

01.74.23

ESTUDIO DE LAS MORFOLOGIAS DE CRECIMIENTO CRISTALINO
EN DIFERENTES PROCESOS DE SOLIDIFICACION EN
ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

por

Francisco José Kiss

Trabajo de tesis presentado ante la
Universidad Nacional de Cuyo para la
obtención del título de Doctor en Física

Buenos Aires

1974


01.74.

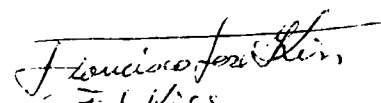
ESTUDIO DE LAS MORFOLOGIAS DE CRECIMIENTO CRISTALINO
EN DIFERENTES PROCESOS DE SOLIDIFICACION EN
ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

por

Francisco José Kiss

Trabajo de tesis presentado ante la
Universidad Nacional de Cuyo para la
obtención del título de Doctor en Física


H. Biloni
Asesor Científico


Francisco José Kiss
Doctorando

Buenos Aires

1974

I N D I C E

	pág.
R E S U M E N	i
OBJETIVOS DEL TRABAJO	ii

CAPITULO I

<u>INTRODUCCION</u>	1
Inestabilidad de la interfaz sólido-líquido	1
Crecimiento dendrítico	31
Transferencia calórica en solidificación	33
Metalografía	42

CAPITULO II

<u>CRECIMIENTO CRISTALINO EN EL SENO DE UN LIQUIDO</u>	45
Parte experimental y resultados	45
A. Trabajos Preliminares	46
Crecimiento cristalino en materiales orgánicos	46
Resultados obtenidos	47
B. Morfología tridimensional en aleaciones de Al-Cu	50
Método experimental	50
Resultados experimentales	50
Aleaciones Sn-Pb	53
Discusión	53

CAPITULO III

<u>DETERMINACION A TRAVES DEL ANALISIS METALOGRAFICO DE LAS ZONAS INICIALES DE LOS MECANISMOS DE REFINAMIENTO DE GRANO EN ALEACIONES Al-Ti y Al-Ti-B..</u>	56
Método experimental.....	57
Resultados experimentales	57
Discusión	61

CAPITULO IV

Solidificación bajo presión	63
Método experimental	64
Resultados	66
Metalografía	68
Discusión	68
CONCLUSIONES	72
AGRADECIMIENTOS	73
BIBLIOGRAFIA	75
APENDICE II-1	79
APENDICE II-2	81
APENDICE III-1	83
CONSTANTES UTILIZADAS EN LOS CALCULOS	86
SIMBOLOS Y FORMULAS EMPLEADOS	87

R E S U M E N

Estabilidad de interfaz:

Se estudia metalográficamente la evolución de cristales que crecen en el seno de un metal líquido (Al y aleaciones Al-Cu) y se comparan los resultados con las predicciones teóricas. Se ve que los resultados teóricos están por lo menos en un orden de magnitud por debajo de los valores observados.

Estas determinaciones se hacen en base al diámetro para el cual un cristal inicialmente esférico pierde tal forma.

Se obtienen además resultados cualitativos de la influencia de la concentración de soluto en la estabilidad de tales cristales.

En un intento de observar el fenómeno en líquidos orgánicos transparentes que solidifican en forma semejante a metales se construye una platina fría para microscopio de instalación y operación sencillas.

Afino de grano:

Se determinan en condiciones semejantes a las empleadas industrialmente el mecanismo de afino de grano con que actúa el Ti utilizado para este fin en aleaciones de Al.

La microsonda electrónica permite determinar que tal nucleante es un pequeño cristal de Al_3-Ti .

El mismo estudio efectuado, empleando como afinador una combinación de Ti y B sólo permite proponer el mecanismo posible ya que la microsonda electrónica, en general poco sensible a elementos livianos, no pudo determinar la distribución del B.

Solidificación bajo presión:

Dada la importancia que tiene la solidificación de piezas en moldes metálicos la conductividad de la interfaz metal-molde se intentó determinar la influencia que tiene sobre ella la presión inicial del líquido contra el molde. Así se determinó que con la variación entre una mínima presión metalostática de unos 10 cm de líquido hasta 10 Atm. de presión el valor de esta conductividad térmica aumenta en más de un orden de magnitud. Se ve además que la influencia en lo que respecta a la velocidad de solidificación sólo es visible en los tres primeros centímetros de sólido formado y que no aparecen cambios en la microestructura del espécimen.

OBJETIVOS DEL TRABAJO

En el Capítulo I se han desarrollado algunos tópicos que hacen a la parte teórica de la solidificación.

Así se ha desarrollado la parte que habla de la estabilidad de interfaces sólido-líquido donde se trata de evaluar el papel que juegan algunos fenómenos físicos que intervienen en el proceso.

Cuatro son los fenómenos considerados: la evolución térmica, la redistribución de soluto, la cinética de interfaz y la tensión superficial. De estos cuatro fenómenos los dos últimos contribuyen a la estabilidad de la interfaz en tanto que los dos primeros son los que promueven su desequilibrio.

Los resultados obtenidos de las consideraciones teóricas parecen en desacuerdo con resultados cualitativos obtenidos por Biloni y coautores (53 y 54) y Southin(56)entre otros; resultados que en parte fueron obtenidos en situaciones especiales.

Ello motivó un estudio de cristales que crecen en el seno del metal líquido con la idea de comparar resultados. Para mayor seguridad en los resultados se efectúa un estudio metalográfico tridimensional de la forma de los cristales y se varía sólo una de las condiciones de contorno; el contenido de soluto con el fin de poder determinar su influencia en el caso que concuerden los resultados teóricos con el radio de la mayor esfera estable medida experimentalmente.

También es idea del trabajo la observación del fenómeno en líquidos orgánicos transparentes para obtener un estudio cinematográfico de la evolución. Para ello se plantea la construcción de una platina fría para microscopio de operación e instalación sencillos y que no requiera el manipuleo de líquidos refrigerantes de ningún tipo.

Pero la observación metalográfica de los primeros cristales que crecen dentro del metal líquido puede ser útil, además de la comprobación de resultados teóricos, para obtener información sobre otros fenómenos. En este caso se aplican los métodos de la metalografía para determinar el mecanismo y la naturaleza real de afinadores de grano en aleaciones de aluminio en condiciones muy cercanas a las utilizadas en la tecnología diaria ya que los trabajos que contiene la literatura entran dentro de lo que se podría denominar como ensayos de laboratorio.

Para este trabajo se cuenta a más de la metalografía con el poderoso aporte de la microsonda electrónica.

En el proceso de solidificación de lingotes y piezas fundidas la evolución calórica, es decir los diferentes estados térmicos por los que atraviesa el sistema, es la que en gran parte determina los resultados macro y microscópicos que caracterizan el producto obtenido.

En la práctica industrial una vez diseñados los moldes poco se hace por el control de la evolución calórica que está así sólo condicionada por las condiciones iniciales del sistema. La casi única manipulación de la evolución calórica corresponde a la colocación de materiales que por medio de una reacción exotérmica controlada proveen fuentes de calor adicionales.

En los procesos en que se utilizan moldes metálicos con o sin refrigeración especial uno de los elementos que controlan la evolución calórica es la resistencia térmica de la interfaz metal-molde.

Se quiere determinar cómo influye la presión del líquido sobre esta resistencia así también como la mejor manera de determinarla ya que en base a los estudios de transferencia calórica que aparecen en el capítulo I se consideran dos métodos como posibles. Uno es la medición del tiempo muerto de solidificación que es el tiempo transcurrido entre el momento en que el metal líquido se pone en contacto con la pared fría del molde y el momento en que aparece la primera capa de sólido. La otra posibilidad es medir el avance de la interfaz sólido-líquido y utilizar las ecuaciones que describen el fenómeno para hacer una interpolación utilizando la conductividad térmica de interfaz metal-molde como parámetro ajustable determinando así su valor.

CAPITULO I

INTRODUCCION

1. Inestabilidad de la interfaz Sólido-Líquido

Un germen cristalino que suponemos esférico y que crece en el seno de un metal líquido sobreenfriado, al cabo de cierto tiempo pierde su forma esférica.

Diversos autores analizan las razones por las cuales ocurre este fenómeno pero no en todos los casos lo hacen para la forma esférica. Por ello analizaremos con preferencia los resultados para la esfera y en caso de no haberlos analizaremos lo que acontece en una interfaz sólido-líquido (S-L) plana.

El primer tratamiento del problema fué efectuado por Rutter y Chalmers(1) para el crecimiento unidireccional de un sólido a expensas del metal líquido.

Las otras condiciones que se impusieron al sistema fueron:

- a) no hay agitación o convección en el líquido
- b) se considera despreciable la difusión en el sólido
- c) la velocidad de crecimiento del sólido V es constante
- d) en la interfaz las condiciones son las de equilibrio
- e) el sistema está en estado estacionario
- f) la extracción de calor es a través del sólido

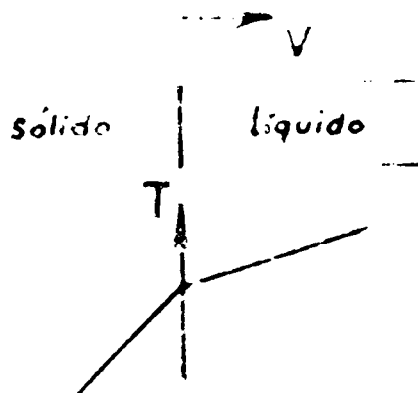


Fig. 1

En la Fig.1 podemos ver esquemáticamente el fenómeno y también una distribución de temperaturas en el sistema.

Si el metal que solidifica es una aleación diluida y su composición lejos de la interfaz es c_0 el sólido también será de composición c_0 pues así lo requiere la conservación de soluto.

Analizando un diagrama de fases típico (Fig.2) vemos que para que el sólido tenga concentración c_0 tanto en la interfaz

como en el resto de la masa la concentración de soluto en el líquido junto a la interfaz debe ser c_{LI} . Para el ejemplo anotado vemos que:

$$k_0 = \frac{c_{SI}}{c_{LI}}$$

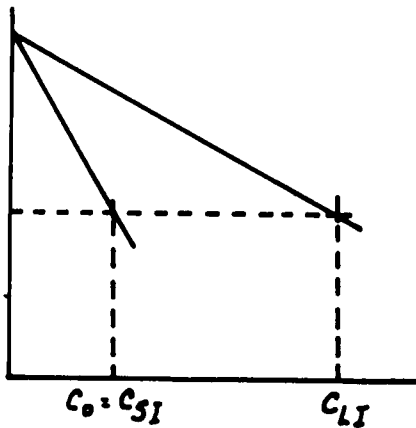


Fig. 2

donde k_0 se denomina coeficiente de partición y es en el caso ilustrado menor que 1. (Cabe aclarar que en el caso de que $k_0 > 1$ siguen valiendo todos los razonamientos y los resultados a que se llegan de allí que, salvo indicación de lo contrario, consideraremos de ahora en más $k_0 < 1$).

Si ahora fijamos un sistema de referencia en la interfaz S-L con el eje z normal a ella y positiva hacia el líquido el planteo del problema nos dará la siguiente

distribución de soluto:

$$c_L(z) = c_0 \left\{ 1 + \left[\frac{1 - k_0}{k_0} \right] \exp \left[- \frac{V}{D} z \right] \right\} \quad (1)$$

donde: D = coeficiente de difusión de soluto en el líquido.

La temperatura de equilibrio del líquido delante de la interfaz que corresponde a la citada distribución de soluto es:

$$T_{LE}(z) = T_0 + m c_L(z) = T_0 + m c_0 \left\{ 1 + \left[\frac{1 - k_0}{k_0} \right] \exp \left[- \frac{V}{D} z \right] \right\} \quad (2)$$

donde: m = pendiente de la línea de liquidus (por simplicidad considerada una recta).

T_0 = temperatura de solidificación del metal puro

T_{LE} = temperatura de equilibrio que corresponde a la concentración de soluto en el lugar

La Fig.3 muestra gráficamente estas distribuciones.

Considerando ahora la distribución real de temperaturas delante de la interfaz pueden ocurrir tres cosas. Para ello analicemos la Fig.4 que es la misma que la 3c con la superposición de tres distribuciones reales de temperatura.

Vemos que la distribución que corresponde a la curva I, en todo punto la temperatura del líquido es superior a la de equilibrio.

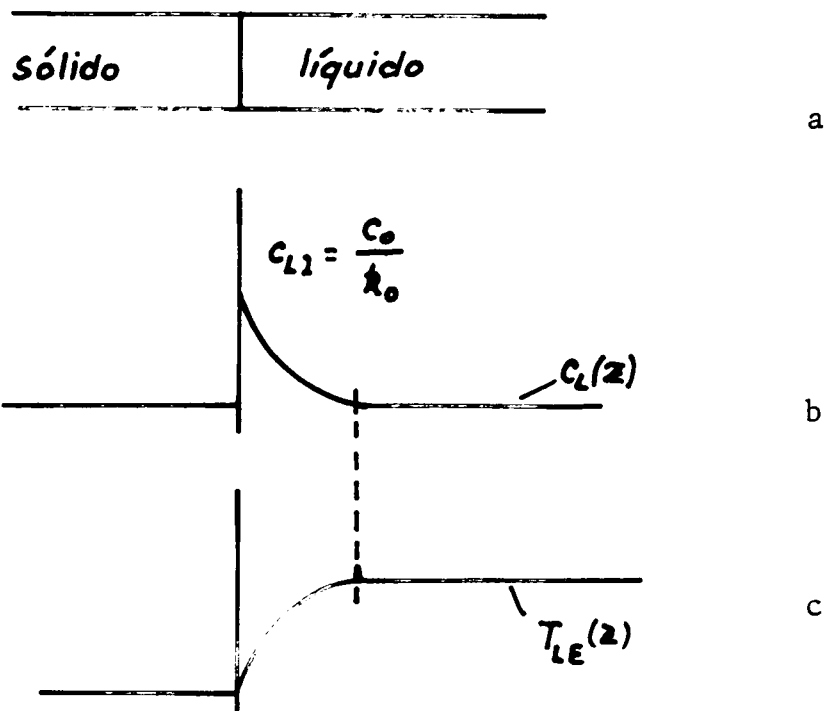


Fig. 3

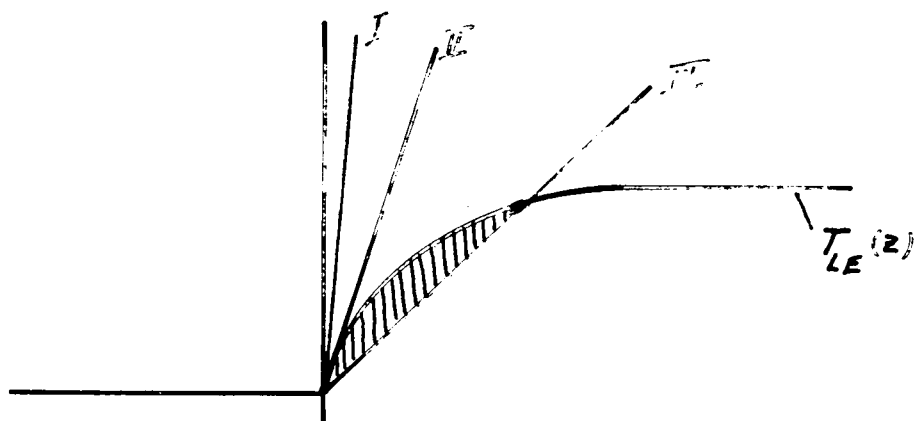


Fig. 4

La curva III en cambio muestra que una porción de líquido por delante de la interfaz está por debajo de su temperatura de equilibrio (zona sombreada); es decir, está en un estado metaestable que Rutter y Chalmers(1) denominaron "Sobreenfriamiento Constitucional" y cuyo tratamiento matemático que resumimos fue hecho por Tiller, Jackson, Rutter y Chalmers(2).

Este estado de sobreenfriamiento constitucional hace que cualquier perturba

ción que aparezca en la interfaz plana penetre en ésta zona; aprovechando así una zona favorable rompiéndose la estabilidad de la interfaz plana.

La curva II representa el caso límite entre ambos estados y marcaría el límite de estabilidad de la interfaz plana.

Si la distribución real de temperaturas delante de la interfaz es:

$$T_l(z) = T_0 + m \frac{c_0}{k_0} + G_L(z) \quad (3)$$

donde: $T_0 + m \frac{c_0}{k_0}$ = temperatura de equilibrio de la interfaz

G_L = gradiente de temperatura en el líquido

La interfaz S-L será estable si el gradiente de temperatura real delante de ella es mayor que el gradiente de temperatura de equilibrio dado por la ecuación 2; o sea, la interfaz será estable si se cumple que:

$$G_L \geq - \frac{V}{D} m c_0 \left(\frac{1-k_0}{k_0} \right) \quad (4)$$

Vemos que siendo m negativo para el caso tratado (en el otro m es positivo pero $k_0 > 1$) el gradiente deberá ser positivo.

Resultado importante pues en nuestro caso de interés en que tenemos una esfera sólida creciendo en un líquido, el gradiente de temperatura es negativo ya que el calor de solidificación debe ser retirado de la interfaz hacia el líquido por lo que nunca sería estable una esfera sólida creciendo en el seno de un líquido.

Sin embargo la experiencia muestra que hasta un cierto diámetro una esfera creciendo en un líquido es estable.

El paso siguiente es el estudio del trabajo de Mullins y Sekerka (M-S) (3) de la estabilidad de una esfera que solidifica en el seno de un líquido sobreenfriado controlado por flujo de calor y considerando la variación del punto de fusión con la curvatura de la interfaz.

Para el análisis del problema introducen las siguientes condiciones de contorno:

- a) se desprecian los factores cristalográficos tales como deformación elástica o anisotropía de las propiedades de la interfaz.

- b) los campos de temperatura son descriptos por la ecuación de Laplace (independientes del tiempo)(caso estacionario).
- c) hay equilibrio local en cada elemento de la interfaz.
- d) las densidades del líquido y el sólido son iguales.
- e) no hay difusión en la interfaz o sobre ella.

El análisis se efectúa introduciendo una perturbación en la interfaz y estudiando su evolución en el tiempo.

Para que valga la solución de Laplace para una forma fija con una buena aproximación debe ocurrir que:

$$S_T = \left| \frac{c_L (T_m - T_{L\infty})}{L} \right| \ll 1 \quad (5)$$

- donde: C_L = calor específico del líquido
 L = calor latente de solidificación
 T_m = temperatura de equilibrio para la interfaz plana
 $T_{L\infty}$ = temperatura del líquido muy lejos de la interfaz

Esto suele ocurrir en la generalidad de los casos pues $T_{L\infty}$ debe ser varios cientos de grados para que $S_T \approx 1$.

La velocidad V de avance de la interfaz está determinada por:

$$V = -\frac{1}{L} \left[k_s \left(\frac{\partial T_s}{\partial n} \right)_I + k_L \left(\frac{\partial T_L}{\partial n} \right)_I \right] \quad (6)$$

- donde: k_s = conductividad térmica del sólido
 k_L = conductividad térmica del líquido

$\left(\frac{\partial T_s}{\partial n} \right)_I$ = derivada de la temperatura en la interfaz y en dirección normal hacia el sólido

$\left(\frac{\partial T_L}{\partial n} \right)_I$ = derivada de la temperatura en la interfaz y en dirección normal hacia el líquido.

La temperatura de equilibrio de la interfaz T_I será:

$$T_I = T_m - T_m \Gamma K \quad (7)$$

donde: $K = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ = curvatura, positiva cuando es cóncava hacia el sólido

R_1 y R_2 = radios principales de curvatura

$\Gamma = \frac{\gamma}{L} \approx 10^{-2} \text{ cm}$ = constante de capilaridad

γ = energía libre interfacial

Supongamos la esfera distorsionada por un armónico esférico Y_{lm} con amplitud δ

$$r = \rho(\theta, \varphi) = R + \delta Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (8)$$

Suponiendo válida la ecuación 5 el campo de temperaturas exterior a la esfera, que cumple con las condiciones de contorno y es solución de la ecuación de Laplace, es $T_L(r, \theta, \varphi)$ en aproximación de primer orden en δ

$$T_L(r, \theta, \varphi) = \frac{(T_m - T_{L\infty})R - 2T_m\Gamma}{r} + \frac{\{(T_m - T_{L\infty})R^l - T_m\Gamma R^{l-1}(l(l+1))\} \delta Y_{lm}}{r^{l+1}} + T_{L\infty} \quad (9)$$

La distribución de temperaturas dentro de la esfera es:

$$T_S(r, \theta, \varphi) = \left(1 - \frac{2\Gamma}{R}\right) T_m - \frac{(l+2)(l-1)\Gamma T_m r^l}{R^{l+2}} \delta Y_{lm} \quad (10)$$

De las ecuaciones 9 y 10 introducidas en la 6 y reemplazando la derivada normal por la derivada respecto de r

$$\begin{aligned} V &= \frac{dR}{dt} + \frac{d\delta}{dt} Y_{lm} = \dot{R} + \dot{\delta} Y_{lm} \\ &= -\frac{1}{L} \left[k_s \left(\frac{\partial T_S}{\partial r} \right) + k_L \left(\frac{\partial T_L}{\partial r} \right) \right] \end{aligned} \quad (11)$$

efectuados los cálculos los resultados obtenidos son:

$$\dot{\delta}_e = \frac{(l-1)k_L}{LR} \left\{ G_L - \frac{\Gamma T_m}{R^2} \left[(l+1)(l+2) + (l(l+2)) \frac{k_s}{k_L} \right] \right\} \delta_e \quad (12)$$

donde: δ_ℓ = amplitud correspondiente al esférico armónico

$$G_L = \frac{T_m \left[1 - \frac{2\Gamma}{R} \right] - T_{L\infty}}{R} = \text{gradiente de temperatura en el líquido correspondiente a la esfera no distorsionada en la interfaz}$$

En la ecuación 12 vemos claramente que la tensión superficial actúa como estabilizante de la interfaz. Esta esfera será tanto más estable cuanto mayor sea el ℓ considerado, luego es de interés la primera inestabilidad que aparece y que sería para $\ell = 2$ ($\ell = 1$ sólo traslada la esfera), es decir, que transforma a la esfera en un elipsoide. Vemos además que para R suficientemente pequeño la esfera será estable, por encima de un cierto radio crítico se hará inestable.

La expresión del radio crítico R_{ca} es:

$$R_{ca}(\ell) = \frac{2\Gamma T_m}{T_m - T_{L\infty}} \left[(\ell+1)(\ell+2) + 2 + \ell(\ell+2) \frac{k_s}{k_L} \right] \quad (13)$$

que para $\ell = 2$ y el valor de Γ anotado

$$R_{ca}(2) = \frac{3 \times 10^{-6}}{\left(\frac{T_m - T_{L\infty}}{T_m} \right)}$$

que para un sobreenfriamiento de $T_m/10$ es de $0,3 \mu$ valor que es demasiado pequeño teniendo en cuenta los resultados experimentales.

Utilizando las mismas aproximaciones y método de cálculo que Mullins y Seckerka, Coriell y Parker(4) analizan la influencia de la cinética de adhesión en la estabilidad de la interfaz. Analizan en condiciones de coeficiente cinético isotropo pudiendo ser tal coeficiente lineal o cuadrático.

Al tener en cuenta la cinética de interfaz abandonamos el presupuesto de que existe equilibrio local en todo punto de la interfaz.

Las ecuaciones 5 y 8 permanecen igual y además de las condiciones de contorno usuales tenemos que la ecuación 6 se ha transformado en:

$$V = \frac{1}{L} \left[k_s \left(\frac{\partial T_s}{\partial r} \right)_I - k_L \left(\frac{\partial T_L}{\partial r} \right)_I \right] = f(T_I - T_R) \quad (14)$$

La ecuación 7 la escribimos como:

$$T_I = T_m - T_m \Gamma K = T_m - \frac{2T_m \Gamma}{R} - (\ell+2)(\ell-1) \frac{T_m \Gamma}{R^2} \delta y_{em} \quad (15)$$

Consideremos cinética lineal: para ello la ecuación 14 queda:

$$V = f(T_I - T_R) = \mu_1 (T_I - T_R) \quad (16)$$

donde: μ_1 = coeficiente cinético lineal

Si $\mu_1 \rightarrow \infty$ vemos de la ecuación 16 que para que la velocidad permanezca finita debe ocurrir que $(T_I - T_R) \rightarrow 0$ y retornamos a la proposición enunciada por M-S.

Los resultados que se obtienen son los siguientes:

$$\dot{R} = \frac{k_L}{L} \left\{ \frac{\Delta T_k}{R \left(1 + \frac{\beta_1}{R} \right)} \right\} \quad (17)$$

$$\dot{\delta}_e = \frac{k_L \delta (\ell-1)}{L R^2} \left\{ 1 + \frac{\beta_1}{R} (1 + \gamma \ell) \right\}^{-1} \left\{ \frac{\Delta T_k}{R \left(1 + \frac{\beta_1}{R} \right)} - \frac{T_m \Gamma}{R} (\ell+2)(1 + \gamma \ell) \right\} \quad (18)$$

donde:

$$\Delta T_k = T_m - \frac{2T_m \Gamma}{R} - T_{L\infty} \quad \therefore \quad \frac{\Delta T_k}{R} = G_L \quad (18a)$$

$$\beta_1 = \frac{k_L}{L \mu_1} \quad \gamma = 1 + \frac{k_S}{k_L}$$

además si ocurre que

$$\frac{\dot{\delta}/\delta}{\dot{R}/R} = 1$$

decimos que tenemos estabilidad absoluta para lo cual $\dot{\delta} = 0$ y tendremos como radio crítico absoluto:

$$R_{ca} = \frac{1}{2} R^* \left\{ 1 + \frac{1}{2} (\ell+2)(1 + \gamma \ell) \right\} \left\{ 1 + \left[1 + 2(\ell+2)(1 + \gamma \ell)(\alpha_1) \right] \left\{ 1 + \frac{1}{2} (\ell+2)(1 + \gamma \ell) \right\}^{-2} \right\}^{1/2} \quad (19)$$

Veamos antes de proseguir con los resultados de Coriell y Parker el significado de los ya obtenidos.

Si $\dot{\delta}$ es negativo la perturbación decrece en el tiempo, es decir la interfaz plana es estable.

Si, por el contrario, $\dot{\delta}$ es positivo la inestabilidad crece; luego $\dot{\delta} = 0$ es lo que buscan M-S como límite entre estabilidad e inestabilidad.

Esto es también lo que refleja el criterio de estabilidad absoluta de Coriell y Parker.

Por otra parte si ocurre que:

$$\frac{\dot{\delta}/\delta}{\dot{R}/R} = 1$$

tenemos un criterio de estabilidad relativa.

Si

$$0 < \frac{\dot{\delta}/\delta}{\dot{R}/R} < 1$$

la inestabilidad crece proporcionalmente más lentamente que la esfera por lo que tiende a desaparecer.

En cambio si:

$$\frac{\dot{\delta}/\delta}{\dot{R}/R} > 1$$

la inestabilidad crece relativamente en formas más rápida por ello

$$\frac{\dot{\delta}/\delta}{\dot{R}/R} = 1$$

da un criterio de estabilidad relativa.

El radio para el cual comienza la inestabilidad será el radio crítico relativo \bar{R}_{cr}

$$\bar{R}_{cr} = \frac{1}{2} R^* \left\{ 1 + \left[\frac{(1 + \mathcal{H}l)}{(l-2)} \right] \left[L + \alpha_1 \right] \right\} \left\{ 1 + \left[1 + \left\{ 4(1 + \mathcal{H}l)(l-2)(L+1)(\alpha_1) \right\} \times \right. \right. \quad (20)$$

$$\left. \left. \times \left\{ (l-2) + (1 + \mathcal{H}l)(L + \alpha_1) \right\}^{-2} \right]^{1/2} \right\}$$

donde:

$$R^* = \frac{2 T_m \Gamma}{(T_m - T_\infty)}$$

$$L = \frac{1}{2} (l-1)(l+2)$$

$$\alpha_1 = \frac{\beta_1}{R^*}$$

Nuevamente los resultados de M-S se obtienen haciendo en las ecuaciones 19 y 20 $\mu_1 \rightarrow \infty$ o sea $\beta_1 \rightarrow 0$. Es decir para $\beta_1 = 0$

$$R_{ca} = R^* \left\{ 1 + \frac{1}{2} (\ell + 2) (1 + \mathcal{K}\ell) \right\}$$

$$R_{cr} = R^* \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[\frac{(\ell - 1)}{(\ell + 1)} (\ell + 2) (1 + \mathcal{K}\ell) \right] \right\}$$

Si por el contrario $\mu_1 \rightarrow 0$ es decir $\beta_1 \rightarrow \infty$ entonces el proceso es controlado por la cinética de interfaz y tenemos que

$$R_{ca} \rightarrow \left[\frac{1}{2} (\ell + 2) (1 + \mathcal{K}\ell) \beta_1 R^* \right]^{1/2}$$

$$R_{cr} \rightarrow \left[\frac{1 + \mathcal{K}\ell}{\ell - 2} \right] \beta_1$$

Además, surge como caso interesante si $\gamma = 0$ y entonces

$$R_{ca} = 0 \qquad R_{cr} = \beta_1 \left\{ \frac{1 + \mathcal{K}\ell}{\ell - 2} \right\}$$

Si ahora consideramos una ley cinética cuadrática la ecuación 14 toma una forma un poco distinta a la 16

$$V = f(T_I - T_R) = \mu_2 (T_I - T_R)^2 \qquad (21)$$

la ecuación 17 toma ahora la forma

$$\dot{R} = \left(\frac{k_L}{L R} \right) \left\{ \Delta T - \frac{\beta_2 x}{2 R} \right\} \qquad (22)$$

la ecuación 18 queda

$$\dot{\delta} = \left(\frac{k_L \delta}{L R^2} \right) \left\{ (1 + \mathcal{K}\ell) \right\} - \left[\Delta T_k - \left(\frac{\beta_2 x}{2 R} \right) \right] \left[2 + \frac{\ell k_s}{k_L} \right] \qquad (23)$$

donde:

$$J = \left\{ 1 + \frac{(1+\gamma\ell)}{\alpha} \right\}^{-1} \left\{ \Delta T_k + \frac{\ell k_s}{\alpha k_L} \left(\Delta T_k - \frac{\beta_2 \alpha}{2R} \right) - (\ell-1)(\ell+2) \left(\frac{T_m \Gamma}{R} \right) \right\}$$

$$\beta_2 = \frac{k_L}{L \mu_2} \quad \alpha = \left\{ -1 + \left[1 + \left(\frac{4R \Delta T_k}{\beta_2} \right) \right]^{1/2} \right\}$$

combinando las ecuaciones 22 y 23 tenemos:

$$\frac{\dot{S}/\delta}{\dot{R}/R} = \frac{(\ell-1) \left\{ \alpha^2 - \frac{1}{2} (\ell+2) (1+\gamma\ell) \left(\frac{4}{\alpha_2} \right) \right\}}{(\alpha + 1 + \gamma\ell) \alpha} \quad (24)$$

donde:

$$\alpha_2 = \frac{\beta_2}{R^* (T_m - T_{L\infty})}$$

y finalmente calcular los radios críticos

$$\frac{R_{ca}}{R^*} = 1 + \frac{1}{2} (\ell+2) (1+\gamma\ell) + \left[\frac{1}{2} \alpha_2 (\ell+2) (1+\gamma\ell) \right]^{1/2} \quad (25)$$

$$\frac{R_{cr}}{R^*} = 1 + \frac{(\ell-1)(\ell+2)(1+\gamma\ell)}{2(\ell-2)} + \left\{ \frac{(1+\gamma\ell) \alpha_2}{4(\ell-2)} \right\} \left\{ 1 + \frac{(1+\gamma\ell)}{2(\ell-2)} \right\} \times$$

$$\times \left\{ 1 + \left[1 + \frac{8(\ell-2)(\ell+2)(\ell-1)}{(1+\gamma\ell) \alpha_2} \right]^{1/2} \right\} \quad (26)$$

Coriell y Parker calculan la ecuación 26 para el estaño y hallan los siguientes valores:

$$\frac{R_{cr}}{R^*} = 1.07 \times 10^2$$

siendo:

$$R^* = \frac{1,39 \times 10^{-5}}{T_m - T_L \infty} \text{ (cm)}$$

esto da como resultado $R_{cr} = 3\mu$ para $T_m - T_L \infty = 5^\circ\text{C}$

Esto es aproximadamente un orden de magnitud del valor hallado por Mullins y Sekerka.

Schaefer y Glicksman(6) analizan la teoría de crecimiento dependiente del tiempo de un cristal esférico. Se trata de un método numérico de cálculo del avance de la interfaz en función del tiempo. Hay hechos varios cálculos pero corresponden a sobreenfriamientos muy elevados que escapan a nuestro interés específico; además, el criterio de inestabilidad no es lo suficientemente definido como para poder determinar un radio crítico como en los análisis anteriores.

No hay otros análisis de inestabilidad de esferas y por ello veremos los resultados obtenidos para interfaz plana, pero que no obstante, creemos que dan una idea de la influencia del resto de los factores.

Mullins y Sekerka(5) plantean el problema del sobreenfriamiento constitucional al estudiar el movimiento de calor y soluto acoplados utilizando las siguientes condiciones de contorno:

- a) las propiedades de volumen y superficie son isótropas
- b) hay equilibrio local en las interfaces
- c) se considera estado estacionario (independiente del tiempo y con un sistema de coordenadas fijo a la interfaz) para los campos de soluto y térmico
- d) no hay convección
- e) el análisis es en aproximación lineal
- f) se considera el efecto de la capilaridad; si se desecha, vale la solución de Chalmers y colaboradores
- g) la velocidad de la interfaz es constante = V
la posición promedio de la interfaz es $z = 0$

Se sobreimpone a la interfaz la siguiente perturbación:

$$z = \phi(x, t) = \delta(t) \text{ sen } \omega x \quad (27)$$

queremos como en casos anteriores calcular $\dot{\delta}$.

El sistema de ecuaciones acopladas a resolver es el siguiente:

$$\nabla^2 c + \frac{V}{D} \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad (28a)$$

$$\nabla^2 T_L + \frac{V}{\alpha_L} \frac{\partial T_L}{\partial z} = 0 \quad (28b)$$

$$\nabla^2 T_S + \frac{V}{\alpha_S} \frac{\partial T_S}{\partial z} = 0 \quad (28c)$$

$$T_I = m c_{LI} + T_N = m c_{LI} + T_0 + T_0 \Gamma K = m c_{LI} + T_0 - T_0 \Gamma \delta \omega^2 \text{sen } \omega x \quad (29)$$

la velocidad en cualquier punto de la interfaz $v(x)$ es una condición de contorno

$$v(x) = \frac{1}{L} \left[k_s \left(\frac{\partial T_S}{\partial z} \right) \phi - k_L \left(\frac{\partial T_L}{\partial z} \right) \phi \right] = \frac{D}{c_{LI} (k-1)} \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right) \phi \quad (30)$$

La condición de contorno en la interfaz tendría la forma:

$$T_I = T_m + a \delta \text{sen } \omega x = T_m + a \phi \quad (31a)$$

$$c_{LI} = c_m + b \delta \text{sen } \omega x = c_m + b \phi \quad (31b)$$

La solución matemática en primera aproximación que cumple con las condiciones de contorno sería:

$$c_L(x,z) - c_m = \frac{G_c D}{V} \left(1 - e^{-\frac{V}{D} z} \right) + \delta (b - G_c) \text{sen } \omega x e^{-\omega^* z} \quad (32)$$

$$T_L(x,z) - T_m = \frac{G_L \alpha_L}{V} \left(1 - e^{-\frac{V}{\alpha_L} z} \right) + \delta (a - G_L) \operatorname{sen} \omega x e^{-\omega_L z} \quad (33)$$

$$T_S(x,z) - T_m = \frac{G_S \alpha_S}{V} \left(1 - e^{-\frac{V}{\alpha_S} z} \right) + \delta (a - G_S) \operatorname{sen} \omega x e^{-\omega_S z} \quad (34)$$

donde:

$$\omega^* = \frac{V}{2D} + \left[\left(\frac{V}{2D} \right)^2 + \omega^2 \right]^{1/2} \quad (35a)$$

$$\omega_L = \frac{V}{2\alpha_L} + \left[\left(\frac{V}{2\alpha_L} \right)^2 + \omega^2 \right]^{1/2} \quad (35b)$$

$$\omega_S = \frac{V}{2\alpha_S} + \left[\left(\frac{V}{2\alpha_S} \right)^2 + \omega^2 \right]^{1/2} \quad (35c)$$

calculando las derivadas en la interfaz e introduciéndolas en las ecuaciones 29 y 30 podemos calcular a y b

$$a = mb + T_o \Gamma \omega^2 \quad (36)$$

$$b = \frac{2 T_o \Gamma \omega^3 G_c + \omega G_c (\varphi_S - \varphi_L) + G_c (\varphi_S - \varphi_L) (\omega^* - \frac{V}{D})}{2 \omega m G_c + (\varphi_S - \varphi_L) (\omega^* - p \frac{V}{D})} \quad (37)$$

con:

$$\bar{k} = \frac{1}{2} (k_S + k_L) \quad p = 1 - k$$

$$\varphi_S = \frac{k_S}{\bar{k}} G_S \quad \varphi_L = \frac{k_L}{\bar{k}} G_L$$

para determinar b introducimos las ecuaciones 33 y 34 en la 30 y separando las partes nos queda

$$V = \frac{\bar{k}}{L} (\vartheta_s - \vartheta_L) \quad (38)$$

$$\dot{\delta} = \frac{2\bar{k}}{L} \omega \left[a - \left(\frac{\vartheta_s - \vartheta_L}{2} \right) \right] \delta \quad (39)$$

que con las ecuaciones 36 y 37 da como resultado:

$$\frac{\dot{\delta}}{\delta} = \frac{V\omega \left\{ -2T_0\Gamma\omega^2 \left[\omega^* - \frac{V}{D}P \right] - (\vartheta_s + \vartheta_L) \left[\omega^* - \frac{V}{D}P \right] + 2mG_c \left[\omega^* - \frac{V}{D} \right] \right\}}{(\vartheta_s - \vartheta_L) \left[\omega^* - \frac{V}{D}P \right] + 2\omega G_c m} \quad (40)$$

Puesto que $\omega^* > \frac{V}{D} > \frac{V}{D}P$ pues $\rho = 1 - k \leq 1$ y asumimos que el primer término del denominador es positivo. El segundo término del denominador es siempre positivo pues m y G_c son siempre del mismo signo.

Luego, la estabilidad depende del signo del numerador.

El primer término del numerador tiene su origen en la capilaridad, es siempre negativo por lo que favorece a la estabilidad.

El segundo término del numerador viene de los gradientes térmicos y es negativo si suponemos que $\vartheta_s, \vartheta_L > 0$

El tercer término es siempre positivo por lo que vimos y por lo tanto favorece el crecimiento de la perturbación.

En lo que respecta a ω (frecuencia) cuando ellas son altas el primer término se hace dominante; cuando la frecuencia es muy baja el tercer término se hace muy pequeño respecto de los dos primeros por lo que son los valores intermedios los dominantes.

Analícemos un poco más la parte del numerador de la ecuación 40 que está entre llaves

$$\begin{aligned} \mathcal{N}(\omega) &= 2T_0\Gamma\omega^2 \left[\omega^* - \frac{V}{D}P \right] - (\vartheta_s + \vartheta_L) \left[\omega^* - \frac{V}{D}P \right] + 2mG_c \left[\omega^* - \frac{V}{D} \right] = \quad (41) \\ &= f(\omega) - \frac{1}{2} (\vartheta_s + \vartheta_L) + mG_c \end{aligned}$$

donde $f(\omega)$ es la parte de $\mathcal{N}(\omega)$ que es función de ω

$$f(\omega) = -T_0 \Gamma \omega^2 + m G_c \left[-1 + \frac{D^2}{V^2 b} \omega^2 \right] \quad (42)$$

Si llamamos

$$h = |\max. f(\omega)| = -T_0 \Gamma \omega^2 + m G_c \frac{-2k}{[1 + (\frac{2\omega D}{V})^2]^{\frac{1}{2}} - 1 + 2k} \quad (43)$$

tendremos finalmente un criterio de estabilidad que podemos escribir como:

$$-\frac{1}{2} (\varphi_s + \varphi_L) + m G_c > h \quad \text{inestable} \quad (44a)$$

$$-\frac{1}{2} (\varphi_s + \varphi_L) + m G_c < h \quad \text{estable} \quad (44b)$$

Si, en cambio, tomamos sólo los términos del numerador independientes de ω y dejamos de lado la capilaridad y hacemos una serie de aproximaciones detalladas por Mullins y Sekekrka(5) podemos resumir el criterio de estabilidad a

$$-\frac{1}{2} (\varphi_s + \varphi_L) + m G_c < 0 \quad \text{estable} \quad (45a)$$

$$-\frac{1}{2} (\varphi_s + \varphi_L) + m G_c > 0 \quad \text{inestable} \quad (45b)$$

Si a esto lo comparamos con el criterio de Tiller y colaboradores(2) que aparece en la ecuación 4 que reescribimos en la siguiente forma:

$$-G_L + m G_c < 0 \quad \text{estable} \quad (46a)$$

$$-G_L + m G_c > 0 \quad \text{inestable} \quad (46b)$$

vemos que se ha reemplazado el gradiente en el líquido delante de la interfaz

por un promedio pesado del gradiente en el líquido y en el sólido. Un manipuleo matemático nos permite escribir la ecuación 45 en forma más explícita como:

$$-G_L + m G_c + \frac{k_s - k_L}{k_s + k_L} G_L - \frac{V L}{k_s + k_L} < 0 \quad \text{estable} \quad (47a)$$

$$-G_L + m G_c + \frac{k_s - k_L}{k_s + k_L} G_L - \frac{V L}{k_s + k_L} > 0 \quad \text{inestable} \quad (47b)$$

En un trabajo posterior Sekerka(7) introduce una modificación al criterio de estabilidad definiendo una cantidad

$$\mathcal{J} = 1 - \frac{h}{m G_c} \quad (48)$$

quedando el criterio de estabilidad como:

$$\frac{G_s + G_L}{2 m G_c} > \mathcal{J}(t) \quad (49)$$

indicando la manera de determinar $\mathcal{J}(t)$ y los diferentes resultados que se obtienen.

Tarshis y Tiller(8) hacen un análisis un poco diferente del problema de inestabilidad de la interfaz plana. Consideran un sistema como el de la Fig.5.

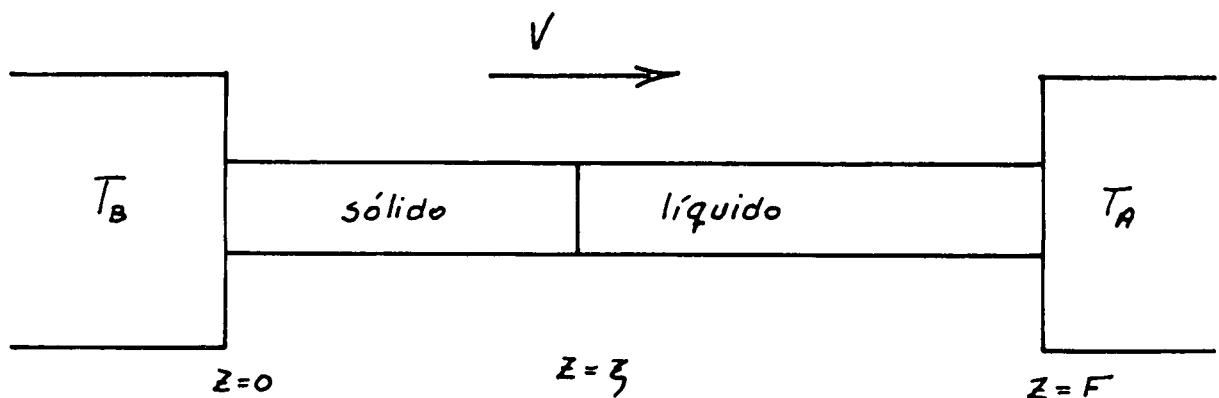


Fig. 5

Hay un crecimiento en estado estacionario con velocidad V y una fuente y un sumidero de calor que se mantienen a temperaturas T_A y T_B respectivamente. Las fuentes de calor citadas se mueven en forma sincrónica y están separadas por una distancia F .

Los autores dividen el sobreenfriamiento total de la interfaz en cuatro partes, cada una de ellas producida por otros tantos procesos que se consideran que intervienen en el fenómeno y que por hacer un tratamiento lineal del problema pueden considerarse de modo independiente y sumados sus resultados.

El sobreenfriamiento, en consecuencia, se escribe como:

$$\Delta T = \Delta T_S + \Delta T_E + \delta T + \Delta T_H \quad (50a)$$

donde: ΔT = sobreenfriamiento total

ΔT_S = sobreenfriamiento para mover el soluto

ΔT_E = sobreenfriamiento debido a la curvatura de la interfaz

δT = sobreenfriamiento debido a la cinética atómica de adhesión a la interfaz

ΔT_H = sobreenfriamiento para mover el calor

para mayor comodidad en los cálculos se utiliza un sobreenfriamiento total algo distinto

$$\Delta T' = \Delta T_S + \Delta T_E + \delta T + \Delta T_H' \quad (50b)$$

donde $\Delta T_H'$ es la diferencia entre T_A y T_B siendo así independiente de la forma de la interfaz y puede así hacerse el análisis de cada uno de los términos en forma independiente.

Al igual que M-S(5) la forma de la interfaz se expresa como:

$$z = \phi(t) = Z(t) + \delta(t) Y_{em} \quad (51)$$

donde Y_{em} es una función periódica que describe la periodicidad de la deformación y es equivalente a las ecuaciones 8 y 27

Veamos los valores de los distintos sobreenfriamientos:

$$\Delta T_s = -m \left[\frac{E \delta Y_{lm}}{k_0} + B \right] \quad (52a)$$

$$B = c_{\infty} \frac{(1-k_0)}{k_0} \quad (52b)$$

$$E = \frac{c_{\infty} (1-k_0) \left[\frac{\dot{\delta}}{\delta V} - \omega_c^L + \frac{V}{D} \right]}{\frac{D \omega_c^L}{V} - (1-k_0)} \quad (52c)$$

$$\omega_c^L = \frac{V}{2D} \left\{ 1 + \left[1 + \frac{2D^2}{V} (\ell^2 + m^2) \right]^{1/2} \right\} \quad (52d)$$

$$\Delta T_H' = e \delta Y_{lm} + G_s \xi \quad (53a)$$

$$G_s = \left(\frac{\partial T_A}{\partial z} \right)_{\substack{\delta=0 \\ z=\xi}} \approx \frac{T_A - T_B + \frac{VL}{k_L} (F - \xi)}{\frac{k_s}{k_L} F + \xi \left[1 - \frac{k_s}{k_L} \right]} \quad (53b)$$

$$e = \frac{\frac{L \dot{\delta}}{k_L \delta} + (\ell^2 + m^2)^{1/2} \left[G_L + G_s \frac{k_s}{k_L} \right]}{(\ell^2 + m^2)^{1/2} \left[1 + \frac{k_s}{k_L} \right]} \quad (53c)$$

en las que se supone

$$\frac{2\alpha_i}{V} (\ell^2 + m^2)^{1/2} \gg 1 \quad \frac{V}{\alpha_i} \xi \ll 1$$

donde i representa el líquido o el sólido según el caso.

$$\Delta T_E = \frac{\delta}{\Delta S} (\ell^2 + m^2) \delta Y_{em} \quad (54)$$

Para δT los autores(8) enumeran diversas variantes. Considerando una cinética de adhesión uniforme (uniform attachment kinetics) tenemos:

a) independiente de la orientación

$$\delta T = \frac{\nu}{\mu_0} = \frac{V + \delta Y_{em}}{\mu_0} \quad (55a)$$

b) cuando la incorporación de los átomos se hace en los escalones que barren la superficie que a su vez hace un ángulo θ con la dirección de crecimiento y el fenómeno no depende de la generación de nuevas capas:

$$\delta T = \frac{V + \delta Y_{em}}{\mu_0 \cos \theta} \quad (55b)$$

Si la velocidad con que se nuclean nuevas capas se hace crítica, aparecen nuevas relaciones.

Si consideramos nucleación bidimensional tenemos los siguientes casos:

c) si el tiempo τ_1 , que necesita un escalón para barrer la cara o faceta de crecimiento es mucho mayor que el tiempo entre nucleaciones sucesivas τ_2 es decir:

$$\tau_1 \gg \tau_2$$

tenemos:

$$\delta T = \frac{\mu_4}{3 \ln \left(\frac{\nu}{\mu_5} \right)} = \frac{\mu_4}{3} \left[\frac{1}{\ln \frac{\nu}{\mu_5}} - \frac{\delta Y_{em}}{V \left[\ln \left(\frac{\nu}{\mu_5} \right) \right]^2} \right] \quad (55c)$$

donde: μ_5 es positivo y μ_4 negativo

d) si ocurre lo contrario a c), es decir, $\delta_2 \gg \delta_1$; δT depende fuertemente de la longitud de onda de la perturbación y tiene la siguiente forma:

$$\delta T = \frac{\mu_4}{\ln\left(\frac{V}{a_0 A_{em} \mu_3}\right)} = \mu_4 \left[\frac{1}{\ln\left(\frac{V}{a_0 A_{em}}\right)} - \frac{\dot{\delta} Y_{em}}{V \left[\ln\left(\frac{V}{a_0 \mu_3 A_{em}}\right) \right]^2} \right] \quad (55d)$$

donde: A_{em} = superficie de nucleación disponible en la protuberancia
 a_0 = altura del escalón

e) si hay dislocaciones en hélice en densidad suficiente y si el mecanismo es más efectivo que la nucleación bidimensional

$$\delta T = \left[\frac{V + \dot{\delta} Y_{em}}{\mu_6} \right]^{1/2} = \left(\frac{V}{\mu_6} \right)^{1/2} + \left(\frac{1}{4 \mu_6 V} \right)^{1/2} \dot{\delta} Y_{em} \quad (55e)$$

Las consecuencias del acoplamiento para cinéticas limitadas por el pasaje del escalón y para aquellos casos en que δT es función de la longitud de onda a través de Y_{em} tenemos; resolviendo las ecuaciones, aplicando el método general de Mullins y Sekerka

$$\Delta T' = \frac{-m c_{\infty} (1 - k_0)}{k_0} + A_k + G_s \xi \quad (56a)$$

ecuación a partir de la cual se llega a que:

$$\frac{\dot{\delta}}{\delta} = \frac{\frac{-m c_{\infty} (1 - k_0) V}{k_0 D} \left[\frac{\theta_c^L - 1}{\theta_c^L - (1 - k_0)} \right] - \frac{\gamma}{\Delta S} [\ell^2 + m^2] - \left[\frac{G_L k_L + G_S k_S}{k_S + k_L} \right]}{B_k + \frac{-m c_{\infty} (1 - k_0)}{k_0 V [\theta_c^L - (1 - k_0)]} + \frac{L}{(\ell^2 + m^2)^{1/2} (k_S + k_L)}} \quad (56b)$$

donde:

$$\theta_c^L = \frac{D \omega_c^L}{V}$$

B_k toma la siguiente forma según el proceso

a) cinética de adhesión uniforme

$$B_k = \frac{A_k}{V} = \frac{l}{\mu_0} \quad (56c)$$

b) pasaje de escalones independientemente de la fuente

$$B_k = \frac{A_k}{V} = \frac{l}{\mu_2 \cos \theta} \quad (56d)$$

c) nucleación bidimensional $\bar{z}_1 \gg \bar{z}_2$

$$B_k = - \frac{A_k}{V \ln(\frac{V}{\mu r})} = - \frac{\mu_3}{3V [\ln(\frac{V}{\mu_5})]^2} \quad (56e)$$

e) dislocación en hélice

$$B_k = \frac{A_k}{2V} = \left(\frac{l}{4\mu_3 V} \right)^{1/2} \quad (56f)$$

Es de hacer notar que la ecuación 56b es igual a la ecuación 40; deducida por M-S; haciendo $A_k = B_k = 0$

El acoplamiento por cinética de capas limitadas por la fuente es también analizado pero sólo se formula la expresión de $\Delta T'$ que puede dar una idea de la influencia del factor pero Tarshis y Tiller no llegan a formular una expresión de $\dot{\delta}/\delta$ por lo que tampoco puede definirse un criterio de estabilidad y en consecuencia no resumiremos aquí el caso.

Hasta aquí todo el análisis fue hecho suponiendo que el fenómeno de solidificación tenía un carácter estacionario. Sekerka(9) trata de resolver el problema dependiente del tiempo pero antes de proseguir en su exposición debemos acla-

rar que los resultados no aportan resultados prácticos de gran importancia.

Delves(10,11,12) hace un desarrollo semejante con resultados que no difieren mayormente de los de Sekerka.

El esquema del análisis corresponde al estudio de interfaz plana de M-S(5) que se describe en las páginas 12 y siguientes.

Las ecuaciones que describen el fenómeno son:

$$\text{en el líquido} \quad \left\{ \begin{array}{l} \nabla^2 c + \frac{V}{D} \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} \quad (57a) \\ \nabla^2 T_L + \frac{V}{\alpha_L} \frac{\partial T_L}{\partial z} = \frac{1}{\alpha_L} \frac{\partial T_L}{\partial t} \quad (57b) \end{array} \right.$$

$$\text{en el sólido} \quad \nabla^2 T_S + \frac{V}{\alpha_S} \frac{\partial T_S}{\partial z} = \frac{1}{\alpha_S} \frac{\partial T_S}{\partial t} \quad (57c)$$

de: z es positivo en la dirección de crecimiento.

Se desprecia la difusión en el sólido.

Las demás condiciones corresponden a las de M-S(3,5).

Las condiciones de contorno son:

$$T_{1L} = T_{1S} \quad (58)$$

$$T_{1L} = mc_{LI} + T_m - T_m \Gamma K \quad (59)$$

$$v(x,t) = \frac{1}{L} \left[k_S \left(\frac{\partial T_S}{\partial z} \right)_{\phi} - k_L \left(\frac{\partial T_L}{\partial z} \right)_{\phi} \right] = \frac{D}{c_{LI} (k-1)} \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{\phi} \quad (60)$$

Para $|z|$ mucho mayor que la perturbación T_L, T_S, c deben tomar los valores de estado estacionario. La solución que se plantea es una corrección de primer orden de la solución de estado estacionario y para ello debe cumplirse que:

a) haya pasado un tiempo suficientemente largo

b) la distancia media de difusión $2\sqrt{Dt}$ sea mayor que la longitud de onda

$\lambda = \frac{2\pi}{\omega}$ de la componente de Fourier en estudio.

Esto implica que no se consideran longitudes de onda por encima de λ_0 que no se hacen inestables hasta después de un tiempo $t_0 \sim \frac{\lambda_0^3}{4D}$ para el cual las condiciones de contorno pueden haber variado mucho.

La idea del método es aplicar en forma sucesiva las transformadas de Laplace y Fourier y hallar así la solución.

No es fácil aplicar la transformada de Laplace al problema pues:

- a) la condición de contorno (60) no es lineal (C_{LT} en el denominador)
- b) aunque transformemos por Laplace $\frac{\partial T}{\partial z}$ su inserción en (60) implica evaluar $z = \phi(x, t)$ que reintroduce el tiempo.

Es decir la transformada de Laplace es útil en problemas lineales y en dominios espaciales que no cambian con el tiempo.

Por todo ello debe linealizarse el problema antes de transformar y por ello hacemos:

$$C(x, z, t) = C^0(z) + \mathcal{B}(x, z, t) \quad (61a)$$

$$T_L(x, z, t) = T_L^0(z) + \mathcal{B}_L(x, z, t) \quad (61b)$$

$$T_S(x, z, t) = T_S^0(z) + \mathcal{B}_S(x, z, t) \quad (61c)$$

donde:

$$C^0(z) = \frac{G_c D}{V} \left(1 - e^{-\frac{Vz}{D}} \right) + c_0 \quad (62a)$$

$$T_L^0(z) = \frac{G_L \alpha_L}{V} \left(1 - e^{-\frac{Vz}{\alpha_L}} \right) + T_{L0} \quad (62b)$$

$$T_S^0(z) = \frac{G_S \alpha_S}{V} \left(1 - e^{-\frac{Vz}{\alpha_S}} \right) + T_{S0} \quad (62c)$$

las condiciones de contorno con que deben cumplir las ecuaciones 62 son:

$$T_{L0} = T_m - m c_0 \quad (63a)$$

$$c_{\infty} = k c_{L0} = \frac{G_c D}{V} + c_0 \quad (63b)$$

$$V = \frac{L}{L} (k_s G_s - k_L G_L) = \frac{\bar{k}}{L} (\psi'_s - \psi'_L) = \frac{D}{c_{L0}(k-1)} G_c = \frac{D k G_c}{c_{\infty}(k-1)} \quad (63c)$$

La idea de la solución implica que ϕ es del orden de ϵ y también lo deben ser $\theta, \theta_L, \theta_s$

La versión linearizada de $\frac{1}{c_{LI}}$ es:

$$\frac{1}{c_{L0}} \left(1 - \frac{G_c \phi}{c_{L0}} - \frac{\theta(x, 0, t)}{c_{L0}} \right) \quad (64)$$

Las soluciones de estado estacionario 62 como $\theta, \theta_L, \theta_s$ satisfacen las ecuaciones 57.

Aplicando las transformaciones de Laplace y Fourier tenemos de las ecuaciones 57 y las condiciones de contorno

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{V}{D} \frac{\partial}{\partial z} - \left(\frac{\mu}{D} + \theta^2 \right) \right] \bar{\theta}(0, z, \mu) = 0 \quad (65a)$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{V}{D} \frac{\partial}{\partial z} - \left(\frac{\mu}{\alpha_L} + \theta^2 \right) \right] \bar{\theta}_L(0, z, \mu) = 0 \quad (65b)$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{V}{D} \frac{\partial}{\partial z} - \left(\frac{\mu}{\alpha_s} + \theta^2 \right) \right] \bar{\theta}_s(0, z, \mu) = 0 \quad (65c)$$

las condiciones de contorno quedan:

$$G \tilde{\phi}(\theta, \mu) + \tilde{\xi}_L(\theta, 0, \mu) = G_s \tilde{\phi}(\theta, \mu) + \tilde{\xi}_s(\theta, 0, \mu) \quad (66)$$

$$G \tilde{\phi}(\theta, \mu) + \tilde{\xi}_L(\theta, 0, \mu) = m G_c \tilde{\phi}(\theta, \mu) + m \tilde{\xi}(\theta, 0, \mu) - T_m \Gamma \omega^2 \tilde{\phi}(\theta, \mu) \quad (67)$$

$$\tilde{\phi}(\theta, \mu) = \frac{D}{c_{L0}(\alpha-1)} \left\{ - \left(G_c \frac{V}{D} + \frac{G_c^2}{c_{L0}} \right) \tilde{\phi}(\theta, \mu) + \left(\frac{\partial \tilde{\xi}(\theta, z, \mu)}{\partial z} \right)_{z=0} - \frac{G_c}{c_{L0}} \tilde{\xi}(\theta, 0, \mu) \right\} \quad (68)$$

$$\tilde{\xi}(\theta, \infty, \mu) = \tilde{\xi}_L(\theta, \infty, \mu) = \tilde{\xi}_s(\theta, \infty, \mu) = 0 \quad (69)$$

La solución del sistema es:

$$\tilde{\xi} = (\tilde{\mathcal{D}} - G_c \tilde{\phi}) e^{-\Omega^* z} \quad (70a)$$

$$\tilde{\xi}_L = (\tilde{\mathcal{A}} - G_L \tilde{\phi}) e^{-\Omega_L z} \quad (70b)$$

$$\tilde{\xi}_s = (\tilde{\mathcal{A}} - G_s \tilde{\phi}) e^{-\Omega_s z} \quad (70c)$$

$$\Omega^*(\theta, \mu) = \frac{V}{2D} + \sqrt{\left(\frac{V}{2D} \right)^2 + \theta^2 + \frac{\mu}{D}} \quad (71a)$$

$$\Omega_L(\theta, \mu) = \frac{V}{2\alpha_L} + \sqrt{\left(\frac{V}{2\alpha_L} \right)^2 + \theta^2 + \frac{\mu}{\alpha_L}} \quad (71b)$$

$$\Omega_s(\theta, \mu) = \frac{V}{2\alpha_s} + \sqrt{\left(\frac{V}{2\alpha_s}\right)^2 + \theta^2 + \frac{\mu}{\alpha_s}} \quad (71c)$$

$$\ddot{\mathcal{A}} + m \ddot{\mathcal{B}} = -m T_m \Gamma \theta^2 \ddot{\Phi}(\theta, \mu) \quad (72)$$

$$\ddot{\mathcal{B}} = \frac{\ddot{\Phi} G_c \left\{ 2T_m \Gamma \theta^2 \ddot{\omega} + \mathcal{G}_s \left(\Omega_s + \frac{V}{\alpha_s} \right) + \mathcal{G}_L \left(\Omega_L + \frac{V}{\alpha_L} \right) + (\mathcal{G}_s - \mathcal{G}_L) \left(\Omega^* - \frac{V}{D} \right) \right\}}{2m G_c \ddot{\omega} + (\mathcal{G}_s - \mathcal{G}_L) \left(\Omega^* - P \frac{V}{D} \right)} \quad (73)$$

$$\ddot{\omega}(\theta, \mu) = \frac{k_s}{2\bar{k}} \Omega_s + \frac{k_L}{2\bar{k}} \Omega_L \quad (74)$$

Sustituyendo 70 en 68 da como resultado la ley de evolución de la interfaz:

$$\ddot{\Phi} = \ddot{\Phi} \ddot{f}(\theta, \mu) \quad (75)$$

donde:

$$\ddot{f}(\theta, \mu) = \frac{V \left\{ - \left[2T_m \Gamma \theta^2 \ddot{\omega} + \mathcal{G}_s \left(\Omega_s + \frac{V}{\alpha_s} \right) + \mathcal{G}_L \left(\Omega_L + \frac{V}{\alpha_L} \right) \right] \left(\Omega^* - P \frac{V}{D} \right) + 2m G_c \ddot{\omega} \left(\Omega^* - \frac{V}{D} \right) \right\}}{2m G_c \ddot{\omega} + (\mathcal{G}_s - \mathcal{G}_L) \left(\Omega^* - P \frac{V}{D} \right)} \quad (76)$$

Comparando con los resultados de M-S(5) expresados en la ecuación 40 vemos que la forma de la interfaz estudiada en (5) es:

$$\phi_{M-S}(x, t) = \delta(t) \text{sen}(\omega x) \quad (77)$$

cuya transformación por Fourier y Laplace da:

$$C_{M-S}(\omega) = \frac{\dot{\delta}}{\delta} = \frac{V/\omega \left\{ -[2T_m \Gamma \omega^2 + (\omega_s + \omega_L)] \times (\omega^* - p \frac{V}{D}) + 2mG_c (\omega^* - p \frac{V}{D}) \right\}}{2mG_c |\omega| + (\omega_s - \omega_L) (\omega^* - p \frac{V}{D})} \quad (78)$$

comparando 75, 76 y 79 vemos que la aproximación de M-S corresponde a $\tilde{f}(\theta, u)$ independiente de u , es decir, reemplazando en 75 $\tilde{f}(\theta, u)$ por $\tilde{f}(\theta, 0)$ y teniendo en cuenta que para metales en general

$$\omega \gg \frac{V}{2\alpha_L} ; \frac{V}{2\alpha_s}$$

queda que

$$C_{M-S}(\phi) \approx \tilde{f}(\theta, 0)$$

La transformación inversa de la ecuación (75) por Fourier y Laplace es muy compleja por lo que es encarada como sigue:

$$\tilde{\phi}(\theta, u) = \int_0^\infty dt e^{-ut} \tilde{\phi}(\theta, t) = \phi_0(\theta) + u \tilde{\phi}(\theta, u) \quad (79)$$

donde $\phi_0(\theta) = \tilde{\phi}(\theta, 0^+)$ es decir que para un instante posterior a la introducción de la perturbación.

Resolviendo 75

$$\tilde{\phi}(\theta, u) = \frac{\phi_0(\theta)}{u - \tilde{f}(\theta, u)} \quad (80)$$

esto se puede invertir por Laplace para casos sencillos.

Si queremos resultados para estado estacionario lo podemos obtener anti-transformando (80) para $\tilde{f}(\theta, u) = \tilde{f}(\theta, 0)$ obteniendo nuevamente los resultados de Mullins y Sekerka.

Otro resultado es el que se obtiene antitransformando 80 para $u \rightarrow \infty$ (o más estrictamente para $u \gg \frac{1}{\tau}$) con lo que se obtienen los resultados para tiempos muy cortos. El criterio de estabilidad que se obtiene para estos tiempos muy

cortos es:

$$\mathcal{G}_S \sqrt{\frac{D^*}{\alpha_S}} + \mathcal{G}_L \sqrt{\frac{D^*}{\alpha_L}} > 2m G_c - 2T_m \Gamma \omega^2 \quad (81)$$

$$\frac{1}{\sqrt{D^*}} = \frac{k_S}{2k} \frac{1}{\sqrt{\alpha_S}} + \frac{k_L}{2k} \frac{1}{\sqrt{\alpha_L}} \quad (82)$$

que sólo sirve para un análisis de la primera tendencia de la interfaz. Al apartarse luego $\bar{\phi}(\theta, t)$ de $\bar{\phi}_0(\theta, 0)$ no se sabe si la interfaz volverá a plana o continuará deformándose.

La solución para tiempos largos depende de la posición de los puntos singulares de $\bar{\phi}(\theta, u)$ en el plano complejo u . Esto lleva a que el criterio más general de estabilidad que puede plantearse es que todas las raíces de la ecuación

$$u - \bar{f}(\theta, u) = 0 \quad (83)$$

estén en el semiplano izquierdo de u .

Pero la complejidad de $\bar{f}(\theta, u)$ hace difícil localizar las raíces de 83 de modo que no se obtiene un criterio práctico de estabilidad.

Una aproximación que supone que hay estado estacionario térmico pero que no en el campo de soluto que está basado en la realidad de que α_L y α_S son unas 10^3 veces mayores que D .

Esto equivale a hacer $u = 0$ en 65b y 65c y en las 71b y 71c. Los cálculos llevan a que el criterio de estabilidad final es:

$$\bar{f}(\theta, 0) < 0 \quad (84)$$

que al fin de cuentas corresponde al ya enunciado criterio de M-S y además demuestra que es necesario y suficiente.

Delves (10,11,12), como ya mencionamos, encara el mismo tipo de solución pero la diferencia estriba en que propone la perturbación en el campo de soluto y no en la interfaz por considerarla termodinámicamente más probable. En general los resultados a los que llega son semejantes a los de Sekerka.

Nuevamente Sekerka(13) luego de un excelente resumen indica cómo hallar

$\phi(x, t)$ en un desarrollo en serie alrededor de ω_0 que indica el ω para el cual $f(\omega)$ es un máximo.

El mismo autor(14) obtiene resultados de la evolución temporal de una perturbación del tipo:

$$\phi_0(x) = N \exp(-\beta x^2) \quad (84)$$

y obtiene como resultado una evolución senoidal pero ya pierde la posibilidad de plantear un criterio de estabilidad razonablemente simple y obtener nuevas ideas acerca del papel que juegan los diversos factores en mantener o no la estabilidad de la interfaz.

Hasta aquí hemos analizado el problema de solidificación y contemplado algunas posibilidades. Es posible obtener algunas ideas más acerca de la evolución de la esfera analizando brevemente los trabajos que describen el crecimiento de una esfera de un precipitado que crece a partir de una fase sólida sobresaturada.

Nichols y Mullins(15) hacen tal análisis y llegan a resultados interesantes en base a razonamientos en todo semejantes a los de M-S(3).

Teniendo en cuenta la difusión en la interfaz matriz-precipitado obtienen que:

$$\frac{\dot{\delta}}{\delta} = - \frac{B_1 \ell(\ell+1)(\ell-1)(\ell+2)}{R_0^4} \quad (85)$$

Considerando la difusión dentro de la esfera obtienen:

$$\frac{\dot{\delta}}{\delta} = - \frac{B_2}{R_0^3} \ell(\ell-1)(\ell+2) \quad (86)$$

Analizando que ocurre con difusión fuera de la esfera (se entiende difusión en volumen) llegan a:

$$\frac{\dot{\delta}}{\delta} = - \frac{B_2}{R_0^3} (\ell-1)(\ell+2)(\ell+1) \quad (87)$$

donde vemos que los tres términos son negativos es decir la difusión del soluto tiende a estabilizar la esfera.

Cahn(16) analiza la influencia en el proceso del hecho que la tensión superficial γ sea anisótropa.

ϵ_{lm} es el armónico esférico que describe la anisotropía de γ . Esto hace que la forma de equilibrio del cristal definida como una superficie de concentración de interfaz constante sea una esfera deformada según:

$$\gamma_{lm}^{eq} = \frac{R \epsilon_{lm}}{(l+2)(l-1)} \quad (88)$$

es decir la forma estable del cristal es una esfera deformada de acuerdo a la anisotropía de la interfaz.

Crecimiento dendrítico

El análisis teórico del crecimiento dendrítico está tratado en la literatura como el análisis de la evolución del extremo libre de una dendrita que crece en el seno de un líquido sobreenfriado. El análisis de las ramas secundarias no está ligado a este crecimiento sino al estudio de la inestabilidad de una interfaz cilíndrica y que sigue los lineamientos expuestos en el estudio de la inestabilidad de interfaces esféricas y planas que vimos más arriba.

El primer tratamiento del problema fue hecho por Ivanstov(17) en el que supone a la dendrita como un paraboloides de revolución con la temperatura de interfaz constante y que crece a velocidad constante.

De los resultados no es posible determinar el radio de curvatura ρ de la punta y la velocidad V de la misma en forma separada para un sobreenfriamiento dado, pudiendo ser las dendritas de crecimiento lento y ρ grande, o bien de crecimiento rápido y ρ pequeño.

Temkin(18) por una parte y Bolling y Tiller(19) por otra y en forma simultánea e independiente desarrollaron teorías que salvan el defecto de la teoría de Ivanstov.

Temkin(18) considera que la forma de la dendrita es un paraboloides de revolución pero la temperatura de su interfaz está modificada por efecto de la curva

tura y la cinética atómica de adhesión a la interfaz.

Estableciendo el equilibrio térmico en la punta determina la velocidad de crecimiento. El resultado del cálculo muestra que la velocidad V como función del radio de curvatura ρ de la punta tiene un máximo y considera que la condición de equilibrio es precisamente la que permite a la dendrita crecer con ese máximo de velocidad.

Considera además que la dendrita tarda un cierto tiempo en alcanzar la forma óptima por lo que sería de esperar dendritas cuya forma no cumple exactamente con la condición enunciada.

Bolling y Tiller(19) hacen aproximadamente el mismo desarrollo que Temkin pero con algunas consideraciones diferentes y discuten con mayor amplitud los aspectos físicos del problema.

En la solución matemática hacen algunas aproximaciones de utilidad. También desarrollan su teoría en base a que las condiciones llegan a un estado estacionario, para el cual, la velocidad de crecimiento es máxima y para un caso particular usan la condición de mínima producción de entropía, que, para el caso particular en estudio coincide con el criterio de máxima velocidad.

Kotler y Tarshis(20) hacen un resumen y análisis crítico comparativo de los trabajos de Ivanstov, Temkin y Bolling y Tiller mejorando la solución de Temkin teniendo en cuenta términos despreciados por éste.

Trivedi(21) complementa el trabajo de Kotler y Tarshis incluyendo más de los términos dejados de lado por Temkin. La solución también en este caso da una relación entre V y ρ que se resuelve tomando como condición adicional que la forma final es aquella que permite máxima velocidad de crecimiento.

Todas las descripciones analizadas valen para una aguja de material puro creciendo en un líquido sobreenfriado y cuya forma es un paraboloides de revolución.

Los resultados experimentales parecen no coincidir, salvo casos particulares, dentro de un amplio margen con las predicciones teóricas en particular por ser el caso real no equivalente a una aguja aislada sino más bien un conjunto de agujas que forman el árbol dendrítico.

Otro aspecto estudiado en crecimiento dendrítico es la desaparición, en forma continua, por disolución, de ramas dendríticas pequeñas y el crecimiento de las mayores (o más gruesas) a expensas de las primeras. Ello ocurre cuando los tiempos de solidificación son largos o bien cuando se hacen recocidos a temperaturas intermedias entre el solidus y el liquidus.

Kattamis y coautores (22,23) hacen varios modelos sencillos para analizar

el fenómeno con éxito relativo en los resultados pero que dan una idea clara de los fenómenos involucrados.

Bower y coautores(24) relacionan el espaciado de las ramas secundarias de las dendritas con el "tiempo local de solidificación" cuya relación con la velocidad de avance de las puntas de las ramas principales de las dendritas es incierto.

En la literatura por otra parte no hay estudios que relacionen el espaciado de las ramas secundarias con la velocidad de crecimiento de la rama principal de la dendrita.

Bolling y Fainstein-Pedraza(25) hallan una expresión que relaciona las condiciones térmicas y de soluto con el espaciado entre ramas primarias de un conjunto de dendritas que crecen en forma cooperativa. En este crecimiento las puntas de las dendritas definen un plano.

TRANSFERENCIA CALORICA EN SOLIDIFICACION

El primer tratamiento matemático de carácter general de los procesos de transferencia calórica que ocurren durante la solidificación de lingotes parece ser el de Schwarz(26,27). De este trabajo pueden deducirse muchos otros como casos particulares y que luego enumeraremos.

La ecuación diferencial que describe el proceso es:

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -c \frac{\partial T}{\partial t}$$

Las condiciones de contorno y del sistema para los cuales se busca solución son:

- 1a) la superficie de contacto metal-molde es un plano
- b) el contacto es tan perfecto que no hay salto de temperatura
- 2a) la extensión del líquido en la dirección z es infinita
- b) la extensión del molde en la dirección -z es infinita
- c) en las demás direcciones del espacio los medios enunciados no tienen ningún tipo de límite

- 3a) dentro de la masa de líquido reina a tiempo cero una temperatura uniforme T_c
- b) dentro del molde hay a tiempo cero una temperatura uniforme T_{po}
- c) fuera del calor latente de fusión no se considerará ninguna reacción dentro del líquido o entre el líquido y el sólido y/o el molde.
- d) los calores latentes de transformaciones del estado sólido son despreciados
- 4) modificaciones de la distribución de temperaturas debidas a convección no serán tenidas en cuenta
- 5) las propiedades térmicas de los materiales se consideran independientes de la temperatura. Sus diferentes valores para el líquido, el sólido y el molde son tenidas en cuenta.

Podemos agregar además que el líquido solidifica a una única temperatura (no hay rango de solidificación) y la interfaz S-L es plana no teniéndose en cuenta la segregación de cualquier tipo que fuere.

La Fig.6 muestra la distribución de temperaturas en un dado momento de la evolución del sistema

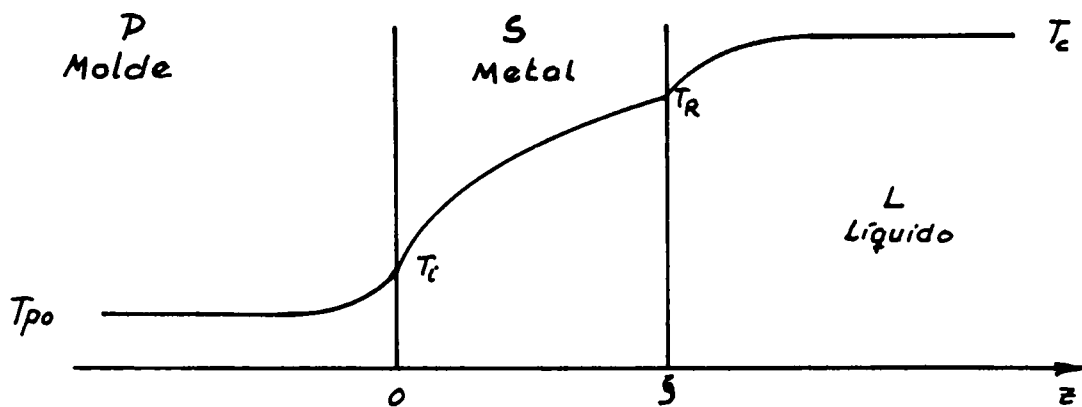


Fig. 6

La expresión matemática de las condiciones de contorno son las siguientes:
Interfaz metal-molde:

$$k_P \frac{\partial T_P}{\partial z} \Big|_{z=0} = k_S \frac{\partial T_S}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (90)$$

Interfaz metal-líquido:

$$k_L \frac{\partial T_L}{\partial z} \Big|_{z=\xi} - k_S \frac{\partial T_S}{\partial z} \Big|_{z=\xi} + L d_s \frac{d\xi}{dt} = 0 \quad (91)$$

para $t=0$

$$\left. \begin{array}{l} y \quad z \leq 0 \quad T_p = T_{p0} \\ y \quad z \geq 0 \quad T_L = T_c \end{array} \right\} \quad (92)$$

para $t > 0$

$$\left. \begin{array}{l} z \rightarrow -\infty \quad T_p \rightarrow T_{p0} \\ z \rightarrow \infty \quad T_L \rightarrow T_c \\ z = 0 \quad T_p = T_s = T_i = \text{cte.} \\ z = \xi \quad T_L = T_s = T_R = \text{cte.} \end{array} \right\} \quad (93)$$

La solución general propuesta tiene la siguiente forma

$$T_n(z,t) = A_n + B_n \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{\alpha_n t}} \right) \quad n = p, s, L \quad (94)$$

Haciendo que la ecuación 94 cumpla con todas las condiciones impuestas se determinan todas las constantes siendo finalmente la solución del problema la siguiente:

$$\xi = 2\phi \sqrt{\alpha_s t} \quad (95)$$

$$T_i = \frac{T_{p0} \operatorname{erf} \phi + M T_R}{M + \operatorname{erf} \phi} \quad (96)$$

$$T_p(z,t) = \frac{T_{p0} \operatorname{erf} \phi + M T_R}{M + \operatorname{erf} \phi} + \frac{T_R - T_{p0}}{1 + \frac{\operatorname{erf} \phi}{M}} \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{\alpha_p t}} \right) \quad (97)$$

$$T_s(z,t) = \frac{T_{p0} \operatorname{erf} \phi + M T_R}{M + \operatorname{erf} \phi} + \frac{T_R - T_{p0}}{M + \operatorname{erf} \phi} \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{\alpha_s t}} \right) \quad (98)$$

$$T_i(z,t) = \frac{T_R - T_c \operatorname{erf}(g\phi)}{\operatorname{erfc}(g\phi)} + \frac{S}{\operatorname{erfc}(g\phi)} \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{\alpha_L t}} \right) \quad (99)$$

$$\frac{b_L S \exp - (g\phi)^2}{\operatorname{erf}(g\phi)} - \frac{b_S (T_R - T_{p0}) \exp - \phi^2}{M + \operatorname{erf} \phi} + \sqrt{\pi \alpha_S} d_S L \phi = 0 \quad (100)$$

donde: T_c = temperatura de colada
 T_R = temperatura de interfaz S-L
 T_{p0} = temperatura inicial del molde
 T_i = temperatura de interfaz metal-molde
 S = sobrecalentamiento = $T_c - T_R$

$$b_n = \frac{k_n}{\sqrt{\alpha_n}} \quad n = p, s, L$$

$$M = \frac{b_s}{b_p}$$

$$g = \sqrt{\frac{\alpha_s}{\alpha_L}}$$

Hay, como dijimos, toda una serie de resultados que se pueden deducir de esta solución general como las de:

- Lyubov(28) que considera el sobrecalentamiento del líquido nulo, es decir $T_c = T_R$ y con ello el líquido no interviene en la evolución calórica del sistema. El resultado equivale a hacer $S = 0$ en la solución de Schwarz
- Chworinoff(29,30) considera un caso semejante a Lyubov es decir $S = 0$ pero con muy baja extracción calórica en el molde (por ejemplo molde de arena) que se refleja en M muy grande. En la Ref.29 Chworinoff incluye en el calor latente de solidificación al calor de sobrecalentamiento y al de transformación de hierro δ en δ' .

- c) Neumann(31): en este caso tenemos nuevamente las condiciones de Schwarz pero la temperatura del molde y de la interfaz sólido-molde es igual y constante. Esto hace que $M = 0$.
- d) Lightfoot(32) estudia un caso semejante al de Neumann, o sea $M = 0$, con la simplificación adicional de que las propiedades térmicas del sólido y el líquido son las mismas.
- e) Stefan(33) trata el problema de Neumann pero sin sobrecalentamiento, es decir, $M = 0$; $S = 0$. Esta solución tiene una gran importancia histórica pues parece ser el iniciador del tratamiento matemático de la evolución térmica en el proceso de solidificación.

En este conjunto de soluciones en que la resistnecia térmica sólido-molde es nula sólo queda por analizar la solución de Adams.

Adams(34) encara la solución del problema de Lyubov, es decir sobrecalentamiento del líquido nulo, analizando el flujo de calor en un punto z cualquiera del sólido. Las condiciones de contorno son las mismas que las de Schwarz.

$$\dot{q} = -d_s L \frac{d\delta}{dt} + d_s c_s \int_z^{\delta} \frac{\partial T}{\partial t} dz \quad (101)$$

además:

$$\frac{\partial T}{\partial z} = - \frac{\dot{q}}{k_s} \quad (102)$$

de 101 y 102 se puede obtener:

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{L}{c_s \alpha_s} \frac{d\delta}{dt} - \frac{1}{\alpha_s} \int_z^{\delta} \frac{\partial T}{\partial t} dz \quad (103)$$

$$\int_{T_i}^T dT = \int_0^z \frac{\partial T}{\partial z} dz.$$

$$T_s(z,t) - T_i = \int_0^z \frac{L}{c_s \alpha_s} \frac{d\delta}{dt} dz - \int_0^z \frac{1}{\alpha_s} \int_z^{\delta} \frac{\partial T}{\partial t} dz dz$$

$$= \frac{L}{c_s \alpha_s} \frac{d\delta}{dt} z - \frac{1}{\alpha_s} \int_0^z \int_z^{\delta} \frac{\partial T}{\partial t} dz dz \quad (104)$$

donde el primer término es el de "calor latente" y el término con la integral es el de "calor específico".

Haciendo un proceso iterativo para resolver 104 se llega a que

$$T_s(z,t) - T_i = \frac{L}{c_s \alpha_s} \frac{d\xi}{dt} z + \frac{1}{\alpha_s^2} \frac{L}{c_s} \left(\frac{d\xi}{dt} \right)^2 \left(\frac{\xi z}{2} - \frac{z^3}{6\xi} \right) \quad (105)$$

donde para $z = \xi$ tengo que:

$$\frac{c_s (T_R - T_i)}{L} = \frac{\xi}{\alpha_s} \frac{d\xi}{dt} + \frac{1}{\xi} \left(\frac{\xi}{\alpha_s} \frac{d\xi}{dt} \right)^2 + \dots \dots \quad (106)$$

con lo cual tenemos la evolución de la interfaz S-L.

Schwarz(26) analiza también el caso en que hay una resistencia térmica en la interfaz molde-líquido o sea corresponde al instante inmediato posterior a la colada cuando aún no se ha formado sólido.

Para ello sólo cambia el punto 1b) de las condiciones de contorno reemplazándolo por:

- 1b) la superficie de contacto tiene una resistencia térmica que provoca un salto de temperatura. El flujo de calor a través de tal resistencia es proporcional al salto de temperatura.

El flujo de calor a través de esta capa límite es:

$$\dot{q} = h_i (T_{iL} - T_{iP}) \quad (107)$$

La solución general es del tipo:

$$T_n = A_n + B_n \left\{ \operatorname{erf} \frac{|z|}{2\sqrt{\alpha_n t}} + e^{h_n |z| + h_n^2 \alpha_n t} \operatorname{erfc} \left(\frac{|z|}{2\sqrt{\alpha_n t}} + h_n \sqrt{\alpha_n t} \right) \right\} \quad (108)$$

$n = L, P$

y la solución del sistema es

$$h_P = \frac{h_i (b_P + b_L)}{k_P b_L} \quad h_L = \frac{h_i (b_P + b_L)}{k_L b_P} \quad (109)$$

$$T_p = \frac{T_{po} + T_c M}{1 + M} + \frac{T_{po} - T_c}{1 + \frac{1}{M}} \left\{ \operatorname{erf} \frac{|z|}{2\sqrt{\alpha_p t}} + e^{h_p |z| + h_p^2 \alpha_p t} \operatorname{erfc} \left(\frac{|z|}{2\sqrt{\alpha_p t}} + h_p \sqrt{\alpha_p t} \right) \right\} \quad (110)$$

$$T_L = \frac{T_{po} + T_c M}{1 + M} + \frac{T_c - T_{po}}{1 + M} \left\{ \operatorname{erf} \frac{|z|}{2\sqrt{\alpha_L t}} + e^{h_L |z| + h_L^2 \alpha_L t} \operatorname{erfc} \left(\frac{|z|}{2\sqrt{\alpha_L t}} + h_L \sqrt{\alpha_L t} \right) \right\} \quad (111)$$

Esto permitiría calcular el tiempo muerto t_m que es el tiempo que transcurre desde el momento de colada hasta que aparece el primer sólido momento en el cual el líquido junto a la interfaz molde-líquido (o sea $z = 0$) alcanza la temperatura de interfaz T_R .

Haciendo $T_L = T_R$; $z = 0$ en la ecuación (111) podemos despejar en principio t_m como:

$$e^{h_L \alpha_L t_m} \operatorname{erfc} h_L \sqrt{\alpha_L t_m} = \frac{T_R - T_{po} - SM}{T_c - T_{po}} \quad (112)$$

Adams(34) encara también la solución aproximada del problema de solidificación planteado por Schwarz.

Para simplificar el modelo considera al líquido sin sobrecalentamiento con lo cual desaparece del problema térmico.

Para resolverlo considera dentro del "espesor" de la interfaz metal-molde un plano de temperatura invariable T_i con lo cual se divide al problema en dos partes: una que es el líquido, el metal y parte de la interfaz metal-molde hasta el plano de temperatura constante; el resto (parte restante de la interfaz y el molde semi infinito) forma la otra parte.

Las conductividades térmicas que quedan a ambos lados del plano son:

$$h_p = \left(1 + \frac{1}{M}\right) h_i \quad (113)$$

$$h_s = (1+M) h_i \quad (114)$$

La solución del problema consiste en resolver el problema de Lyubov ($h_i = \infty$) y considerar la temperatura de interfaz hallada como la temperatura del plano enunciado.

Luego realiza un cálculo iterativo como en el caso visto anteriormente y una simplificación razonable llegando a los siguientes resultados:

$$E = \frac{L}{2c_s (T_R - T_i)} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4c_s (T_R - T_i)}{3L}} \right) \quad (115)$$

$$t = \frac{E}{2\alpha_s} \xi^2 + \frac{E k_s}{h_s \alpha_s} \xi \quad (116)$$

y para valores muy grandes de t o h_s

$$\xi = \sqrt{\frac{2\alpha_s t}{E}} + \frac{k_s}{h_s} \quad (117)$$

La obra de Carlsaw y Jaeger(35) contiene las soluciones tratadas y muchas otras de gran utilidad.

También están resumidos todos los trabajos aquí citados y otros semejantes en dos trabajos de revisión de Prates y Biloni(36,37).

El último trabajo citado(37) incluye otras soluciones aproximadas que se basan en desarrollos similares a los de Adams(34).

Así tenemos la solución de London y Seban(38) que presupone una distribución lineal de temperaturas en el sólido.

Megerlin(39) y Hills(40) consideran distintas distribuciones cuadráticas de temperatura en el sólido.

Hrycak(41) considera un líquido con sobrecalentamiento y una distribución lineal de temperaturas en el sólido.

Jones(42) hace un estudio comparativo de las distintas soluciones.

Pires y coautores(43) estudian el problema con un análisis matemático sencillo que sin embargo le permiten excelentes resultados.

Consideran el mismo problema de Adams(34) que podemos resumir como molde y líquido semi-infinitos y una resistencia térmica de la interfaz metal-molde finita.

En el sistema consideran actuantes tres resistencias térmicas:

R_p = resistencia térmica del molde

R_i = resistencia térmica de la interfaz metal-molde

R_s = resistencia térmica del material solidificado

El tiempo necesario para solidificar un espesor ξ está dado por la suma de tres tiempos:

t_1 = tiempo necesario para solidificar un espesor ξ si sólo actúa la resistencia térmica del molde

t_2 = tiempo necesario para solidificar un espesor ξ si sólo actúa la resistencia del material que solidifica

t_3 = tiempo necesario para solidificar un espesor ξ si sólo actúa la resistencia térmica metal-molde

$t_1 + t_2$ está dado por la solución de Lyubov(28)

$$t_1 + t_2 = \frac{\xi^2}{4\phi^2\alpha_s}$$

donde ϕ se obtiene resolviendo la ecc 100 para las condiciones de Lyubov, es decir:

$$\phi \operatorname{erf} \phi \exp \phi^2 - \frac{(T_R - T_{p0}) c_s}{\sqrt{\pi} L} = 0$$

t_2 lo determinan como:

$$t_3 = \frac{L d_s}{h_i (T_R - T_{p0})} \xi$$

es decir obtienen una solución de la forma:

$$t = \frac{1}{4\phi^2\alpha_s} \xi^2 + \frac{L d_s}{h_i (T_R - T_{p0})} \xi$$

Esta solución formalmente es semejante a la de Adams(34) ecc 115 y 116 aunque los coeficientes son diferentes.

METALOGRAFIA

La metalografía óptica es una de las herramientas más efectivas que se puede utilizar en el estudio de la solidificación de metales.

Esta técnica se ve complementada y ampliada por la microsonda electrónica, la microscopía electrónica y la utilización de trazadores radioactivos.

En general todas estas herramientas que tiene el solidificacionista a su alcance le permiten obtener una "autopsia" del proceso. La utilización de materiales orgánicos transparentes permite hacer un estudio directo de la evolución del proceso de solidificación.

Cuenta la microscopía óptica con una amplia gama de posibilidades que van de recursos relativamente simples como la iluminación oblicua, campo oscuro, luz polarizada hasta las más complejas como el contraste de fase, la interferometría, la fluorescencia y la microdurometría. Todas ellas son de gran utilidad.

No es posible dar indicaciones o técnicas de observación generales. La bibliografía suele contener no sólo la técnica de preparación del espécimen sino la manera de observación empleada.

No obstante ello suele ser conveniente invertir algún tiempo en ensayar las diferentes posibilidades aún en los pasos intermedios de la preparación de las probetas ya que pasos posteriores pueden enmascarar o destruir detalles de interés. Como ejemplo podemos mencionar en Zn y Zr es posible observar los granos por medio de luz polarizada sin necesidad de ataque alguno.

En otros casos el pulido, por diferentes propiedades de las fases presentes no deja la superficie absolutamente plana sino que aparece un relieve que las delimita. Este relieve puede ser exagerado utilizando el contraste de fase y aún medido por medio del interferómetro.

La observación al microscopio de la probeta depende, en muchos casos, más del equipo a disposición del investigador que de su habilidad manual; por lo que es importante el conocimiento detallado del equipo, sus accesorios y su correcto manejo. No ocurre lo mismo con la preparación de las probetas. Si bien aparatos y dispositivos de laboratorio permiten un trabajo rápido y cómodo, con muy pocos elementos básicos y sencillos se pueden obtener probetas satisfactorias.

Aquí es fundamental la habilidad y paciencia del operador.

En solidificación se han obtenido resultados importantes con solo mirar superficies sin ninguna preparación previa. Así por ejemplo, Tiller y asociados(2) observando interfaces sólido-líquido decantadas, desarrollaron la teoría del so-

breenfriamiento constitucional como viéramos en la Pag.1 y siguientes. Este tipo de resultado puede verse enmascarado por la delgada capa de líquido que queda adherida a la interfaz en el momento de la decantación (44,45).

Biloni y Morando(46) determinaron por la observación de superficies directas de fundición el origen de la zona acoquillada.

En un estudio sobre inestabilidad de interfaz Biloni, Bolling y Cole(47) por interferometría muestran que en una superficie decantada que lo que se creía que eran proyecciones de la interfaz eran en realidad depresiones.

El primer paso en la preparación de las superficies a observar suele ser el pulido mecánico clásico que suele terminar con suspensiones de alúmina, magnesia, rojo de joyero o diamante. Todo este proceso si no es aplicado correctamente puede distorsionar totalmente la superficie.

Efectuado con cuidado se puede obtener según el caso una superficie completamente lisa y especular o en algunos casos en un microrelieve proveniente de la diferente resistencia a la abrasión de la estructura en estudio y ya brindar información sin ningún otro tratamiento.

Para eliminar los vestigios de material deformado en la superficie de observación se complementa el pulido mecánico por un pulido químico o electrolítico. En casos particularmente difíciles se suele cortar las probetas por medio de electroerosión, sierra química o sierra electrolítica y luego pulir química o electrolíticamente lo que permite obtener probetas exentas de deformaciones mecánicas aunque el tiempo requerido puede ser muy elevado.

El pulido electrolítico suele hacerse en celdas sencillas o bien con aparatos automáticos tipo "Disa Electropol". Cuando la pieza es grande, el método del tampón desarrollado por Jacquet(48) sirve para tratar un área reducida de ella.

En los dos métodos, químico y electrolítico, la superficie que se obtiene puede ser completamente especular o tener un microrelieve generado por diferencia de reacción de la estructura en estudio y su observación sin ningún tratamiento ulterior puede resultar de utilidad.

Finalmente el espécimen es sometido a un proceso de "revelado" de estructura. Hay varias maneras de realizarlo pero los más comunes son el químico y el electrolítico; otros como la oxidación térmica y el bombardeo iónico son menos utilizados.

El ataque químico consiste en la disolución o corrosión diferencial de los distintos elementos de la estructura y en algunos casos su teñido.

El ataque o revelado electrolítico puede efectuarse ya sea en el mismo electrolito que se utilizó para el pulido, con sólo cambiar las condiciones de fun-

cionamiento de la celda o tampón, o bien con un electrolito diferente.

Este método utilizando el mismo electrolito de pulido para el ataque y con equipo automático se utiliza en el presente trabajo para el estudio de aleaciones de Al-Cu.

Una variante del ataque electrolítico es la oxidación anódica. Generalmente se crece una capa epitaxial de óxido transparente cuyo espesor varía en función de los detalles de la sub-estructura presente dando al iluminarlos convenientemente colores de interferencia, o bien pueden ser ópticamente activos respondiendo a la luz polarizada o contener en su interior las impurezas o solutos con la distribución original y que tiñen al óxido.

La técnica de la oxidación anódica se utiliza en este trabajo en el estudio de la aleación de Al-Ti.

Los métodos de ataque electrolítico permite obtener mapas muy detallados de la distribución de soluto.

La microsonda electrónica, que en condiciones favorables, permite analizar sobre la probeta zonas de aproximadamente 1 micrón cúbico junto con la técnica de los trazadores radioactivos permite obtener datos cuantitativos de la distribución de soluto y es posible, en algunos casos, hallar una buena relación entre los resultados metalográficos y los de microsonda como en el trabajo de Calvo y Biloni(49) en que es posible asociar concentraciones de soluto determinadas con microsonda a colores producidos por capas epitáxicas en condiciones estrechamente controladas con lo que sería posible hacer una determinación semicuantitativa por medio de la metalografía óptica de las concentraciones de soluto dentro de una misma fase.

El estudio detallado del mapa de segregación, unido a los datos aportados por las teorías de inestabilidad de interfaces, más el estudio de interfaces decantadas, permiten determinar la evolución del proceso de solidificación por la que pasó la pieza en estudio.

Mención aparte merecen los trabajos de Jackson, Hunt y asociados(50, 51 y 52) en los que en base a materiales orgánicos transparentes que tienen propiedades termodinámicas adecuadas pueden analizar la evolución del proceso de solidificación tanto bajo microscopio como en simulación de lingotes en forma macroscópica. El comportamiento de tales materiales orgánicos es muy semejante al de metales con lo que es posible obtener resultados cualitativos muy interesantes pero cuya extrapolación a metales debe realizarse con sumo cuidado.

CAPITULO II

CRECIMIENTO CRISTALINO EN EL SENO DE UN LIQUIDO

1. Parte experimental y resultados

Biloni y Chalmers(53) introducen el concepto de solidificación pre-dendrítica en base al estudio microscópico de la superficie de lingotes en contacto con la lingotera o molde. Estas zonas pre-dendríticas son los primeros puntos de nucleación y crecimiento del sólido y toman en general una forma hemisférica, que a partir de cierto punto da lugar a la evolución de una sub-estructura celular o celular dendrítica.

La denominación "pre-dendrítica" se utilizó para designar estos cristales que todavía no presentan las ramas y estructura arborescente orientada según ejes cristalográficos que caracteriza a la dendrita.

Analizando el interior de lingotes se suelen ver estructuras de las mismas características que las descritas(53) que han crecido en el seno del líquido y tienen morfología esferoidal. Biloni y Chalmers(54, 55) que las denominan pre-dendritas y Southin(56) que las denomina "cabezas de cometa", muestran resultados en tal sentido.

En general tres son los orígenes que se les atribuyen a tales cristales, y ellos son:

- 1°) cristales nucleados durante la colada en o cerca de las paredes de la lingotera o molde.
- 2°) ramas rotas de dendritas.
- 3°) cristales nucleados en la superficie libre de lingotes colados, que se enfrían lentamente en contacto con el aire y que luego se hunden en el líquido.

Cualquiera sea el origen de tales cristales lo que aparece como evidente es que crecen en un líquido cuya temperatura está muy cercana al punto de fusión, perdiendo calor hacia el líquido muy lentamente y alcanzan dimensiones considerables antes de presentar una inestabilidad visible. Finalmente, son atrapados por la zona columnar que viene evolucionando desde las paredes de la lingotera.

En el momento en que estos cristales, que de aquí en más llamaremos zonas iniciales (Z-I), son alcanzados por el frente de solidificación que viene de las

paredes de la lingotera, cambian totalmente su régimen de extracción calórica y siguen evolucionando con una estructura igual a la del resto del sólido como puede apreciarse en la Fig.7.

En este capítulo no es nuestra intención discutir el origen de estas zonas iniciales sino analizar su evolución y cambio de morfología frente a la variación de la concentración de soluto.

A. TRABAJOS PRELIMINARES

Crecimiento cristalino de materiales orgánicos

Siguiendo los trabajos de Jackson y Hunt (50 y 51) se intentó, mediante la utilización de sustancias orgánicas con propiedades térmicas de características similares a metales, reproducir el crecimiento de zonas iniciales bajo microscopio a fin de estudiar su evolución y obtener un registro cinematográfico del mismo.

Se ensayaron dos métodos. El más sencillo de ambos fué descrito por D. Gordon(57) y consiste en una celda (Fig.8) formada por dos placas cuadradas de

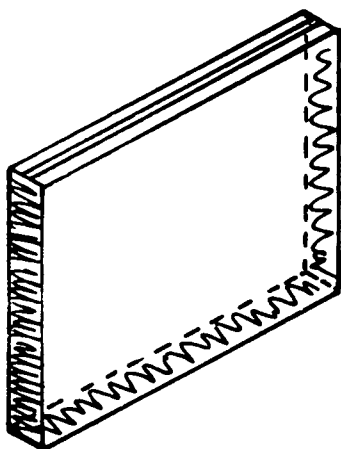


Fig. 8

vidrio de 5 cm. de lado con una separación de algunas décimas de mm. y cerrada por tres de sus lados con resina epoxi. La celda se llena con la sustancia orgánica en estudio que en nuestro caso fue tetrabromuro de carbono, material que funde a unos 70°C. Introducido en la celda se calienta ésta fundiendo su contenido. En estas condiciones se la introduce en un proyector de diapositivas común y sobre la pantalla de proyección es posible observar con todos sus detalles y buena magnificación todo el proceso de solidificación.

Como las condiciones de solidificación son así poco controlables los resultados sólo tienen un valor cualitativo y no permiten una filmación fácil.

Con un poco de práctica es posible obtener registros fotográficos con bas-

tante sencillez colocando la celda en el portanegativos de una ampliadora fotográfica y hacer el proceso tal cual se haría para obtener una ampliación fotográfica común y corriente.

El otro método consistió en la utilización de una platina fría para microscopio y en ella fueron tomadas varias secuencias filmadas.

La platina fría construida para realizar la experiencia tiene como elemento principal un Frigistor(58) que es una pequeña bomba de calor que permite enfriar una muestra pequeña por medio del efecto Peltier(59).

Estos dispositivos son generalmente de reducidas dimensiones; el utilizado por nosotros mide 7 x 10 x 57 mm. y para su funcionamiento sólo necesitan un disipador de calor y una fuente de corriente continua de baja tensión (unos 10 voltios) y corriente media (unos 10 amperios).

En el dispositivo utilizado los elementos enfriadores están distribuidos en los filamentos. Los elementos están interconectados eléctricamente por láminas de cobre que a su vez permiten el fácil paso del calor. Para evitar que tanto la lámina enfriada como el disipador cortocircuitaran los elementos hubo que aislarlos eléctricamente con una delgada lámina de mica asegurándose el buen contacto térmico con grasa de siliconas.

Las Figs. 9 y 10 muestran los detalles de construcción de la platina fría.

La aleta enfriadora se aisló del ambiente con plástico expandido y para evitar la condensación de humedad en las zonas de observación se encerró la parte de interés en una caja hermética a la que entra el objetivo del microscopio a través de una cúpula de goma que permite la fácil exploración. La humedad presente inicialmente en la cámara se condensa en partes que no son de interés para la observación, por lo que no presenta ningún tipo de inconveniente.

RESULTADOS OBTENIDOS

Crecimiento de dendritas libres en el seno de un líquido

Los resultados obtenidos están resumidos en una secuencia extraída directamente de las películas obtenidas. El material utilizado fue ciclohexanol. Los fotogramas reproducidos a 180 aumentos son uno cada dos segundos (la filmación fue hecha a 12 c.p.s.) y puede verse en las Figs. 11a, b y c.

Ellas muestran el crecimiento de dendritas en el seno del líquido que llena la celda.

De esta serie y otras del mismo tipo se pueden determinar la velocidad de crecimiento de las dendritas. Las mediciones están resumidas en las Figs. 12, 13 y 14, en las que los puntos corresponden a la interpolación utilizada y las barras la zona en que se hallan distribuidos los puntos experimentales. Para mantener la claridad de la figura se han suprimido la mitad de los puntos.

La interpolación hecha por cuadrados mínimos muestra un mejor ajuste de una ecuación del tipo

$$z = a_1 t^2 + a_2 t + a_3 \quad (118)$$

que una del tipo

$$t = a_1 z^2 + a_2 z + a_3 \quad (119)$$

Sin embargo, según Carslaw y Jaeger(34) una esfera o un cilindro crece en el seno de un líquido sobreenfriado según una ley del tipo

$$R \propto t^{1/2} \quad (120)$$

Esta discrepancia quizá se deba al hecho de que no conocemos la evolución de las temperaturas de la masa del líquido la cual no hemos registrado y además de que la dendrita no tiene que volucionar necesariamente como lo hacen una esfera o un cilindro.

Sin embargo estos no son los resultados más interesantes que hemos podido obtener.

El análisis detenido de la Fig.11c, de la cual la Fig.15 es un detalle, permite observar ramas secundarias torcidas o desviadas. También es posible observar el crecimiento competitivo de las ramas secundarias en que las más gruesas sobrepasan otras de menor diámetro cambiando de tal modo el espaciado de las mismas.

Esto último parece ser un fenómeno independiente del proceso de engrosamiento descrito por Kattamis y colaboradores (22, 23) y Bowers y colaboradores (24)

mencionado en la introducción lo que sería en todo caso la evolución posterior de esta sub-estructura al permanecer a temperaturas intermedias entre el líquidus y solidus y por el cual el sistema trata de reducir su energía libre interfacial disolviendo las ramas delgadas para engrosar las de mayor diámetro.

B. MORFOLOGIA TRIDIMENSIONAL DE ZONAS INICIALES EN ALEACIONES DE Al-Cu

1. Método Experimental

Con aluminio de pureza 99,99% y cobre de pureza 99,99% se prepararon las siguientes aleaciones: Al-0,1% Cu; Al-0,5% Cu; Al-1% Cu y Al-2% Cu, todas ellas en peso.

Estas aleaciones y aluminio 99,99% de pureza fueron colados en lingotera de grafito de 1 cm. de pared, se obtuvieron lingotes de \emptyset 4 cm. y 6 cm. de alto con sobrecalentamientos desde 5 a 60°C.

Las observaciones metalográficas de la sub-estructura de segregación se hicieron utilizando el siguiente método:

- 1) Se cortaron longitudinalmente los lingotes y con un ataque macrográfico se determinaron las zonas de interés.
- 2) Las zonas elegidas se pulieron y atacaron electrolíticamente con un equipo "DISA Electropol" utilizando el reactivo designado como A2. El Apéndice II-2 da detalles más completos de las técnicas metalográficas utilizadas.
- 3) A fin de obtener una imagen tridimensional se hicieron una serie de pulidos y ataques sucesivos cuidando de mantener el paralelismo entre los diversos cortes. El Apéndice II-1 detalla las técnicas utilizadas.

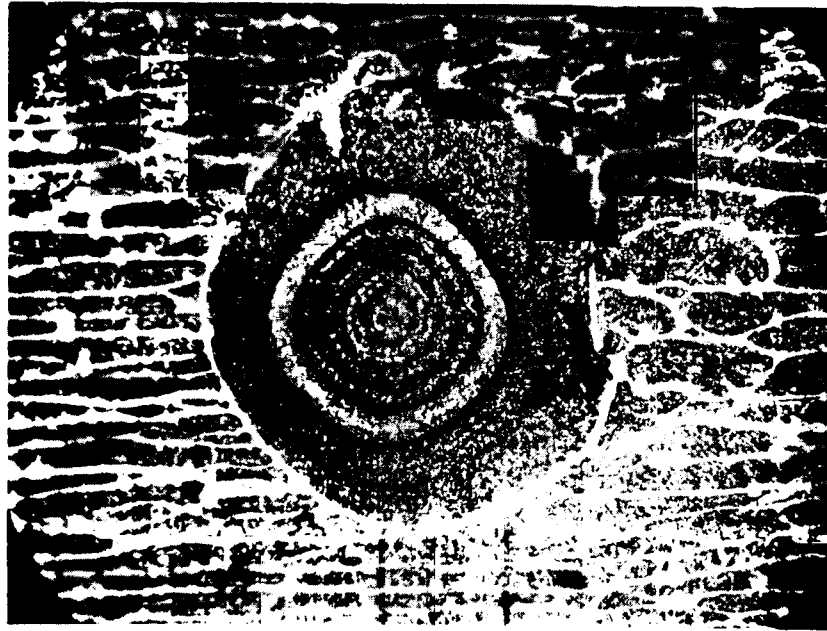
2. Resultados experimentales

i) Al 99,99%

La Fig.16 muestra el aspecto general con pocos aumentos de las zonas iniciales tal cual se encuentran en la masa del lingote en tanto que en la Fig.17, se pueden apreciar algunos cortes de las Z-I junto con la reconstrucción de la misma.

Analizando varias series de cortes se ha podido establecer el diámetro promedio de las zonas iniciales en unos 400 micrones.

Estudiando las secciones con detenimiento es posible advertir una línea clara que rodea la Z-I que sería la capa de soluto rechazada por la interfaz y que queda parcialmente atrapada por el frente de solidificación que avanza desde las paredes de la lingotera que se encuentra a la izquierda de la figura.



dirección de extracción calórica

Figura 7. - Zona inicial en el interior de un lingote de estaño pureza comercial \varnothing 40mm alto 90 mm colado en lingotera de grafito de 10 mm de pared. Sobre calentamiento de colada 5°C . Pulido y ataque Disa Electropol reactivo A2. 300 x.

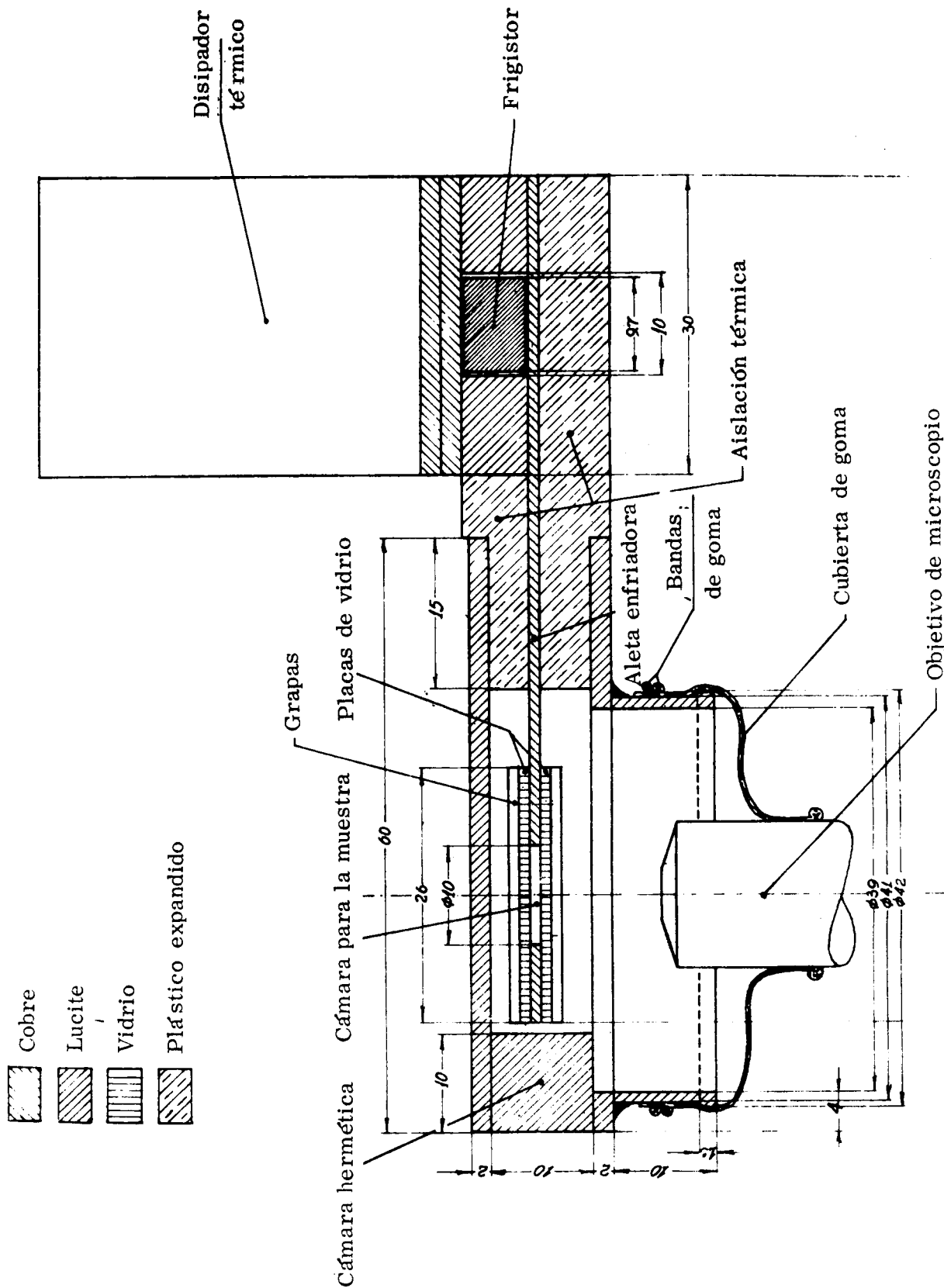


Figura 9. - Esquema de la platina fría.

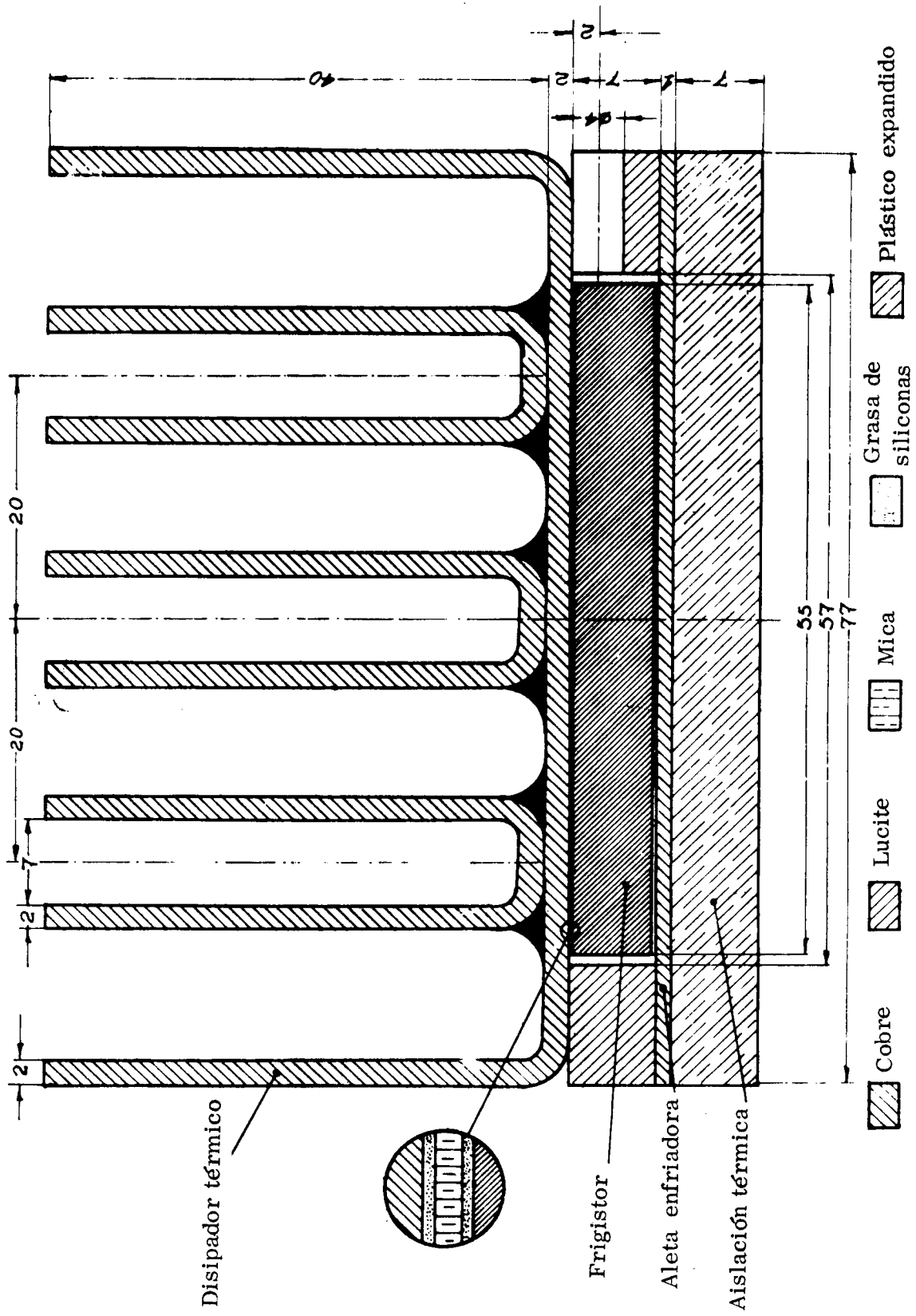


Figura 10.- Platina fría detalle del disipador térmico.

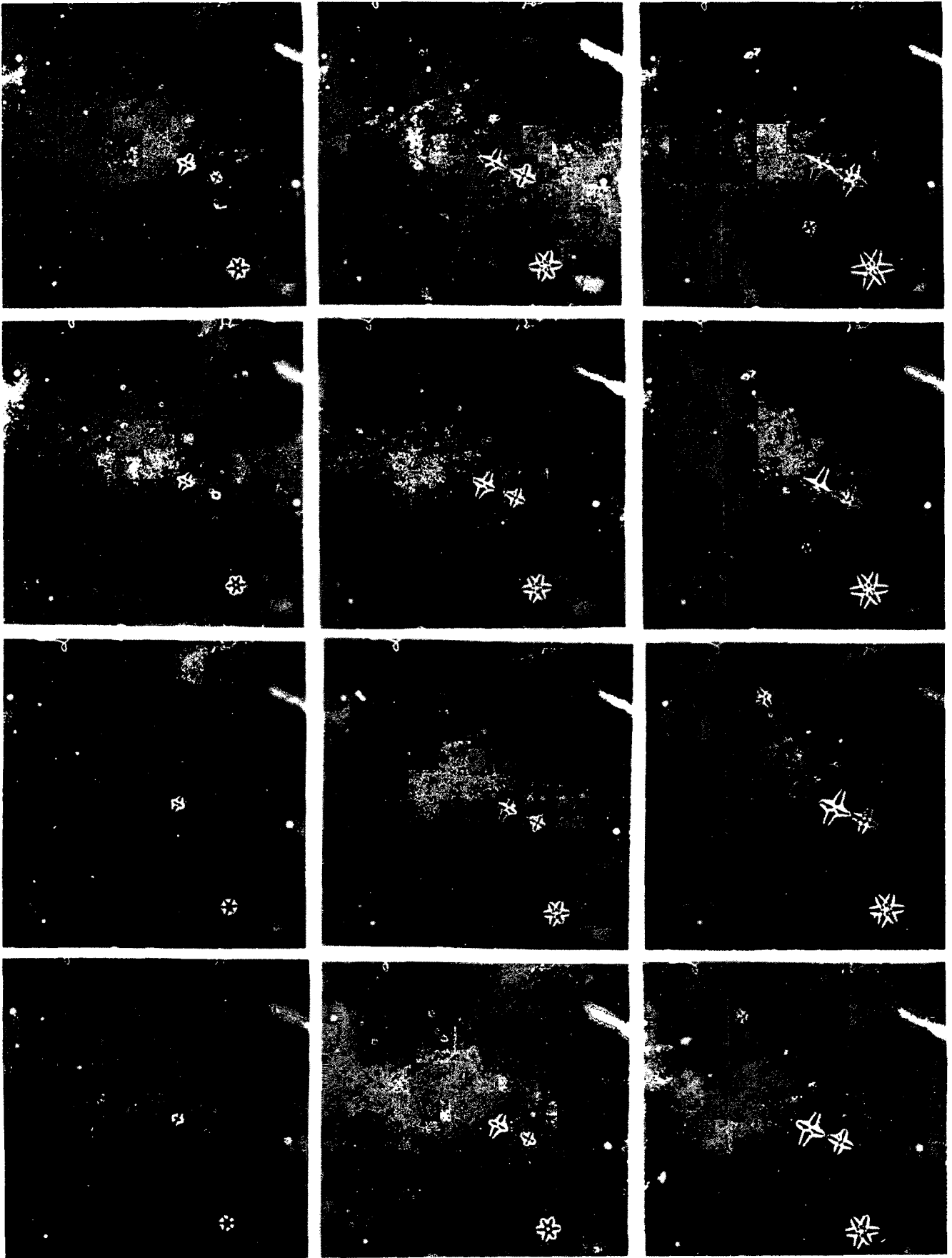


Figura 11a.

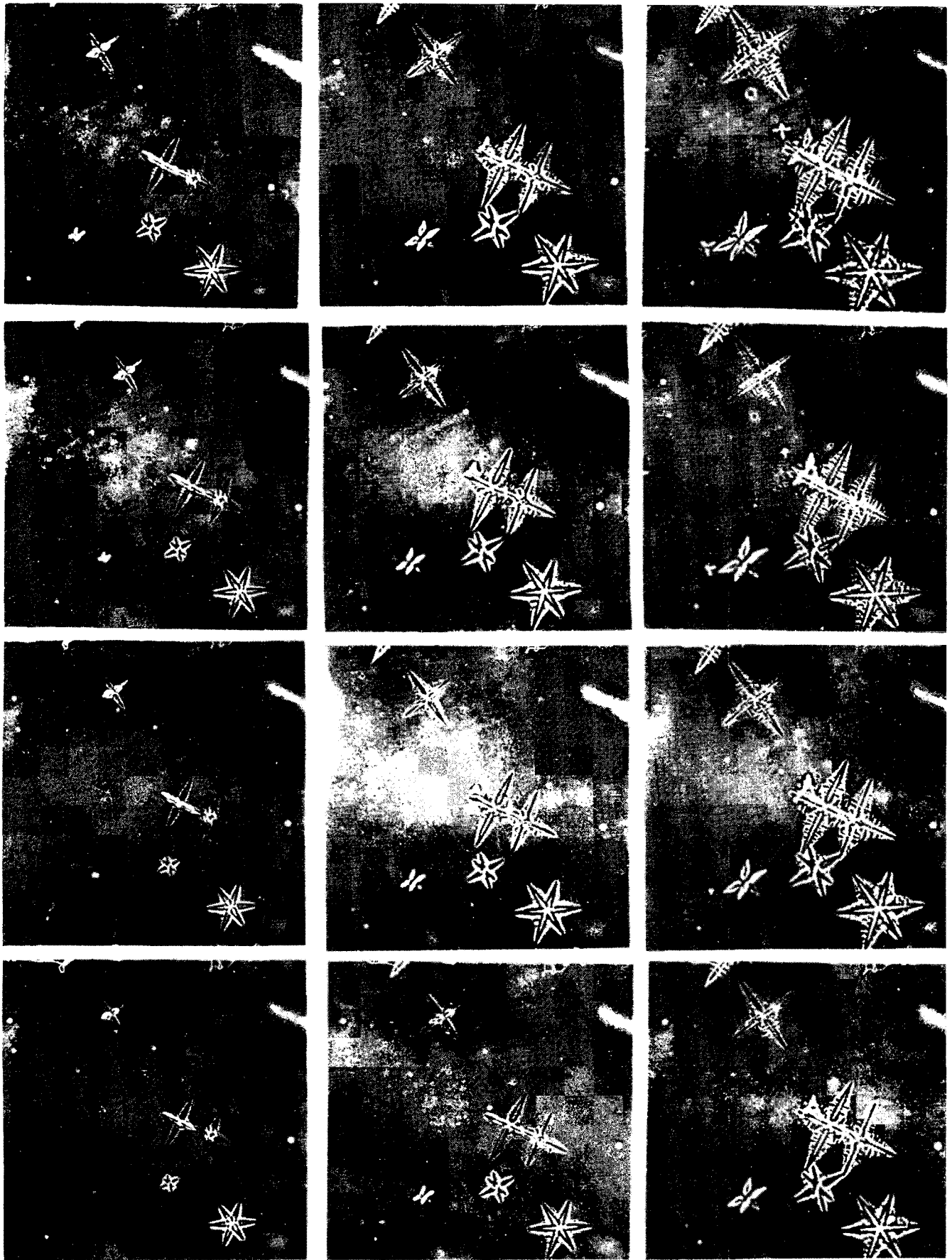


Figura 11b.

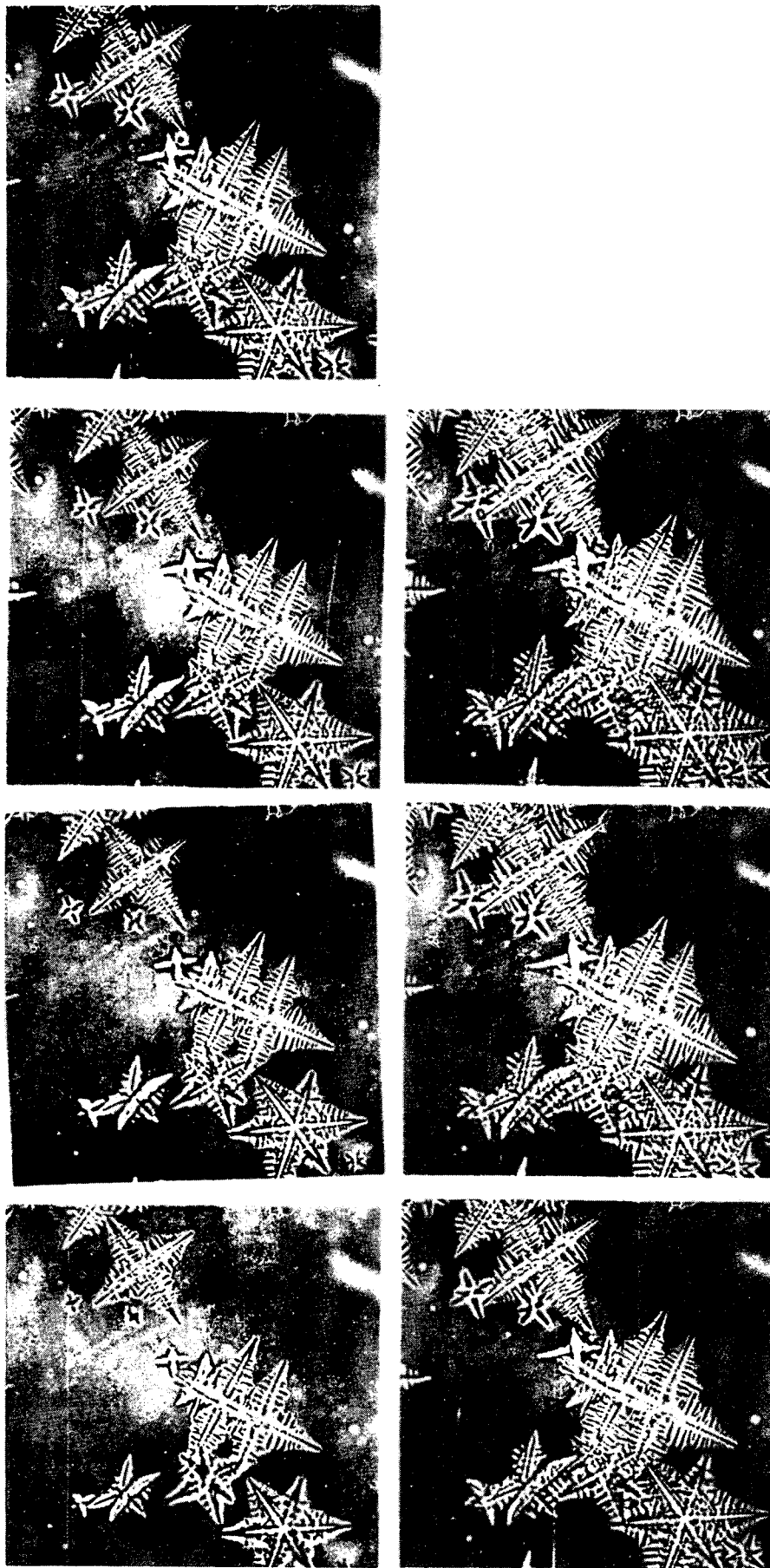


Figura 11c. - Secuencia fotográfica del crecimiento de dendritas
libres de ciclohexanol . Hexanol a 1 cuadro cada
2 segundos. 180 x.

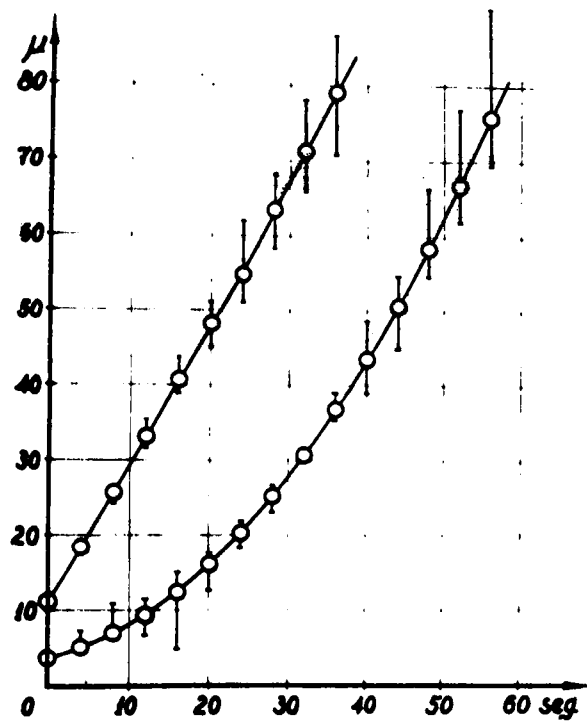


Figura 12.- Tamaño de dendritas libres de ciclohexanol en función del tiempo.

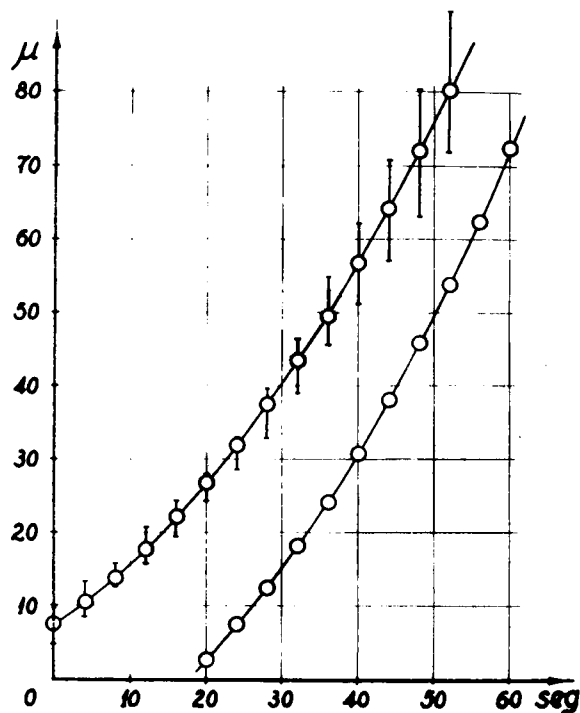


Figura 13.- Tamaño de dendritas libres en ciclohexanol en función del tiempo.

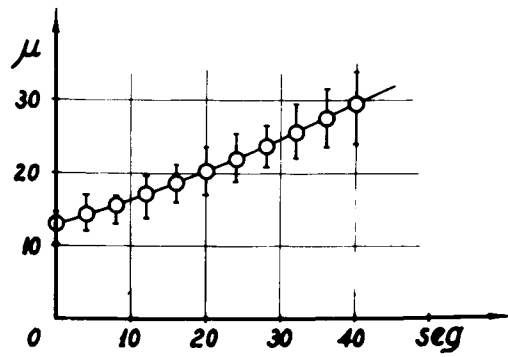


Figura 14.- Tamaño de una dendrita libre en ciclohexanol en función del tiempo

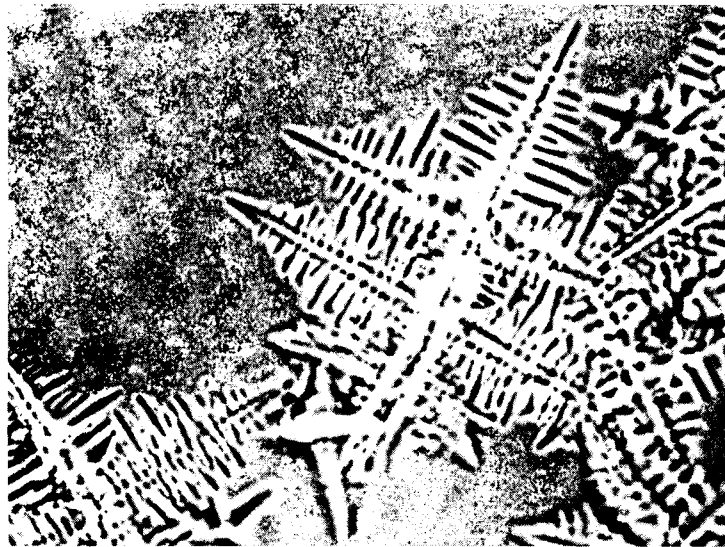


Figura 15.- Dendrita libre en ciclohexanol donde se ven ramas secundarias torcidas y/o superadas. 400 x.

Ese mismo frente al tocar a la Z-I cambia drásticamente su régimen de extracción calórica y sigue evolucionando con una sub-estructura celular semejante al resto de la matriz. Es posible advertir en las figuras cómo la sub-estructura celular que nace en la Z-I "perfora" la capa rica en soluto.

ii) Al 0,1% Cu

La Fig.18 muestra el aspecto de las Z-I junto con algunos cortes en los que se observan algunas diferencias respecto del caso anterior.

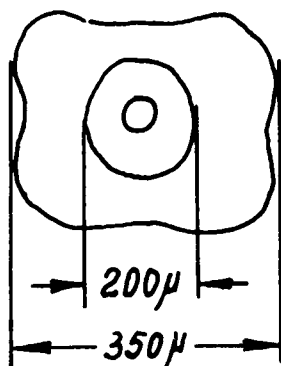


Fig.19

El tamaño de la Z-I no ha variado en mucho ya que el "lado" en promedio tiene unos 350 micrones (Fig. 19). Los anillos aproximadamente circulares tienen un diámetro promedio de unos 200 micrones.

La forma ha dejado de ser esférica para asemejarse a un trébol de cuatro hojas, lo que muestra que ya hay una cierta inestabilidad o al menos una forma compatible con las características cristalográficas del material que solidifica, aluminio en este caso y que seguramente hace anisótropos a la energía libre interfacial y/o a la cinética atómica de adhesión a la interfaz de los átomos que pasan del líquido al sólido.

Una detenida observación de los cortes de la Fig.18 permite distinguir una serie de anillos que marcan una gradual evolución de la forma circular (en corte) a un cuadrado con esquinas redondeadas.

Estos anillos presentan sin duda variaciones de composición que no pudieron ser detectadas con la microsonda electrónica. Su origen está seguramente ligado al hecho de que las Z-I, arrastradas por corrientes convectivas y por su mayor densidad que las hace hundirse, atraviesan zonas de distintas condiciones de contorno (temperatura, gradiente de temperatura, composición química) lo que en definitiva trae aparejadas variaciones de velocidad de crecimiento que se traducen en un fenómeno de bandeo que delimita la posición de la interfaz en ese momento.

Al igual que en el caso del Al 99,99% es posible notar el halo rico en soluto y su perforación al cambiar el régimen de extracción calórica.

iii) Al-0,5% Cu

En este caso es aún posible encontrar un núcleo que en algunos casos afecta una forma cuadrada de unos 230 micrones de lado como vemos en la Fig.20, pero en otros sólo hay una parte central más gruesa, más o menos irregular, como en la Fig.21 y que dan origen a ramas dendríticas más o menos regulares.

Ya el halo de soluto se confunde con el espacio interdendrítico y la perforación del mismo no es ya tan evidente aunque las estrangulaciones en la base de ramas dendríticas indican claramente el fenómeno, esto se ve más claramente en la Fig.20 que en la 21.

La transición entre la estructura descrita y la que crece a partir de las paredes de los lingotes sigue siendo clara y bien marcada.

iv) Al-1% Cu

Como vemos en la Fig.22 la estructura es definitivamente dendrítica, no se detectó una zona inicial pero se mantiene la definición de la transición de la estructura originada en las paredes del lingote.

Otro resultado de las experiencias realizadas puede apreciarse en la Fig.23. Aquí se ve la micrografía de una aleación de Al-1% de Cu notándose que las Z-I se parecen más a lo visto en la Fig.20 que corresponde a una aleación Al-0,5% Cu y algunas Z-I parecen que corresponden a concentraciones de 0,1% de Cu. Los halos de soluto son claramente visibles.

Esto muestra la influencia de cristales que crecen lo suficientemente cerca uno del otro como para que se interfieran mutuamente en su evolución.

La claridad con que se ven los halos y su perfecta separación son índices evidentes de que se trata de un efecto de superposición de campos térmicos lo que por otra parte es lógico debido a la gran diferencia que hay entre la difusividad térmica y la de soluto.

Si bien no se efectuaron registros de temperatura mientras solidificaban los lingotes un control de termocupla efectuado previamente da alguna idea del orden de magnitud del sobreenfriamiento térmico que puede experimentar el cristal que crece en el seno del líquido.

Al de 99,99% de pureza contenido en un crisol de medidas semejantes a las de los lingotes colados se dejó enfriar al aire tomándose las lecturas de temperatura con un potenciómetro a intervalos regulares de tiempo.

Una vez solidificado el metal se lo introdujo en el horno para volverlo a

fundir tomándose las lecturas correspondientes.

Las dos curvas aparecen superpuestas en la Fig.24 donde es posible ver que la temperatura de fusión y de solidificación son ligeramente distintas. Puesto que aquí el proceso de solidificación es más lento que en las probetas coladas es de esperar que la temperatura en el centro del lingote se mantenga igual o eventualmente sea algo menor. De todas maneras esto nos da una idea aproximada del grado de sobreenfriamiento que puede tener el líquido en que crecen las Z-I y que de la figura estimamos en algo menos de 1°C, es decir, que podemos considerar:

$$\frac{T_m - T_{L\infty}}{T_m} \sim 10^{-3}$$

como orden de magnitud razonable.

ALEACIONES DE Sn-Pb

La Fig.7 muestra una Z-I en un ensayo con lingotes del mismo formato que el caso anterior pero utilizando Sn 99,99% de pureza. Los resultados cualitativos obtenidos en lo que respecta a la evolución de la forma de las Z-I con el agregado de soluto (en nuestro caso Pb) son los mismos que para el caso descrito en Al. Aquí también pueden encontrarse los anillos que marcan las posiciones sucesivas de la interfaz. Nuevamente los resultados de la microsonda electrónica son negativos en la detección de las variaciones de soluto dentro de las Z-I.

El pulido y ataque de las probetas fue también efectuado con el equipo "Disa Electropol" utilizando como reactivo el "A2".

DISCUSION

Los resultados cualitativos son claros e inmediatos. El aumento de la concentración de soluto disminuye el tamaño de la Z-I estable.

El diámetro de la Z-I estable para Al 99,99% es como dijimos de unos 400 μ

crones, para Al-0,1% Cu el diámetro mayor de los anillos aproximadamente circulares es en promedio de unos 200 micrones. Para concentraciones más elevadas de Cu la metalografía casi no muestra anillos interiores por lo que no es posible dar una estimación de la dimensión máxima que alcanza una esfera. Esto hace que no pueda sugerirse una ley de evolución basada en datos experimentales. La dispersión de los resultados es grande con lo que intentos de hacer estudios para saltos más pequeños en la concentración de soluto no mejora mucho la situación.

Por otra parte hay una notable discrepancia entre las predicciones teóricas más sencillas y los diámetros observados.

En base al trabajo de Tiller y colaboradores(2) vemos que el radio crítico para la máxima esfera que es estable es nulo ya que el gradiente de temperaturas en el líquido debe ser siempre positivo para que la interfaz sea estable (ecc.4).

El criterio de estabilidad de Mullins y Sekerka(3) está explicitado en la ecuación 13 y para $l = 2$ sería la primera inestabilidad que aparece. Si el sobreenfriamiento relativo lo fijamos en 10^{-3} puede tomarse $\gamma = 2,22 \cdot 10^{-6}$ Cal/cm² dado por Turnbull(60), en base a estudios sobre nucleación homogénea. Este valor en la literatura es discutido aunque aceptándose que el error no pasa de un factor 2.

Estos valores introducidos en la ecuación 13 dan como resultado

$$R_{ca} = 6 \text{ micrones}$$

valor por demás bajo.

El análisis de Coriell y Parker(4) da como uno de sus resultados la ecuación 20 que si consideramos coeficientes cinéticos lineales de

$$\mu_1 = 1, \quad 10^{-2} \quad \text{y} \quad 10^2 \quad \text{cm/seg}^\circ\text{K}$$

se obtendría

$$R_{cr} = 109,5, \quad 4930, \quad \text{y} \quad 11,3 \text{ micrones}$$

respectivamente. Vemos que para $\mu_1 = 1$ el radio crítico relativo está dentro del orden de magnitud medido.

Introduciendo este valor de μ_1 en la ecuación 17, teniendo en cuenta la 18a obtenemos para distintos diámetros las velocidades de crecimiento de la esfera que aparecen a continuación

diámetro de la esfera	1 micrón	$\dot{R} = 7.400$ micrones/seg.
diámetro de la esfera	10 micrones	$\dot{R} = 4.500$ micrones/seg.
diámetro de la esfera	50 micrones	$\dot{R} = 1.300$ micrones/seg.
diámetro de la esfera	100 micrones	$\dot{R} = 420$ micrones/seg.

lo que con tiempos de solidificación experimentales del orden de minutos darían como resultados esferas o zonas iniciales demasiado grandes.

El valor de $\mu_1 = 1$ cm/seg°K surge como el más aceptable del trabajo de Bolling y Tiller(19) donde entre otras cosas hace una revisión crítica de los trabajos realizados sobre cinética atómica y además aporta resultados experimentales. Los otros valores $\mu_1 = 10^{-2}$ y 10^2 cm/seg°K son los valores extremos para μ_1 sugeridos en la literatura y cuyas referencias se encuentran en el trabajo citado(19).

Los demás resultados de la literatura son para interfaz plana por lo que habría que adaptarlos para una esfera a fin de poder comparar los resultados. Esto seguramente no es sencillo desde el punto de vista matemático y en principio no es objeto del presente trabajo pero de todos modos podemos ver en la ecuación 40 que la inclusión en el problema del campo de soluto hace al sistema más inestable pues $2mG_c (\omega^* - V/D)$ es un término positivo y ello hace que la esfera presente inestabilidad para un radio menor al hallado.

Todo lo anotado nos lleva a pensar que o bien los resultados teóricos de inestabilidad de interfaces no está desarrollado en forma adecuada o bien que el origen de las zonas iniciales que aparecen en la masa del lingote tienen un origen distinto al anotado.

CAPITULO III

DETERMINACION, A TRAVES DEL ANALISIS METALOGRAFICO DE LAS ZONAS INICIALES, DE LOS MECANISMOS DE REFINAMIENTO DE GRANO EN ALEACIONES Al-Ti y Al-Ti-B

El estudio de nucleantes para aleaciones de Al no es reciente. Cíbula(61) en un extenso trabajo analiza el problema y llega a la conclusión que el nucleante es el Carburo de Titanio.

Crosley y Mondolfo(62) proponen como nucleante al $TiAl_3$ en base a la reacción peritética tal como se ve en el diagrama de equilibrio de la Fig.25.

Moriceau(63) encuentra en condiciones experimentales semejantes a las utilizadas en este trabajo que el compuesto nucleante es el TiB_2 por análisis con la microsonda electrónica.

Davies y colaboradores(64) analizan aleaciones de Al-5% Ti-1% B y para estas concentraciones elevadas encuentran que el nucleante es Al_3Ti y que el Boro forma compuestos en el borde de los granos.

Marcantonio y Mondolfo(65) enfrían muy lentamente aleaciones de Al-Ti de manera de crecer grandes cristales de Al_3Ti bajo la forma de precipitados. Disuelta químicamente la matriz extraen los cristales que utilizan luego para nuclear Al mostrando su efectividad.

Los mismos autores (66) estudian el diagrama de equilibrio Al-Ti-B utilizando el método descrito y encuentran Al_3Ti y una combinación de TiB_2 y AlB_2 que son considerados como nucleantes. Determinan además que el $TiAl_3B_2$ no aparece en las aleaciones. No encuentran evidencia de que el TiC nucleee al aluminio pero sí que lo hace el Al_3Ti . Además determinan que si bien los boruros tienden a irse a los bordes de grano la presencia del boro modifica de tal modo el diagrama de equilibrio que favorece la aparición del Al_3Ti aún para contenidos de Ti muy bajos (0,1%).

Bolling y Cissé(67) estudian el poder nucleante del CTi con cristales grandes encontrando que actúa efectivamente como nucleante del aluminio. Obtienen además como resultado que en lingotes el afino de grano está condicionado a la velocidad de enfriamiento del metal líquido.

Un resumen más amplio de los resultados puede encontrarse en el trabajo de Moriceau(68) de donde se ha tomado el detalle del diagrama de equilibrio de Al-Ti cercano al aluminio puro.

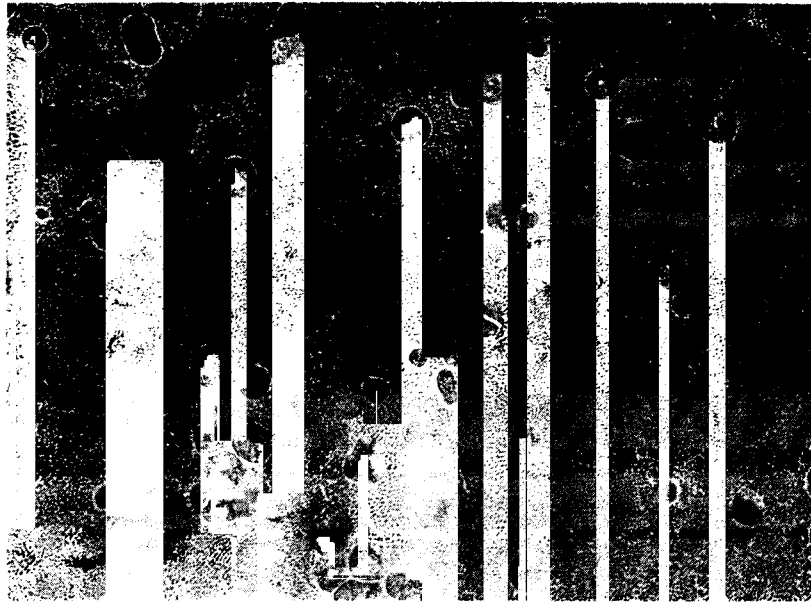


Figura 16.- Zonas iniciales en un lingote de Al 99,99% de pureza. 14 x.

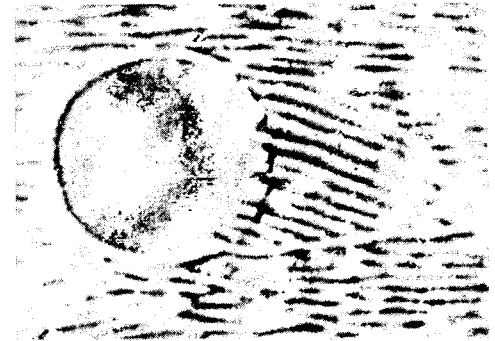
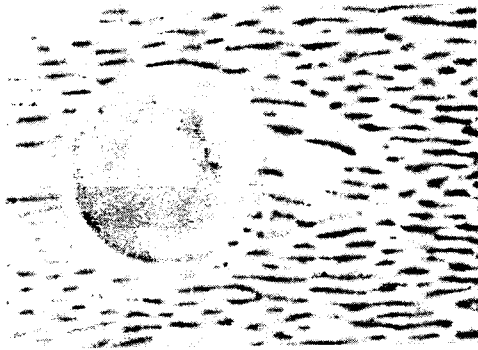
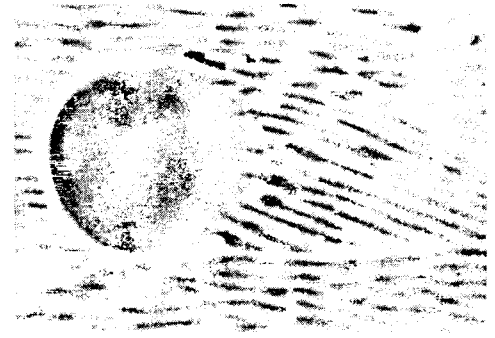
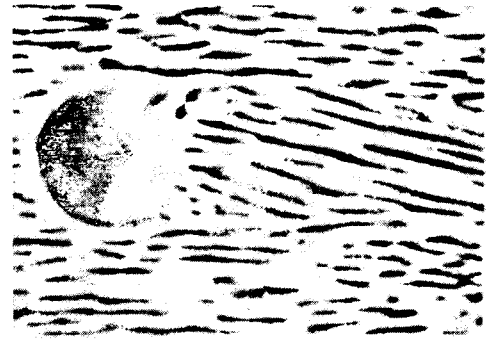


Figura 17.- Modelo y algunos de los cortes metalográficos de una zona inicial en Al 99,99% de pureza.

Secciones: 65 x

Modelo : 100 x

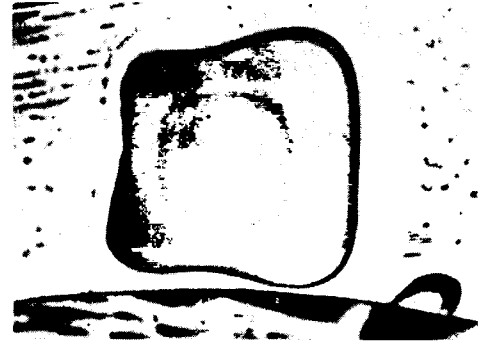
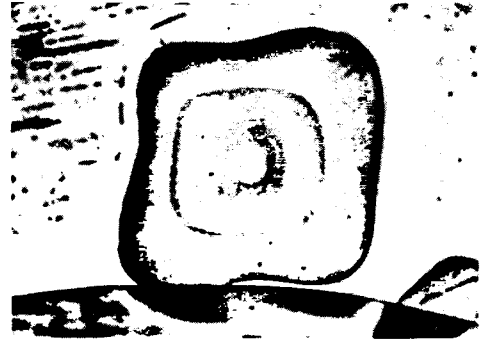
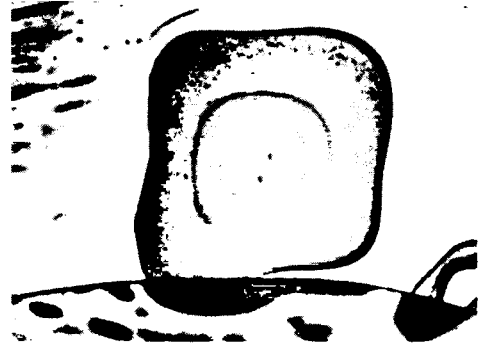


Figura 18.- Modelo y algunos de los cortes metalográficos de una zona inicial en aleación Al-0.1%Cu.

Secciones: 100 x

Modelo : 140 x

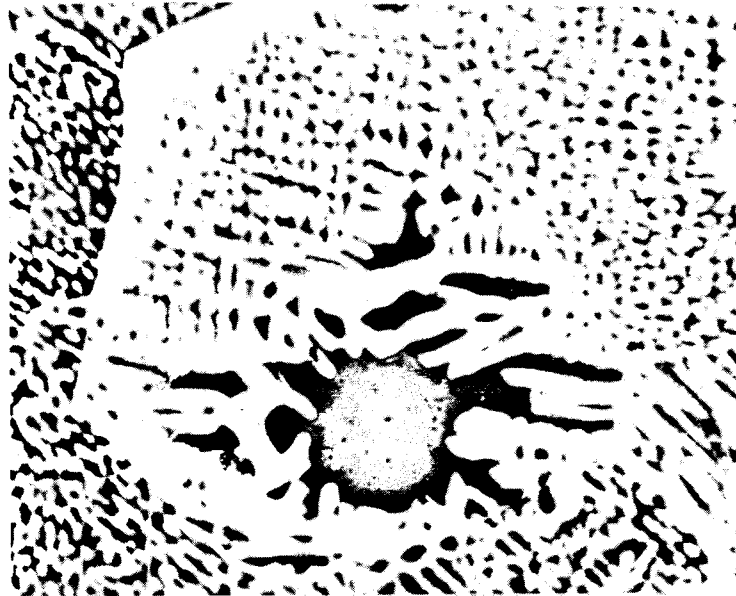


Figura 20.- Zona inicial que ha superado su radio crítico de estabilidad y ha desarrollado ramas dendríticas.
Aleación Al-0.5%Cu. 90 x.

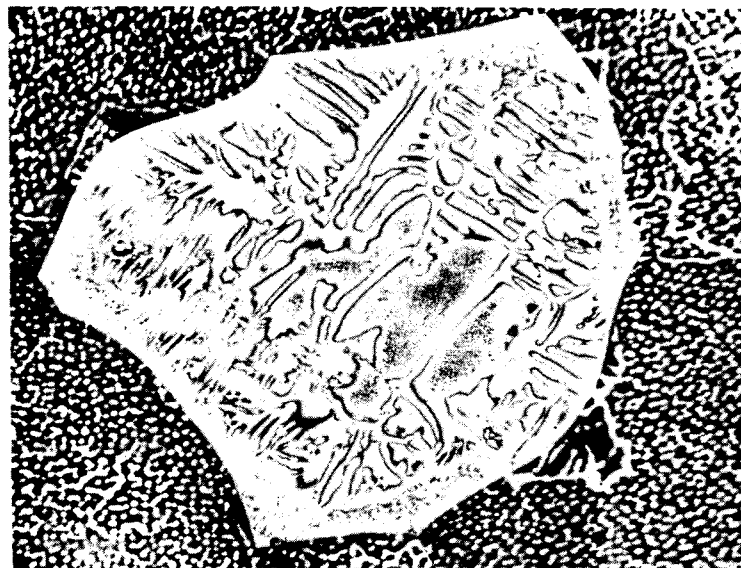


Figura 21.- Dendrita en la que se nota la zona inicial en su origen.
Aleación Al-0.5%Cu. 60 x.



Figura 22.- Dendrita. No es posible encontrar la zona inicial de origen. Aleación Al-1%Cu. 35 x.

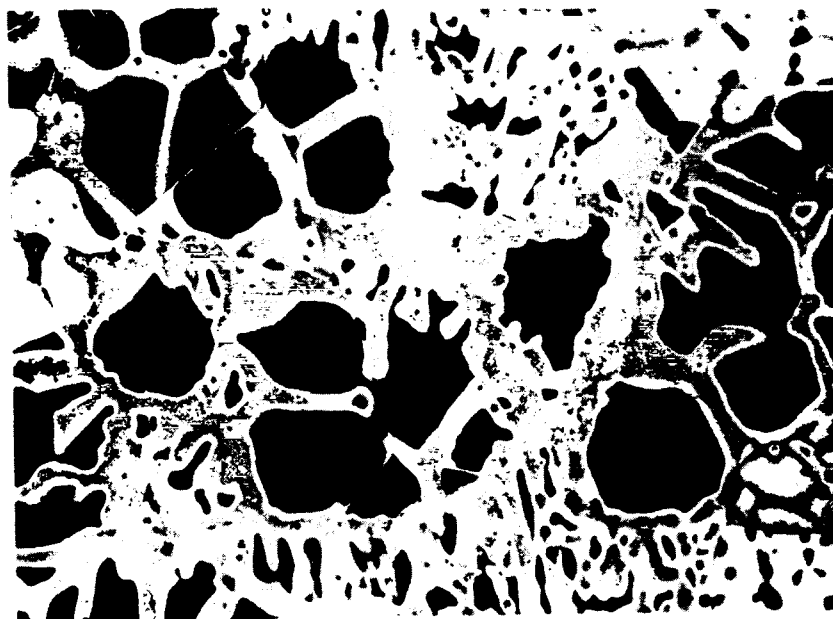


Figura 23.- Zonas iniciales; algunas fusionadas entre sí. Aleación Al-1%Cu. 150 x.

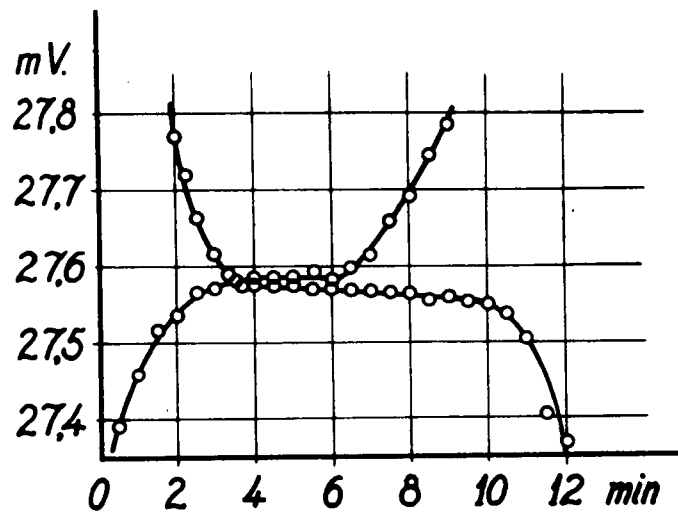


Figura 24.- Registro de curvas termométricas de fusión y solidificación de Al 99,99% de pureza.

En este capítulo se ha de utilizar la metodología desarrollada en el Capítulo II para tratar de determinar cuál es el mecanismo efectivo de refinamiento de grano aportado por adiciones de Ti al aluminio y Ti y B al mismo metal.

1) Método Experimental

Se colaron lingotes con un sobrecalentamiento de 100°C en lingoteras de cobre y grafito de 25 mm de espesor de pared. El tamaño de los lingotes fue de 40 x 70 x 155 mm.

El titanio se agregó bajo la forma de sal (F_6TiK_2) cuando el aluminio de 99,99% de pureza utilizado estaba a una temperatura de 800°C. Del mismo modo se agregó el boro como F_4BH o en forma conjunta ambas sales simultáneamente o bien en un compuesto comercial FOSECO.

Para preparar las aleaciones de Al-Ti se agregó 40 g/kg de F_6TiK_2 ; para las de boro-titanio 40 g/Kg de sal FOSECO NUCLEANT II o bien 40 g/Kg de sal de Ti más 40 g/Kg sal de boro.

Se utilizaron varias técnicas metalográficas para atacar el problema:

- i) En la superficie del lingote se hicieron leves pulidos electrolíticos de "limpieza" seguido de ataque, también electrolítico por medio del equipo "Disa Electropol".
- ii) En la superficie del lingote sin pulir se llevó a cabo una oxidación anódica.
- iii) En el interior del lingote fueron pulidas mecánicamente, luego electrolíticamente en celda y finalmente oxidadas anódicamente.

En los Apéndices II-2 y III-1 se dan detalles completos de las técnicas metalográficas utilizadas.

2) Resultados Experimentales

i) Aleación Al-Ti

Los análisis químicos de lingotes colados con 40 g/Kg de sal de Ti muestran una concentración de 0,5% de Ti.

El análisis de la superficie de los lingotes permite apreciar dendritas preferencialmente en la parte inferior del lingote y en menor cantidad en la parte media. Junto con ellas pueden encontrarse zonas iniciales. Haciendo un pulido en profundidad de estas Z - I, se pudo confirmar su forma hemisférica ya determinada por Biloni y Chalmers(53) (Pre-dendritas).

Tales Z-I presentan en su parte interior algunas partículas como puede apreciarse en la Fig.26 pero los resultados obtenidos con microsonda electrónica no indican la presencia de Ti. La explicación más razonable teniendo en consideración los trabajos de Bolling y Cissé(67) es que en este punto la velocidad de enfriamiento del líquido es lo suficientemente elevada como para evitar que actúe el mecanismo de refinación de grano. Este hecho se ve además confirmado por nuestra experiencia ya que lingotes colados en lingotera de cobre no produjeron un afino tan marcado como los colados en lingotera de grafito que son los utilizados en nuestros estudios.

En la cara inferior de uno de los lingotes colados se advirtieron agujas y plaquitas de Al_3Ti determinados por análisis con microsonda a partir de las cuales crecen gran profusión de dendritas confirmando su poder nucleante tal como puede verse en las Figs. 27a y b.

Hacia la zona media y siempre sobre la superficie del lingote es posible encontrar algunas dendritas que presentan en su origen partículas de forma cuadrada o rectangular. Los resultados de la microsonda tampoco son concluyentes en estos casos pero ya es posible determinar la presencia de Ti en gran cantidad y su apariencia es la misma que partículas encontradas en otras partes del lingote donde sí se pudo confirmar que son de Al_3Ti . Las Figs.28 a y b muestran dendritas como las descritas.

En la parte superior del lingote y siempre sobre la superficie externa luego de un muy breve pulido y ataque apenas para limpiar la capa superficial de óxido y obtener detalles de la sub-estructura es dable observar muchas zonas iniciales y dendritas de poca evolución. Una gran parte de ellas tienen en su origen una pequeña plaquita perfectamente distinguible de unos $3,5 \mu$ de lado (en promedio). Es muy importante señalar el hecho de que en ningún caso se encuentran estas plaquitas fuera de las zonas iniciales o del origen de dendritas indicando claramente que estas partículas están ligadas a las primeras porciones solidificadas, y aproximadamente en su centro geométrico como podemos ver en las Figs.29a y b.

El análisis detallado de las partículas en cuestión por medio de la micro-

sonda electrónica permite determinar que contienen un 37% de Ti como máximo. Si se considera que el tamaño del haz es comparable con el de las partículas y el espesor de la partícula indeterminado se ve que el volumen activado puede incluir porciones considerables de matriz. Por ello tomando los valores máximos se puede suponer que corresponden a los casos en que el volumen activado cae íntegramente dentro de la partícula.

Análisis puntuales en busca de F, Na, Mg, C, Si, P, S, Cl, Fe, Ni, Cr, Cu, Zn, Sb, B, Mn, dieron resultados negativos con lo que se identifican las plaquitas como cristalitas de Al_3Ti que es uno de los nucleantes propuestos en la literatura y cuya composición teórica es de 37,37% de Ti.

No se detectó la presencia de carbono por lo que podemos afirmar que la partícula en cuestión no es carburo de titanio si bien la adición de sales se hizo con una campana de grafito y la vaina de la termocupla utilizada para la medición de la temperatura era del mismo material es decir que de ser el CTi un compuesto más estable no hubiese tenido dificultad de formarse.

Lo que no se pudo esclarecer en esta serie de trabajos es si el Al_3Ti no es nucleado a su vez por el carburo de titanio como lo sugieren Bolling y coautores (67).

Con la microsonda electrónica se pudo determinar además, que la zona inicial contiene un 0,6 a un 0,7% de Ti en tanto que en la matriz la concentración estaba fuera del rango del instrumento. Esto concuerda con el hecho de que el coeficiente de partición del Ti en aluminio es mayor que 1, tal como se ve en el diagrama de equilibrio.

Las Z-I dentro de la masa del lingote son morfológicamente simples, casi esféricas o lobuladas. La mayor parte de ellas contiene una plaquita con las características descritas más arriba pero de un tamaño promedio algo menor. Los resultados con microsonda electrónica repiten los ya anotados. Tampoco se ven en este caso plaquitas no asociadas a zonas iniciales las que podemos ver en la Fig.30a, en tanto que la Fig.30b, muestra la distribución de Ti obtenida con microsonda y en la que se ve claramente la plaquita con alta concentración de Ti y el resto de la zona inicial con una concentración mucho menor.

Cortes perpendiculares a las superficies del fondo y paredes laterales muestran que, en general, de las superficies de contacto con la lingotera salen dendritas en forma de una estructura celular dendrítica aunque no muy bien desarrollada. Mas hacia el interior se ven dendritas libres que a medida que se avanza hacia el interior son menos desarrolladas y llegan al cabo de pocos milímetros a

Z-I de formas sencillas que ocupan todo el interior del lingote.

Este efecto bien marcado en el fondo (Fig.31) casi desaparece en la parte superior del lingote (Fig.32).

La Fig.33 muestra muestra el estudio en tres dimensiones de una Z-I, en ella podemos ver que el cristalito de Al_3Ti se encuentra aproximadamente en su centro. Para ello la técnica desarrollada en el Capítulo II y detallada en el Apéndice II-1 ha sido de importancia decisiva ya que permite el estudio en detalles de la ubicación del cristalito en una zona inicial además de confirmar la morfología de la misma.

En los estudios tridimensionales se constata sin lugar a dudas la asociación existente entre las Z-I y los cristales de Al_3Ti en el sentido de que toda Z-I tiene su cristalito y ningún cristalito aparece fuera de ellas.

ii) Aleación Al-Ti-B

Los lingotes con agregado de sales de boro y titanio confirman los resultados de Davies y colaboradores(64) en que en el centro de la zona inicial aparecen plaquitas de la misma apariencia al microscopio óptico que las de Al_3Ti en tanto que entre las Z-I se observan filamentos que el análisis con microsonda revela ricos en Ti pero no muestran la presencia de boro. Por otra parte, análisis realizados con rayos X utilizando residuos obtenidos al disolver trozos de lingotes en ácido clorhídrico en solución al 50% en agua indicaría la presencia de compuestos del tipo TiB_2 .

Del estudio comparativo de las metalografías de aleaciones de Al-Ti con o sin el agregado de boro se pueden inferir los mecanismos que contribuyen a la efectividad como nucleante de los compuestos de B y Ti agregados al aluminio. Lamentablemente la imposibilidad de detectar el boro en la microsonda electrónica de este laboratorio no permite hacer aseveraciones definitivas.

Dos son los mecanismos que actuarían en forma simultánea.

Primero tenemos la aparición de cristalitos que nuclean cristales de aluminio. El boro favorecería la aparición de tales cristalitos por modificación del diagrama de equilibrio Al-Ti como lo sugieren Marcantonio y Mondolfo(66). El estudio de las aleaciones sin agregado de boro muestran cristalitos de la misma morfología y apariencia que los de aleaciones que sí contienen boro, con lo que podemos sospechar que estos cristalitos son también de Al_3Ti . Queda sin embargo en duda si los cristalitos contienen boro tal como lo afirma Moriceau(63).

En segundo lugar observamos que el agregado de boro hace aparecer alrededor de las Z-I "filamentos" que no se ven en las aleaciones exentas de boro. Crosley y Mondolfo(62) encuentran que el boro tiende a segregarse en los bordes de grano. Esto hace sospechar que el boro segregado interfiere con la evolución de la interfaz S-L dando así lugar a la posibilidad de formación de nuevos cristalitas nucleantes y finalmente obtener un notable refuerzo de la acción del Ti.

La Fig.34 muestra el aspecto de las Z-I en el interior del lingote y la presencia de los cristalitas y "filamentos" que mencionamos.

Discusión

Los resultados de la literatura en general son para cristales grandes (del orden del milímetro) introducidos en el líquido sin sobrecalentamiento y mostrando que dan lugar a un crecimiento dendrítico a partir de ellos o bien indirectos al mostrar que el tamaño de grano disminuye al aumentar la cantidad de Ti.

El único trabajo en que se ven partículas de este tamaño es para concentraciones de Ti del 5%(64).

La importancia del presente trabajo es mostrar sin lugar a dudas la presencia de partículas de Al_3Ti en condiciones prácticas de utilización, en el centro de Z-I que a través de la experiencia recogida en el capítulo anterior se pueden detectar sin ninguna dificultad. Además el hecho de que tales partículas nunca se encuentren fuera de tales Z-I permite hacer una conexión unívoca entre los pequeños cristales y el comienzo de la solidificación.

En las aleaciones de Al-B-Ti los resultados negativos de la microsonda no permiten afirmar el papel del boro como elemento que mejora el poder de afinado de grano del titanio. Solamente los resultados de otros autores(64) de la tendencia del boro a segregarse en bordes de grano y la metalografía comparada de aleaciones de Al-Ti con y sin boro permiten proponer para el B el papel de inhibidor del crecimiento de los cristales de Al ya nucleados permitiendo la aparición de más cristales nucleantes (Al_3Ti con o sin boro) que dan origen a más Z-I y obtener así un refinado de grano más marcado.

En un trabajo más amplio Cissé y coautores(69) publicado en marzo de este año (1974) hallan que el Al_3Ti sólo aparece en ciertas condiciones, en que las velocidades de enfriamiento son relativamente bajas.

Si las velocidades de enfriamiento son muy altas el nucleante es CTi.

Además demuestran que en la mayoría de los casos el Al_3Ti es a su vez nucleado por CTi.

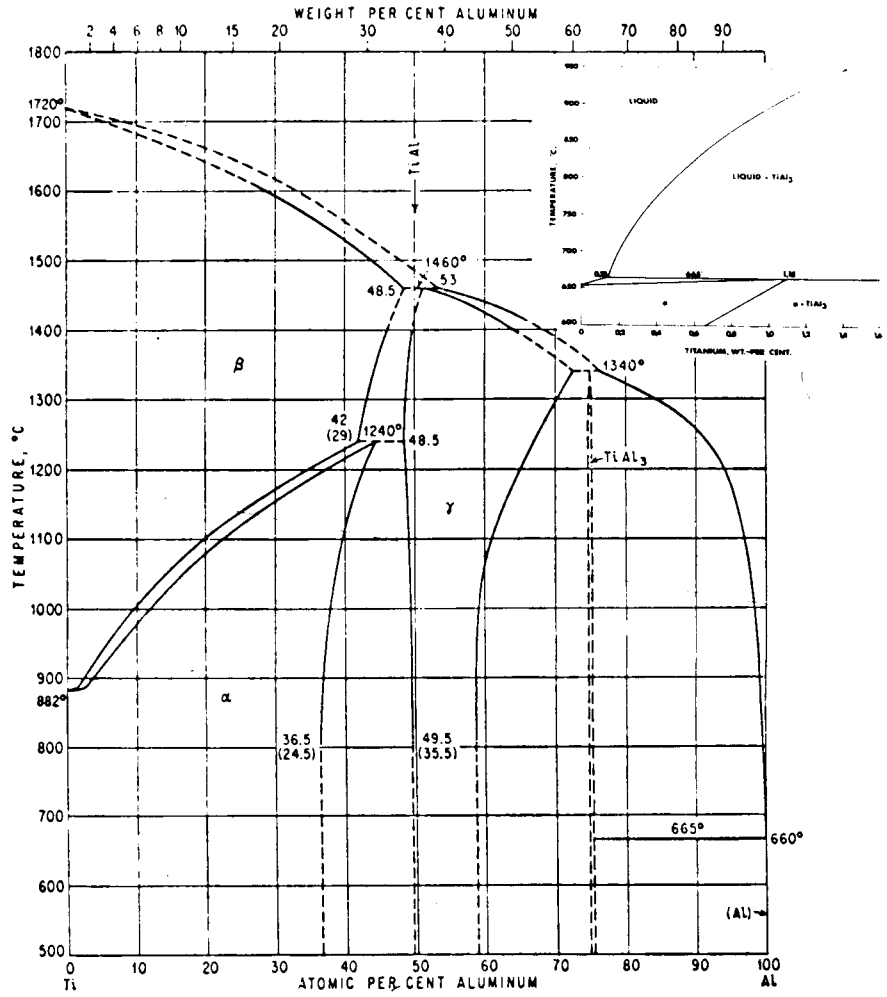


Figura 25.- Diagrama de equilibrio Al-Ti



Figura 26.- Superficie del lingote. Zona inicial. Aleación Al-0,5%Ti. 700 x.

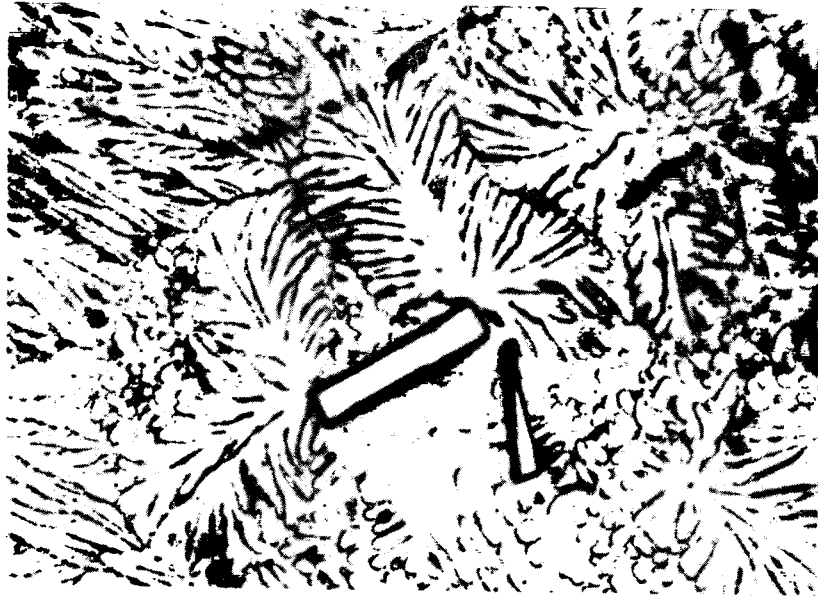


Figura 27a.- Plaquitas de Al_3Ti en la parte inferior de la superficie de uno de los lingotes y dendritas por ellas nucleadas. Al 0.5%Ti. 500 x.

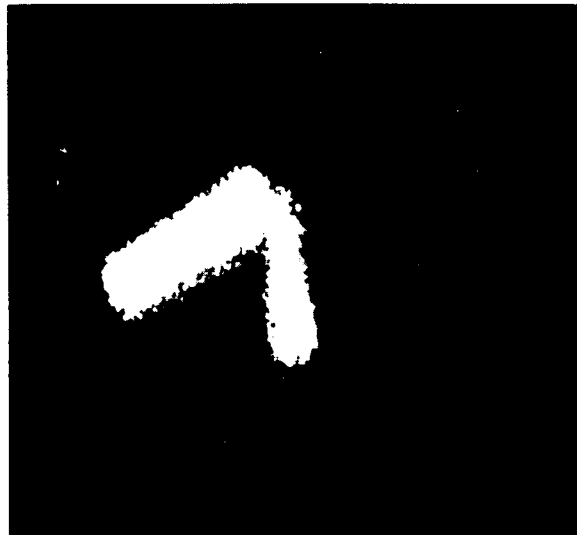


Figura 27.b- Imagen obtenida de la zona anterior con microsonda electrónica de Ti (TiK_{α}).



Figura 28a.- Dendrita con partícula nucleante en su origen, sobre la superficie y a media altura del lingote. Al 0.5%Ti. 720 x.



Figura 28b.- Dos dendritas nucleadas independientemente, sobre la superficie y a media altura del lingote. Al 0.5%Ti. 870 x.



Figura 29a.- Dendritas con poca evolución sobre la superficie y en la parte superior del lingote con partículas nucleantes de Al_3Ti

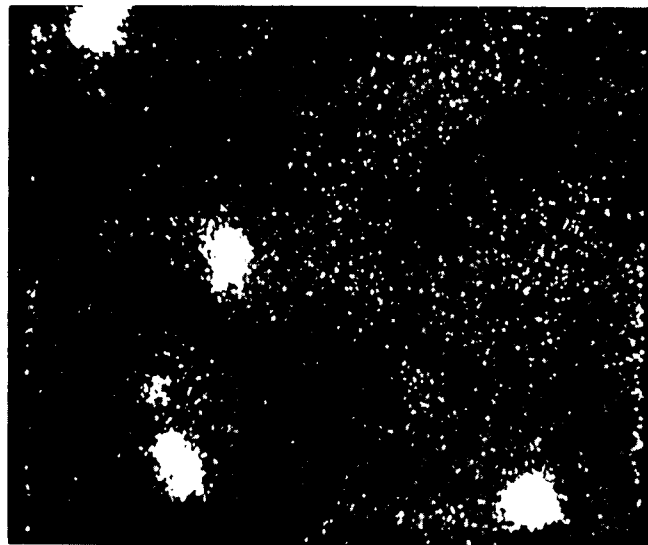


Figura 29.b- Imagen obtenida con microsonda electrónica del Ti la zona anterior (TiK_{α}).



Figura 30a.- Zonas iniciales dentro del lingote con partículas nucleantes de Al_3Ti . Aleación Al 0.5% Ti. 500 x.

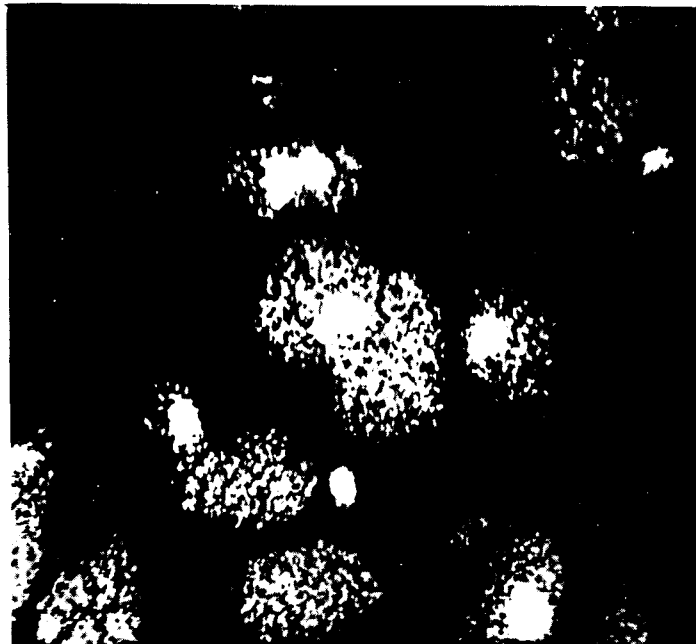


Figura 30b.- Imagen obtenida con microsonda electrónica del Ti de la zona anterior (TiK_{α}).



Figura 31.- Crecimiento de dendritas a partir de la superficie del fondo del lingote.
Al 0.5%Ti. 120 x.



Figura 32.- Crecimiento de dendritas a partir y cerca de la superficie lateral hacia la parte superior del lingote. Al 0.5%Ti. 120 x.

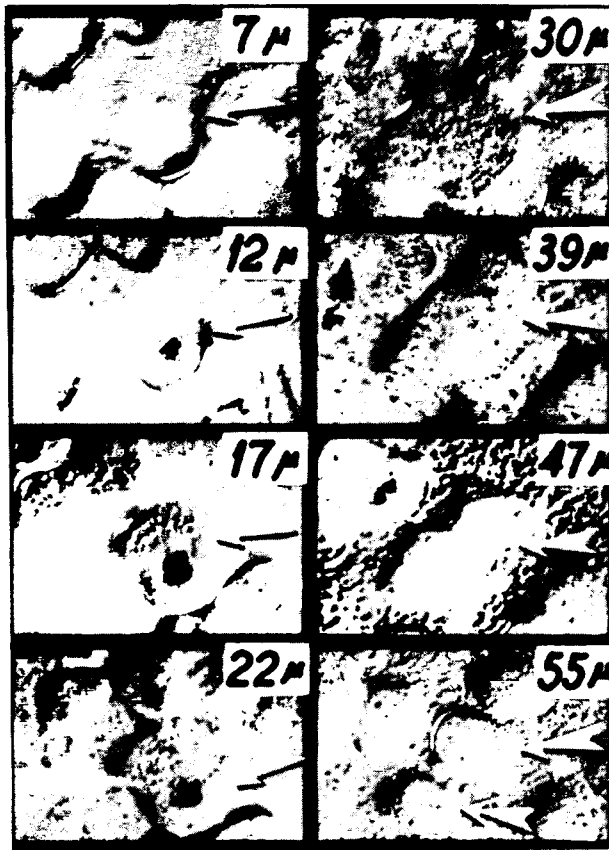


Figura 33.- Estudio en tres dimensiones de una Z-I del interior del lingote donde se ve en el centro la partícula nucleante de Al_3Ti . Aleación Al 0.5%Ti. 420 x

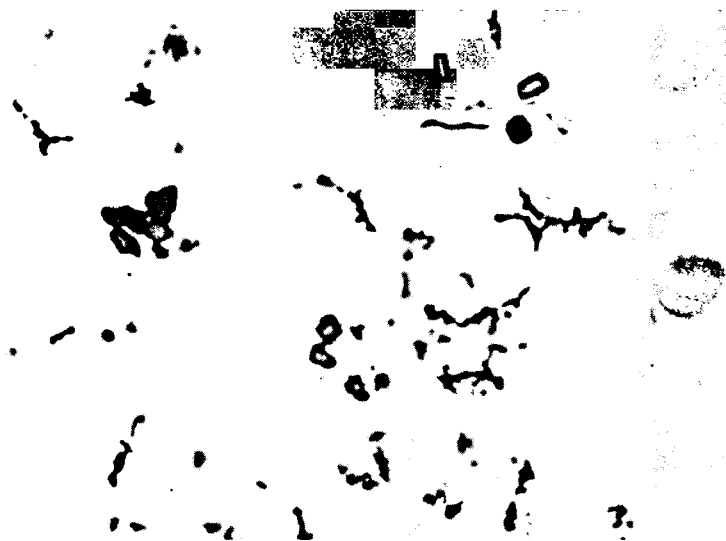


Figura 34.- Aleación Al-Ti-B interior del lingote. Se observan las zonas iniciales, cristallitos nucleantes y "filamentos" que bordena zonas iniciales. 560 x.

CAPITULO IV

SOLIDIFICACION BAJO PRESION

La finalidad del trabajo es el estudio de la variación de la velocidad de solidificación como consecuencia de la eliminación de la delgada capa de aire que separa el metal del molde ("gap de aire") y el comportamiento frente a detalles de la superficie del molde.

Tecnológicamente el proceso tiene gran importancia al permitir un buen llenado y la reproducción de todos los detalles aún de los más finos. El líquido bajo presión fluye mejor entre los espacios interdendríticos y disminuye la cantidad de microrechupes. Por otra parte la presión aumenta la solubilidad de los gases con lo que se disminuye la cantidad de sopladuras.

Por todo ello se tiene como resultado un buen terminado superficial, alta precisión dimensional y buena resistencia mecánica.

A fin de tener un sistema sencillo de evolución de calor las experiencias fueron encaradas con la idea de obtener un crecimiento unidireccional del sólido.

En producción se utilizan varios métodos para obtener piezas coladas por presión. Portalier(70) ha resumido los distintos métodos.

Uno de ellos es el método del "punzón y matriz" ("punch and die"). En este método la presión se puede aplicar en diferentes momentos con lo que habría más o menos sólido formado. Un momento particular es aplicar la presión cuando el material está en un estado pastoso denominado "extrusion casting"(71).

El método de punzón y matriz fue ensayado pero se encontraron dificultades tales que motivaron abandonar el proceso. Estas dificultades provienen del trabado del pistón por fluencia del metal líquido y su solidificación en la luz existente entre el punzón frío y la matriz caliente, esquema ensayado para obtener solidificación unidireccional. Dificultades para extraer la pieza colada de una matriz cerrada y la extrusión por fallas de cierre en una matriz abierta son otros problemas encontrados.

Otro método, que fue el empleado en las experiencias, es llenar el molde por medio de un conducto haciendo presión neumática sobre el metal líquido contenido en un crisol (sifón) y manteniendo dicha presión hasta que haya solidificado la pieza. Con este método se trabaja en general a bajas presiones que generalmente no superan las 10 atmósferas.

Un tercer método de amplia aplicación industrial es el "die casting" en que por medio de un pistón se inyecta el metal líquido dentro del molde. En general en este método no se mantiene la presión hasta finalizado el proceso de solidificación como en los casos anteriores con lo cual las piezas suelen tener gran cantidad de poros y rechupes internos si bien el terminado superficial y la exactitud dimensional son excelentes. Se lo utiliza en general sólo para piezas de secciones delgadas donde poros y rechupes no tienen mayor importancia.

METODO EXPERIMENTAL

Se construyeron dos aparatos distintos. El primero de ellos puede verse en la Fig.35. La coquilla en una barra de cobre sin refrigeración que quiere simular un molde semi-infinito. La cara en contacto con el metal fue hecha de dos modos distintos. Una con una serie de canaletas que simulan detalles, la otra lisa. El tubo de alimentación forma parte de la lingotera y va sujeta a la coquilla por rozamiento, y está recubierto con una pintura refractaria comercial a base de grafito (Foseco Dycote 11) para mejorar la aislación térmica y facilitar el retiro de la probeta.

El recipiente de presión, que también actúa como crisol, tiene una capa de pintura refractaria en este caso a base de alúmina (Foseco Dycote140) destinada a evitar la contaminación del líquido.

El recipiente de presión se encuentra dentro de un horno que permite fundir el metal y llevarlo a la temperatura deseada. El tubo antes de ser colocado en la coquilla se calienta a la temperatura del líquido o algo mayor a fin de reducir en todo lo posible la pérdida lateral de calor.

Un tubo de nitrógeno con su válvula reductora permite controlar y mantener la presión del proceso. Las experiencias fueron realizadas en un rango de hasta 10 atmósferas si bien en principio con el sistema se podría haber llegado hasta 150 atmósferas.(72)

El equipo se completa con una pequeña prensa hidráulica de 30 Tm de capacidad máxima encargada de asegurar el cierre del sistema.

En base a la experiencia recogida con este aparato se construyó el segundo cuyo esquema puede verse en la Fig.35.

El equipo consta de un recipiente de presión dentro del cual hay instalado un pequeño horno cuya pared interna actúa directamente como crisol que contiene el metal fundido.

La lingotera-tubo es ahora cónica a fin de facilitar la extracción del lingote, va revestida con la misma pintura refractaria a base de grafito que vimos y se la calienta en un horno separado a una temperatura de unos 100°C superior a la de colada con la idea de compensar las pérdidas de calor producidas al pasarlo del horno al equipo.

El horno-crisol tiene en su centro una varilla refractaria que penetra en la parte inferior de la lingotera-tubo formando un tapón parcial que hace más lenta y uniforme la entrada del metal líquido al mismo tiempo que sostiene la termocupla de medición y control y sirve para centrar la parte inferior del tubo. Un autotransformador variable y un regulador tipo Si-No controlan la temperatura.

La coquilla (chill) está formada por un bloque de cobre bipartido, refrigerado por agua. La razón de que sea bipartido es la facilidad del cambio de los soportes para las termocuplas con que se mide el avance de la interfaz S-L formado por dos tubos de alúmina de 2,5 mm de \emptyset exterior por los que se pasan 6 alambres de termocupla de 0,1 mm \emptyset aislados entre sí por una pintura refractaria de zirconato de calcio que tiene como ligante silicato de sodio.

En los tubos de alúmina se cortan con discos de carborundum de 0,5 mm de espesor muescas que llegan al hueco central a altura convenientes, los que permiten la salida de las termocuplas y su posicionamiento.

Las soldaduras de las termocuplas no fueron cubiertas con la pintura aislante para no aumentar su inercia pero ello complicó los registros pues a través del aluminio se mezclan las señales por lo que se hace más complejo su análisis.

Todos los espacios libres dentro de los tubos de alúmina fueron rellenos con pintura refractaria (Foseco Dycote 140) y con ella también se fijó los tubos de alúmina dentro de las ranuras practicadas en los bloques de cobre.

Como registradores se utilizaron dos osciloscopios de doble haz con memoria y un registrador de dos canales de pluma. La necesidad de los osciloscopios surgió como consecuencia de que la velocidad de avance de la interfaz S-L en los primeros dos centímetros excedía la velocidad de respuesta de los registradores de pluma disponibles.

Para eliminar zonas sin interés de los registros de temperatura se construyeron sencillos supresores de cero cuyo circuito puede apreciarse en la Fig.37, pero cuya estabilidad (1°C por hora) era suficiente para los fines deseados aparte del hecho que un sistema de llaves permitía su rápida verificación con un potenciómetro.

El registro fotográfico de las pantallas de los osciloscopios proporcionó

un registro permanente de los resultados.

Como en el equipo anterior un tubo de nitrógeno proveyó el gas a presión y la misma prensa el cierre.

En estas experiencias la coquilla ya no se comporta como semi-infinita sino más bien como una superficie a temperatura constante.

RESULTADOS

El primero de los aparatos construídos (Fig.35) permitió obtener la experiencia necesaria para construir la versión final con la cual se realizaron las mediciones.

En una primera serie de ensayos con diferentes condiciones de sobrecalentamiento, presión y composición (se utilizaron aleaciones de Al-Cu) con una superficie lisa como coquilla y tratando de repetir la asociación de densidad Z-I con h_1 (conductividad térmica de la interfaz metal-molde) tal como lo hicieran Prates y Biloni(73).

Los resultados fueron demasiado desparejos; amplias zonas mostraban Z-I normales en tanto otras, generalmente cubiertas por óxido, no mostraban detalles de interpretación clara. Esto motivó el ensayo de una superficie de coquilla del tipo descrito por Prates y Biloni(73) en que mesetas de unos 4 x 4 mm están separados por ranuras en forma de V de unos 2 mm. de ancho que a los autores citados les permite un contacto perfecto en las zonas de la meseta, en tanto que el líquido por tensión superficial no penetra en las ranuras.

Luego de una serie de ensayos se vieron algunos resultados interesantes. El líquido a presión penetra en las ranuras llenándolas completamente. Dado que dentro de las ranuras la extracción calórica es mucho mayor que en las mesetas la nucleación es preferencial dentro de las ranuras y de allí crecen los granos en forma de abanico dominando el crecimiento que ocurre a partir de las mesetas como lo muestra la Fig.38.

Por un mal cierre de la válvula de presurización del sistema el metal líquido se puso en contacto con la coquilla muy lentamente lo que motivó el inicio de la solidificación antes de que pudiese penetrar en las ranuras y a partir de las mesetas quedando los granos claramente delimitados por los bordes de las mismas como se ve en la Fig.39.

Después de estos resultados preliminares se construyó el equipo definitivo que muestra la Fig.36.

Todos los ensayos fueron efectuados con un sobrecalentamiento de 10°C. La superficie de la coquilla es lisa, sin ningún ranurado. Los lingotes obtenidos tienen 18 mm de diámetro.

Los ensayos efectuados a presión metalostática (0,03 Kg/cm²) se efectuaron colocando la coquilla en forma invertida a la que muestra la Fig.36; se colocó encima la lingotera-tubo y se vertió el metal líquido dentro de ella. Los ensayos con 0,3, 3 y 10 Kg/cm² de presión se efectuaron con el equipo montado tal cual aparece en la Fig.36. La presión metalostática corresponde a la presión de una columna de aluminio líquido de unos 10 cm de alto.

Aspectos de la superficie del lingote en contacto con la coquilla colados a presión atmosférica y a 10 atm. pueden verse en las Figs.40 y 41 respectivamente.

La intención del trabajo, aparte de medir el avance de la interfaz, fue tratar de medir su temperatura. A fin de minimizar la inercia de las termocuplas no se pintaron con la pintura refractaria las uniones, ello motivó que el metal cortocircuitara parcialmente las termocuplas y sólo se obtuvieron curvas que permiten determinar los pasos de la interfaz. El tiempo cero está dado por la subida del gráfico cuando el líquido caliente se pone en contacto con las termocuplas. Las Figs. 42a, 42b, 43a y 43b, muestran los resultados obtenidos en dos de las experiencias en tanto que la Tabla I reúne todos los resultados experimentales obtenidos.

De los gráficos de temperatura-tiempo (por ejemplo 42a y 43a) se determinaron los pasajes de la interfaz S-L por cada termopar. La posición de los mismos se determinó cortando longitudinalmente los lingotes y haciendo macrografías.

Con ambos datos se adjuntó por cuadrados mínimos una curva del tipo:

$$z = a_0 + a_1 t^{1/2} + a_2 t$$

derivándola se obtuvieron las velocidades de la interfaz S-L y así se obtuvieron las correspondientes expresiones de V en función de t.

De la combinación de $z = f(t)$ y $V = f'(t)$ es posible calcular los puntos de la curva $V = f'(z)$.

El "tamaño de célula" se obtuvo observando cortes longitudinales de las probetas contando las bandas de segregación que cortan una línea normal a la dirección de crecimiento. Esto da el "número de células por unidad de longitud" cuya inversa sería el "tamaño de célula".

Es evidente que este "tamaño de célula" no es el diámetro promedio de las

células pero hay una relación definida entre ambos.

Se hicieron como mínimo 10 lecturas para cada distancia a la coquilla consignada.

En las Figs. 42b y 43b se han graficado la raíz cuadrada del tiempo de pasaje de la interfaz S-L, su velocidad y el "tamaño de célula" en función de la distancia a la coquilla para dos experiencias típicas.

En algunos pocos casos particulares cerca de la coquilla, como puede verse en la Fig.43b el "tamaño de célula" disminuye a medida que nos alejamos de la coquilla para volver a aumentar nuevamente.

En la Fig.44 están graficados todos los valores de la posición de la interfaz S-L en función de $t^{1/2}$ y donde las curvas han sido interpoladas por el método de cuadrados mínimos utilizando la misma ecuación que vimos más arriba.

La Fig.45 resume los resultados de velocidad de la interfaz S-L en función de z y la 46 el "tamaño de células" en función de z siendo z la distancia a la coquilla.

METALOGRAFIA

La metalografía es la misma que la utilizada en el Capítulo II y los detalles del método empleado están descriptos en el Apéndice II-2.

Las Figs. 47, 48, 49, 50 y 51 muestran cortes transversales de los lingotes a unos 6 mm de la coquilla mostrando las sub-estructuras celulares típicas obtenidas. La Fig.49 muestra un raro ejemplo de granos con sub-estructura celular-dendrítica que ocasionalmente se ve entremezclado con el resto de los granos de sub-estructura celular.

DISCUSION

De la Fig.44 es posible determinar al menos en forma aproximada, los valores del tiempo muerto t_m .

Utilizando la ecuación 112 que para el caso nuestro tiene la forma:

$$e^{h_c^2 \alpha_L t_m} \operatorname{erfc} \cdot h_c \sqrt{\alpha_L t_m} = \frac{T_R - T_{p0}}{T_c - T_{p0}}$$

ya que $M = 0$

Los demás valores son:

$$\begin{aligned} T_c &= 670^\circ\text{C} \\ T_R &= 660^\circ\text{C} \\ T_{po} &= 25^\circ\text{C} \\ S &= 10^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Los tiempos muertos considerados son:

presión 0,03 Kg/cm ²	$t_m^{1/2} = 1 \text{ seg.}^{1/2}$
presión 0,3 Kg/cm ²	" = 0,53 seg ^{1/2}
presión 3 "	" = 0,38 "
presión 10 "	" = 0.34 "

Esto da como resultados:

h_i para presión 0,03 Kg/cm ²	= 0,00495 cal/cm ² seg. ^{°C}
" " " 0,3 "	= 0,0093 " "
" " " 3 "	= 0,0129 " "
" " " 10 "	= 0,0153 " "

Estos resultados son para presión metalostática dos órdenes de magnitud menores a los medidos por Prates y coautores(73) que obtienen en base a ensayos de fluidez un $h_i = 0,12 \text{ cal/cm}^2 \text{ seg}^\circ\text{C}$.

En otro trabajo Prates y coautores(74) obtienen curvas de la posición de la interfaz S-L en función de $t^{1/2}$ de las cuales se puede determinar un tiempo muerto que introducido en la ecuación 112 completa (ya que ellos utilizan un molde semi-infinito) se obtiene como h_i para la interfaz aluminio puro-cobre pulido, que es también nuestro caso, de 0,0294 cgs. para presión metalostática.

Los resultados cambian radicalmente de aspecto si tomamos la solución de Adams que aparece en las ecuaciones 115 y 116 y las resolvemos para $M = 0$ y $h_i = 0,1$ y 1 y la solución de Stefan.

Esto es bastante aceptable para nuestro caso considerando que el sobrecalentamiento de 10°C no introduce un error apreciable.

Estas soluciones resumidas en la Tabla II e incluidas en la Fig.44 muestran que el valor de h_i a presión metalostática (0,03 Kg/cm²) está cerca del valor de

0,1 de acuerdo con los resultados de Prates y colaboradores(73) y que para una presión de 3 Kg/cm^2 el h_i tiene un valor de aproximadamente 1 para la misma unión aluminio puro-cobre pulido.

El resultado para 10 Kg/cm^2 no concuerda con lo esperado pues la interfaz S-L avanza más rápidamente que lo predicho por la ecuación de Stefan (que como recordamos es la solución de Schwarz para $h_i =$ y $S = M = 0$), y se obtiene de resolver las ecuaciones 95 y 100.

La explicación surge si se tiene en cuenta que existen pérdidas laterales de calor hacia la lingotera-tubo y a la especie de brida que la sostiene en su parte superior y que se encuentra fuertemente apretada por la coquilla.

Este fenómeno se manifiesta por la tendencia de los granos del lingote a converger hacia el eje del mismo y por el crecimiento de dendritas a partir de la lingotera-tubo tal como se ve en la Fig.52.

Además no debe despreciarse el efecto de los tubos cerámicos que soportan las termocuplas y que se introducen fríos en el metal líquido ya que la masa de éste es relativamente pequeña. La Fig.53 muestra el crecimiento de dendritas a partir de los tubos debido a este fenómeno.

Estos resultados llevan a la conclusión de que la determinación del tiempo muerto no es un método apropiado para el cálculo de h_i . La explicación más razonable surge quizás de un fenómeno bastante puntualizado en la literatura, de que el sobrecalentamiento inicial del líquido tiende a desaparecer en gran medida antes de que comience el proceso de solidificación dando como resultado un tiempo muerto mayor que el que se calcula con la ecuación de Schwarz.

Este proceso de eliminación de sobrecalentamiento está gobernado por procesos convectivos naturales y/o artificiales como el surgido por consecuencia de la colada ya que el chorro de colada produce una considerable agitación en el líquido. Este movimiento del líquido, como puede verse en las condiciones de controno impuestas, no está considerado en ninguno de los análisis térmicos.

Por ello consideramos que la determinación del h_i en base a la medición del avance de la interfaz S-L se debe hacer utilizando alguna de las soluciones matemáticas desarrolladas, la de Adams por ejemplo, considerando a h_i como un parámetro ajustable para la mejor coincidencia con los resultados experimentales.

La Fig.45 que relaciona la velocidad de la interfaz S-L con el espesor solidificado muestra para 5 mm una relación de casi un orden de magnitud que concuerda cualitativamente con los resultados obtenidos para h_i .

Observamos además que para un espesor solidificado de 2 cm esta relación se

ha hecho mucho menor, alrededor de 3 a 1. Esto muestra que ya para un espesor de 2 cm. la resistencia térmica del metal solidificado comienza a tener una magnitud tal que comienza a tener importancia en el proceso de solidificación.

Observando la Fig.44 vemos que para presiones de más de 3 Kg/cm^2 se puede considerar que la resistencia térmica de la interfaz aluminio puro-cobre pulido se hace prácticamente nula, es decir, h_i prácticamente infinito.

La Fig.46 muestra el "tamaño de células" en función de la distancia a la coquilla. El "tamaño de células" podría así relacionarse con la velocidad de avance de la interfaz S-L pero dada la dispersión de los resultados ello es imposible, salvo el resultado cualitativo ya conocido que el tamaño de célula aumenta al disminuir la velocidad.

No obstante ello aparece en algunos casos particulares un fenómeno del cual no tenemos explicación y que aparece en la Fig.43b, en que a partir de la coquilla el tamaño celular decrece como si aumentara la velocidad para luego aumentar nuevamente de acuerdo a la disminución lógica de la velocidad. Este fenómeno sólo se vió en unos pocos lingotes.

CONCLUSIONES

Surge con claridad a través de los diferentes trabajos realizados que una buena técnica metalográfica es un arma poderosa para la investigación metalúrgica en general y de los procesos de solidificación en particular ya que la termometría que es otra de las herramientas básicas del solidificacionista sólo permite el estudio de puntos aislados del fenómeno que no son esencialmente repetibles; como la colada de un lingote; y que provee una información promedio de un volumen relativamente grande como lo es la junta de una termocupla de dimensiones comparables a los detalles en estudio.

Los metales no permiten un estudio directo del proceso de solidificación por ser opacos por ello los similes orgánicos transparentes sirven para visualizar los fenómenos que ocurren y obtener una imagen cualitativa.

En el estudio de la morfología de las Z-L aparece clara la influencia de la concentración de soluto en la estabilidad de la interfaz S-L. Lamentablemente los resultados obtenidos de las teorías desarrolladas hasta el presente no concuerdan con la realidad observada siendo el error de por lo menos un orden de magnitud.

Del estudio del fenómeno de afinado de grano podemos concluir que en concentraciones parecidas o cercanas a las utilizadas comercialmente el nucleante que actúa efectivamente es el Al_3Ti . Este estudio es entre los encontrados en la literatura el que más se acerca a las condiciones prácticas de empleo.

El estudio comparativo de las aleaciones de Al-Ti y Al-Ti-B permite proponer como mecanismo con que actúa el B para mejorar el poder de afinado del Ti, el inhibir el crecimiento de cristales de Al nucleados permitiendo la aparición de nuevos cristallitos de Al_3Ti .

De las experiencias de solidificación bajo presión podemos concluir que la resistencia térmica metal-molde disminuye por lo menos en un orden de magnitud al aumentar la presión de 0 a 10 atm. La determinación del h_1 se puede efectuar ajustando por medio de él, utilizado como parámetro, una curva de avance de interfaz teórica a los resultados experimentales.

Por otra parte la utilización de la medición del tiempo muerto de solidificación para la determinación de h_1 parece inadecuada debido a la importancia de los errores introducidos.

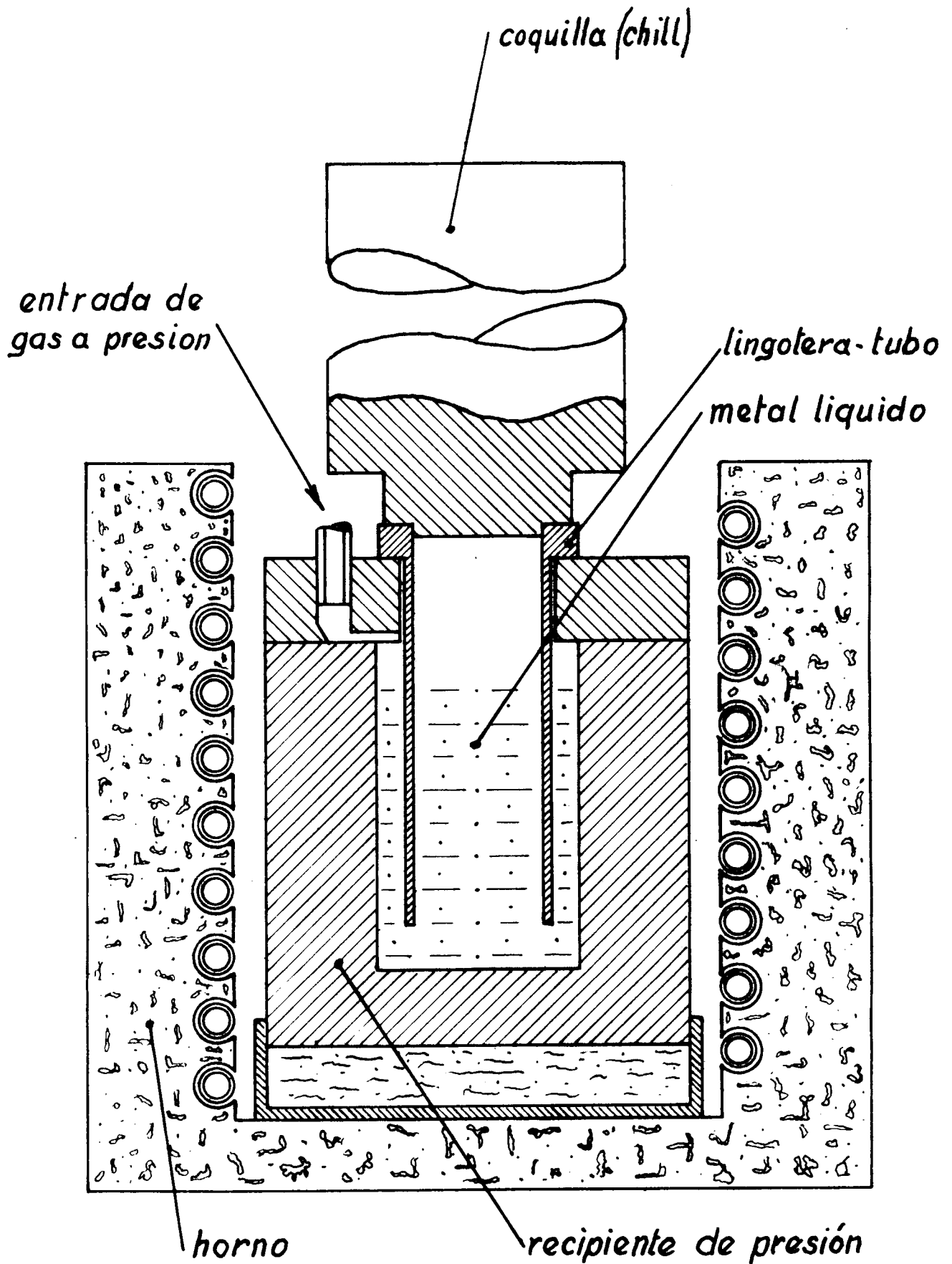


Figura 35.- Esquema del primer equipo utilizado en las experiencias de solidificación bajo presión. Escala aprox.: 1:1

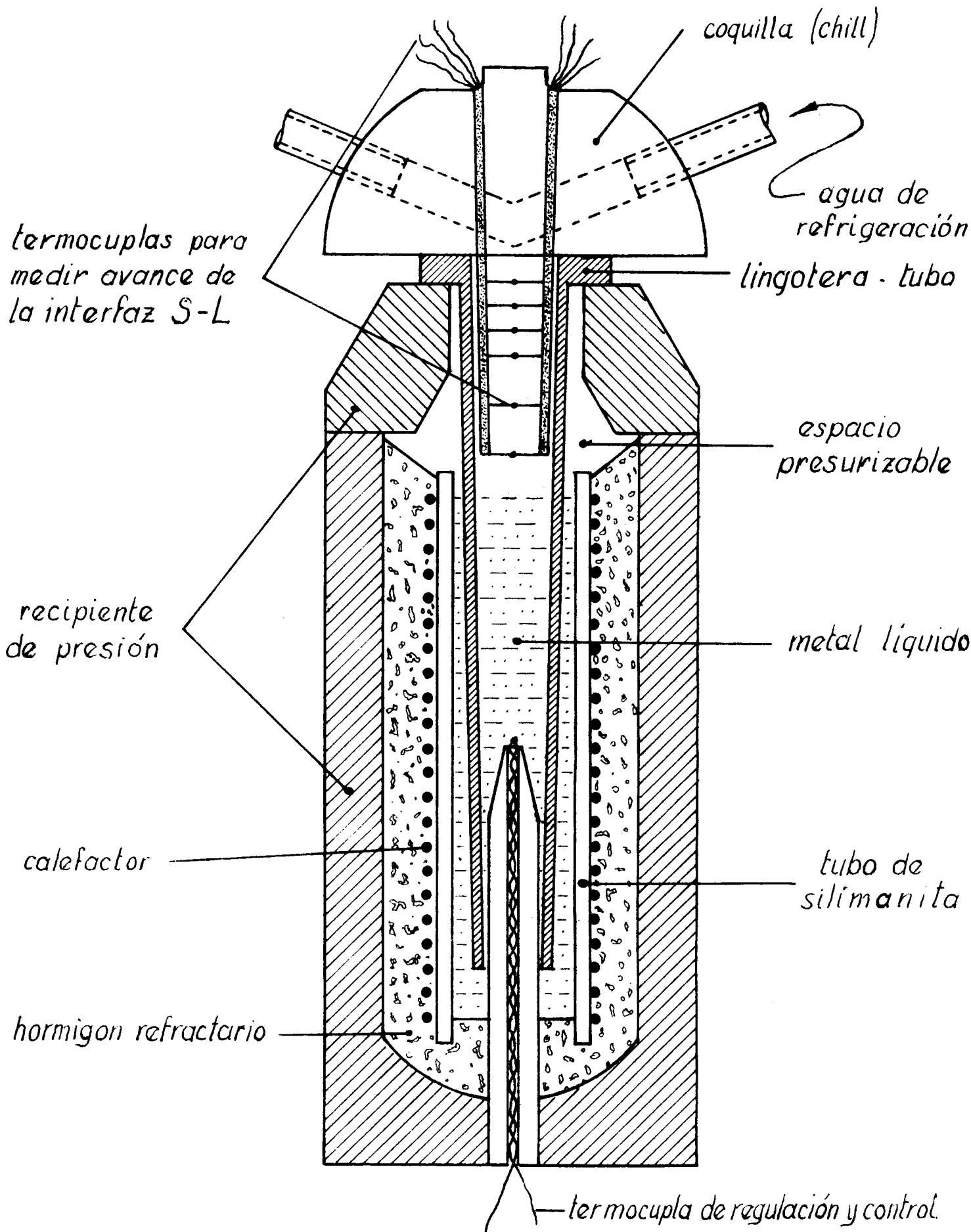


Figura 36.- Esquema del segundo equipo construido para las experiencias de solidificación bajo presión. Escala aprox. 1:1.

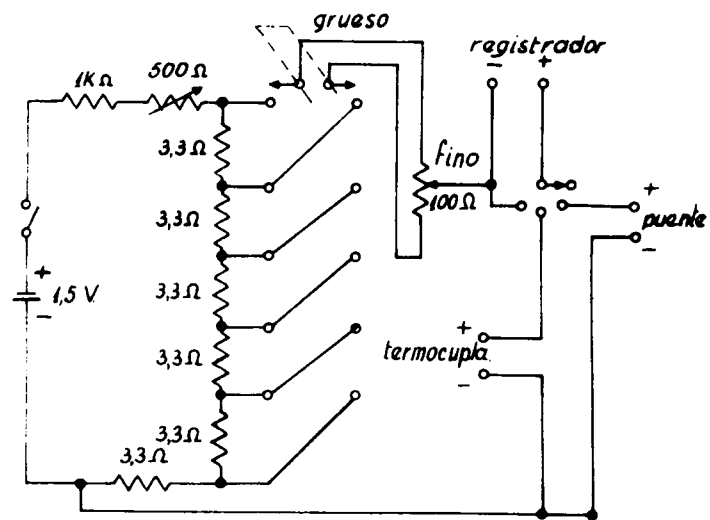


Figura 37. Circuito del supresor de cero para termocuplas construido

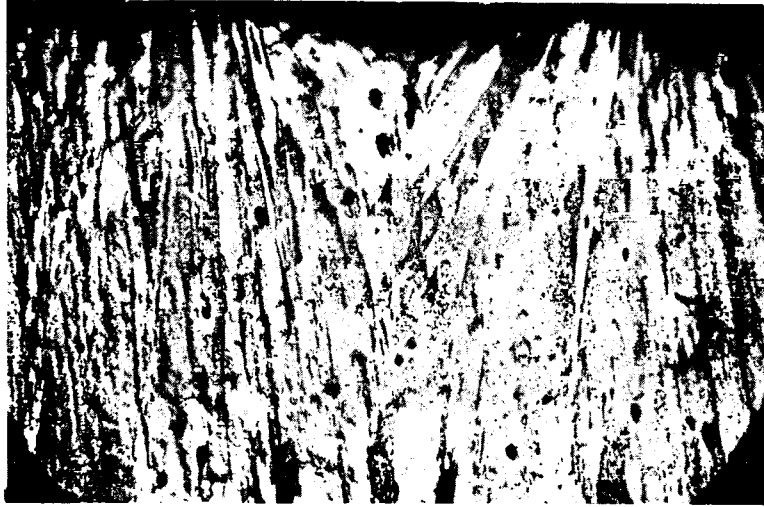


Figura 38.- Crecimiento de granos en forma de abanico a partir de las ranuras de la coquilla.
Aleación Al-2%Cu. sobrecalentamiento 20°C.
Presión 4 Kg/cm² . 35 x.

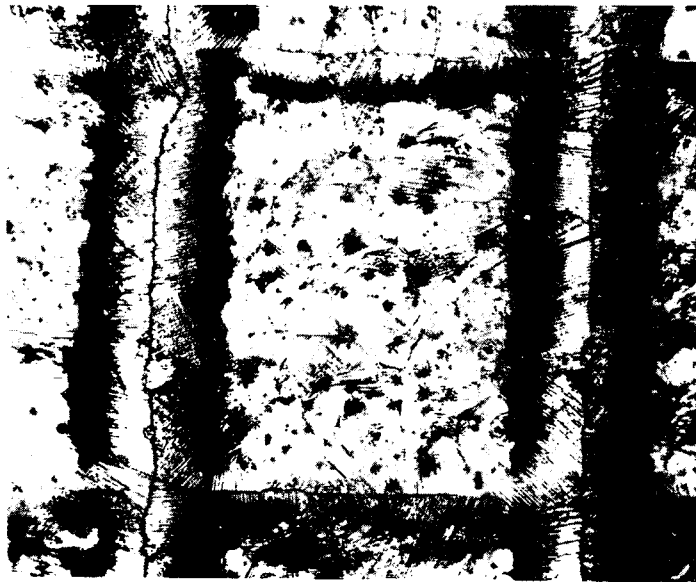


Figura 39.- Los granos nucleados en las mesetas donde se observan Z-I crecen dendriticamente en forma más lenta (estructura más gruesa hacia el interior de la zona de las ranuras (no llenas) para encontrarse en el centro con las provenientes de mesetas laterales (notar línea central de encuentro). Aleación Al-2%Cu. Sobrecalentamiento 20°C. Presión 4 Kg/cm² . 42 x.



Figura 40.- Superficie contra la coquilla lisa de un lingote de Al 99,99% colado a $0,03 \text{ Kg/cm}^2$ de presión. 400 x.

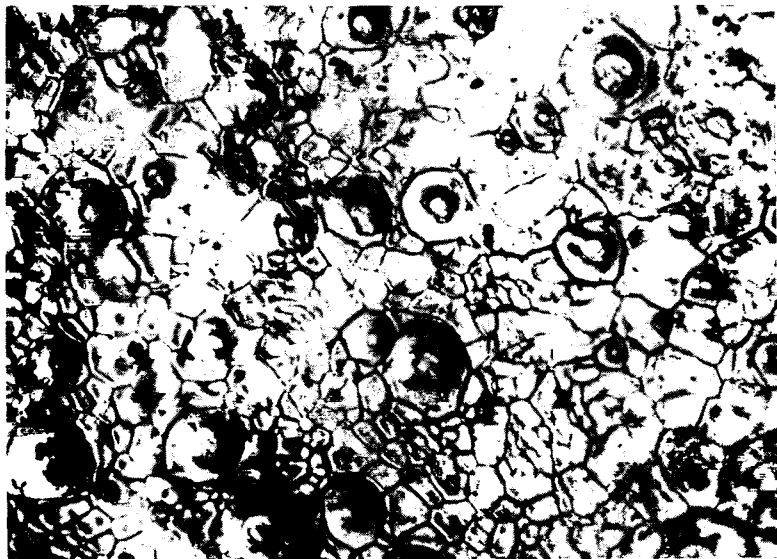


Figura 41.- Superficie contra la coquilla lisa de un lingote de Al 99,99% colado a 10 Kg/cm^2 de presión. Nótese el menor tamaño de grano y menor cantidad de detalles de sub-estructura. 400 x.

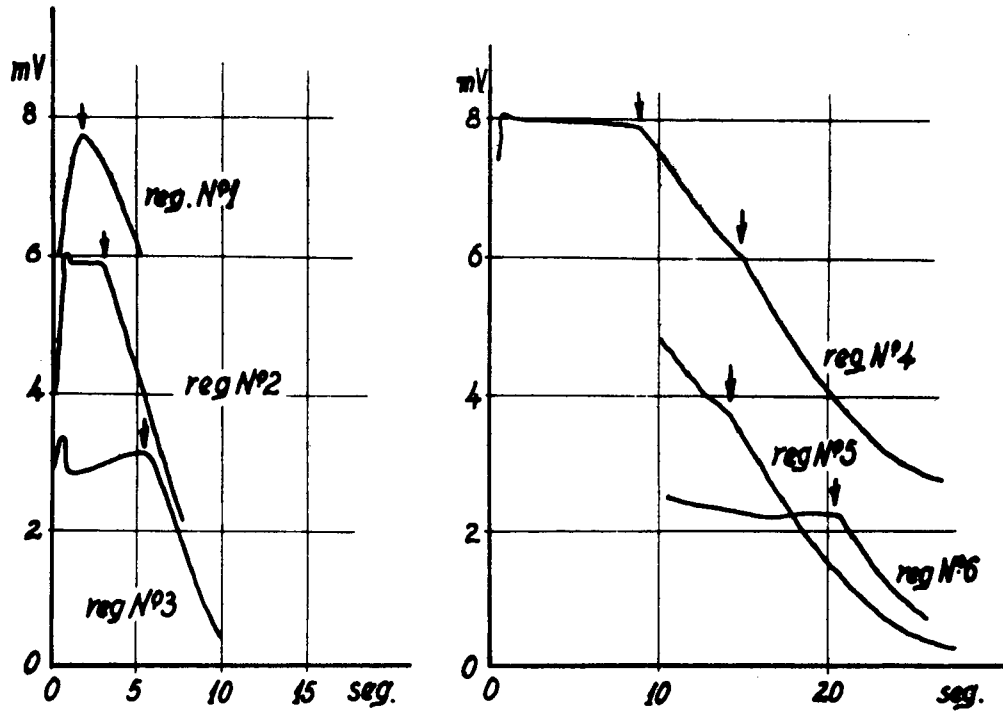


Figura 42a. Registros termométricos. Presión de colada $0,03 \text{ kg/cm}^2$
Experiencia N° 4.

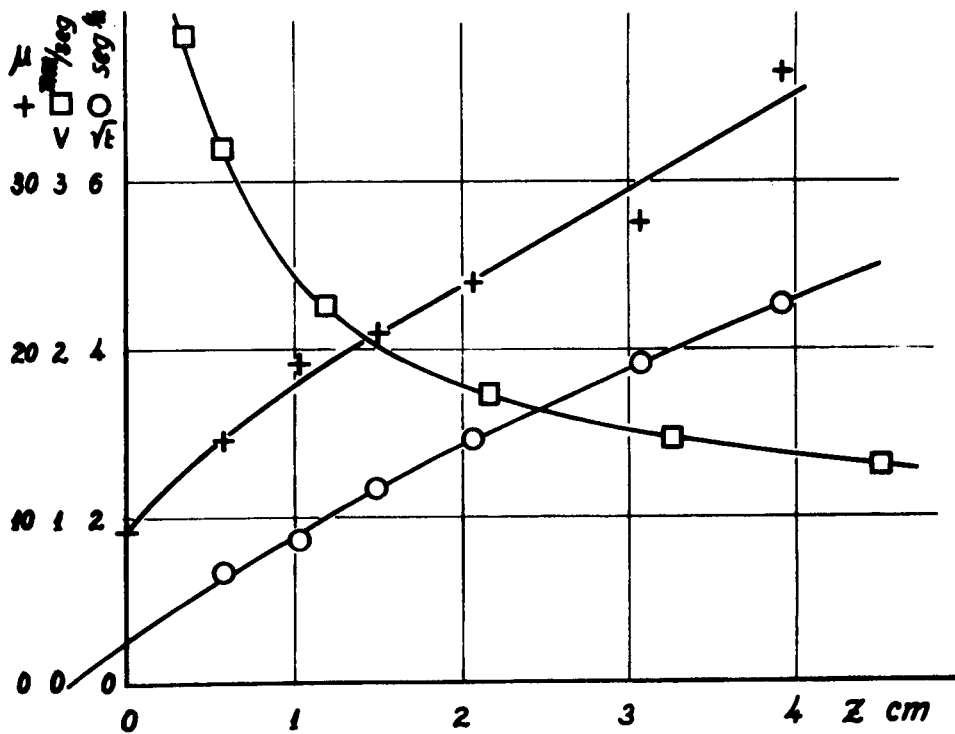


Figura 42b. Raíz cuadrada del tiempo de pasaje de la interfaz S-L, velocidad de la misma y 'tamaño de célula' en función de la distancia a la coquilla. Presión de colada $0,03 \text{ Kg/cm}^2$. Experiencia N° 4.

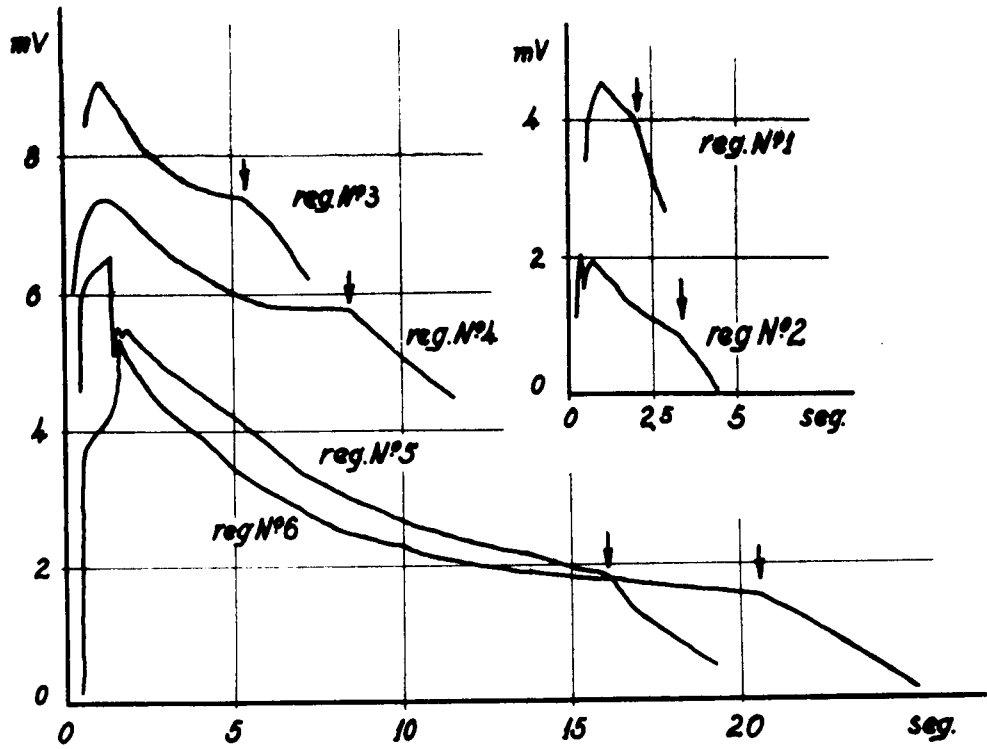


Figura 43a. Registros termométricos. Presión de colada 0,3 Kg/cm². Experiencia N° 16.

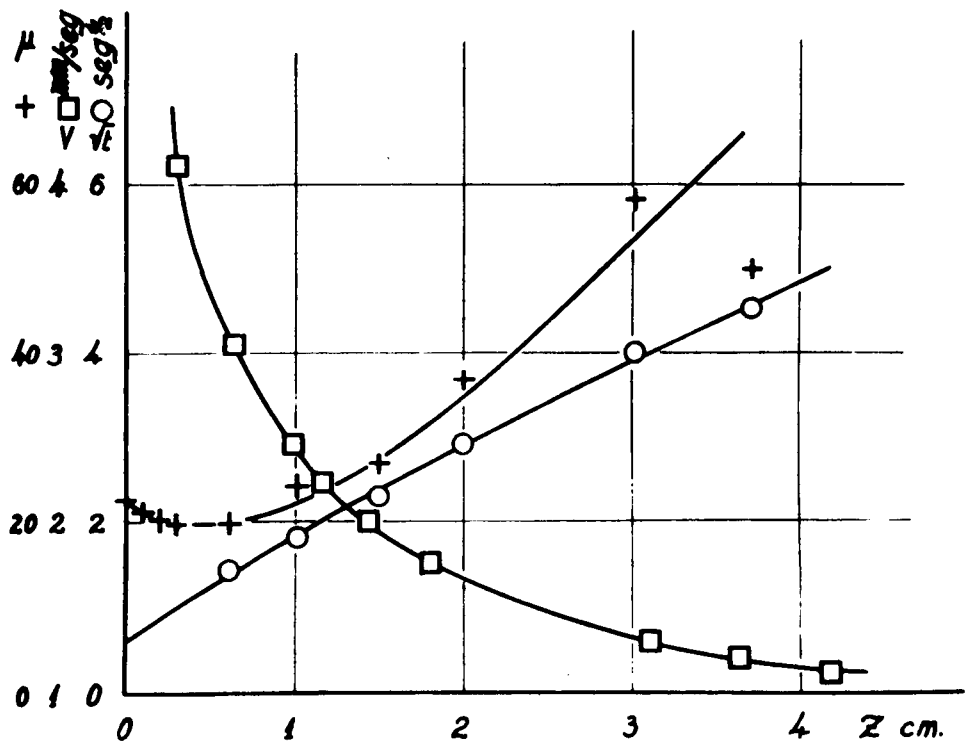


Figura 43b. Raíz cuadrada del tiempo de pasaje de la interfaz S-L, velocidad de la misma y "tamaño de célula" en función de la distancia a la coquilla. Presión de colada 0,3 Kg/cm². Experiencia N°16.

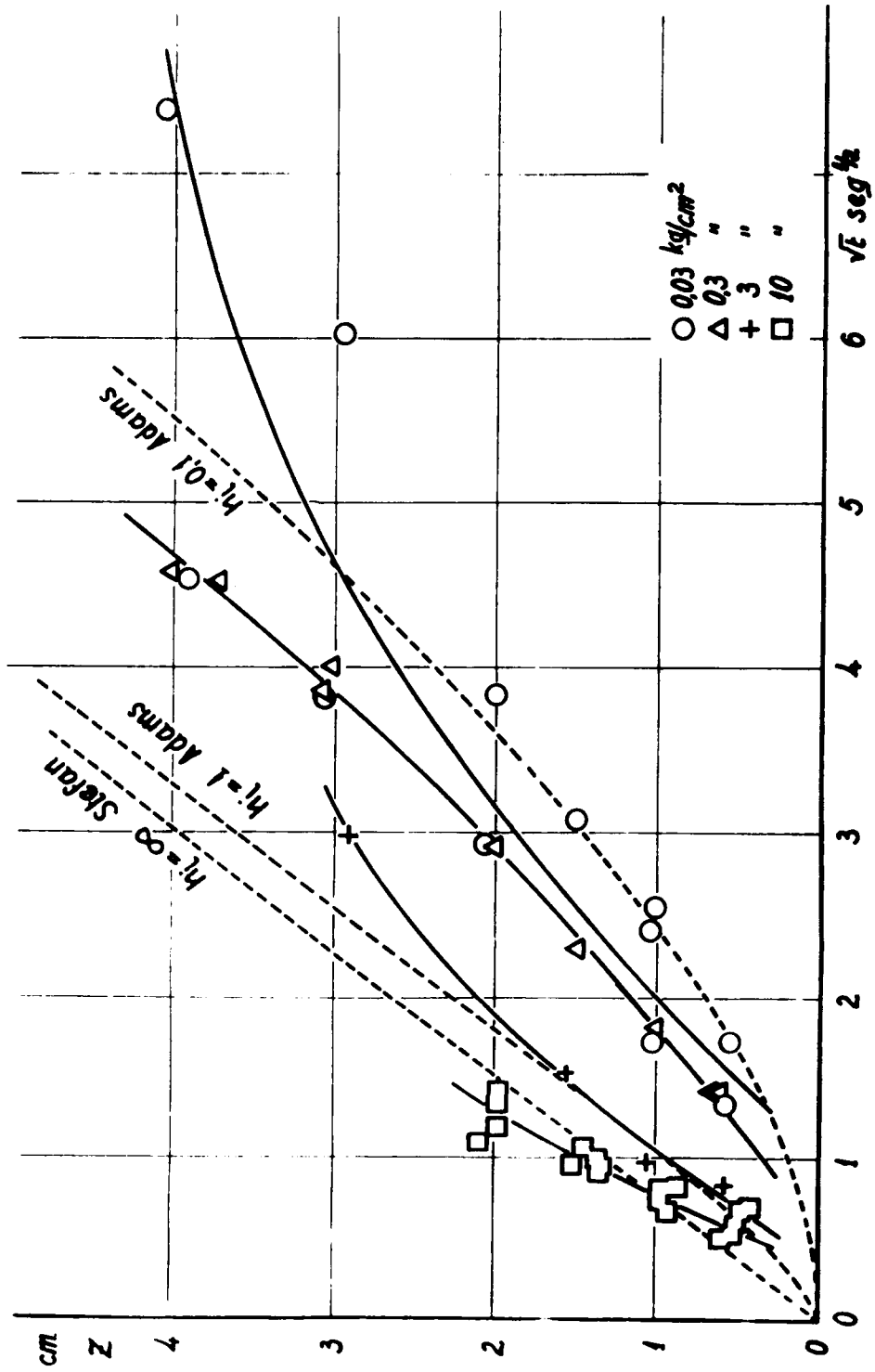


Figura 44.- Posición de la interfaz S-L en función de \sqrt{t} para distintas presiones de colada. Las líneas punteadas muestran los resultados de aplicar las teorías de Schwarz y Adams.

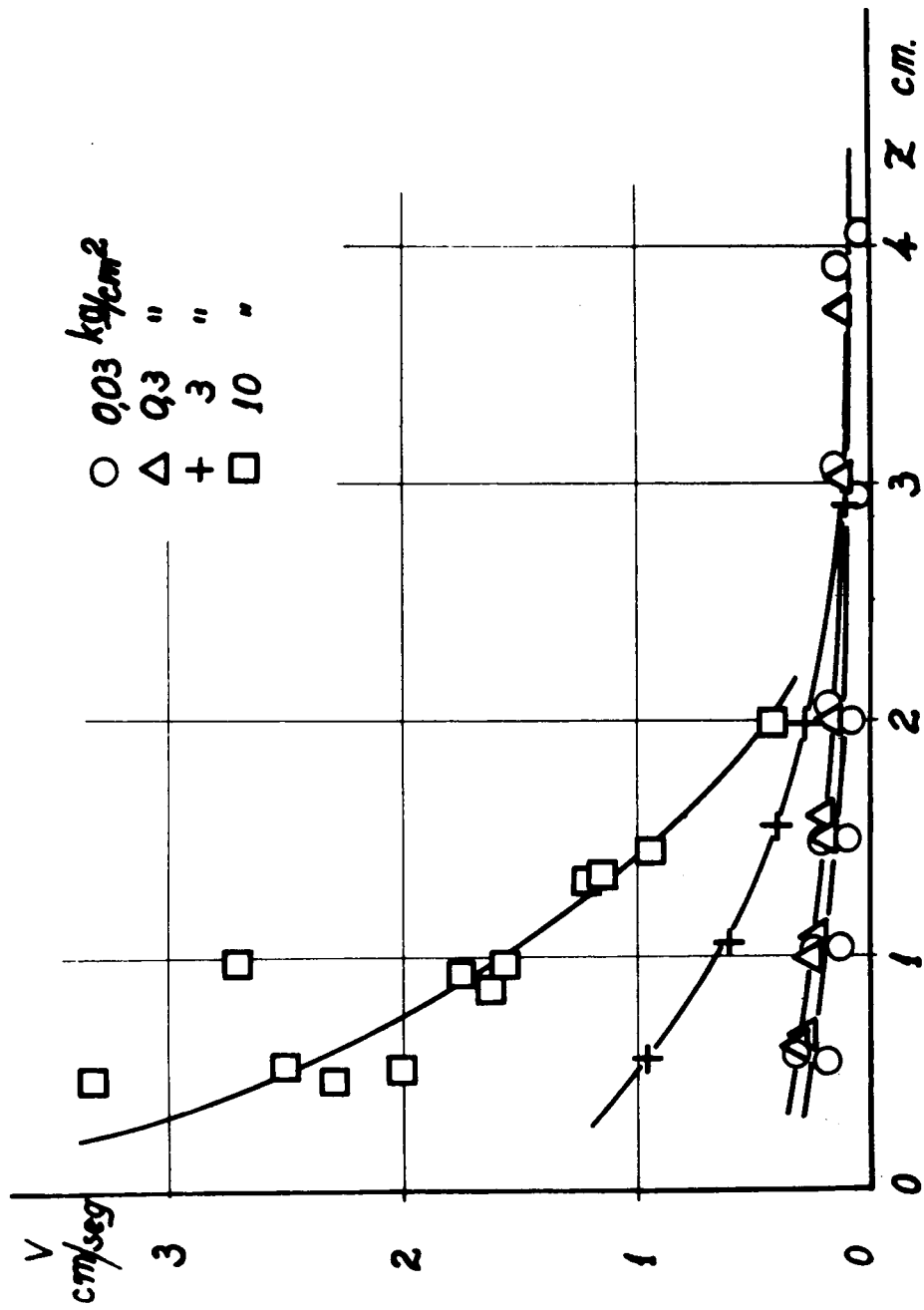


Figura 45.- Velocidad de avance de la interfaz S-L en función de la distancia de la coquilla para distintas presiones de colada.

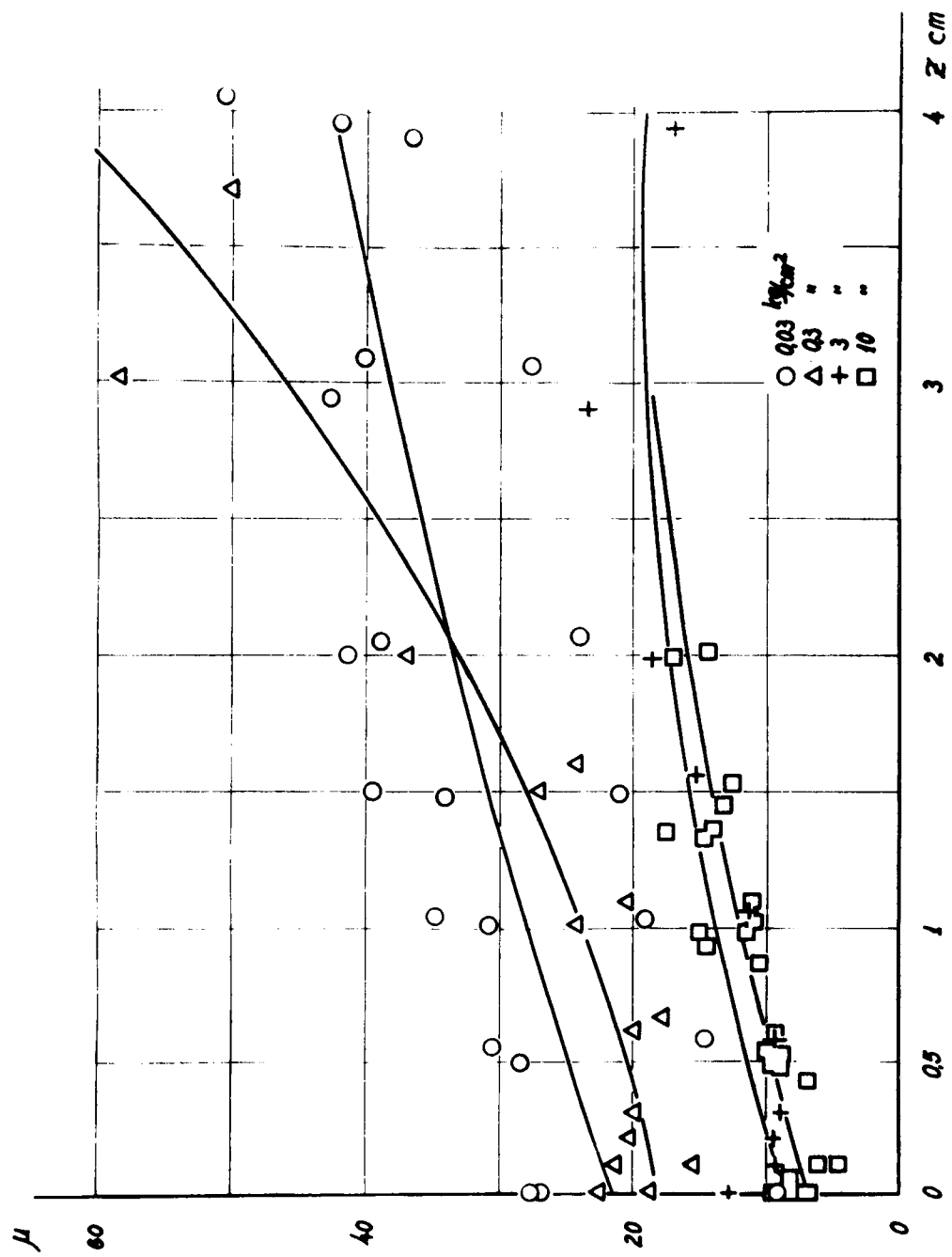


Figura 46.- "Tamaño de células" en función de la distancia de la coquilla para distintas presiones de colada.

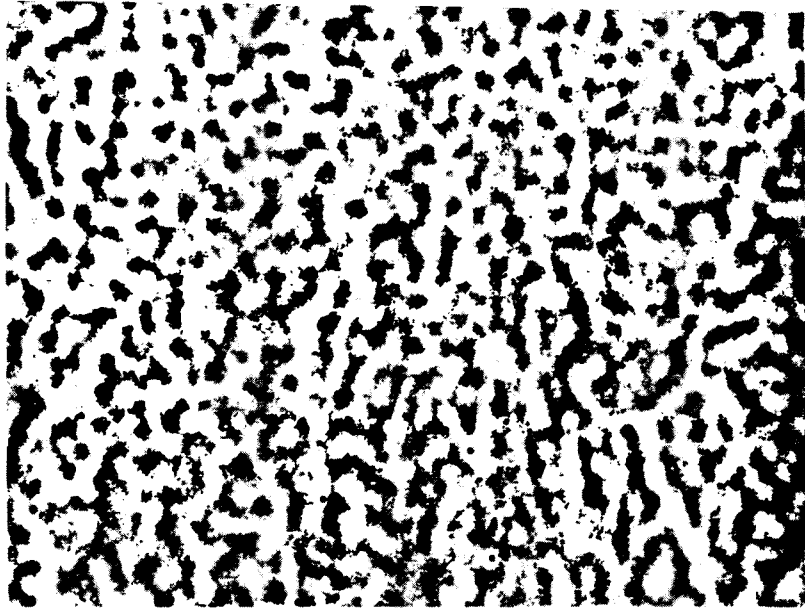


Figura 47.- Subestructura celular de un lingote co-
lado a $0,03 \text{ Kg/cm}^2$. Distancia a la co-
quilla 6.5 mm. 144 x.

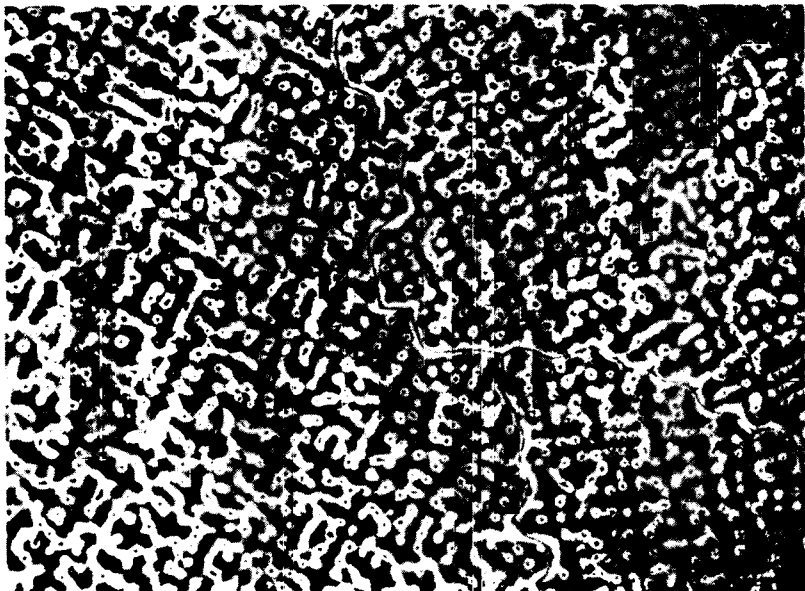


Figura 48.- Subestructura celular de un lingote co-
lado a $0,3 \text{ Kg/cm}^2$. Distancia de la co-
quilla 6 mm. 144 x.



Figura 49.- Subestructura celular dendrítica de un lingote colado a $0,3 \text{ Kg/cm}^2$. Distancia a la coquilla 6 mm. 144 x.

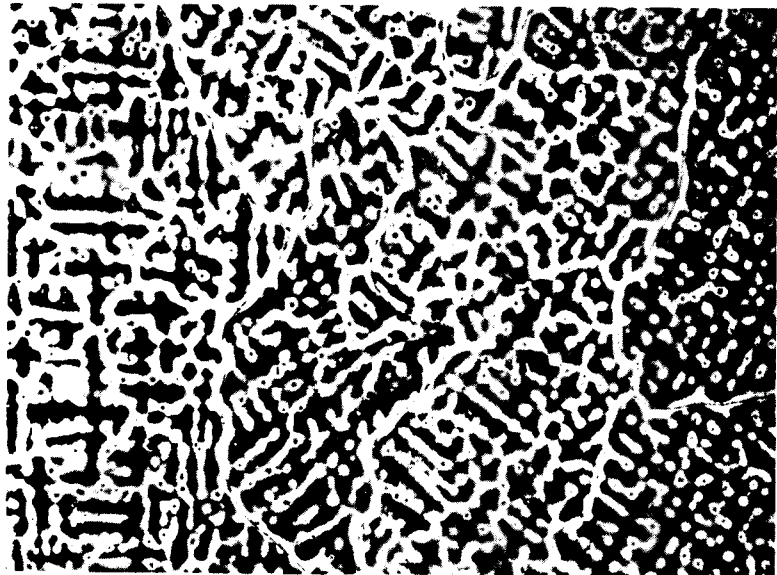


Figura 50.- Subestructura celular de un lingote colado a 3 Kg/cm^2 . Distancia a la coquilla 6 mm. 72 x.

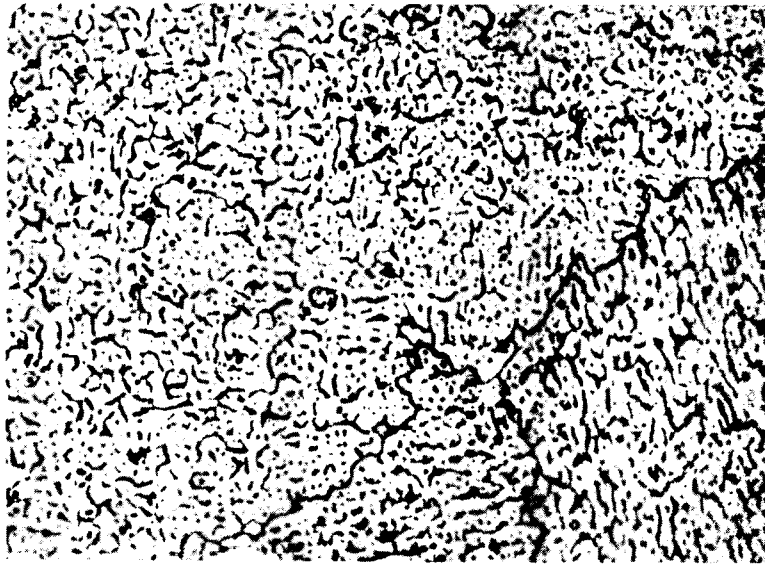


Figura 51.- Subestructura celular de un lingote colado a 10 Kg/cm^2 . Distancia a la coquilla 6.5 mm. 144 x.

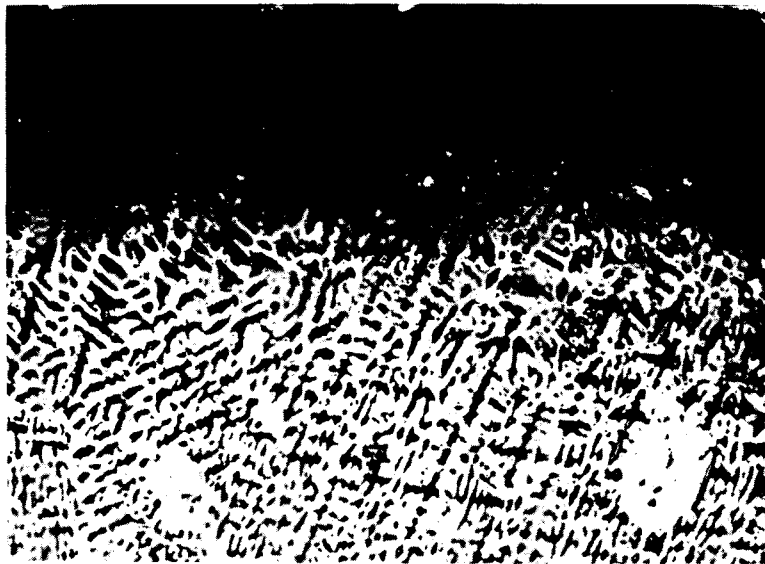


Figura 52.- Subestructura dendrítica que crece a partir de la lingotera tubo. Presión de colada 3 Kg/cm^2 . Distancia de la coquilla 6 mm. 72 x.



Figura 53.- Subestructura celular dendrítica que crece a partir del tubo cerámico. Soporte de termocuplas. Presión de colada $0,03 \text{ Kg/cm}^2$. Distancia a la coquilla 6.5 mm. 120 x.

Tabla II

<i>Solucion</i>				
<i>Adams</i> $M=S=0$				<i>Stefan</i> $\phi=0.713$
	$h_i=0.1$	$h_i=1$	$h_i=\infty$	$h_i=\infty$
<i>z.cm.</i>	\sqrt{t}	\sqrt{t}	\sqrt{t}	\sqrt{t}
0.5	1.69	0.64	0.37	0.38
1	2.45	1.04	0.74	0.76
1.5	3.07	1.43	1.11	1.13
2	3.61	1.81	1.47	1.51
2.5	4.12	2.18	1.85	1.89
3	4.61	2.56	2.22	2.27
3.5	5.08	2.94	2.58	2.65
4	5.52	3.3	2.95	3.03

AGRADECIMIENTOS

- * Al Ing. H. Biloni por sus ideas, consejos, sugerencias y todo el apoyo que brindó durante el desarrollo del presente trabajo.
- * Al Dr. Arno Muller por su inapreciable asistencia en la construcción del equipo de solidificación bajo presión y su colaboración en la realización de las experiencias.
- * Al Dr. M.A.Audero por las discusiones sobre la teoría de estabilidad de interfaces y sugerencias respecto de las técnicas metalográficas.
- * A los Dres. A.Muller y M.Prates y al Ing. D.Balzaretti por las tormentosas discusiones sobre transferencia calórica.
- * Al Ing. R.Morando por sus sugerencias respecto al colado de lingotes, especialmente en el estudio de afino de grano.
- * Al Ing. D.Vasallo, a la Sra. L.Recalde y a la Sta. S.Vermúdez por haberme enseñado los rudimentos de la metalografía y guiado en los primeros pasos, y contribuido en todo momento a la obtención de buenas metalografías.
- * A los Ings. H.Espejo y T.Palacios por las determinaciones con microsonda electrónica.
- * Al Dr. M.Ipohorski y al Sr. N.Marccone por su asistencia en microscopía electrónica.
- * Al Dr. Cisse por su discusión de los resultados de las aleaciones Al-Ti y Al-B-Ti.
- * Al Dr. Doherty por sus sugerencias sobre todo el trabajo y en especial sobre los resultados del crecimiento de materiales orgánicos.
- * A la Dra. D.Fainstein de Pedraza, Ing. A.Leyt, Ing. A.Morales, Sra. E. Barros de Sarrate, Sres. J.Abboud, R.Morano, H.Rafaelli, P.Nieto, F. Segovia y a todos aquellos que en este momento escapan a mi memoria por sus contribuciones en la realización del presente trabajo.

- * A la Comisión Nacional de Energía Atómica a través de su Departamento de Metalurgia por el aporte intelectual y material que permitió la concreción de este trabajo.
- * Al Programa Multinacional de Metalurgia de la O.E.A. por el apoyo económico y la edición del presente trabajo.

B I B L I O G R A F I A

1. J.W.Rutter y B.Chalmers - Can.J.Phys 31 (1953) 15.
2. W.A.Tiller, K.A.Jackson, J.W.Rutter y B.Chalmers - Acta Met. 1 (1953) 428.
3. W.W.Mullins y R.F.Sekerka - Jor.App. Phys. 34 2 (1963) 323.
4. S.P.Coriell y R.L.Parker - Proc. Conf. Crystal Growth - Boston 1966 - H. Peiser ed. Pergamon Press.
5. W.W.Mullins y R.F.Sekerka - Jour.App.Phys. 35 2 (1964) 444.
6. R.J.Schaefer y M.E.Glicksmann - Jor. Crystal Growth 5 (1969) 44.
7. R.F.Sekerka - Jour. App.Phys. 30 1 (1965).
8. L.Tarshis y W.A.Tiller - Proc. Conf. Crystal Growth - Boston 1966 - H. Peiser ed. - Pergamon Press.
9. R.F.Sekerka - Proc. Conf. Crystal Growth - Boston 1966 - H.Peiser ed.- Pergamon Press.
10. R.T.Delves - Phys. Stat. Sol 16 (1966) 621.
11. R.T.Delves - Phys. Stat. Sol.17 (1966) 119.
12. R.T.Delves - Phys. Stat. Sol.20 1967) 693.
13. R.F.Sekerka - Jour. Crystal Growth 3,4 (1968) 71.
14. R.F.Sekerka - Jour. Crystal Growth 10 (1971) 239.
15. F.A.Nichols y W.W.Mullins - Trans. Met. Soc. AIME 233 (1965) 1840.
16. J.W.Cahn - Proc. Conf. Crystal Growth - Boston 1966 - H. Peiser ed. - Pergamon Press.
17. G.P.Ivanstov - Doklady Akad. Nauk. USSR 58 569 (1947).
18. D.E.Temikin - Soviet Phys. Doklady 5 609 (1960).
19. G.F.Bolling y W.A.Tiller - Jour. App. Phys. 32 2587 (1961).
20. G.R.Kotler y L.A.Tarshis - G.E. Tech. Inf. N° 68-C-152 (1968). J.Cryst. Growth 5 90 (1969).
21. R.Trivedi - Acta Met. 18 287 (1970).
22. T.Z.Kattamis, J.C.Coughlin y M.C.Felmings - Trans AIME 239 1504 (1967).
23. J.J.Reeves y T.Z.Kattamis - Scripta Met. 5 223 (1971).

24. T.F.Bower, H.D.Brody y M.C.Flemings - Trans AIME 236 624 (1966).
25. G.F.Bolling y D.Fainstein-Pedraza - Acta Met. aceptada para publicación en 1974.
26. C.Schwarz-Ztschr.f.Angew. Math und Mech. 13 202 (1933).
27. C.Schwarz - Archiv f. das Eisenhüttenwesen 5 139 (1931).
28. Y.Lyubov - Doklady Akad. Nauk. SSSR 68 847 (1949).
29. N.Chworinoff - Giesserei 28 177 (1940).
30. N.Chworinoff - Hutnicke Listy 6 549 (1951).
31. F.Neumann - Die Partie. Diff. der Math Physik - G.R.Riemann & H.Weber - Vol. 2 - Berlin 1912 - p. 121.
32. Lightfoot - Proc. Lond. Math. Soc. 31 97 (1929).
33. J.Stefan - Ann. Phys. Chem. 42 269 (1891).
34. C.M.Adams - Liquid Metals & Solidification - ASM - 187 (1958).
35. H.S.Carslaw y J.C.Jaeger - Conduction of heat in solids - Oxford University Press.
36. M.Prates y H.Biloni - Métodos de Análisis de la extracción calórica durante la solidificación - Soluciones analíticas Exactas - Publicación PMM/R-49 del Programa Multinacional de Metalurgia - CNEA - OEA.
37. M.Prates y H.Biloni - Métodos de análisis de la extracción calórica durante la solidificación - Soluciones analíticas aproximadas - Publicación PMM/R-59 del Programa Multinacional de Metalurgia - CNEA-OEA.
38. A.London y R.Seban - Trans. ASME 64 771 (1943).
39. F.Megerlin - Tesis Doctoral - Tech. Hochschule Aachen 1966.
40. A.W.Hills - Trans. Met. Soc. AIME 245 1471 (1969).
41. P.Hrycak - Jour. A.I.Ch.E. 8 585 (1963).
42. H.Jones - Jour. Inst. of Metals 97 38 (1969).
43. O.S.Pires, M.Prates y H.Biloni - Zeit. Metallkunde Feb. 1974.
44. F.Weinberg - Trans. Met. Soc. AIME 224 628 (1962).
45. G.Chadwick - Acta Met. 10 1 (1962).
46. H.Biloni y R.Morando - Trans. Met. Soc. AIME 242 1121 (1968).

47. H.Biloni, G.F.Bolling y G.S.Cole - Trans. Met. Soc. AIME 236 930 (1966).
48. P.A.Jackquet - Publicación O.N.E.R.A. N° 40 (1957).
49. C.Calvo y H.Biloni - Z.Metallkunde 62 664 (1971).
50. K.A.Jackson y J.D.Hunt - Acta Met. 13 1212 (1965).
51. K.A.Jackson, J.D.Hunt, D.R.Uhlmann y P.Seward - Trans. Met. Soc. AIME 236 149 (1966).
52. H.D.Hunt y K.A.Jackson - Trans. Met. Soc. AIME 236 843 y 1129 (1966).
53. H.Biloni y B.Chalmers - Trans. Met. Soc. AIME 233 373 (1965).
54. H.Biloni y B.Chalmers - Jour. Mat. Scie. Marzo 1968.
55. B.Chalmers - Principles of Solidification J.Wiley & Sons, 1964 N.Y.
56. R.T.Southin - Trans. Met. Soc. AIME 239 220 (1967).
57. D.Gordon - Scient. American 214 134 N° 5 (1966).
58. Marca Registrada por Frigistor Ltd., 5770 Andover Ave. Montreal 9 - Canadá.
59. H.S.Golomish - Thermoelectric Refrigeration - Plenum Press - N.Y. 1964.
60. Turnbull - J.App. Phys 21 1022 (1950).
61. Cibula - J.Inst.Metal 80 (1951) 1.
62. Crosley y L.F.Mondolfo - Trans. AIME 191 (1951) 1143.
63. J.Moriceau - C.R.Acad. Scie. Paris 267 (1968) 231.
64. I.G.Davies y J.M.Dennis y A.Hellawel - Met. Trans 1 (1970) 275.
65. J.A.Marcantonio y L.F.Mondolfo - Jour. Inst. of Met. 98 (1970) 23.
66. J.A.Marcantonio y L.F.Mondolfo - Met. Trans. 2 (1971) 465.
67. J.Cissé, G.F.Bolling, H.W.Kerr - J1.Ctal.Growth 13 (1972) 777.
68. J.Moriceau - Rev. L'Aluminium Dec. 1972 p. 977.
69. J.Cissé, H.W.Kerr y G.F.Bolling - Met. Trans. 5 (1974) 633.
70. R.Portalier - Rev. L'Aluminium Jan 1973 p.35.
71. V.M.Plyatskij - Extrusion Casting -Primary Sources - N.Y. 1965.
72. A.Muller - Tesis Doctoral - Publicación PMM/T-142 - Programa Multinacional de Metalurgia - CNEA-OEA.

73. M.Prates y H.Biloni - Variables que condicionan la naturaleza "chill" de los lingotes - Publicación PMM/C-31 y PMM/C-31A - Programa Multinacional de Metalurgia - CNEA-OEA.
74. M.Prates, J.J.Fissolo y H.Biloni - Parámetros que controlan la ley de crecimiento - Solidificación unidireccional de metales - Publicación PMM/C-57- Programa Multinacional de Metalurgia - CNEA-OEA.

APENDICE II-1

MEDICION DE LAS COTAS DE LAS SECCIONES METALOGRAFICAS UTILIZADAS EN EL ESTUDIO TRIDIMENSIONAL DE LAS Z-I

Para medir la cota de las distintas secciones se utilizaron dos métodos diferentes.

Uno de ellos aprovecha el hecho que el equipo utilizado hace el pulido y ataque en una zona pequeña (unos 15 mm de diámetro). El resto de la probeta forma un plano de referencia pudiéndose determinar la cota del plano observado moviendo la probeta con la platina y enfocando el microscopio con el tornillo micrométrico en ambas superficies (la pulida y la original). Con objetivos de moderado y alto aumento y el diafragma de apertura abierto la profundidad de campo es pequeña. Como consecuencia el error de la medida es pequeño y siendo la superficie de referencia siempre la misma los errores no se suman obteniéndose de tal modo las cotas sucesivas con errores aceptables.

Estos pulidos se efectúan lo mismo que los ataques utilizando el método electrolítico y empleando un equipo comercial "Disa Electropol" .

Luego de repetir varias veces el pulido electrolítico se hace necesario rebajar la superficie de referencia, para ello utilizamos el segundo método.

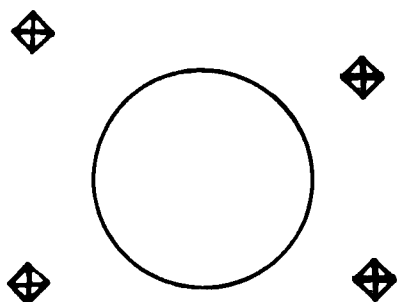


Fig. 54

Hay dos razones fundamentales para ello. Una es que el área en estudio ahora hundida comienza a deformarse y la otra que resulta insuficiente el recorrido del tornillo micrométrico del microscopio. Para ello se hacen alrededor de la zona pulida cuatro improntas (Fig.54) de dureza Vickers y se toman sus medidas; se rellenan con resina epoxi y se rebaja el espesor deseado de la superficie de referencia con los papeles metalográficos corrientes.

Tomando nuevamente las medidas de las improntas, cuya forma es normalizada, es posible determinar exactamente el espesor quitado así como si se ha conservado el paralelismo. De este modo se obtiene una nueva superficie de referencia.

La razón de rellenar las improntas con resina epoxi antes de pulir con los papeles metalográficos es evitar que ellas se deformen.

APENDICE II-2

TECNICAS METALOGRAFICAS EMPLEADAS EN LA DETECCION DE ZONAS INICIALES

Todas las probetas previo al pulido y ataque electrolíticos fueron pulidas mecánicamente hasta el papel "600". En el pulido con el papel "600" es recomendable utilizar como lubricante detergente común obteniéndose un mejor acabado superficial.

Las condiciones de trabajo del "Disa Electropol" para todos los materiales fueron semejantes. La densidad de corriente empleada es de alrededor de 1 A/Cm^2 en el pulido y unos 60 mA/cm^2 durante el ataque, pero estos valores son guías aproximadas.

Durante el pulido es importante controlar que la probeta no se caliente demasiado. Para ello suele ser conveniente aplicar la corriente de pulido durante períodos de no más de 20 segundos con intervalos iguales de tiempo en que se deja que el flujo de electrolito enfríe la muestra y por supuesto sin tensión aplicada.

Un indicativo de que la muestra se calienta en exceso es que la corriente, pasado el transitorio inicial de unos 3 o 4 segundos de duración, aumenta lentamente durante el pulido.

Por otra parte si la temperatura del electrolito supera los 30°C es generalmente imposible obtener una muestra correctamente pulida por lo que se recomienda enfriar el electrolito si la temperatura ambiente supera los 25°C .

Las aleaciones de Al-Cu con más de 0,5% de Cu tienen la tendencia a "picarse" y con más de 2% de Cu hay que tener mucho cuidado para evitar que aparezcan los "pits".

El eutéctico Al-Cu se ve muy bien con solo pulir levemente con el equipo mencionado sin ningún ataque. El ataque electrolítico generalmente arruina la superficie a observar.

Con el estaño y sus aleaciones los resultados no son del todo satisfactorios, hay una gran tendencia a la formación de "colas de cometa" semejantes a las producidas por pulido mecánico cuando hay deformación mecánica del material superficial. Suponemos que ello se debe a problemas de flujo del electrolito y/o a la evolución de gases ya que la dirección de las "colas" es la del flujo del electrolito.

Como dijéramos en el Capítulo II el reactivo utilizado es el denominado A2 cuya composición es la siguiente:

78 ml. Acido perclórico (agregar al final)
120 ml. Agua destilada
700 ml. Etanol
100 ml. Butilcellosolve o Glicol butílico

APENDICE III-1

TECNICAS METALOGRAFICAS PARA EL ESTUDIO DE LA PARTICULA NUCLEANTE

Las probetas fueron pulidas mecánicamente hasta papel "600". Luego se pasó a un pulido con diamante de 7 micrones pero éste paso no es realmente necesario ya que del papel "600" puede pasarse directamente al pulido electrolítico. En nuestro caso el pulido con diamante tuvo como finalidad eliminar la mayor parte de las rayas del papel "600" y hacer así un pulido electrolítico más corto con lo que se obtiene en principio una superficie más plana.

En estas condiciones si se observa la probeta se pueden ver claramente las plaquitas de Al_3Ti por diferencia de brillo de las mismas.

El pulido electrolítico se hace en celda; el cátodo es una chapa de aluminio y todo el conjunto es mantenido a una temperatura de menos de $10^{\circ}C$ por medio de un baño con hielo; un agitador magnético mantiene el electrolito en movimiento en tanto que la probeta sostenida por una pinza de aluminio con la cara a pulir hacia arriba gira describiendo una circunferencia cuyo centro no coincide con el centro de giro del agitador magnético. Esta disposición se adoptó debido a que si los dos giros son concéntricos aparecen líneas de flujo o turbulencias más o menos estacionarias y ello se refleja en el acabado desparejo de las probetas con la formación de surcos. También se pudo constatar que estando la cara de interés hacia arriba el pulido era más uniforme.

La experiencia indica, además, que el electrolito es bastante sensible a la presencia de agua por lo que se recomienda introducir las probetas y pinzas bien secas. A este respecto la presencia de glicerina lo haría menos sensible al agua. El electrolito, sin embargo, puede funcionar sin glicerina.

La composición química del electrolito es:

Acido perclórico	10%
Glicerina	3%
Butilcellosolve	87%

El tiempo de pulido oscila entre 5 y 10 minutos; la tensión entre bornes abiertos de la celda es de unos 28 V. Esta tensión depende bastante de las características eléctricas de la fuente.

Las capas de óxido anódico epitaxial fueron hechas en una celda igual a la de pulido pero con cátodo de acero inoxidable 18-8.

El electrolito es una solución de ácido sulfúrico al 10% en volumen en agua destilada. La temperatura fué la ambiente y no parece ser sensible a ella.

La tensión a bornes abiertos de la celda es de 18V. y el tiempo aproximadamente 1 minuto. El proceso es acumulativo y puede hacerse en varios pasos de menor duración hasta obtener los resultados deseados pero generalmente los obtenidos de una sola vez dan mejor calidad de óxido sin tantos puntos y marcas.

La tensión indicada vale para la fuente empleada que tiene una resistencia interna elevada. Algunos ensayos efectuados con una fuente de muy baja resistencia interna permitieron obtener excelentes capas epitáxicas con tensiones de menos de 10 V.

La capa de óxido puede observarse mejor con iluminación de campo oscuro dando un mapa muy detallado de la microsegregación. En campo claro los colores son muy ténues y los detalles casi invisibles.

El contraste de fases según Nomarsky da una imagen muy interesante dando gran realce a los detalles de mayor interés.

Rayando la capa de óxido con una punta afilada y sumergiendo la probeta en una solución al 5% en agua de cloruro mercurico (ClHg) es posible desprender la capa de óxido con las partículas de Al_3Ti adheridas. Es posible así llevarla al microscopio electrónico de transmisión.

Se intentó hacer difracción de electrones en ella pero el tamaño de las partículas es tal que no se pudieron obtener imágenes de difracción.

Como hemos dicho con el método de capas epitáxicas se puede obtener réplicas de extracción buenas siempre que los reactivos utilizados no ataquen las partículas. Este método se intentó para extraer precipitados de Al_2Cu de una matriz de Al pero aparentemente el ClHg ataca al precipitado ya que en la capa de óxido sólo se encuentran los huecos dejados por el precipitado.

Otro método de obtener capas epitáxicas es el desarrollado por Calvo y Biloni(49). El electrolito está compuesto de:

Solución en agua de Co_3K_2 al 1 % en peso	60 vol.
Etanol	40 vol.

La tensión de la celda es de 30 V y el tiempo de 8 a 10 minutos. Para este electrolito la temperatura es crítica obteniéndose los mejores resultados cuando está comprendida entre los 32 y 36°C.

El tiempo prolongado hace que su control sea más sencillo obteniéndose resultados más uniformes y repetitivos y que permite una determinación semicuantitativa de la concentración de soluto.

También presenta la ventaja de una observación a campo claro, en general mucho más brillante por lo que su fotografía es más fácil.

Si bien se efectuaron ensayos con este método con excelentes resultados no fue empleado en este trabajo.

CONSTANTES UTILIZADAS EN LOS CALCULOS

ALUMINIO

Sólido

$$k_s = 0,5 \frac{\text{Cal.}}{\text{cm. seg. } ^\circ\text{K}}$$

$$c_s = 0,215 \frac{\text{Cal.}}{\text{gr. } ^\circ\text{K}}$$

$$\alpha_s = 0,86 \frac{\text{cm}^2}{\text{seg.}}$$

$$b_s = 1,70 \frac{\text{Cal.}}{\text{cm}^2 \text{ } ^\circ\text{K seg}^{1/2}}$$

$$\rho_s = 2,7 \frac{\text{gr.}}{\text{cm}^3}$$

Líquido

$$k_L = 0,2151 \frac{\text{Cal.}}{\text{cm. seg. } ^\circ\text{K}}$$

$$c_L = 0,26 \frac{\text{Cal.}}{\text{gr. } ^\circ\text{K}}$$

$$\alpha_L = 0,326 \frac{\text{cm}^2}{\text{seg.}}$$

$$b_L = 0,337 \frac{\text{Cal.}}{\text{cm}^2 \text{ } ^\circ\text{K seg}^{1/2}}$$

$$L = 2,57 \times 10^2 \frac{\text{Cal}}{\text{cm}^3}$$

$$L = 95 \frac{\text{Cal}}{\text{gr.}}$$

$$\gamma = 22,2 \times 10^{-7} \frac{\text{Cal}}{\text{cm}^2}$$

$$r = \frac{\gamma}{L} = 8,62 \times 10^{-9} \text{ cm.}$$

$$\frac{k_s}{k_L} = 2,6$$

COBRE

$$k_s = 0,956 \frac{\text{Cal.}}{\text{cm. seg. } ^\circ\text{K}}$$

$$c_s = 0,092 \frac{\text{Cal}}{\text{gr. } ^\circ\text{K}}$$

$$b_s = 0,886 \frac{\text{Cal}}{\text{cm}^2 \text{ } ^\circ\text{K seg}^{1/2}}$$

$$\rho_s = 8,93 \frac{\text{gr.}}{\text{cm}^3}$$

$$M = (Al_L - Cu_s) = 0,426$$

SIMBOLOS EMPLEADOS EN EL PRESENTE TRABAJO

Como sub índices

P = molde

S = sólido

L = líquido

I = interfase

A_{im} = superficie de nucleación disponible en la protuberancia

a_o = altura del escalón que barre la superficie

C_n = calor específico $n = p, s, l.$

C_o = concentración de soluto inicial en el líquido

C_{oo} = concentración de soluto inicial lejos de la interfaz

C_{li} = concentración de soluto inicial en el líquido en la interfaz

C_{sl} = Concentración de soluto inicial en el sólido en la interfaz

C_n = concentración de soluto $n = p, s, l.$

C^o = concentración; solución para estado estacionario

C_{ls} = concentración constante de integración de la solución para estado estacionario

β = concentración; parte dependiente del tiempo corrección a la solución para estado estacionario

d_n = densidad $n = p, s, l$

D_s = coeficiente de difusión de soluto en la interfaz

D_n = coeficiente de difusión de soluto $n = p, s, l$

D' = coeficiente de autodifusión de vacancias

F = distancia entre la fuente fría y caliente

f = factor de correlación

G_n = gradiente de temperatura $n = p, s, l$

G_c = gradiente de concentración

h_i = conductividad térmica de contacto interfaz sólido-molde

- K = curvatura de la interfaz
 k_B = constante de Boltzman
 k_0 = coeficiente de partición de soluto
 k_n = conductividad térmica $n = p, s, l$
 L = calor de fusión
 m = pendiente de la curva de líquidus
 N = factor
 \dot{q} = flujo de calor
 R_1, R_2 = radios principales de curvatura de la interfaz S-L
 r = coordenada radial
 R_{ca} = radio crítico absoluto
 R_{cr} = radio crítico relativo
 R = radio promedio de la esfera
 R^* = radio crítico de nucleación
 S = sobrecalentamiento
 S_T = condición para que sea válida la solución del caso estacionario
 σ_T = parámetro de estabilidad
 t = tiempo
 t_m = tiempo muerto
 T_n = temperatura $n = p, s, l$
 T_R = temperatura real de la interfaz sólido-líquido teniendo en cuenta curvatura, acumulación de soluto y cinética de crecimiento
 T_i = temperatura de la interfaz metal-molde
 T_c = temperatura de colada
 T_{p0} = temperatura inicial del molde
 T_{LE} = temperatura de equilibrio que corresponde a la concentración de soluto en el lugar
 T_0 = temperatura de equilibrio del metal puro, interfaz plana

- T_m = temperatura de equilibrio del metal puro, interfaz plana y con soluto
 T_{∞} = temperatura del líquido muy lejos de la interfaz
 T_f = temperatura de equilibrio con soluto e interfaz curva
 T_m^* = temperatura de equilibrio de metal puro e interfaz curva
 T_h = temperatura de la fuente de calor
 T_b = temperatura del sumidero de calor
 τ_1 = tiempo que tarda un escalón en barrer una faceta
 τ_2 = tiempo que tarda la nucleación de un nuevo escalón
 T_n^* = temperatura, solución para estado estacionario $n = p, s, l$
 T_{n0} = temperatura, constante de la integración de la solución de estado estacionario
 \mathcal{E}_n = temperatura, parte dependiente del tiempo, corrección a la solución para estado estacionario $n = p, s, l$
 μ = variable de transformación
 V = velocidad promedio de la interfaz S-L
 Y_n = armónico esférico o función periódica plana según el caso
 \hat{z} = dirección normal a la interfaz S-L
 α_n = difusividad térmica $n = p, s, l$
 Γ = constante de capilaridad
 γ = energía libre interfacial
 $\partial/\partial n$ = derivada respecto de la normal a la interfaz
 δ = amplitud de perturbación
 δ_D = delta de Dirac
 δT = sobreenfriamiento necesario para mover la cinética de crecimiento
 ΔT = sobreenfriamiento total
 ΔT_s = sobreenfriamiento para mover el soluto
 ΔT_I = sobreenfriamiento con interfaz curva y acumulación de soluto
 ΔT_h = sobreenfriamiento que mueve la cinética lineal

- ΔT_e = sobreenfriamiento por curvatura
 ΔT_H = sobreenfriamiento para mover el calor
 $\Delta T'$ = sobreenfriamiento total en que se sustituye ΔT_H por $\Delta T_H'$
 $\Delta T_H'$ = diferencia entre T_A y T_B
 ΔS = entropía de fusión
 ξ = coordenada de interfaz
 μ_1 = coeficiente cinético lineal
 μ_2 = coeficiente cinético cuadrático
 μ_0 = coeficiente cinético para avance uniforme
 μ_e = coeficiente cinético para avance uniforme por pasaje de borde de escalón
 μ_3 = coeficiente preexponencial para cinética limitada por fuente con nucleación bidimensional
 μ_4 = coeficiente exponencial para cinética limitada por fuente con nucleación bidimensional
 μ_5 = coeficiente preexponencial para cinética limitada por pasaje de borde de escalón y nucleación bidimensional
 μ_6 = coeficiente cinético para dislocación en hélice
 ω = 2π longitud de onda de la perturbación de la interfaz
 θ = variable de transformación
 u = variable de transformación
 ν = número de átomos que difunden
 Ω = volumen atómico
 ϕ = perturbación de la interfaz
 Φ = constante de Schwarz

$$b_n = \frac{k_n}{\sqrt{\alpha_n}} = \sqrt{k_n c_n d_n}$$

$$n = S, P, L$$

$$h = |\max f(\omega)|$$

$$c_{\infty} = k_0 c_{L0} = \frac{G_c D}{V} c_{L0}$$

$$K = \frac{l}{R_1} + \frac{l}{R_2}$$

$$k_0 = \frac{c_{SL}}{c_{LS}}$$

$$M = \frac{b_s}{b_p}$$

$$R^* = \frac{2 T_m \Gamma}{T_m - T_{L0}}$$

$$L = \frac{l}{2} (l-1)(l+2)$$

$$S = T_c - T_R$$

$$S_T = c \frac{T_m - T_{\infty}}{L} ; \quad c \frac{T_E - T_{\infty}}{L} \ll 1$$

$$d(a, k) < \frac{\frac{q_1 + q_2}{2}}{m G_c}$$

$$d = 1 - \frac{h}{m G_c}$$

$$T_m = T_0 + m \frac{c_0}{k_0}$$

$$T_N = T_0 + T_0 \Gamma K$$

$$T_{L0} = T_m - m c_0$$

$$\alpha_1 = \frac{\beta_1}{R^*}$$

$$\Gamma = \frac{\delta}{L}$$

$$\beta_1 = \frac{k_L}{\ell L \mu_1}$$

$$\Delta T' = T_{Lc\infty} - T_{L\infty}$$

$$\eta = 1 + \frac{k_s}{k_L}$$

$$\Delta T_k = T_i - T_{L\infty}$$

$$J = \left\{ 1 + \frac{1 + \eta \ell}{\alpha} \right\}^{-1} \left\{ \Delta T_k + \frac{\ell k_s}{\alpha k_L} \left(\Delta T_k - \frac{\beta_2 x}{2R} \right) - (\ell-1)(\ell+2) \left(\frac{T_m \Gamma}{R} \right) \right\}$$

$$\beta_2 = \frac{k_L}{L \mu_2}$$

$$x = \left\{ -1 + \left[1 + \left(\frac{4R \Delta T_k}{\beta_2} \right) \right]^{1/2} \right\}$$

$$\omega^* = \frac{V}{2D} + \left[\left(\frac{V}{2D} \right)^2 + \omega^2 \right]^{1/2}$$

$$\omega_c^L = \frac{V}{2D} \left\{ 1 + \left[1 + \frac{2D^2}{V} (\ell^2 + m^2) \right]^{1/2} \right\}$$

$$\omega_L = \frac{V}{2\alpha_L} + \left[\left(\frac{V}{2\alpha_L} \right)^2 + \omega^2 \right]^{1/2}$$

$$\omega_s = \frac{V}{2\alpha_s} + \left[\left(\frac{V}{2\alpha_s} \right)^2 + \omega^2 \right]^{1/2}$$

$$a = mb + T_0 \Gamma \omega^2$$

$$b = \frac{2T_0 \Gamma \omega^3 G_c + \omega G_c (\varphi_s - \varphi_L) + G_c (\varphi_s + \varphi_L) (\omega^* - \frac{V}{D})}{2m G_c \omega + (\varphi_s + \varphi_L) (\omega^* - \frac{V}{D})}$$

$$\bar{k} = \frac{1}{2} (k_s + k_L)$$

$$p = 1 - k$$

$$\varphi_s = \frac{k_s}{k} G_s$$

$$\varphi_L = \frac{k_L}{k} G_L$$

$$d(\omega) = -2T_0 \Gamma \omega^2 \left[\omega^* - \frac{V}{D} p \right] - (\varphi_s + \varphi_L) \left[\omega^* - \frac{V}{D} p \right] + 2m G_c \left(\omega^* - \frac{V}{D} \right)$$

$$d(t) < \frac{\varphi_s + \varphi_L}{2m G_c}$$

$$B = \frac{c_\infty (1 - k_0)}{k_0}$$

$$E = \frac{c_\infty (1 - k_0) \left[\frac{\dot{\delta}}{\delta V} - \omega_c^t + \frac{V}{D} \right]}{\frac{D \omega_c^t}{V} - (1 - k_0)}$$

$$e = \frac{\frac{L \dot{\delta}}{k_s \delta} + (\ell^2 + m^2)^{1/2} \left[G_L + G_s \frac{k_s}{k_L} \right]}{(\ell^2 + m^2)^{1/2} \left[1 + \frac{k_s}{k_L} \right]}$$

$$\theta_c^t = \frac{D \omega_c^t}{V}$$

$$\Omega^*(\theta, u) = \frac{V}{2D} + \sqrt{\left(\frac{V}{2D} \right)^2 + \theta^2 + \frac{u}{D}}$$

$$\Omega_L(\theta, u) = \frac{V}{2\alpha_L} + \sqrt{\left(\frac{V}{2\alpha_L} \right)^2 + \theta^2 + \frac{u}{\alpha_L}}$$

$$\Omega_s(\theta, \mu) = \frac{V}{2\alpha_s} + \sqrt{\left(\frac{V}{2\alpha_s}\right)^2 + \theta^2 + \frac{\mu}{\alpha_s}}$$

$$\frac{1}{\sqrt{D^*}} = \frac{k_s}{2k} \frac{1}{\sqrt{\alpha_s}} + \frac{k_L}{2k} \frac{1}{\sqrt{\alpha_L}}$$

$$B_1 = \frac{D_s \gamma \Omega^2}{k_0 T}$$

$$B_2 = \frac{D_n \gamma \Omega}{f k_0 T}$$

$$D_n = D' c_0 f \Omega$$

$$g = \sqrt{\frac{\alpha_s}{\alpha_L}}$$

$$h_p = \frac{h_i (b_p + b_L)}{k_p b_L}$$

$$h_L = \frac{h_i (b_p + b_L)}{k_L b_p}$$

