico en cuanto a la redistribución del soluto presente en el líquido.

Las conclusiones aportadas por los autores citados podemos resumirlas

1.- El crecimiento dendrítico solo puede realizarse en presencia de una "inversión de Temperatura" Fig.3 esto es que la $\frac{dS}{dx} = 0$ en lo que $S =$ Sobreenfriamiento y $x =$ distancia desde la interface.

2.- Un análisis de las condiciones de crecimiento de dendritas aisladas unas de otras en un medio infinito, indica:

- a) Fluctuaciones térmicas en el líquido producen la formación de un núcleo en forma esférica.
- b) La existencia de anisotropía de carácter cristalino; por ej. un mecanismo anisotrópico de crecimiento cristalino y/o uno anisotrópico en la energía interfacial y hace que el cuerpo esférico se alargue en ciertas direcciones en función de la anisotropía existente. La dendrita comienza entonces a crecer en un medio sobreenfriado de manera que su velocidad aumenta a medida que dicho sobreenfriamiento (debido a la inversión de temperatura) se hace mayor.
- c) La forma del cuerpo de la dendrita que avanza corresponde a un paraboloide de revolución, limitado por planos compactos. Por ej. en Pb. La dirección de crecimiento es la $\langle 100 \rangle$ limitada por planos $\{111\}$ Fig.4.

3.- A alguna distancia detrás del extremo de la dendrita que va creciendo, el cuerpo se acerca a la forma cilíndrica y las condiciones pueden aproximarse a los que produjeron la primera perturbación en el núcleo esférico. Esto lleva a la formación de las ramas secundarias que nacen del "tronco" de la dendrita, y eventualmente a ramas terciarias.

4.- Cuando las dendritas crecen en un líquido conteniendo soluto, el tratamiento cuantitativo tiene en cuenta la satisfacción simultánea de las condiciones térmicas y de soluto en el extremo de la dendrita.

Puede predecirse entonces que para $k_0 < 1$ la dendrita elimina el soluto mientras que para $k_0 > 1$ se enriquece en soluto.

5.- Si se examina un agregado de dendritas puede calcularse el espacio mínimo entre los cuerpos principales de las dendritas de manera que no se perturbe la propagación de los extremos de los mismos.

B - Subestructuras celulares

Los monocristales crecidos a partir de la fase líquida poseen a menudo una subestructura de tipo fibroso, formada por zonas preferentemente segregadas. Esta subestructura, observada en dirección perpendicular a la dirección de crecimiento, está formada por células de dimensiones del orden de 10^{-3} , 10^{-2} cm de diámetro con fuerte segregación en sus paredes.

La existencia de una zona sobreenfriada constitucionalmente delante de la interface es la responsable de este tipo de subestructura tal como originalmente lo hicieran notar Rutter y Chalmers (1953)

En un sistema unidireccional, el líquido llega a estar sobreenfriado constitucionalmente cuando: (Tiller y otros, 1953)

$$G_L / V C_\infty = - \frac{m (1 - k_0)}{D_L k_0}$$

El resultado es la aparición de pequeñas protuberancias en la interface sólido-líquido. A medida que el valor $G_L / V C_\infty$ disminuye, aparece una subestructura regular formada por células bidimensionales separadas por bordes ricos en soluto. Al disminuir aún más el valor de $G_L / V C_\infty$ la distribución celular se transforma en tridimensional y bajo condiciones críticas del factor $G_L / V C_\infty$ se obtiene una subestructura exagonal.

Nuevas disminuciones de dicho factor se traducen en la aparición de ramas, y las "células regulares" se transforman en "dendríticas".

Paralelamente con estas transformaciones morfológicas se observa que las células regulares se proyectan más y más en el líquido con respecto a las ranuras que las separan. Las proyecciones corresponden en las cercanías de su centro a paraboloides de revolución y el soluto es almacenado, por difusión lateral, en las paredes de las células. Las células dendríticas pueden ser consideradas como un paquete compacto de dendritas aunque su morfología no se asemeje al clásico "árbol".

Las observaciones de las diferentes morfologías fueron hechas en interfaces decantadas durante el crecimiento cristalino por Tiller y Rutter (1956) y Winegard y Plaskett (1960). La Fig. 5 indica las interfaces decantadas de muestras de Sn con 0,2% Pb obtenidas con diferentes relaciones de G_L/VC_∞ .

Las observaciones hechas sobre la interface decantada no responden exactamente a la realidad (Biloni y Bolling 1963) toda vez que la capa de líquido remanente adherida a la interface luego del decantado, y cuyo espesor es por lo menos de 5 μ , impide determinar la verdadera estructura del material. (Chadwick 1962, Weinberg 1962).

Las figs. 6, 7 y 8 permiten observar la verdadera distribución del soluto, algunos μ detrás de la interface decantada.

El método de las capas epitáxicas aplicado a subestructuras de segregación (Biloni y Destailats 1959) permite determinar que interfaces decantadas con células "regulares", Fig.6, ocultan ramas dendríticas aún en células exagonales perfectas, Figs. 7 y 8.

Según estos resultados es posible predecir que las interfaces c,d y e de la fig. 5 presentan ramas. Esto no invalida la distinción de una transición de célula a dendrita tomando en cuenta la aparición de ramas en interfaces decantadas (Tiller y Rutter 1956), Holmes y otros (1957). Esta transición depende del parámetro $G_L k_0/A \text{ at. } C_\infty v^{1/2}$ donde at. es el tamaño de la célula en la transición y A una constante dependiente de la orientación (Winegard y Plaskett 1960). Se trata solamente de un conflicto de términos ya que el criterio de transición aplicado a interfaces decantadas es definido por el observador y utilizado constantemente en todos los experimentos. Es interesante observar que en los datos de Plaskett y Winegard (1960) puede encontrarse un borde neto para una transición de células exagonales a irregulares, (pero no dendríticas). Aunque los datos son más limitados dicha transición también depende de $G_L/C_\infty v^{1/2}$.

Por consiguiente, es razonable esperar que cualquiera sea el criterio utilizado en la distinción del cambio morfológico de las células, el cambio de criterio afectará solamente la constante A.

La gran cantidad de trabajos experimentales y teóricos realizados en los últimos años permiten dar el siguiente resumen de características de la subestructura (Bolling 1962):

1.- En general el diámetro de la célula, decrece cuando G_L aumenta. (Bolling y Tiller 1960).

2.- En general el diámetro de la célula decrece cuando V aumenta (Bolling y Tiller 1960).

3.- En cuanto se produce la condición
$$G_L/V < \frac{-m_L C_\infty}{D} \frac{1 - k_o}{k_o}$$

no aparecen células de inmediato sino una subestructura formada por puntos proyectados hacia el líquido.

4.- A medida que las condiciones son más severas, aparecen células bidimensionales.

5.- Eventualmente, para condiciones críticas de G_L/VC_∞ se forman células exagonales. Ello representa un problema topológico.

6.- A medida que las condiciones se vuelven más severas las células comienzan a mostrar ramas y los centros de las células se proyectan más y más en el líquido; un examen cuidadoso demuestra que se trata de un paquete de dendritas.

7.- La formación y la morfología de las células dependen de la orientación cristalina. El valor de γ juega un rol importante. (3-7) Tiller y Rutter 1956, Holmes y otros 1957, Walton y otros 1957, Bocek y otros 1958.-

8.- Las células dendríticas están relacionadas en su formación con el parámetro $G_L/V^{1/2}$ y depende de la orientación

$$G_L/V^{1/2} \leq A a \theta C_\infty / k_o$$

$A = \text{cte.}$; $a\theta$ = diámetro de la célula según orientación θ . (Winegard y Plaskett, 1960)

9.- Cuando $k_o < 1$ (caso considerado en todo el presente trabajo) las subestructuras celulares presentan segregación muy severa. Los bordes intercelulares son más ricos en soluto que el centro de las células. Cuando $k_o > 1$ ocurre lo opuesto. Kramer, Bolling y Tiller 1962, Biloni 1961.

- 10.- Los nodos de las células poseen mayor segregación, Biloni 1961, y se ha llegado a detectar eutécticos en aleaciones de Sn-0,16% Pb, Biloni y Bolling 1963.
- 11.- Las células pueden tener formas peculiares en metales anisotrópicos como el Bi, BiFe₃, etc. γ es el factor determinante, (Bolling y otros 1956).
- 12.- Las células pueden ser eliminadas por agitado del líquido.
- 13.- Ranuras intercelulares de varios centímetros de largo, ha sido observadas durante el crecimiento cristalino. Kramer, Bolling y Tiller, 1962.
- 14.- La segregación parece depender de la orientación cristalina, en cuyo caso la influencia se debería a γ . Biloni 1961, Biloni y Bolling 1963, Weinberg y McCaren 1963.

C - Subestructura de macromosaico

En metales crecidos desde la fase líquida aparece a menudo una subestructura formada por bloques desorientados unos con respecto a otros, de forma alargada según la dirección de crecimiento. Los trabajos originales de Teghtsoonian y Chalmers 1951, 1952; Takaki y otros 1955; Atwater y Chalmers 1957; Sekerka, Bolling y Tiller 1960 permiten resumir sus características:

- 1.- Las estriaciones consisten en porciones de cristales alargados separados por bordes de pequeño ángulo. En sección, su forma es aproximadamente cuadrangular. El tamaño es del orden de 1 mm de ancho.
- 2.- La diferencia de orientación entre estriaciones vecinas es debido a una rotación de 1/4 a 5° alrededor de un eje aproximadamente paralelo al eje de la muestra.
- 3.- A bajas velocidades de crecimiento del cristal las estriaciones tienden a formarse en dirección paralela a la dirección de flujo calórico. A altas velocidades de crecimiento tienden a tener una dirección cristalográfica definida; $\langle 110 \rangle$ en el caso del Sn.
- 4.- En un cristal dado, la suma de todas las rotaciones de la red en un sentido, yendo de una orientación a otra, es sensiblemente igual a la suma de todas las rotaciones en sentido opuesto.

- 5.- El ancho de las estriaciones varía para una dada velocidad de crecimiento pero en promedio aumenta a medida que la velocidad de crecimiento disminuye.
- 6.- La diferencia de orientación entre estriaciones vecinas aumenta a medida que la velocidad de crecimiento disminuye.
- 7.- Las estriaciones son térmicamente estables. Recocidos de 240 hrs. a 227° en el Sn no indicaron cambio notable en los bordes de la subestructura.
- 8.- Cuando se forman nuevas estriaciones, ello requiere un período de incubación que disminuye a medida que la velocidad de crecimiento aumenta.
- 9.- La desorientación de un par de estriaciones incubadas aumenta desde cero a un valor constante en una distancia del orden de los 10 mm.
- 10.- Velocidades bajas de crecimiento cristalino producen una mayor diferencia de orientación entre un par de estriaciones incubadas que las velocidades altas.
- 11.- La acción de diferentes cantidades de soluto puede ser sintetizada:
 - a) Para un metal particular, cuando la velocidad de crecimiento aumenta, las corrugaciones y las estriaciones tienden a tener la misma dirección cristalográfica.
 - b) Pequeñas adiciones de soluto hacen que las estriaciones presenten sus bordes longitudinales rectos.
 - c) En cristales que poseen estructura corrugada o celular, generalmente los límites de las estriaciones coinciden con corrugaciones y en su interior existe un número entero de ellas.
 - d) Un reciente trabajo de Hunt y Smith (1962) señaló que el valor de k_0 es fundamental en la coincidencia o no de ambas subestructuras. Para $k_0 < 1$ la coincidencia es casi total. Para $k_0 > 1$ casi nula.

Las figs. 9, 10 y 11 indican estriaciones en cristales de Sn, así como el efecto del agregado de soluto, (Pb en este caso).

Las características anotadas demuestran que las paredes de la subestructura estriada están formadas por alineación de dislocaciones de borde, de modo semejante a las subestructuras de poligonización.

De las teorías que han intentado explicar su formación, las que han tenido un desarrollo más formal son:

- i) Nucleación y ulterior colapso de vacancias Frank (1955). Schoeck y Tiller (1960) han probado, sin embargo, que este mecanismo no es suficiente por sí mismo para explicar la formación de las estriaciones.
- ii) Microsegregaciones de soluto, Tiller (1958), desarrollando ideas originalmente expresadas por Friedel (1956), supone que las microsegregaciones existentes en los bordes celulares y en los escalones de la interface sólido-líquido que avanza, producen variaciones en el parámetro cristalino de la red. Estas distorsiones son eliminadas por una adecuada distribución de dislocaciones. Durante el enfriamiento se reordenan, minimizando la energía del cristal y formando la subestructura estriada o de macromosaico. Esta teoría ha tenido soporte experimental en los trabajos de Damiano y Tint (1961) y Biloni (1961) Fig. 12 y 13.

Los recientes trabajos de Doherty y Chalmers (1962) abren nuevamente la discusión sobre la posibilidad de que el origen de la subestructura estriada sea la existencia de vacancias en estado de sobresaturación las que producen loops de dislocaciones que contienen componentes de borde y helicoidales. Este tipo de loop, necesita mucho menos sobresaturación que las correspondientes a la teoría de Frank.

La migración posterior de los loops hacia la interface con la ^{que} se producirá la intersección permitirá, según este mecanismo, perpetuar las estriaciones durante la solidificación.

Sin embargo, por el momento no existe una fundamentación teórica rigurosa de lo afirmado, lo cual se basa en observacionales.

III - ESTUDIO DE LA SEGREGACION DE SOLUTO BAJO CONDICIONES CONTROLADAS DE CRECIMIENTO CRISTALINO

Aunque la formación y desarrollo de los diferentes tipos de subestructuras celulares han sido cuantitativamente estudiadas en los últimos diez años, la segregación de soluto, consecuencia de las mismas, sólo ha

recibido un tratamiento cualitativo. Es de hacer notar que técnicas como metalografía, autoradiografía y sonda de Castaing han tenido una aplicación prácticamente nula en la determinación de segregación en cristales crecidos bajo condiciones controladas. Solamente los recientes trabajos de Biloni (1961), Kramer, Bolling y Tiller (1962), Biloni y Bolling (1963) y Weinberg y Mc Laren (1963) dan un panorama de la segregación más allá de un simple examen de la interface decantada, con el uso de técnicas metalográficas y autoradiográficas adecuadas e intentan una descripción cuantitativa de la segregación.

Biloni (1961) trabajando en policristales de Al 99,99% en los que se ha suspendido bruscamente la solidificación demuestra que los nodos de las células, exagonales o no, son zonas de segregación preferencial; asimismo demuestra que los límites de grano existentes en el metal en el momento de la solidificación son zonas preferenciales de segregación de soluto, en razón de su alta densidad de defectos, Fig. 14 y 15.

El tratamiento teórico de Bolling y Tiller (1961) referente a dendritas creciendo libremente en un medio sobreenfriado y con presencia de soluto en el líquido y en el trabajo de Kramer, Bolling y Tiller (1962) permiten trazar un panorama cuantitativo de la segregación.

Llamando k_e al coeficiente efectivo de partición en la protuberancia de la interface que avanza, Bolling y Tiller calcularon en el caso de dendritas que crecen libremente:

$$k_e = \frac{k_0}{1 + (1-k_0) \frac{V\varphi}{2D_L} \exp\left(-\frac{V\varphi}{2D_L}\right) E_i\left(-\frac{V\varphi}{2D_L}\right)} = \frac{k_0}{1 - (1-k_0)\psi} \quad (11)$$

φ = radio de curvatura de la dendrita

E_i = función exponencial

para $\psi \rightarrow 1$ $k_e \rightarrow 1$

· $\psi \rightarrow 0$ $k_e \rightarrow k_0$

El factor que hace variar ψ es $V\varphi/2D_L$ y pequeños valores de $V\varphi/2D_L$ hacen que $\psi \rightarrow 0$; luego para $V\varphi/2D_L < 1$; $k_e \rightarrow k_0$.

Si se considera ahora el caso de células dendríticas, (Kramer, Bolling y Tiller (1962)), y se asemeja el centro de la célula a un paraboloides de

revolución el tratamiento puede ser considerado como el anterior. Los datos experimentales indican:

$$= 5 \times 10^{-4} \quad \text{por lo tanto} \quad V / 2 D_L = 10^{-1} \text{ á } 10^{-3}$$

Luego con estos valores, $k_e \cong k_o$ (despreciando la interacción entre dendritas, factor que de tenerse en cuenta hace que el valor 10^{-3} de $VQ/2D_L$ sea más representativo que los mayores).

En el otro extremo de la morfología celular, células bidimensionales: $Q \rightarrow \infty$ y $\therefore k_e \rightarrow 1$.

En este caso las células tendrán en su centro concentraciones de soluto que varían entre $k_o C_\infty$ y C_∞

Entre ambos extremos el tratamiento ha sido realizado según una teoría descriptiva, Kramer, Bolling y Tiller (1962). La Fig. 16 indica el tipo de célula considerada: la distribución de exágonos está formada por células de diámetro "a" separadas por ranuras de profundidad "d".

En la parte de la protuberancia celular paralela a la dirección de crecimiento las ranuras entre células tienen un ancho " δ ".

En la parte anterior de la célula, se considera que el radio de curvatura es prácticamente constante por lo que la concentración de soluto en esa zona será $k_e C_\infty / k_o$.

Considerando el caso de no existencia de convección en el líquido se contemplan tres condiciones

1) Conservación del soluto

$$\varepsilon \frac{\delta}{a} \left(\frac{G_s d}{2 |m|} \right) + k_e \frac{C_\infty}{k_o} = \frac{C_\infty}{k_o} \quad (12)$$

$\varepsilon \delta/a$: relación del área del borde celular con el área total de la interface

ε : factor geométrico que tiene en cuenta la forma del borde celular

$\frac{G_s d}{2 |m|}$: promedio de la concentración adicional en las ranuras

G_s : gradiente en el sólido

$|m|$: pendiente del liquidus

2) Distribución estacionaria del soluto

Dentro de las ranuras la cantidad de soluto que entra menos lo que

difunde debe ser igual a la cantidad de soluto incorporado en la región:

$$k_e \frac{C_\infty}{k_o} V - \frac{D G_S}{|m|} = k_o V \left(\frac{k_e C_\infty}{k_o} + \frac{G_S d}{2|m|} \right) \quad (13)$$

Resolviendo las ecuaciones (12) y (13) para k_e , d y ΔC (diferencia en concentración entre la región anterior a la célula y la ranura) se tiene

$$k_e = 1 - \left[\frac{1 - \frac{G_S d}{|m| C_\infty V} \frac{k_o}{1 - k_o}}{1 + \frac{k_o}{(1 - k_o) \varepsilon \delta/a}} \right] \quad (14)$$

$$d = 2 \left[\frac{\frac{|m| C_\infty}{k_o G_S} - \frac{D}{(1 - k_o) V}}{\varepsilon \frac{\delta}{a} + \frac{k_o}{1 - k_o}} \right] \quad (15)$$

$$\Delta C = \frac{k_o G_S d}{2 |m|} \quad (16)$$

3) Carácter de factor $\varepsilon \delta/a$

Ya hemos hecho notar, que a medida que el Sobreenfriamiento Constitucional aumenta las células se proyectan más y más en el líquido. Naturalmente que en esas condiciones, ε , que es un factor geométrico, aumenta desde 1 en el caso de células bidimensionales a valores más y más altos a medida que la morfología de la interface cambia y sobre todo cuando aparecen ramas dendríticas. Existe un límite dado por el factor $\varepsilon \frac{\delta}{a} < 1$ pues los bordes celulares no pueden ocupar todo el área de la interface.

La parte experimental del trabajo de Kramer, Bolling y Tiller corresponde a la medida cuantitativa de los valores k_e para diferentes aleaciones Sn/Pb (de 0,1% a 1% Pb) por medio de una técnica muy ingeniosa que emplea un método diferencial de medición de temperatura en la interface.

La fig. 17 resume los resultados graficando k_e vs. G_L/VC_∞ . Se han superpuesto, además, los valores de $\varepsilon \delta/a$ que mejor responden a los resultados. El hecho de que la región $\varepsilon \delta/a = 0.4$ corresponda a células regulares y dendríticas, (observable en la interface denantada) fué luego obviado por Biloni y Bolling quienes demostraron que en las interfaces aparentemente sin ramas dendríticas éstas existen (Fig. 11, 12 y 13) pero están ocultas en el líquido remanente luego del decantado.

Biloni y Bolling (1963) retomando el concepto de Kramer, Bolling y Tiller (1962) de que en el extremo de las células dendríticas las protuberancias que se internan en el líquido pueden ser consideradas formalmente con la misma aproximación matemática de las dendritas libres, hacen el siguiente tratamiento.

El sobreenfriamiento, con respecto al centro protuberante de la célula dendrítica está dado por

$$S = T_E - T = (T_M + m_L C_L) - (T_i + Gz) \quad (17)$$

T_E = Temperatura equilibrio

T = Temperatura real

T_M = Temperatura fusión del solvente

m_L = pendiente de la curva liquidus

C_L = concentración en el líquido

T_i = Temperatura de la interface

G = Gradiente en el líquido

z = dirección de crecimiento

Como
$$T_i = T_M + m_L C_L - \gamma \bar{k}/\Delta S - \delta T(V) \quad (3)$$

$$(T_M + m_L C_L) - (T_M + m_L C_i - \gamma \bar{k}/\Delta S - \delta T(V) + Gz) \quad (18)$$

$$dS/dz = m_L dC_L/dz - G \quad \text{pues } \gamma \bar{k}/\Delta S, \delta T \neq f(z) \quad (19)$$

Como para $z = 0$, $dS/dz \neq 0$ (Tiller 1959).

Se considera que $(dS/dz)_{z=0} = \text{Minimun}$, constante, y considerando que se trabaja con condiciones controlables de crecimiento: $G \geq 0$. Como la menor concentración posible en la interface es C_∞ .

Por condiciones de continuidad

$$\left(\frac{dC_L}{dz}\right)_{z=0} = - \frac{V(1 - k_0) C_i}{D_L}$$

C_i = Concentración en la interface

Cuando $G \rightarrow 0$ $\gamma \ll 1$ y $C_i \rightarrow C_\infty$

luego

$$\left(\frac{dS}{dz}\right)_{z=0} = - \frac{m_L V(1 - k_0)}{D_L} C_\infty \quad (20)$$

Puede deducirse entonces que ,

$$m_L \left(\frac{dC_L}{dz} \right)_{z=0} - G \geq \frac{m_L V (1 - k_o)}{D_L} C_\infty \quad (21)$$

y como
$$k_e = \frac{k_o C_i}{C_\infty} \quad (22)$$

reordenando se obtiene

$$G/V C_\infty \leq - \frac{m_L (1 - k_o)}{D_L k_o} (k_e - k_o) \quad (23)$$

La curva llena de la fig. 17 permite concluir que en todo el rango de investigación del trabajo de Kramer, Bolling y Tiller, que varía entre 10^{-3} a 4×10^{-5} la ecuación responde muy bien a los datos experimentales.

La parte experimental del trabajo de Biloni y Bolling comprende el análisis metalográfico de muestras Sn-Pb del trabajo de Kramer, Bolling y Tiller, con C variables desde 0,16 a 1% Pb y k_e desde 0,4 a 0,12.

Los resultados experimentales pueden ser sintetizados:

1.- El pulido y ataque electrolítico permiten una visión clara de la segregación en los cristales al poder observarse la verdadera distribución del soluto detrás de la interface decantada, Figs. 6.7 y 8.

2.- La deformación de eutéctico se produce con concentraciones de Pb muy bajas. Se ha detectado con 0,16% de Pb. Debe tenerse en cuenta que el eutéctico corresponde en el diagrama de equilibrio a una concentración de 38,1% en peso de Pb, y que la solubilidad del Pb en Sn es a la temperatura del eutéctico de 2,5% en peso Pb.

3.- El panorama general de la segregación es el siguiente:

- a) los nodos de las células presentan segregación preferencial, fig.18.
- b) los bordes de grano, y los de la subestructura de macromosaico presentan una segregación preferencial. Las figs. 19,20,21 y 22 lo indican claramente en el caso de la subestructura de macromosaico.

4.- El análisis metalográfico permite tener una idea de cómo aparece la fase rica en Pb.

- a) a bajas concentraciones, la segunda fase no es continua y su forma es anular, estando situada en los nodos de subestructura celular, en los nodos de la subestructura de macromosaico o en el final de los canales de las ramas de las células dendríticas. Eventualmente poseen una forma esférica, rica en soluto, pero que no puede ser resuelta en forma de fase discreta. Figs. 23 y 24.
- b) aumentando la concentración de Pb el eutéctico aparece en pequeñas cantidades en los nodos y su morfología corresponde a pequeñas esferulas agrupadas, Fig.25. Eventualmente placas de fase Pb del eutéctico aparecen en los nodos de la subestructura de macromosaico, Fig. 26.

Resumiendo: los trabajos de Kramer, Bolling y Tiller y los de Biloni y Bolling permiten obtener un panorama bastante claro de la segregación en cristales crecidos bajo condiciones controladas de solidificación. De dichos trabajos podemos sacar las siguientes importantes conclusiones.

- i) La concentración de soluto en la interface sólido-líquido puede ser medida, usando el método de termocuplas diferenciales.
- ii) La teoría simplificada elaborada por Kramer, Bolling y Tiller puede predecir con buena aproximación el coeficiente efectivo de distribución para el soluto en la parte protuberante de las células de la interface sólido-líquido. La ecuación desarrollada por Biloni y Bolling responde a su vez muy bien en todo el rango celular-dendrítico.
- iii) El modelo simplificado elaborado por Kramer, Bolling y Tiller puede ser utilizado para predecir el ancho de las ranuras líquidas y el grado de segregación. Para formar un eutéctico las ranuras deben tener en algunos casos varios centímetros de largo, si se tiene en cuenta los gradientes utilizados en las experiencias. Los resultados de Biloni y Bolling lo atestiguan plenamente.
- iv) Ha quedado de manifiesto claramente la interrelación entre la subestructura corrugada o celular y la estriada, durante el proceso de solidificación. Un hecho importante aparece: los bordes de subestructura de macromosaico actúan de manera análoga al de los bordes de grano ,

esto es, favorecen la segregación en ellos formando una red que posee mayor concentración de soluto.

Vuelve entonces a plantearse el problema de si ambas subestructuras son simultáneas (Frank, 1950) (Doherty y Chalmers 1962) o si la de macromosaico es un resultado del reordenamiento de las dislocaciones producidas por las microsegregaciones en la subestructura celular, (Tiller 1958). En este último caso la subestructura de macromosaico se formaría a alguna distancia detrás de la interface. Considerando las pruebas experimentales de la hipótesis de Tiller dadas por Damiano y Tint (1961) en Zn y Biloni (1961) en Al y los nuevos aportes experimentales que surgen del trabajos de Biloni y Bolling (1963) creemos que es posible sugerir: Ambos mecanismos pueden ser operativos. El propuesto por Doherty y Chalmers (1962) es favorecido por el aumento de la cantidad de soluto. Esto se traduce en una interface con ranuras largas y estrechas. En esas ranuras pueden emerger las dislocaciones de la subestructura de macromosaico, las que al perpetuarse durante el crecimiento cristalino favorecerán una mayor segregación y formarán las "supercélulas". Por otra parte, en el resto de las células durante la homogeneización, las dislocaciones liberadas tenderán a reordenarse minimizando la energía libre del sistema según lo propuesto por Tiller.

v) El problema de la segregación en cristales crecidos desde la fase líquida aparece ahora en toda su importancia. El método de las capas epitáxicas se revela como muy preciso para determinar gradaciones de segregación, la cual es importante en los nodos de las células y paredes y nodos de la subestructura de macromosaico. Aún sin la formación de una segunda fase, la cual aparece para muy bajas concentraciones de soluto y condiciones de crecimiento normales, la no uniformidad de la distribución del soluto no puede ser eliminada fácilmente. Siempre persistirá el problema de los bordes de la subestructura de macromosaico que tiende a estabilizar la segregación.

Considerando estos efectos, se hace dudoso aceptar muchos resultados experimentales obtenidos en cristales crecidos desde el líquido en los que un análisis somero indica que las condiciones de crecimiento de los mismos (G_L/VC_∞) corresponden a la formación de subestructuras celulares.

Luego, toda interpretación de fenómenos de difusión, movimiento de dislocaciones, etc. debe estar fuertemente influenciado por la existencia de la segregación. La necesidad de un crecimiento controlado que elimina la existencia de subestructuras de segregación aparece evidente para la obtención de resultados indubitables.

IV - ESTRUCTURAS DE LOS LINGOTES DE COLADA

Las Figs. 27 y 28 indican la estructura de fundición del Aluminio 2S mientras que las 29 y 30 correspondientes a una aleación de Sn 1,0% Pb correspondiente al trabajo de Biloni y Bolling. Se observa que el aspecto de la segregación es el mismo. Las zonas de mayor cantidad de eutéctico que configuran una subestructura de mayor tamaño corresponden a las paredes o nodos de la subestructura estriada. Las zonas de eutéctico de forma esferoidal son los nodos de las células dendríticas. La falta de ataque químico y/o la homogeneización no permiten ver las paredes de las células ricas en soluto.

Hemos dicho anteriormente que Winegard y Chalmers (1954) han explicado la formación de los distintos granos que aparecen en la macroestructura de un lingote de colada, aplicando el concepto de Sobreenfriamiento Constitucional. Los conceptos estudiados en el apartado III nos permitirán tener un panorama más completo de la macro y microestructura de los lingotes.

La zona periférica formada por pequeños granos equiaxiales aparece al ponerse el metal líquido en contacto con las paredes frías de la lingotera. Se produce entonces una brusca extracción de calor y por consiguiente un fuerte sobreenfriamiento del líquido, en esa zona. La presencia de elementos catalizadores y el grado de Sobreenfriamiento determinan el número de los núcleos que se forman y comienzan a crecer. Dicho crecimiento se lleva a cabo bajo condiciones de inversión de temperatura por lo que el crecimiento de los núcleos corresponderá al de las dendritas libres y su morfología queda explicada por el análisis de Bolling y Tiller (1961). La presencia de soluto se traducirá en una segregación del tipo analizado por los autores; la subestructura de los granos de la

zona periférica es, pues, semejante a la de la fig. 2. El árbol dendrítico puede desarrollarse plenamente.

El calor latente de fusión liberado durante el crecimiento de los cristales de la región periférica aumenta la temperatura del líquido. Como la extracción de calor se produce a través de la capa solidificada desaparece la inversión de temperatura y los granos crecen hacia el interior teniendo a su frente un gradiente positivo. Comienza a producirse una reyección de soluto en las inmediaciones de la interface, mientras que la extracción de calor a través de la masa solidificada hace que vaya disminuyendo el valor del gradiente. El valor G_L/VC_∞ varía en forma progresiva, hasta que el sobreenfriamiento constitucional produce una inestabilidad de la interface y células de tipo exagonal aparecen para dar rápidamente lugar a células de tipo dendrítico. Comienza entonces a operar el mecanismo de crecimiento dendrítico preferencial (Walton y Chalmers 1959) y habrá una selección de granos de la zona periférica. Aquellos cuya dirección de crecimiento dendrítico es la más cercana a la de flujo calórico serán los favorecidos. Estos granos que forman la estructura columnar crecen en forma muy similar a los cristales únicos crecidos bajo condiciones controlables. Por consiguiente su subestructura está formada por paquetes de dendritas, esto es, células dendríticas. La segregación tendrá lugar según lo analizado por Diloni y Bolling (1963). Cada grano poseerá una red preferentemente segregada, correspondiente a la subestructura de macromosaico y una de menor segregación que corresponde a las células de la subestructura corrugada con segregación preferencial en los nodos y en los extremos de los canales de las células dendríticas.

La estructura columnar poseerá entonces una segregación de tipo: a) intergranular, b) en los bordes de la subestructura de macromosaico, c) intercelular. Las fuertes segregaciones preferenciales darán lugar a aparición de fases intermetálicas en los bordes de grano, subgrano y nodos de las células. Figs. 27, 28, 29 y 30.

La característica de la estructura columnar es la gran anisotropía de sus propiedades, debido a: dirección preferida, segregación intergranular y en los bordes de la subestructura de macromosaico y en las corru-

gaciones.

A medida que la solidificación progresa, la acumulación de soluto en la interface es más y más importante, mientras que el gradiente disminuye. Por consiguiente llega un momento en que el Sobreenfriamiento Constitucional es lo suficiente importante como para que sea mayor que el ΔT_c necesario para la nucleación de nuevos granos. Estos núcleos comienzan a crecer en un medio sobreenfriado y sus condiciones corresponden a las de dendritas libres. Por consiguiente el árbol dendrítico se desarrolla plenamente. Sin embargo, el calor latente de fusión aumenta la temperatura del líquido circundante, y como la extracción de calor se hace a través de toda la masa ya solidificada, las condiciones de Sobreenfriamiento Constitucional irán variando pudiendo aparecer subestructuras de tipo celular coexistiendo con las dendritas, previamente desarrolladas, Biloni y Destailats (1959). Por fin los granos equiaxiales centrales presentarán una fuerte segregación intergranular debido al último transiente de la segregación normal.

Vemos pues, que puede explicarse satisfactoriamente la estructura de colada de los lingotes. El control adecuado de los factores en juego ha de permitir, sin duda en el futuro, la predicción del tipo de segregación presente en lingotes y piezas coladas y la obtención volitiva de estructuras, y por consiguiente, de propiedades determinadas.

Los trabajos actualmente en desarrollo en el Departamento de Metalurgia de la Comisión Nacional de Energía Atómica y los que han de encararse en el futuro tienden a ese fin.

V - DEPARTAMENTO DE METALURGIA DE LA COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA - PLANES DE TRABAJO SOBRE SOLIDIFICACION

A continuación daremos suscintamente un panorama de los trabajos actualmente en desarrollo, sus objetivos y proyecciones, así como los trabajos a desarrollar en el futuro próximo

TRABAJOS EN DESARROLLO

- 1) Segregación celular, en función de la orientación cristalina en Aluminio 99,99% y Aleaciones Al-Cu.

- 2) Segregación en células bidimensionales. y su relación con la estructura de macromosaico en aleaciones Sn-Pb.

TRABAJOS A DESARROLLAR

- 3) Segregación intercelular, en aleaciones Sn-Pb con diferente tenor de Pb, pero valores constantes del parámetro G/VC_{∞} .
- 4) Solidificación controlada de aleaciones ternarias.

- 1) Estudio de la relación existente entre la orientación cristalina y el tipo de segregación en monocristales de Al-Cu crecidos con morfología celular exagonal

En la fórmula (3) uno de los factores corresponde a $(\gamma\bar{\kappa} / \Delta S)$ que configura la variación de temperatura debido a la relación de Gibbs-Thompson. Es sabido que en superficies líquidas γ equivale directamente a una tensión superficial, pero para sólidos o interfaces sólido-líquido ello no es posible toda vez que pueden desarrollarse tensiones y deformaciones en el sólido. Esta es una de las razones por las que γ es anisotrópica, es decir varía con la orientación cristalina de la interface (Bolling 1962).

La anisotropía de γ en los fenómenos de solidificación tiene gran cantidad de efectos entre los cuales podemos citar:

Los planos más compactos ($\{111\}$ en fcc) tienen el menor γ .

La formación de una textura de crecimiento en Pb de fusión zonal es explicada en función de una anisotropía de γ . Los granos cuya interface S-L tienen el plano (111) tienen el γ menor y crecen a expensas de sus vecinos con otra orientación y por consiguiente γ mayor (Bolling y Tiller 1960) (Bolling, Kramer y Tiller 1962).

La existencia de dendritas es una prueba de la anisotropía de γ pues una esfera se convierte en un paraboloides de revolución, Bolling y Tiller 1961.-

En el caso de células, la aparición de ellas es dependiente de la orientación cristalina, a igualdad de Sobreenfriamiento Constitucional. Ello es una prueba de que $\gamma = f(\text{orientación})$. El tamaño de las células, es dependiente de la orientación cristalina, como lo prueban las experien-

cias de Bocek, Kratochvil y Valouch (1958) en Zn.

En el Ge la cantidad de sobreenfriamiento constitucional necesario para la aparición de células es mucho mayor que para el Pb o el Al. Ello se debe a la mayor energía interfacial del Ge (Bolling, Tiller y Rutter 1956).

El estudio de la segregación intercelular e interdendrítica trata de dar valores cuantitativos de cantidad de segregación, diámetro de células y ancho de espacios intercelulares o interdendríticos. Aunque solamente se ha dado una teoría descriptiva sobre estos fenómenos (Kramer, Bolling y Tiller 1962) el factor γ se lo tiene en cuenta en la misma. Ello, unido a los resultados obtenidos por Biloni (1961) indica la necesidad de una investigación que relacione sistemáticamente orientación cristalina de la interface vs. segregación.

Trabajo realizado

Los trabajos realizados en cristales de Al 99,99% permiten observar que para diferentes orientaciones la segregación es diferente.

Estos resultados son sin embargo cualitativos y aún contradictorios. pues corresponden a la existencia de células dendríticas, zona en la cual coexisten células regulares con dendríticas, haciéndose la interpretación muy dificultosa.

Plan a realizar

Utilizando Al 99,999% se crecerán cristales de Al-Cu (alrededor de 100 ppm) que posean subestructura celular exagonal. Estos cristales serán decantados en el momento oportuno. Se analizará metalográficamente la segregación. Su aspecto será relacionado con los índices cristalográficos de cada interface, determinables por Rayos X. De esta manera será posible determinar la acción de γ sobre la segregación.

2) Segregación en células bidimensionales y su relación con la estructura de macromosaico, en aleaciones Sn-Pb.

El trabajo de Biloni y Bolling (1965) cubre el análisis metalográfico de cristales de Sn-Pb crecidos con subestructuras celulares de tipo exagonal y celulares dendríticas. Se considera de importancia obtener un panorama de la segregación en cristales cuyo parámetro G_L/VC_∞ corres-

ponda a valores que den por resultado la formación de células de tipo bidimensional.

Con este trabajo se espera obtener los siguientes datos.

- valor de la segregación intercelular
- existencia o no de eutéctico y su distribución
- relación entre la subestructura celular y la de macromosaico
- grado de segregación en la subestructura de macromosaico

La obtención de estos datos complementarios al trabajo de Biloni y Bolling, permitirá tener un panorama completo de la segregación en cristales crecidos bajo condiciones controlables.

3) Segregación intercelular en aleaciones Sn-Pb con diferente tenor de Pb pero valores constantes del parámetro G_L/VC_∞

De los trabajos de Kramer, Bolling y Tiller (1962) y de Biloni y Bolling (1963) se concluye que los valores de G_L/VC_∞ son determinantes del tipo de subestructura que ha de tener el cristal: células bidimensionales, células regulares o dendríticas. Sin embargo para iguales valores del parámetro G_L/VC_∞ la variación de C_∞ debe traducirse en variación de cantidad de eutéctico solidificado. Una interpretación de las subestructuras existentes en los lingotes de colada presupone una explicación de la distribución de fases intermetálicas precipitadas en función de la cantidad de soluto y las variables G y V . Para tener una idea clara de los fenómenos que ocurren, se propone el siguiente plan:

Para valores constantes de G_L/VC_∞ del orden de $10^3 \cdot 0^\circ\text{C} \cdot \text{cm} \cdot \text{seg}^{-2}$ se crecerán cristales con C_∞ aproximadamente: 0,01; 0,1; 1 y 10% de Pb en Sn.

El hecho de que el parámetro G_L/VC_∞ sea constante hace que la morfología de la subestructura también lo sea (si no tenemos en cuenta los factores emergentes de orientación cristalina vs. segregación).

Sin embargo la cantidad de eutéctico será muy diferente y es de esperar que mientras en los bajos tenores de Pb la fase Pb sólo aparezca en los nodos de la subestructura celular y en la de macromosaico (Biloni y Bolling, 1963), con mayores tenores quede también almacenada en las paredes de las células y de la subestructura de macromosaico.

4) Solidificación controlada de aleaciones ternarias

Las figs. 31 y 32 corresponden a la aleación Al: 92%o, Cu: 7%o, Si 1%o. Ambas micrografías corresponden a muestras pulidas sin ataque.

Puede observarse que la precipitación de la fase Al_2Cu , correspondiente al eutéctico ternario $\alpha \searrow CuAl_2$, aparentemente se ha hecho en las paredes de la subestructura celular y en las de macromosaico. Por su parte el eutéctico terciario $\alpha \nearrow_{Al_2Cu}^{Si}$ aparece precipitado en: nodos de células, nodos de la subestructura de macromosaico y extremos de las ramas de las células dendríticas.

El aspecto parece similar al de las aleaciones binarias, salvo que, donde en estas aparece solución sólida enriquecida, en las ternarias aparece eutéctico binario, donde aparece eutéctico binario (nodos, extremo de ramas) en las ternarias aparece eutéctico terciario.

Se considera, de interés el estudio bajo condiciones de solidificación controlada de eutécticos ternarios toda vez que de ello surgirán datos para la interpretación de los mecanismos de solidificación de las aleaciones complejas. Se abrirá así la posibilidad de un control adecuado de la repartición de fases durante el pasaje líquido-sólido, en dichas aleaciones.

El estudio se encarará sobre la base de los ternarios Pb-Sn-Sb y/o Pb-Sn-Bi. Este tipo de aleación reúne las siguientes ventajas.

- a) posibilidad de obtener metales de alta pureza
- b) diagramas de fases simples, bien conocidos
- c) bajas temperaturas de fusión
- d) gran experiencia en el estudio de diagramas marginales
- e) Métodos metalográficos relativamente simples y conocidos.

VI - INVESTIGACION APLICADA

Ya hemos dicho que las estructuras de colada poseen tres tipos de granos perfectamente observables en una macrografía: una periférica formada por pequeños granos equiaxiales, una columnar con fuerte textura ($\langle 100 \rangle$ en el caso de los fcc) y subestructura de tipo celular dendrítico y una central formada de granos equiaxiales con segregación

interdendrítica e intergranular.

La variación de las estructuras y subestructuras de segregación en lingotes y formas de fundición tienen una importancia fundamental (Tiller 1959) y el conocimiento de las leyes de solidificación ha permitido la comprensión de fenómenos tales como

- Formación de burbujas^{de} gas en aceros
- Desarrollo de una orientación preferencial (Walton y Chalmers 1958)
- Segregación, normal, interdendrítica y por gravedad
- Segregación inversa
- Formación de inclusiones en la zona equiaxial
- Relación de zona columnar a equiaxial en función del sobrecalentamiento, velocidad de solidificación y rango de enfriamiento (Distancia liquidus-solidus), Tiller 1959.

Los trabajos de Plaskett y Winegard (1959) han permitido considerar la relación existente entre el gradiente y la velocidad de solidificación en lo que se refiere a la obtención de una estructura columnar o una equiaxial, con diferentes porcentajes de soluto. Dicho trabajo corresponde a aleaciones Al-Mg y la relación $G/V^{1/2}$ vs. o/o Mg indica que es posible obtener las variaciones estructurales indicadas. Aunque estos trabajos no son completamente rigurosos pues la relación $G/V^{1/2}$ no ha sido medida con variación independiente de los parámetros (habría que utilizar el método de la válvula térmica (Tiller y Rutter 1956) pueden servir de guía en el control estructural de los lingotes

A) Estudio de las aleaciones Fe-Al en el rango Al: 25-50% at.

La solubilidad del Al en el Fe es de alrededor de 50% at (32% en peso), Hansen 1958) existiendo en todo ese rango la formación de orden del tipo Fe_3Al y FeAl entre las cuales aún no se ha encontrado el límite exacto, aunque se lo sitúa alrededor del 25% at de Al.

La fragilidad de las aleaciones ricas en Al (25-50% at) ha sido atribuida hasta el presente a la fragilidad intrínseca de la formación de orden FeAl.

La importancia tecnológica de dichas aleaciones es sin embargo muy grande debido a su baja sección de captura neutrónica y a su excelente comportamiento a la corrosión, lo que la hace ideal como material de reemplazo para los aceros inoxidables, con las siguientes

ventajas: Sección de captura del orden de la mitad, comparable resistencia a la corrosión y precio mucho más económico.

Recientes trabajos de Cabane y colaboradores (1962) realizados en Saclay, han logrado la obtención de aleación Fe-40% Al trabajables plásticamente, habiéndose comprobado que la fragilidad de ese tipo de aleación es inherente a las segregaciones de colada. Dicho trabajo, sin embargo, aparece edificado sobre bases empíricas que no tienen en cuenta las leyes de la solidificación que permitirían un control adecuado a la estructura de fundición y por ende un tratamiento térmico plástico posterior más fácil.

Se considera posible el estudio sistemático de este tipo de aleaciones a la luz de los conocimientos aportados por el estudio de la Solidificación.

B) Variación de las estructuras de soldadura controlando las variables existentes durante el proceso

El proceso de la soldadura constuye desde el punto de vista metalúrgico una variante de los procesos de solidificación. Las estructuras y subestructuras estudiadas en los procesos de fundición convencionales se encuentran presentes en la estructura de la soldadura con sus efectos inherentes: anisotropía de las zonas columnares, efectos fragilizantes de las segregaciones, etc.

En el caso del proceso "Sigma" de soldadura el defecto inherente al método consiste en la obtención de una estructura de solidificación quasi enteramente columnar que se traduce en la existencia de un plano central (unión de ambas zonas columnares) muy ricas en impurezas (efecto del transiente final de la solidificación) y por consiguiente rico en compuestos intermetálicos de alta fragilidad y baja respuesta al impacto.

En este caso se haría necesario la nucleación de granos equiaxiales en la zona central de manera de disminuir los efectos apuntados.

El gradiente de temperatura en el proceso que nos ocupa es muy alto por lo que la relación $G/V^{1/2}$ será también alta con el resultado de que obtendrá una estructura casi enteramente columnar (Plaskett y Winegard 1959).

Por otra parte un alto G equivale a un Sobreenfriamiento Constitucional bajo frente a la interface S-L que avanza, lo que se traduce en que los núcleos que aparezcan para formar la estructura equiaxial no sean estables (estarán por debajo del ΔT_c).

La obtención de una estructura equiaxial importante no radica en este caso en el control de la relación G/V , fijadas por el proceso mismo. La solución más adecuada radica en disminuir el Sobreenfriamiento necesario para que existan núcleos estables frente a la interface. Ello puede realizarse de dos maneras: 1) Adición durante la operación de un agente nucleante que disminuya el sobreenfriamiento necesario para la estabilidad de los núcleos que darán lugar a la estructura equiaxial (Tiller 1959).

2) Utilización de ultrasonido (Lane, Cunningham y Tiller, 1960). Este método puede presentar la complicación de que la energía necesaria para el transducer sea demasiada alta (Bolling Comunicación privada). En una primera etapa podría adoptarse el primer método según el siguiente plan:

- 1) Análisis macro y microscópico del proceso "Sigma" en Al 2S
- 2) Adición de Carburo de Titanio durante el proceso de soldadura de manera de que actúe como nucleante y se pueda modificar la estructura.

Agradecimientos

Al Prof. B. Chalmers, su interés en nuestros trabajos de Solidificación . Al Dr. G.F. Bolling, su inestimable aporte durante nuestro trabajo en común y nuestras discusiones sobre el tema.

Al Prof. J.A. Sábato por su apoyo a los trabajos de solidificación desarrollados en el Departamento de Metalurgia de la Comisión Nacional de Energía Atómica. Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, por su apoyo material, (Subsidios 503 y 503 a). A la Sra. E.B. de Sarrate y al Sr. S. Rizzo por su colaboración en los trabajos experimentales.-

BIBLIOGRAFIA

- ATWATER H.A. y CHALMERS B. - 1957 Can. J.Phys. (35) 208
- BILONI H. y DESTAILLATS L.H. - 1959 Metaux et Corrosio (404) 137
- BILONI H. - 1961 Can. J. Phys. (39) 1501
- BILONI H. y BOLLING G.F. - 1963 Presentado al Trans. AIME
- BOCEK M., KRATOCHVIL P. y VALOUCH M. - 1958 Chec. J.Phys. (8) 557
- BOLLING G.F. - 1962 Apuntes Curso Panamericano - Buenos Aires
- BOLLING G.F., KRAMER J.J. y TILLER W.A. - 1963 Trans. AIME (227) 47
- BOLLING G.F. y TILLER W.A. - 1960 J. Appl. Phys. (31) 1345; 1960
J.Appl.Phys. (31) 2040; 1961 J.Appl. Phys.(32)
2587
- BOLLING G.F., TILLER W.A. y RUTTER J.W.- 1956 Can J.Phys. (34) 234
- CABANE G. MOUTURAT P., PEPIN P., PETIT J., SAINT FORT G. y SALESE M. -
1962 Compt. Rendus (254) 3360
- CHADWICK G.A. - 1962 Acta Met. (10) 1
- CHALMERS B. - 1954 Trans. AIME (200) 519
- DAMIANO V.V. y TINT G.S. - 1961 Acta Met. (9) 177
- DOHERTY y CHALMERS B. - 1962 Trans. AIME (224) 1124
- FRANK F.C. - 1955 Deformation and flow of solids (IUTAM Colloquium, Madrid)
pag. 73
- FRIEDEL J. - 1956 Les dislocations (Gauthier Villars, Paris)
- HANSEN M. - 1958 Constitution of Binary Alloys (McGraw Hill N.Y.) pag.90
- HOLMES E.L., RUTTER J.W. y WINEGARD W.C. - 1957 Can J.Phys. (35) 1223
- IVANTSOV G.P. - 1947 Doklady Akad. Nauk USSR (58) 567
- KRAFT R.F. y ALBRIGHT D.L. - 1961 Trans. AIME (221) 95
- KRAMER J.J., BOLLING G.F. y TILLER W.A. - 1962 A publicarse en Trans.AIME
- LANE D.H., CUNNINGHAM J.W. y TILLER W.A. - 1960 Trans. AIME (218) 985
- PLASKETT y WINEGARD W.C. - 1959 Trans.A.S.M. (51) 222; 1960 Can.J.Phys.(38),
1077
- RUTTERJ.W. y CHALMERS B. - 1953 Can.J.Phys. (31) 15
- SEKERKA R.F., BOLLING G.F. y TILLER W.A. - 1960 Can.J.Phys. (38) 883
- SCHOECK G. y TILLER W.A. - 1960 Phil.Mag. (8) 46
- TAKAKI H., KOYAMA X. y FUJIIHIRA H. - 1955 Bull.Inst.Chem.Research, Kyoto
Univ. (33) 177

- TEGHTSOONIAN N.E. y CHALMERS B. - 1951 Can.J.Phys. (29) 370; 1952 Can.J. Phys. (30) 338
- TEMKIN D.E. - 1960 Soviet Phys. Doklady (5) 609
- TILLER W.A. - 1962 Principles of Solidification (a publicarse); 1958 Liquid metals and solidification; 1958 J.Appl.Phys. (29) 611; 1959 Can J.Phys. (37) 1204; 1959 J.Iron Steel Inst.(192)338
- TILLER W.A., JACKSON K.A., RUTTER J.W. y CHALMERS B - 1953 Acta Met.(?) 428
- TILLER W.A. y RUTTER J.W. - 1956 Can J.Phys. (34) 96
- WALTON D. y CHALMERS B. - 1959 Trans.AIME (215) 449
- WALTON D., TILLER W.A., RUTTER J.W. and WINEGARD W.C. - 1955 Trans AIME (203)
- WEINBERG F. - 1962 Trans.AIME (224) 628
- WEINBERG F. y CHALMERS B. - 1951 CanJ.Phys. (29) 382; 1952 Can.J.Phys. (30) 488
- WEINBERG F. y MC LAREN E.H. - 1963 Trans. AIME (227) 112
- WINEGARD W.C. y CHALMERS B. - 1954 Trans.A.S.M. (46) 1214
- YUE A.S. - 1963 Trans. AIME (227) 64



Fig. 1

x 1



Fig. 2

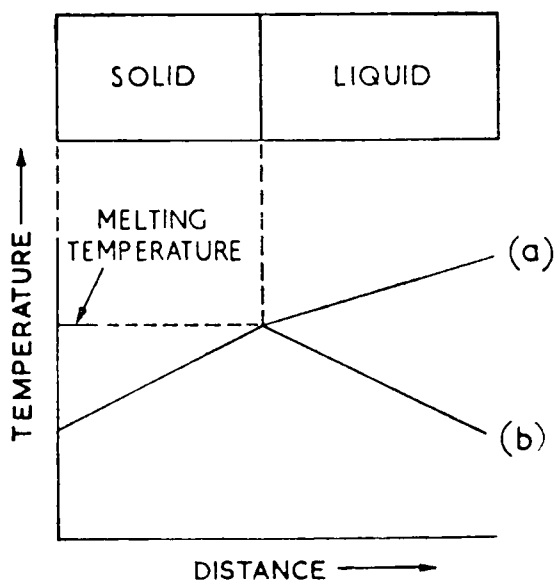


Fig. 3



Fig. 4

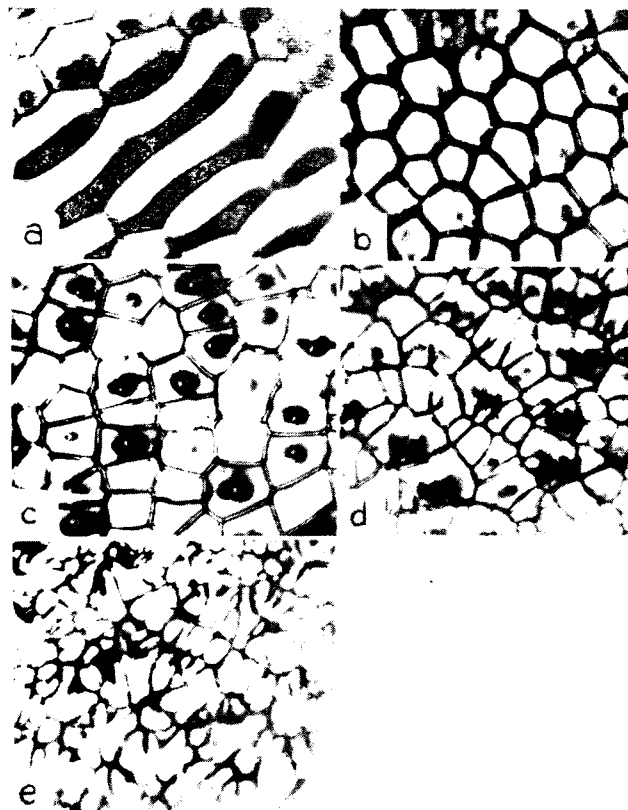


Fig. 5

x 150



Fig. 6

x 140



Fig. 7

x 140

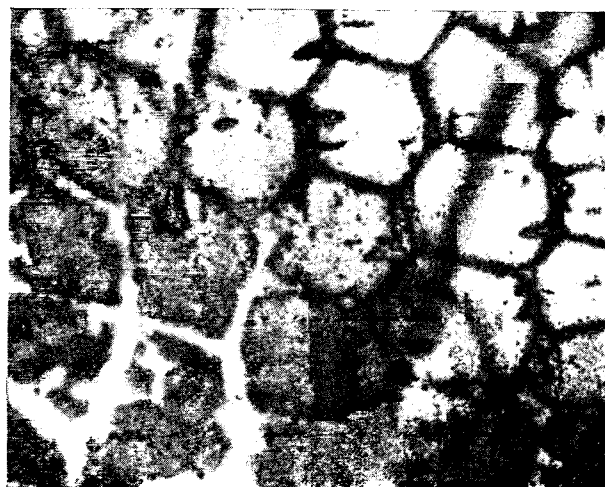


Fig. 8

x 180

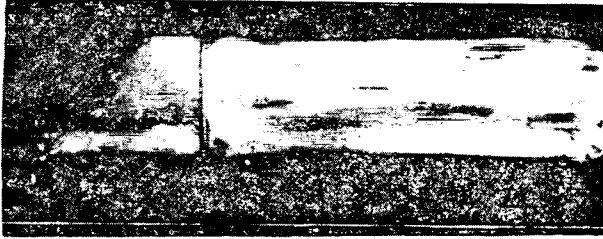


Fig. 9



Fig. 10



Fig. 11

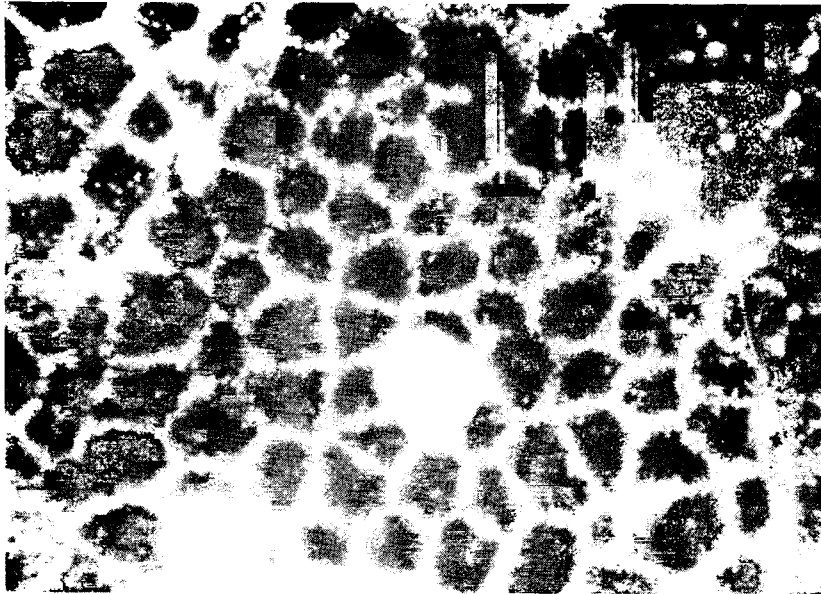


Fig. 12

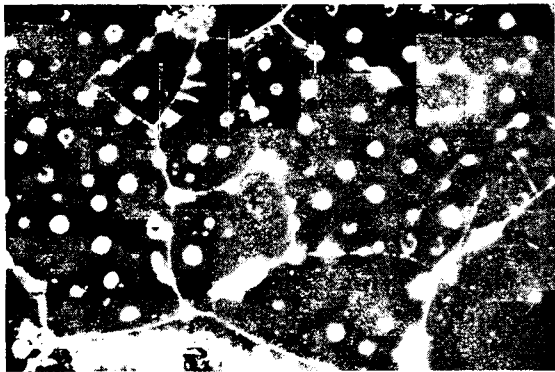


Fig. 13

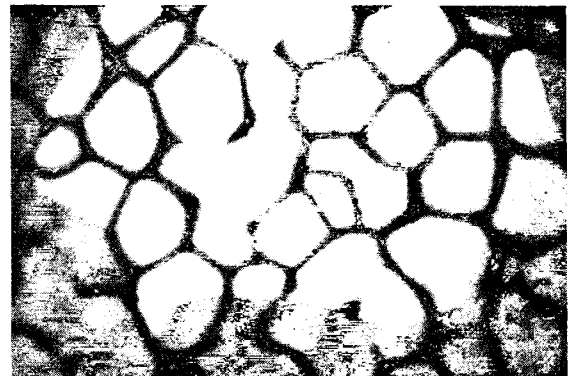


Fig. 14

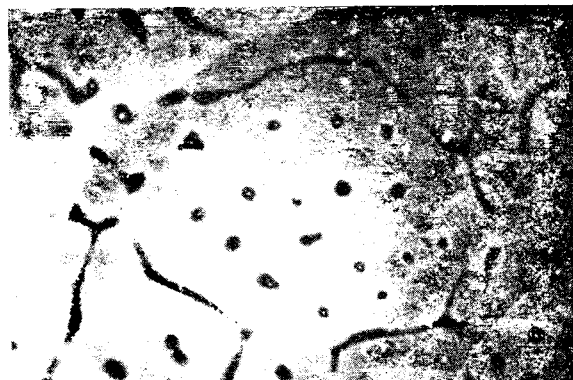


Fig. 15

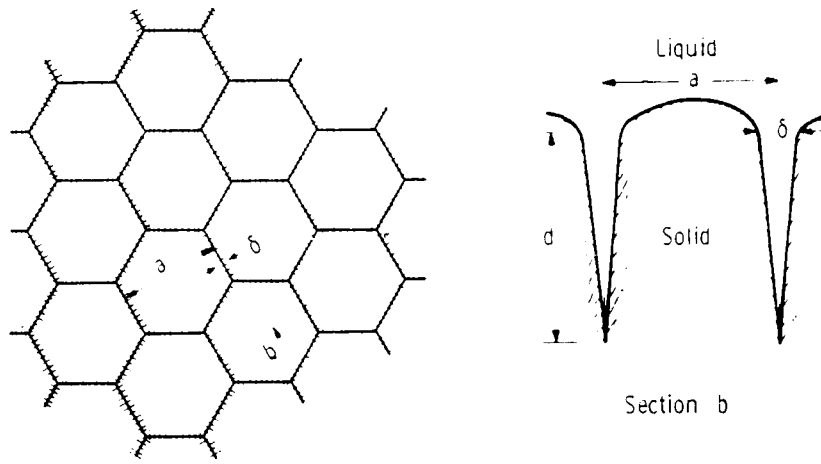


Fig. 16

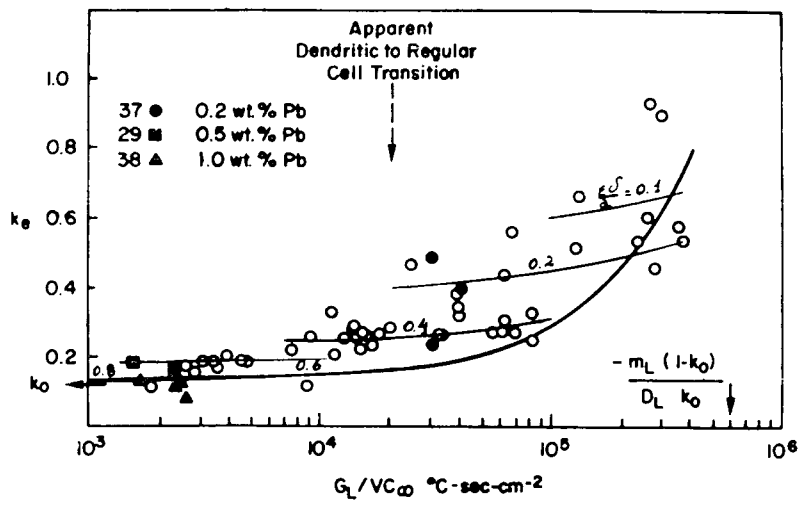


Fig. 17

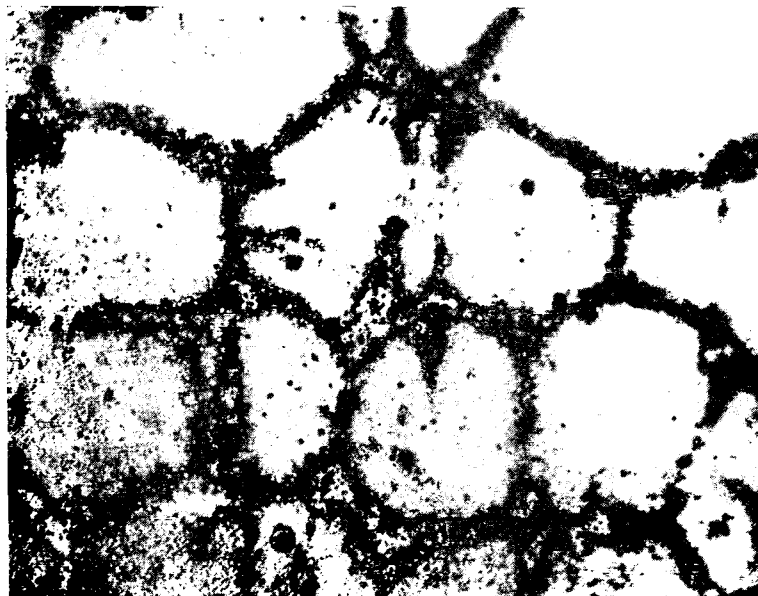


Fig. 18

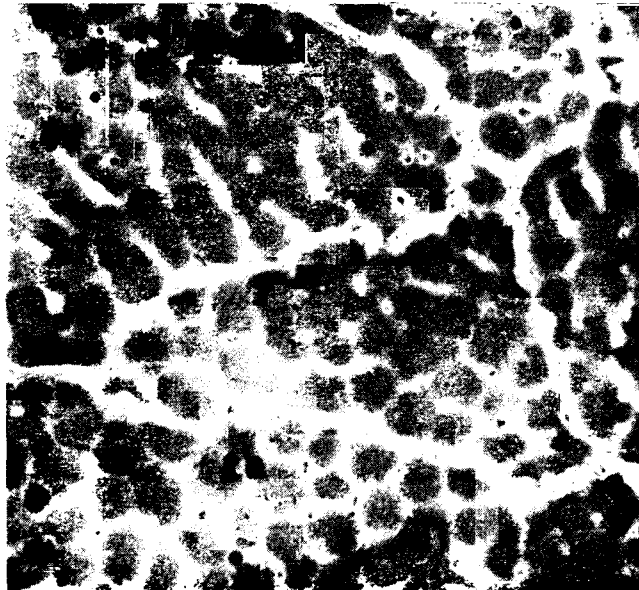


Fig. 19

x 70

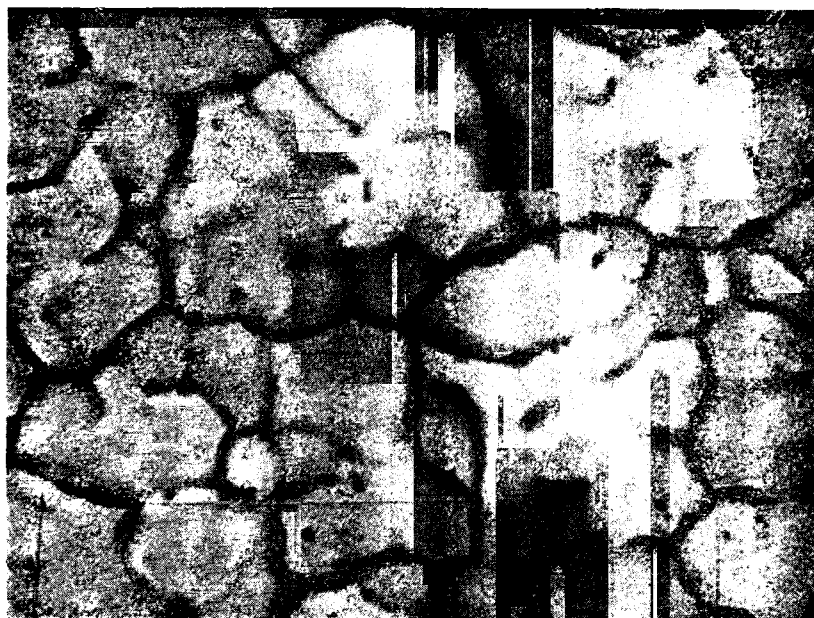


Fig. 20

x 70



Fig. 21

x 70



Fig. 22

x 140



Fig. 23

x 1150



Fig. 24

x 160

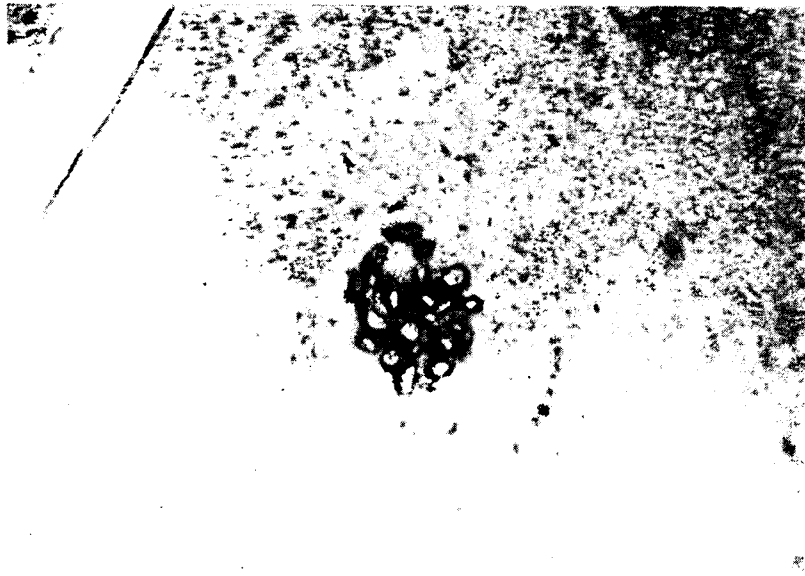


Fig. 25

x 1150

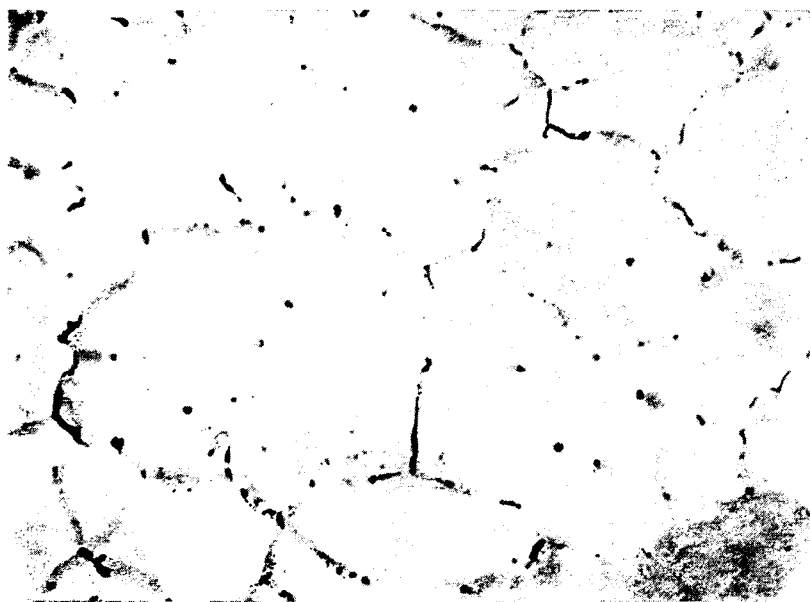


Fig. 26

x 70

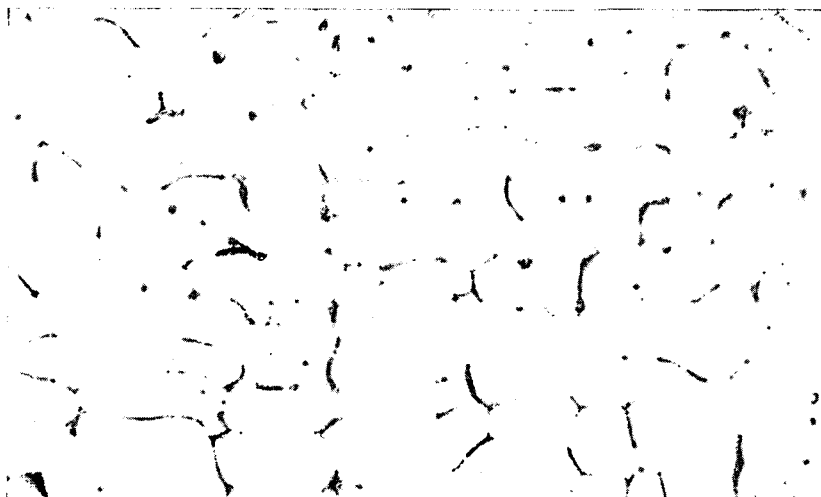


Fig. 27

x 150



Fig. 28

x 500

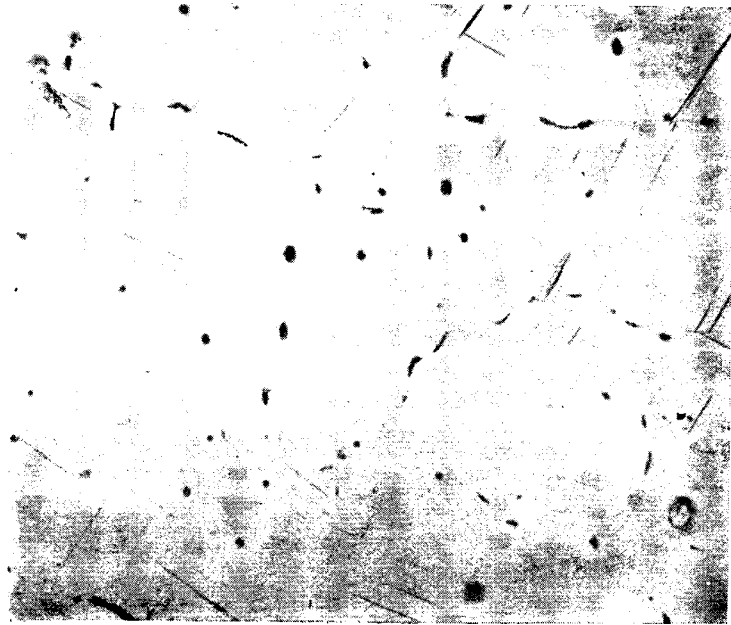


Fig. 29

x 70

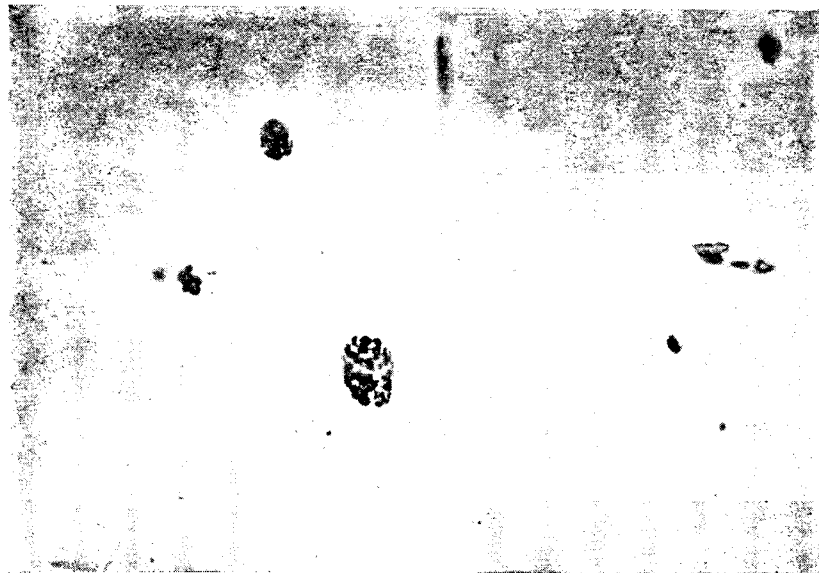


Fig. 30

x 340

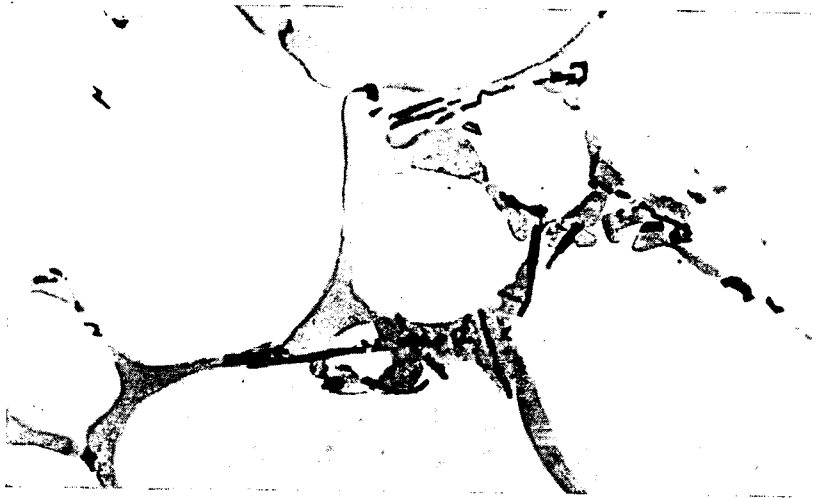


Fig. 31

x 300



Fig. 32

x 150

