

Bibliotecario

ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº	AÑO
1	1972

04.72.20

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO  
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
INSTITUTO DE FISICA "Dr. JOSE A. BALSEIRO"  
SAN CARLOS DE BARILOCHE - ARGENTINA

**SUBESTRUCTURAS DE MICROSEGREGACION EN ALEACIONES  
DE ESTRUCTURA HEXAGONAL COMPACTA**

MIGUEL ANGEL AUDERO

Tesis presentada para optar al título de "Doctor en Física"

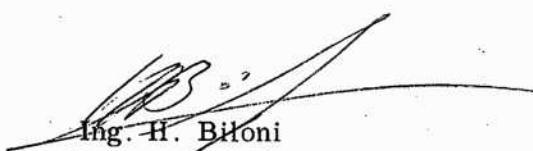
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO  
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
INSTITUTO DE FISICA "DR. JOSE A. BALSEIRO"  
San Carlos de Bariloche, Argentina

SUBESTRUCTURAS DE MICROSEGREGACION EN ALEACIONES  
DE ESTRUCTURA HEXAGONAL COMPACTA

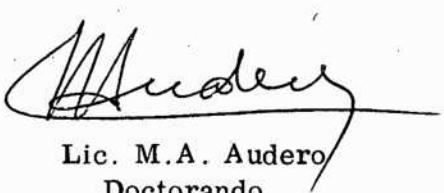
por

MIGUEL ANGEL AUDERO

Tesis presentada para optar al título de "Doctor en Física"



Ing. H. Biloni  
Asesor Científico



Lic. M.A. Audero  
Doctorando

1972

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO  
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
INSTITUTO DE FISICA "Dr. JOSE A. BALSEIRO"  
SAN CARLOS DE BARILOCHE - ARGENTINA

**SUBESTRUCTURAS DE MICROSEGREGACION EN ALEACIONES  
DE ESTRUCTURA HEXAGONAL COMPACTA**

MIGUEL ANGEL AUDERO

Tesis presentada para optar al título de "Doctor en Física"

## AGRADECIMIENTOS

A la Comisión Nacional de Energía Atómica, en cuyos laboratorios de la Gerencia de Tecnología se realizó la presente investigación, estando incluida dentro de los planes de trabajo de la División de Solidificación y Fundición.

Al Ing. H. BILONI, Jefe de la División de Solidificación y Fundición, quien ha sugerido el tema de la investigación, por su constante apoyo y estímulo durante el desarrollo de la misma.

A los compañeros de la División de Solidificación y Fundición: H. BERTORELLO, R. DiBELLA, Dora FAINSTEIN, R. MORANDO, M. PRATES, Esther B. de SARRATE, J. ABOUD, A. RAFAELLI, D. BALZARETTI, A. MULLER, H. SCAGNETTI, J. FISSOLO, A. TELLIER, A. MORALES, P. PFLIGGER, A. LEYT, M. FERRO, A. MORANO, y en forma muy especial a F. J. KISS, de quienes el autor recibió permanente colaboración y amistad.

A los Dres. G. F. BOLLING, G. S. CHADWICK, W. A. TILLER y G. S. COLE, por las fructíferas discusiones mantenidas acerca de la presente investigación.

A todo el personal de la Gerencia de Tecnología, de quienes el autor recibió las colaboraciones más cordiales.

A las Instituciones que subvencionaron parcialmente este trabajo: Organización de Estados Americanos (OEA) a través del Programa Multinacional de Metalurgia, y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina.

## RESUMEN

En aleaciones diluidas de Zn-Sn solidificadas unidireccionalmente, se analiza la evolución de las subestructuras de microsegregación desde interfaz sólido-líquido plana hasta el estadio de células regulares o hexagonales, en función del parámetro  $G/VC_0$ ; donde  $G$  es el gradiente de temperatura en el líquido delante de la interfaz,  $V$  es la velocidad de avance de la misma y  $C_0$  es la composición promedio de la aleación. Los resultados se comparan con los obtenidos por otros autores en aleaciones de diferente estructura cristalográfica. Para observar la influencia de la orientación cristalográfica de la dirección de crecimiento, se utilizaron semillas orientadas en dos maneras diferentes: 1) Plano basal perpendicular a la interfaz S-L; y 2) Plano basal paralelo a la interfaz S-L. Se observó que la evolución de la subestructura está fuertemente influenciada por la orientación cristalográfica del espécimen. Si bien esta evolución es continua, puede ser caracterizada por los siguientes estadios discretos (cuando disminuye  $G/VC_0$ ):

Caso (1): Plano basal perpendicular a la interfaz

- i) Interfaz plana
- ii) Nodos desordenados
- iii) Nodos alineados en dirección paralela al plano basal
- iv) Células alargadas o bidimensionales
- v) Células regulares o hexagonales

Caso (2): Plano basal paralelo a la interfaz

- i) Interfaz plana
- ii) Nodos desordenados, cuya densidad aumenta cuando disminuye  $G/VC_0$
- iii) Nodos ordenados en configuración hexagonal
- iv) Células regulares o hexagonales

La conexión entre los diferentes estadios se realiza a través del mecanismo de nodos y posterior desarrollo de surcos segregados, que delimitan las paredes de la subestructura. La estructura de nodos y surcos siempre presenta una segunda fase.

En el caso (1) los nodos tienen morfologías lenticulares o elipsoidales, mientras que en el caso (2) los nodos tienen formas hexagonales. Se sugiere que esta dependencia de las formas de los nodos con la orientación cristalográfica, es debida a la anisotropía de la energía libre interfacial sólido-líquido. En ambas direcciones de crecimiento el tamaño celular queda determinado por las condiciones de solidificación en que se forma el primer arreglo de nodos, esto es, el estadio (iii) de la evolución.

En aleaciones diluidas de Zn-Cd solidificadas unidireccionalmente en dirección  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ , se analiza la transición desde células hexagonales a dendritas, cuando disminuye el valor del parámetro  $G/VC_0$ . Se encontró que la evolución de la subestructura se realiza a través de dos mecanismos simultáneos y continuos: 1) alargamiento de las células en

dirección paralela a la traza del plano basal con la interfaz S-L; 2) ramificación de la subestructura, como resultado del mecanismo de nodos.

Para valores mínimos del cociente  $G/VC_0$ , la subestructura se compone de dendritas que crecen cooperativamente en la dirección  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . El uso de la técnica metalográfica de capas delgadas de óxido permite la determinación detallada de la morfología tridimensional de las dendritas. Se muestra que éstas tienen una sección transversal cruciforme, los brazos de las cruces son placas continuas que se extienden a lo largo del cristal. Las placas que forman cada cruz están a  $90^\circ$  una de otra, siendo ambas paralelas a la dirección de crecimiento: una yace en el plano (0001) y la otra en el  $(\bar{1}2\bar{1}0)$ . A partir de ambas placas nacen ramas de orden superior uniformemente espaciadas que crecen sobre el plano  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  en dirección  $\langle 0001 \rangle$ , y sobre el plano (0001) en dirección  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . La misma técnica usada en la interfaz congelada prueba que las placas son el resultado de la coalescencia de ramas secundarias durante el proceso de solidificación. La subestructura de segregación dendrítica tiene, como característica fundamental, una mayor concentración de soluto asociada con bandas paralelas al plano basal.

I N D I C E

AGRADECIMIENTOS	pág. i
RESUMEN	" ii
INDICE	" iv
CONSIDERACIONES GENERALES	" 1
CAPITULO I - INTRODUCCION	" 2
I. 1 SOLIDIFICACION UNIDIRECCIONAL	" 2
I. 2 MICROSEGREGACION DE SOLUTO	" 2
I. 2.1 Distribución de soluto en presencia de interfaz plana	" 3
I. 2.2 Sobreenfriamiento constitucional	" 4
I. 2.3 Inestabilidad de la interfaz plana	" 5
I. 2.4 Condición de inestabilidad	" 6
I. 2.5 Criterios experimentales de inestabilidad	" 7
I. 3 SUBESTRUCTURAS DE MICROSEGREGACION	" 8
I. 3.1 Evolución de las subestructuras de microsegregación	" 8
I. 4 SUBESTRUCTURAS CELULARES	" 9
I. 4.1 Tamaño y forma de las células	" 10
I. 5 SUBESTRUCTURAS DENDRITICAS	" 13
I. 5.1 Dendritas en metales puros	" 14
I. 5.2 Transición de células a dendritas en aleaciones	" 15
I. 5.3 Dendritas en aleaciones	" 17
I. 5.4 Morfología dendrítica en aleaciones	" 18
I. 6 ORIENTACIONES PREFERENCIALES DE CRECIMIENTO	" 19
I. 7 PROPOSITOS DEL TRABAJO	" 20
I. 7.1 Información existente sobre aleaciones de estructura hexagonal compacta	" 20
I. 7.2 Objetivos y esquema de trabajo	" 21

I.8	ALEACIONES QUE SERAN UTILIZADAS	pág. 21
	CAPITULO II- METODOS EXPERIMENTALES	" 23
II.1	PROCEDIMIENTO GENERAL	" 23
II.2	EQUIPO EXPERIMENTAL PRELIMINAR	" 24
II.3	EQUIPO EXPERIMENTAL UTILIZADO	" 26
II.4	METODO DE MEDICION DE "G" Y "V"	" 28
	II.4.1 Precisión de las medidas	" 29
II.5	PREPARACION DE LAS MUESTRAS	" 30
	II.5.1 Fabricación de semillas	" 30
II.6	TECNICAS METALOGRAFICAS	" 31
	II.6.1 Ataque macrográfico	" 31
	II.6.2 Revelado de las subestructuras de microsegregación	" 31
	II.6.3 Técnica de capas delgadas de óxido	" 32
	CAPITULO III - TRANSICION DESDE INTERFAZ PLANA A CELULAR	" 35
III.1	REPRESENTATIVIDAD DE LAS OBSERVACIONES METALOGRAFICAS	" 35
III.2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	" 36
III.3	OBSERVACIONES Y RESULTADOS	" 37
	III.3.1 Monocristal ( $\perp$ ): Plano basal perpendicular a la interfaz	" 37
	III.3.2 Monocristal ( $\parallel$ ): Plano basal paralelo a la interfaz	" 38
	III.3.3 Bicristal con ambas direcciones cristalográficas	" 39
	III.3.4 Estructura de nodos y surcos	" 39
	III.3.5 Morfología de los nodos	" 39
III.4	DISCUSION DE LOS RESULTADOS	" 40
	III.4.1 Tamaño de las células	" 43
	CAPITULO IV - TRANSICION DESDE INTERFAZ CELULAR A DENDRITICA	" 45

IV.1	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	pag. 45
IV.2	OBSERVACIONES Y RESULTADOS	" 45
	IV.2.1 Dirección de crecimiento dendrítico	" 45
	IV.2.2 Transición de células hexagonales a dendritas	" 46
	IV.2.3 Análisis de la subestructura dendrítica	" 46
IV.3	DISCUSION DE LOS RESULTADOS	" 49
	IV.3.1 Dirección de crecimiento dendrítico	" 49
	IV.3.2 Transición de células hexagonales a dendritas	" 49
	IV.3.3 Morfología tridimensional de la subestructura dendrítica	" 50
CAPITULO V - CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS		" 52
V.1	CONCLUSIONES	" 52
	V.1.1 Transición desde interfaz plana a celular	" 52
	V.1.2 Transición desde interfaz celular a dendrítica	" 53
V.2	SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	" 54
APENDICE I- CONDICION DE INESTABILIDAD DE LA INTERFAZ PLANA Tratamiento de Tiller, Jackson, Rutter y Chalmers (3)		" 55
APENDICE II - CONDICION DE INESTABILIDAD DE LA INTERFAZ PLANA Tratamiento de Mullins y Sekerka (8)		" 58
REFERENCIAS		" 65
LEYENDAS DE LAS FIGURAS		" 70
FIGURAS		" 79

## CONSIDERACIONES GENERALES

Durante la solidificación de aleaciones, la superficie que separa el sólido del líquido (en adelante: interfaz sólido-líquido) puede ser, en escala microscópica (no atómica), plana o no. La morfología y la estabilidad de la interfaz s-l dependen de las condiciones en que se produce la solidificación. La inestabilidad de la interfaz plana da origen a una microsegregación de soluto (en escala de 50 a 300 micrones) transversal a la dirección de crecimiento, de manera que el sólido que se genera por el pasaje de tal interfaz tiene una distribución de soluto no homogénea.

El conocimiento del fenómeno de microsegregación, y la comprensión de los mecanismos que lo producen, es de mucho interés, no solo desde el punto de vista académico, sino que además tiene una importancia tecnológica fundamental. En efecto, la distribución inhomogénea de soluto en una aleación obtenida por solidificación afecta sensiblemente las propiedades físicas y químicas de la misma (por ejemplo: propiedades mecánicas (1-3); propiedades a la corrosión (4); etc.). Por otra parte, existe una relación muy estrecha entre las subestructuras de microsegregación y las estructuras de fundición en lingotes (5). Además, las investigaciones sobre el crecimiento unidireccional de materiales con pequeñas cantidades de impurezas han influido notoriamente en el desarrollo de la industria de semiconductores.

Es así que durante los últimos veinte años los fenómenos de microsegregación han recibido especial atención por parte de los investigadores, como resultado de ello ahora se dispone de una información amplia y variada sobre el tema (6). No obstante, aún quedan varios aspectos por ser aclarados. El estudio de algunos de ellos es el propósito del presente trabajo.

## REFERENCIAS

1. M. C. FLEMINGS. *Modern Castings* 46, (1964) 353.
2. R. E. SPEAR y G. R. GARDNER. *Trans. Amer. Foundrymen's Soc.* 71 (1963) 209.
3. J. H. MULHERIN y H. ROSENTHAL. *Met. Trans.* 2 (1971) 427.
4. P. BOND, G. F. BOLLING, H. A. DOMIAN y H. BILONI. *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 373.
5. H. BILONI. "Relación entre las subestructuras de segregación y las estructuras de fundición", publicación CNEA, PMM/R-66, 1971.
6. B. CHALMERS. "Principles of solidification", Wiley N. Y., 1964.

## CAPITULO I - INTRODUCCION

### I.1 SOLIDIFICACION UNIDIRECCIONAL

Supongamos que el material está contenido en una navecilla alargada colocada dentro de un horno que se mueve con velocidad constante y con un gradiente de temperatura tal que produce, a lo largo de la probeta, una distribución de temperatura como se muestra en la Fig. I.1. En estas condiciones tendremos, suponiendo que no hay pérdidas laterales de calor, una interfaz S-L plana, perpendicular al eje del espécimen, que avanza en el sentido del movimiento del horno con una velocidad constante "V". En esta interfaz en movimiento se genera continuamente calor latente de solidificación. Para que la interfaz no se detenga, es necesario retirar en forma continua el calor latente que se va generando, por lo que la velocidad de avance de la interfaz estará determinada por la velocidad con que se extraiga el calor latente. En la situación aquí considerada, la extracción de calor latente se realiza a través del sólido por radiación hacia el ambiente o por conducción hacia un sumidero de calor en contacto térmico con el extremo del sólido. La ecuación de transferencia calórica por unidad de área será:

$$K_S G_S = K_L G_L + VL \rho$$

donde:

Los sufijos S y L denotan sólido y líquido respectivamente.

K: conductividad térmica.

G: gradiente de temperatura.

V: velocidad de avance de la interfaz.

L: calor latente de solidificación.

$\rho$ : densidad del material.

### I.2 MICROSEGREGACION DE SOLUTO

En un material impuro crecido en forma unidireccional de la manera descrita anteriormente, al hacer un ataque químico o electrofítico en cortes transversales a la dirección de crecimiento se observa frecuentemente una subestructura de células hexagonales (Fig.I.2) y, correspondientemente, en las superficies longitudinales se observan líneas paralelas a la dirección de crecimiento, llamadas corrugaciones, con espaciado igual al tamaño de las células hexagonales (Fig.I.3). Smialowski (1) fue uno de los primeros autores que atribuyeron este fenómeno al contenido de impurezas del material. Posteriormente, Chalmers y sus discípulos, con una metodología científica adecuada, inician en la década del 50 el estudio sistemático de estas subestructuras de solidificación. El método consiste en solidificar unidireccionalmente aleaciones binarias diluidas compuestas por materiales de alta pureza y de composición conocida, en condiciones controlables y reproducibles en lo que se refiere a gradientes de temperatura y velocidades de solidificación. Además, en equipos horizontales de crecimiento, utilizaron sistemas de decantado que al separar rápidamente el sólido del líquido dejaban expuesta la interfaz S-L en

el momento adecuado, pudiéndose conocer así las subestructuras por observación directa (7). Rutter y Chalmers (2), en un trabajo fundamental, explicaron cualitativamente el fenómeno de microsegregación transversal introduciendo el concepto de "Sobreenfriamiento Constitucional" (S.C.), este concepto -que se expone más adelante- fue desarrollado analíticamente por Tiller y coautores (3).

### I.2.1 Distribución de soluto en presencia de interfaz plana

Consideremos una aleación binaria diluida que solidifica unidireccionalmente con velocidad constante de la manera descrita en la Fig. I.1. Si A es el solvente y B el soluto, el diagrama de fases de la aleación diluida puede tener las dos formas mostradas en la Fig. I.4 (a, b). Se define el coeficiente de partición de equilibrio  $k_0$  como el cociente entre la concentración de soluto en el sólido y la concentración de soluto en el líquido cuando los dos están en equilibrio  $k_0 = C_S/C_L$ ; es decir que en el caso (a) es  $k_0 < 1$  y en el caso (b)  $k_0 > 1$ . Se considerará el caso más usual en que  $k_0 < 1$ , pero el tratamiento es igualmente válido para  $k_0 > 1$ . Se hacen las siguientes suposiciones:

- i)  $k_0 = \text{cte}$ . Es decir, que las líneas "líquidus" y "sólidus" son rectas, en general esto se cumple para soluciones muy diluidas.
- ii) La difusión en el sólido es despreciable.
- iii) La mezcla de soluto en el líquido sólo se realiza por difusión. Esto equivale a suponer que el líquido no está agitado ni mecánicamente ni por convección. Esta situación es alcanzada cuando se hace una solidificación vertical desde abajo hacia arriba (4, 5).
- iv) En la interfaz sólido-líquido el equilibrio se mantiene en todo momento. Es decir, que las concentraciones del sólido y el líquido en la interfaz son las que predice el diagrama de equilibrio.

En estas condiciones, si el líquido inicial es de composición uniforme  $C_0$  (Fig. I.5), la primera capa de sólido que se forma tendrá composición  $k_0 C_0$ . Debido a que  $k_0 < 1$ , el sólido siempre será más puro que el líquido del cual se nutre, lo que equivale a decir que el sólido, a medida que avanza, va reyectando soluto hacia el líquido, de manera que en éste se establece un gradiente de concentración. De acuerdo a lo supuesto, la homogeneización del líquido se realiza por difusión solamente. La velocidad de difusión del soluto desde la interfaz hacia el resto del líquido estará gobernada por el coeficiente de difusión del soluto en el líquido. Para un sistema dado, la cantidad de soluto que es reyectado en la interfaz por unidad de tiempo dependerá de la velocidad de solidificación. Mientras que las velocidades que se utilizan normalmente son del orden de 1 a 10 mm/min, el coeficiente de difusión del soluto en el líquido es del orden de 5 cm<sup>2</sup>/día. Esta diferencia se traduce en la formación de una capa enriquecida de soluto enfrente de la interfaz. A medida que progresa la solidificación, el sólido y el líquido van aumentando su composición en las inmediaciones de la interfaz, tal como se muestra en la Fig. I.6 (a, b). Las composiciones del sólido y del líquido en la interfaz son  $C_S$  y  $C_a$  respectivamente. Como se supone que en la interfaz se cumple el diagrama de equilibrio, será  $C_S/C_a = k_0$ .

Se debe aclarar que, por razones de conservación de soluto, las áreas rayadas de la Fig. I. 6 deben ser iguales. Cuando  $C_s$  alcanza el valor  $C_0$  (Fig. I. 6 c) es  $C_a = C_0/k_0 = \text{cte.}$ , y la cantidad de soluto que toma parte en el proceso de difusión será constante. De aquí en adelante existe una condición de estado estacionario en la cual se forma sólido de composición  $C_0$  (Fig. I. 6 d). El estado estacionario continúa siempre que la velocidad de solidificación permanezca constante y siempre que haya suficiente líquido delante de la interfaz, para que la difusión de soluto tenga lugar sin obstáculos. Esta última condición deja de cumplirse al llegar la interfaz al extremo de la probeta (Fig. I. 6 e); es evidente que en esta situación la concentración del sólido tendrá que ser mayor que  $C_0$  a fin de acomodar el exceso de soluto que ha sido llevado al extremo de la probeta. La distribución de soluto en el sólido al terminar la solidificación está representada en la Fig. I. 6 f. La observación de esta figura nos muestra que el resultado final de la solidificación unidireccional es una probeta que presenta macrosegregación longitudinal de soluto. La distribución de soluto en los transientes inicial y final que originan esta macrosegregación han sido tratados teóricamente por Tiller y coautores (3) y en forma más rigurosa por Smith y coautores (6). Los aspectos más significativos de estos transientes son sus longitudes características; la longitud del transiente inicial está dada aproximadamente por  $L^i = D/Vk_0$  y la longitud del transiente final es aproximadamente  $L^f = D/V$  (Ref. 7, p. 134). Es decir, que la longitud del transiente final es más corta, por un factor  $k_0$ , que el transiente inicial. Por ejemplo, para una aleación diluida de cadmio en cinc, que tiene  $k_0 = 0,15$  y que solidifica a una velocidad de  $0,5 \text{ mm/min}$ , si se toma como valor aproximado  $D = 0,3 \text{ mm}^2/\text{min}$ , el transiente inicial tendrá una longitud de  $4 \text{ mm}$  y el final tendrá  $0,6 \text{ mm}$ .

### I. 2. 2 Sobreenfriamiento constitucional

Este concepto, introducido por Rutter y Chalmers (2), es la base fundamental sobre la que se apoya la explicación de los fenómenos de microsegregación de soluto. Su enunciado establece que: cuando existe una zona de líquido delante de la interfaz cuya concentración varía en dirección perpendicular a la misma, parte de ese líquido, adyacente a la interfaz, puede estar a temperaturas inferiores a su temperatura de equilibrio, es decir que puede estar sobreenfriado. Que ello ocurra o no depende -para cada aleación y para cada velocidad de solidificación- del valor que tenga el gradiente de temperatura  $G_L$  en el líquido delante de la interfaz. Como se verá más adelante, la eventual existencia de una zona de líquido sobreenfriado delante de una interfaz plana, favorece el desarrollo de las posibles inestabilidades que aparezcan en la misma, dando origen a diferentes subestructuras de microsegregación.

Consideremos, por ejemplo, el estado estacionario que aparece durante la solidificación unidireccional de una aleación, descrito anteriormente y esquematizado en la Fig. I. 6 d. Las concentraciones del sólido y del líquido en las proximidades de la interfaz se muestran en la Fig. I. 7 (a). La Fig. I. 7 b, muestra como varía la temperatura de equilibrio con la composición para un diagrama de equilibrio correspondiente a una aleación binaria diluida con  $k_0 < 1$ .  $T_1$  y  $T_2$  son las temperaturas de equilibrio de un líquido de composición  $C_0$  y  $C_0/k_0$  respectivamente; la primera corresponde al líquido lejos de la interfaz y la última al que está en contacto con la interfaz. La Fig. I. 7 c, por su parte, muestra la variación de la temperatura de equilibrio del líquido con la distancia desde la

interfaz. La temperatura real de la interfaz es muy cercana a  $T_2$  y solamente difiere de ella en una pequeña cantidad  $\Delta T$  que es el sobreenfriamiento térmico que provee la fuerza impulsora cinética necesaria para que el proceso de solidificación tenga lugar. Para metales, este  $\Delta T$  es del orden de la centésima de grado o menor (7). El líquido posee, además, una temperatura real ( $T_R$ ) que, en el caso del crecimiento unidireccional que se analiza, varía a partir de la interfaz según un gradiente de temperatura que puede tener distintos valores según sean las condiciones térmicas impuestas al sistema. Sean los posibles gradientes  $G_1$ ,  $G_2$  y  $G_3$ , que se indican en la Fig. I.7 d. En el caso del gradiente  $G_1$  la temperatura real del líquido es mayor que su temperatura de equilibrio. El gradiente  $G_2$  es tangente en la interfaz a la distribución de temperaturas en equilibrio; para gradientes menores que  $G_2$ , hay una zona de líquido cuya temperatura real es menor que la de equilibrio; éste es el caso del gradiente  $G_3$  en que la zona comprendida entre 0 y X el líquido está sobreenfriado. Para diferenciarlo del sobreenfriamiento térmico común y debido a que es consecuencia de una variación de soluto adyacente a la interfaz, este tipo de sobreenfriamiento ha sido llamado "constitucional" (2).

El razonamiento anterior ha sido hecho para una aleación con  $k_0 < 1$ , pero también es válido cuando  $k_0 > 1$ . En este caso, como el líquido es más puro que el sólido con el cual está en equilibrio, en lugar de haber un aumento hay una disminución de soluto frente a la interfaz que avanza. Esto está representado en la Fig. I.8 a. La Fig. I.8 b es el diagrama de equilibrio típico de una aleación diluida con  $k_0 > 1$  y en ella están indicadas las temperaturas  $T_1$ , que corresponde a la temperatura de equilibrio del líquido de composición  $C_0$  que está alejado de la interfaz, y  $T_2$  que es la temperatura de equilibrio del líquido de composición  $C_0/k_0$  que está en contacto con la interfaz. La Fig. I.8 c muestra la variación de la temperatura de equilibrio del líquido con la distancia desde la interfaz. Desde que esta curva es similar a la de la Fig. I.7 c, sobre ella se pueden hacer los mismos razonamientos con respecto a los distintos gradientes de temperatura que puedan existir delante de la interfaz.

### I.2.3 Inestabilidad de la interfaz plana

Durante el avance de una interfaz plana, la existencia de líquido sobreenfriado delante de ella promoverá el desarrollo de las perturbaciones que aparezcan en la misma. El origen de estas perturbaciones no está bien determinado, pero puede ser atribuido a varias causas, por ejemplo, fluctuaciones estadísticas en la velocidad local de avance; emergencia de dislocaciones en la interfaz; o, debido a que existe un líquido metaestable delante de ella, por la formación de centros locales de nucleación en su superficie.

Analícemos una perturbación en la interfaz plana y supongamos que consiste de una protuberancia en su superficie, como se indica en la Fig. I.9. Si el punto B crece a la misma velocidad que el punto A, y se trata de una aleación con  $k_0 < 1$ , el perfil de concentración de soluto en el líquido delante de ambos será el mismo. Como resultado de esto, se origina una diferencia de concentración entre el punto B y el punto D en el líquido, generándose difusión de soluto desde B hacia D; reduciendo la concentración frente a B y aumentándola frente al punto A. Como consecuencia de ello, la temperatura de equilibrio

de la interfaz en el punto B habrá aumentado y en el punto A disminuído. Esto significa que la solidificación en B podrá tener lugar a temperaturas mayores que en A. O sea, que la difusión lateral de soluto descripta producirá un aumento en la velocidad de avance de B y un retardo en el avance de A. Por consiguiente, en los primeros estadios de su formación, la proyección avanza con respecto al resto de la interfaz, aumentando su longitud y la difusión lateral de soluto. Pero el aumento de longitud no es indefinido pues la velocidad de difusión lateral de soluto está gobernada por el coeficiente de difusión de soluto en el líquido y, en consecuencia la proyección se estabilizará al llegar a una cierta longitud. Esta longitud de equilibrio de la proyección es función del gradiente de temperatura en el líquido, de la concentración de soluto en la región de la interfaz (que depende de la velocidad de solidificación) y de la difusividad del soluto en el líquido.

Cuando la aleación tiene  $k_0 > 1$  los hechos ocurren a la inversa, en lugar de haber difusión lateral desde la punta de la proyección hacia los costados, la difusión ocurre desde los costados hacia la punta.

El efecto que tiene la difusión de soluto paralela a la interfaz disminuye cuando aumenta la distancia radial desde la proyección, entonces, a cada proyección se le puede asignar un círculo de influencia, de manera que el desarrollo de otras perturbaciones se producirá fuera de ese círculo de influencia. Cuando aparezcan un número suficiente de perturbaciones, estarán arregladas en forma compacta.

El razonamiento anterior también es válido cuando la perturbación, en lugar de ser una protuberancia, es una depresión en la interfaz, en este caso también habrá difusión lateral de soluto hacia la depresión (para  $k_0 < 1$ ) que retardará su avance (Fig. I.10).

Resumiendo, cuando por apilamiento de soluto delante de una interfaz plana existe líquido sobreenfriado, ésta reacciona cambiando su morfología plana por otra con protuberancias o depresiones de manera de acumular soluto en estas últimas disminuyendo el apilamiento del mismo frente a las zonas más adelantadas de la interfaz. Es decir, que la interfaz reacciona de manera tal que tiende a anular las causas que provocan esa reacción. Este apartamiento de la morfología plana será más severo cuando mayor sea la cantidad de líquido que esté constitucionalmente sobreenfriado.

Con este tipo de argumentos se puede explicar en forma satisfactoria la existencia de microsegregación de soluto transversal a la dirección de crecimiento.

#### I.2.4 Condición de inestabilidad

Utilizando los conceptos anteriores, se trata de determinar en forma cuantitativa bajo que condiciones de solidificación la interfaz plana se hace inestable. Este problema ha sido tratado teóricamente en varios trabajos con diferentes grados de aproximación (3, 8-12). Sin embargo, es posible afirmar que los resultados a que arriban estos trabajos (desde el más sencillo hasta el más sofisticado) están dentro de la franja de errores de las comprobaciones experimentales. Es por ello que para los fines prácticos se puede utilizar el tratamiento más sencillo desarrollado por Tiller y coautores (3). En base a los

razonamientos anteriores y considerando que una interfaz plana se hará inestable cuando exista S.C. en el líquido delante de ella, estos autores determinaron, para el caso estacionario, que esto ocurrirá cuando se cumpla la siguiente relación:

$$G/VC_0 \leq - (m/D) \cdot \left[ (1-k_0) / k_0 \right] \quad (1)$$

donde:

G: gradiente de temperatura en el líquido delante de la interfaz.

V: velocidad de avance de la interfaz.

C<sub>0</sub>: concentración de soluto en la aleación.

k<sub>0</sub>: coeficiente de partición de la aleación.

m: pendiente de la línea "líquidus" de la aleación.

D: coeficiente de difusión de soluto en el líquido.

El desarrollo detallado de esta expresión se expone en el Apéndice I. En el Apéndice II se presenta un resumen del tratamiento de Mullins y Sekerka sobre la inestabilidad de la interfaz plana (8, 9). En el miembro de la izquierda de (1) aparecen las variables asociadas al proceso experimental de solidificación, en el de la derecha aparecen cantidades constantes que dependen de la aleación que se esté tratando. Cuando el cociente G/VC<sub>0</sub> disminuye, siendo menor que el miembro de la derecha, aumenta la cantidad de sobreenfriamiento constitucional delante de la interfaz, pero ésta ya deja de ser plana y la relación (1) pierde validez.

#### I. 2. 5 Criterios experimentales de inestabilidad

En la literatura se encuentran publicados varios trabajos referentes a los primeros signos de inestabilidad que aparecen en interfaces decantadas (13-15, 20). Dichos trabajos han sido hechos con el fin de comprobar la validez experimental de la relación (1). En general, todos coinciden en adoptar el criterio de que la aparición de puntos en la interfaz decantada es indicativo del comienzo de las inestabilidades en la misma. Estos trabajos han demostrado que la relación (1) es correcta, ya que al hacer experiencias en diferentes condiciones de solidificación y graficar los valores de G/V vs C<sub>0</sub> para los que aparecen puntos en la interfaz, se obtiene una recta cuya pendiente coincide con la dada por dicha relación; esta recta separa probetas que tienen interfaz plana de aquéllas que tienen interfaz inestable (Fig. I. 11).

En los trabajos anteriormente citados se consideraba que estos puntos eran protuberancias en la interfaz, llamadas "poxes" y aparecían con una distribución desordenada (13, 14) u ordenada en forma compacta (15). Posteriormente, Biloni, Bolling y Cole (16) han demostrado, por métodos de interferencia y analizando la concentración de soluto en los lugares ocupados por puntos detrás de la interfaz decantada, que no todos los puntos están relacionados a microsegregación de soluto y, por lo tanto, a la inestabilidad de la interfaz, sino que muchos de ellos son protuberancias que aparecen como consecuencia de un artificio en la decantación de la interfaz (17), ya que en la misma siempre queda adherida una capa de líquido del orden de 10 micrones de espesor, que puede enmascarar su

verdadera morfología (18, 19). Los puntos que verdaderamente representan la inestabilidad de la interfaz plana, en lugar de protuberancias, son depresiones en la misma, que han sido denominadas "nodos" por los citados autores. Como se verá más adelante, estos nodos juegan un papel muy importante en la posterior evolución de la subestructura de microsegregación. Según el modelo propuesto por Biloni y coautores (16), estas depresiones estarían originadas en dislocaciones que emergen en la interfaz durante el avance de la misma.

### I. 3 SUBESTRUCTURAS DE MICROSEGREGACION

Como se mencionó anteriormente, cuando se cumple la igualdad en la relación (1), comienza a existir S.C. delante de la interfaz S-L. A medida que el cociente  $G/VC_0$  va disminuyendo, siendo menor que el miembro de la derecha, va aumentando la cantidad de S.C. Hasta ahora no hay cálculos cuantitativos de la cantidad de S.C. para el caso en que la interfaz es inestable. Apelando a la gran cantidad de datos experimentales existentes en la literatura (14, 21-23), se puede afirmar que la interfaz, ante la necesidad de almacenar cada vez más soluto cuando disminuye el cociente  $G/VC_0$ , sigue creando hendiduras en su superficie, aumentando el grado de inestabilidad. De esta manera se desarrollan diferentes subestructuras de microsegregación.

#### I. 3. 1 Evolución de las subestructuras de microsegregación

La aparición de nodos (depresiones en la interfaz) constituye el primer signo de inestabilidad (16). La distribución de los mismos puede ser desordenada (24, 25) u ordenada en forma compacta (16, 26), como se muestra en la Fig. I. 13, aunque hay evidencias de que en este último caso el ordenamiento de los nodos estaría precedido por una distribución desordenada (27). Cuando disminuye el cociente  $G/VC_0$ , la evolución de la subestructura comienza a manifestarse mediante el alargamiento de los nodos según una dirección en la interfaz (16) (Fig. I. 14). A medida que las condiciones de solidificación se hacen más severas, el alargamiento de los nodos se hace más pronunciado hasta que se conectan entre sí a lo largo de hendiduras más o menos paralelas e igualmente espaciadas, formando la subestructura de células alargadas o bidimensionales que se muestran en la Fig. I. 15 (14). Posteriormente, ante la imposibilidad de incorporar más soluto con esta morfología, aparecen inestabilidades transversales que al culminar su desarrollo dan forma a la subestructura de células regulares o hexagonales como se muestra en la Fig. I. 16. Mientras continúa disminuyendo el cociente  $G/VC_0$ , aparecen nuevos lugares en donde se almacena soluto, esta vez son hendiduras o pliegues que nacen en los bordes celulares y se dirigen hacia el centro de las células, dando lugar al estadio de células distorsionadas o ramificadas (14) mostrado en la Fig. I. 17. El estadio posterior y último es el de células dendríticas o dendritas mostrado en la Fig. I. 18. Este estadio, que aparece en condiciones extremas de S.C., se diferencia de todos los anteriores por sus características muy particulares. Quizás la más importante de ellas es que las dendritas crecen en direcciones cristalográficas bien definidas. Además, al hacerse más severas las condiciones de solidificación, no se observa una posterior evolución en su forma fundamental, sino que varían entre otras cosas sus tamaños y distancias relativas. En el punto I. 5 se discute en forma más detallada las características de esta subestructura.

Aunque las subestructuras de microsegregación cambian continuamente a medida que disminuye el cociente  $G/VC_0$ , es posible utilizar para la discusión los siguientes estadios discretos (27):

- 1) Interfaz plana.
- 2) Nodos ordenados o desordenados.
- 3) Células alargadas o bidimensionales.
- 4) Células regulares o hexagonales.
- 5) Células distorsionadas o ramificadas.
- 6) Células dendríticas o dendritas.

Los trabajos de Biloni y coautores (16, 27-29) constituyen un valioso aporte a la comprensión de los mecanismos que actúan en la evolución de las subestructuras de microsegregación. Mediante técnicas metalográficas apropiadas (30, 31) y haciendo observaciones detrás de la interfaz decantada, ellos demostraron que los nodos persisten a través de toda la evolución de la subestructura y son causales en la formación de nuevas paredes celulares. Así, habiendo demostrado que el estadio (2) pasa al estadio (3) por el alargamiento de nodos aislados (16); el análisis de los estadios (3) (4) (5) revela que en los bordes celulares aparecen puntos de mayor concentración que los bordes (para  $k_0 < 1$ ) (27), igual que en la unión entre células del estadio (4) (ver Fig. I. 2). Se considera que estos puntos son nodos ya que por el hecho de tener mayor concentración significa que representan depresiones mayores que las de los bordes celulares. Los nodos de las paredes celulares aumentan su número a medida que se hacen más severas las condiciones de solidificación. En ellos se originan las nuevas paredes celulares que hacen que el estadio (3) pase al (4) y los pliegues transversales que en las células regulares originan el pasaje del estadio (4) al (5).

Cada uno de los estadios aquí tratados es estable dentro de un cierto rango de valores de  $G/VC_0$ . Es preciso dejar bien aclarado que esta evolución tiene lugar cuando varía el cociente  $G/VC_0$ ; si las condiciones de solidificación permanecen constantes a lo largo de la muestra, y si no hubiera difusión en estado sólido, en todo el espécimen aparecería la subestructura correspondiente a esas condiciones. Morris y Winegard (26), aumentando y disminuyendo la velocidad de solidificación unidireccional en un mismo espécimen, han demostrado que la evolución desde interfaz plana a celular es reversible.

#### I. 4 SUBESTRUCTURAS CELULARES

Los estadios (3) y (4) de la clasificación anterior aparecen frecuentemente en las experiencias de solidificación unidireccional controladas en el laboratorio cuando se utilizan materiales con pequeñas cantidades de impurezas, aunque también han sido observadas en materiales de uso comercial (32, 33). En la Fig. I. 19 se muestra un modelo esquemático de la subestructura celular bastante cercano a la realidad y generalmente aceptado y utilizado en los tratamientos teóricos de la misma (34-36, 52, 53). En la vista transversal a la dirección de crecimiento se muestra la forma hexagonal o alargada de las

células (según a que subestructura correspondan), en el corte longitudinal se observa el detalle de las paredes celulares y las corrugaciones que deja la subestructura a lo largo del cristal. En las paredes celulares, y por lo tanto en las corrugaciones, se encuentra material con mayor cantidad de soluto que en el centro de las células cuando la aleación tiene  $k_0 < 1$ ; en el caso en que  $k_0 > 1$  la situación se invierte y el material más impuro es el del centro de las células. Esto es consistente con lo expuesto en el punto I. 2. 3 y ha sido comprobado experimentalmente (20, 37).

Debido a los gradientes de concentración, en las paredes celulares se producen tensiones como consecuencia de la diferencia de radios atómicos entre el solvente y el soluto. Esto podría dar origen a la existencia de una subestructura de dislocaciones asociada a las paredes celulares (38); este hecho ha sido confirmado experimentalmente mediante la técnica de etch-pits, por varios autores (30, 39-44). Otro hecho que contribuye al soporte de esta afirmación es la desorientación entre células del orden de  $15'$  de arco, encontrada por algunos autores (2, 45).

#### I. 4. 1 Tamaño y forma de las células

Al hacer consideraciones sobre el tamaño y las formas celulares es necesario hacer dos suposiciones (14):

- i) La interfaz tratará de eliminar el S.C. proveyendo lugares a los cuales pueda difundir soluto (sumideros de soluto) (bordes celulares).
- ii) En todo momento el cristal tratará de minimizar su energía libre, con este fin tratará de minimizar su energía libre interfacial minimizando el área de la interfaz sólido-líquido. En consecuencia, el tamaño celular será tan grande como lo permitan las condiciones de solidificación, ya que para una profundidad constante de las paredes celulares, mientras mayor sea el tamaño, menor será el área de la interfaz S-L. Al formarse las células alargadas aumenta el área de la interfaz. Sin embargo, el aumento de la energía libre interfacial es mínimo cuando las nuevas superficies creadas coinciden con los planos más compactos (de menor energía libre interfacial por unidad de superficie) que emergen en la interfaz sólido-líquido. Esto es observado experimentalmente, ya que en materiales FCC las células alargadas son paralelas a las trazas de los planos  $\{111\}$  (14), y en materiales HCP son paralelas a la traza del plano basal (1, 42, 45), además, en estos materiales las células hexagonales también se alargan en dirección paralela a la traza del plano basal (39).

Experimentalmente se encuentra que, para cada aleación, en condiciones fijas de solidificación, la forma y el tamaño de las células depende de la orientación cristalográfica del espécimen (14, 19, 46); esto es atribuido a la anisotropía de la energía interfacial S-L (14).

En cuanto a la variación del tamaño celular con las condiciones de solidificación en una misma aleación y para una dada orientación cristalográfica, hay suficientes evidencias experimentales como para afirmar que:

- a) El tamaño celular aumenta cuando aumenta  $C_0$  (2, 14, 47, 48, 49). Rutter y Chalmers (2) han explicado este comportamiento de la siguiente manera: considerando a las células como proyecciones en la interfaz, si aumenta  $C_0$  aumenta la longitud de la proyección debido a que aumenta el ancho de la zona de líquido sobreenfriado constitucionalmente, además, aumenta el gradiente lateral de concentración aumentando el flujo lateral de soluto. Esto tiene como consecuencia un aumento del radio de influencia de cada proyección, lo que da lugar a un mayor tamaño celular.
- b) El tamaño celular disminuye cuando aumenta  $G$  (gradiente de temperatura en el líquido delante de la interfaz S-L) (2, 14, 46, 48, 49). Tiller y Rutter (14) explicaron este comportamiento utilizando el mismo razonamiento anterior (punto a): cuando más pequeño sea el gradiente, mayor será la proyección de las células en el líquido y mayor será el flujo lateral de soluto lo cual -como antes- produce un aumento en el tamaño celular, es decir, que el tamaño de las células aumenta cuando disminuye  $G$ .
- c) El tamaño celular disminuye cuando aumenta  $V$  (velocidad de avance de la interfaz) (2, 14, 46, 49, 50). Rutter y Chalmers (2) explicaron este comportamiento de la siguiente manera: cuando la velocidad de avance de la interfaz es alta, el tiempo disponible para la difusión lateral de soluto es pequeño, por lo tanto, el círculo de influencia de cada proyección disminuye, en consecuencia también disminuye el tamaño celular.

Se han hecho varios intentos para encontrar una relación empírica que exprese la variación del tamaño celular con las condiciones de solidificación (14, 49, 51). En particular, Tiller y Rutter (14) encontraron experimentalmente que el tamaño de las células hexagonales aumenta linealmente con  $1/\sqrt{VG}$  para  $C_0$  constante. Coulthard y Elliot (49) encontraron la misma ley de variación y expresaron el tamaño celular como:

$$a = A/\sqrt{VG} + K(C_0)$$

donde:

a: tamaño celular.

A: es una constante para cada aleación.

$K(C_0)$ : es una función indeterminada de  $C_0$  para cada aleación; establece que "a" aumenta cuando aumenta  $C_0$ .

El crecimiento de una interfaz celular ha sido tratado teóricamente en varios trabajos (34-36, 52, 53); en general, utilizando modelos como el de la Fig. I. 19 tratan de encontrar expresiones para "a", "d", " $\delta/a$ " y " $\Delta C$ " (diferencia de concentración entre centros y bordes celulares), en función de las condiciones de solidificación y las constantes del material.

Bolling y Tiller (34) examinaron teóricamente la forma y dimensiones de la subestructura para el caso de células alargadas, considerando los efectos superpuestos de los campos térmico y de soluto y la curvatura de la interfaz. Plantearon las ecuaciones de difusión para determinar las distribuciones de temperatura y de soluto en el

sólido y en el líquido para el estado estacionario. Como condiciones de contorno del problema estipulan que en la interfaz se debe cumplir: el diagrama de equilibrio en todo momento ( $C_S = k_0 C_L$ ); la igualdad de las temperaturas del sólido y del líquido; y la continuidad de los flujos de calor y de soluto. Hay una gran dificultad en tratar de obtener una solución particular para estas condiciones de contorno, sin embargo, estos autores obtuvieron expresiones aproximadas para la forma de equilibrio de la interfaz (que se aproxima bastante a la forma real), y para el tamaño celular en función de las condiciones de solidificación y las constantes del material. Esta última expresión muestra que el tamaño celular aumenta cuando aumenta el valor de la energía libre por unidad de superficie de la interfaz sólido-líquido, esto explicaría la dependencia del tamaño celular con la orientación cristalográfica del espécimen que se encuentra experimentalmente (14, 39, 46). Esta expresión también predice una variación del tamaño celular con las condiciones de solidificación ( $G, V, C_0$ ) que, cualitativamente, está de acuerdo con los resultados experimentales descritos anteriormente, en particular, la variación de "a" con "G" concuerda bastante bien con las curvas experimentales de Bocek y coautores (46) para bajas velocidades de crecimiento y bajos gradientes de temperatura.

Kramer, Bolling y Tiller (36) realizaron mediciones indirectas de la concentración de soluto en el centro de las células a través de un coeficiente efectivo de partición de soluto ( $k_e$ ) definido en el casquete celular:

$$k_e = C_S / C_0$$

donde:

$C_S$  : concentración de soluto en el sólido adyacente a la interfaz.

$C_0$  : concentración promedio de la aleación.

De manera que, midiendo  $k_e$ , se puede conocer el valor de  $C_S$ . Suponiendo que en la interfaz S-L se cumple el diagrama de equilibrio, obtienen la siguiente expresión para  $k_e$ :

$$k_e = k_0 \cdot \Delta T / mC_0$$

donde:

$k_0$  : coeficiente de partición de soluto de equilibrio

$k_0 = C_S / C_i$  ( $C_i$ : concentración en el líquido en la interfaz)

$m$ : pendiente de la línea "liquidus" del diagrama de equilibrio.

$\Delta T$ : diferencia entre la temperatura de fusión del solvente puro y la temperatura de la interfaz en el centro de las células.

O sea que, midiendo  $\Delta T$  estos autores están en condiciones de calcular  $k_e$  y, desde luego,  $C_S$ . Las mediciones de  $\Delta T$  fueron realizadas creciendo simultáneamente (lado a lado) un cristal de solvente puro y otro de aleación (Sn-Pb), con una misma termo-

cupla "tocaban" alternadamente ambas interfaces midiendo sus temperaturas. Este procedimiento lo realizaron para diferentes valores de  $V$ ,  $G$  y  $C_0$  para los casos de células hexagonales y dendríticas. Por otra parte desarrollaron una teoría del crecimiento celular basados en un modelo como el de la Fig. I.19, imponiendo condiciones de conservación de soluto en los casquetes celulares y en las ranuras de los bordes celulares. Además, introdujeron un parámetro ( $\mathcal{E}$ ) relacionado con las formas celulares (células bidimensionales, hexagonales, dendríticas) que lo determinan empíricamente. De esta manera encuentran expresiones con las que pueden predecir los valores de  $k_e$ , de la diferencia de concentración entre los centros y los bordes celulares ( $\Delta C$ ), y la profundidad de las ranuras de las paredes celulares ( $d$ ). Mediante una adecuada elección del parámetro  $\mathcal{E}$ , encuentran buena concordancia entre los valores teóricos de  $k_e$  y los medidos experimentalmente. A través de los valores que le corresponden a este parámetro morfológico llegan a predecir que la ramificación de las células regulares ocurre durante el crecimiento antes de que sea visible en la interfaz decantada. Los valores para "d" calculados por estos autores son del orden de 1 a 3 cm (dependiendo de las condiciones de solidificación y de la aleación que se esté tratando). El cálculo de la diferencia de concentración entre los centros y bordes celulares ( $\Delta C$ ) demuestra que en algunos casos esta diferencia puede ser lo suficientemente grande como para obtener concentración eutéctica en los bordes celulares (dependiendo de las condiciones de solidificación y de la aleación en particular). Las mediciones de " $\delta$ " y "a" realizadas en interfaces decantadas arrojan un valor de  $\delta/a \approx 0,1$  en la mayoría de los casos. Sin embargo, esta teoría predice valores mayores para este cociente. Estos resultados y predicciones teóricas han sido confirmados experimentalmente por Biloni y Bolling (28) haciendo un detallado análisis de la subestructura que se observa puliendo detrás de la interfaz decantada, para evitar el enmascaramiento que de ella produce la capa de líquido que queda adherida en el proceso de decantación (18, 19).

## I.5 SUBESTRUCTURAS DENDRITICAS

En general, se dice que la solidificación es dendrítica cuando el sólido tiene una morfología ramificada. Una gran variedad de sustancias presentan crecimiento dendrítico, éste es natural en casi todas las transformaciones hacia fase sólida (54): cristalización a partir del líquido, cristalización a partir del vapor o electrocristalización. La morfología dendrítica se puede observar de manera natural en cristales de hielo, en copos de nieve y en algunos casos en las superficies libres de piezas metálicas fundidas. La observación de la solidificación dendrítica es de antigua data, las primeras descripciones esquemáticas de una dendrita son atribuidas a Grignan en el año 1775 (55) o a Tschernoff en el año 1868 (7). La concepción clásica de una dendrita (para materiales cúbicos) es que consiste de un cuerpo principal o rama primaria en forma de varilla que tiene ramas de orden superior (secundarias, terciarias, etc.) también en forma de varillas, que están a  $90^\circ$  una de otras y uniformemente espaciadas (el espaciado entre ramas del mismo orden es constante, siendo cada vez menor a medida que aumenta el orden de las ramas). En la Fig. I.20 se muestra el esquema de una dendrita como la que se acaba de describir.

Una característica muy sobresaliente de la estructura dendrítica es que,

tanto el cuerpo principal como las ramas de orden superior son paralelas a determinadas direcciones cristalográficas, en general, estas direcciones son equivalentes entre sí (pertenecen a una "forma" (56) ) y es por ello que se habla de una "dirección de crecimiento dendrítico". Aquí se hará referencia solamente al crecimiento dendrítico de metales que solidifican a partir del líquido.

#### I. 5.1 Dendritas en metales puros

Weinberg y Chalmers (57, 58) determinaron que la condición necesaria para que exista crecimiento dendrítico en metales puros es que el líquido esté sobreenfriado, o sea que exista un gradiente de temperatura negativo desde la interfaz hacia el líquido. Es decir, que el calor latente de solidificación generado en la interfaz es conducido hacia el líquido. En estas condiciones sólo una pequeña proporción del material solidificará de manera dendrítica puesto que llegará un momento en que el calor latente anule el sobreenfriamiento, de aquí en adelante el resto del líquido solidificará con interfaz plana; a menos que, de alguna manera, se coloque al líquido en contacto térmico con un sumidero de calor externo que mantenga su sobreenfriamiento. Estudiando las interfaces decantadas de materiales que crecen unidireccionalmente en estas condiciones, observaron que en sus orígenes el crecimiento dendrítico está asociado a una subestructura de células hexagonales que lo precede. Las dendritas se desarrollan con una morfología clásica como la descrita anteriormente, donde el espaciado de las ramas aumenta con el sobreenfriamiento del líquido. Las mediciones de la velocidad de crecimiento dendrítico en función del sobreenfriamiento indican que ésta aumenta en forma cuadrática con el sobreenfriamiento (7).

El fenómeno de crecimiento dendrítico se puede explicar cualitativamente apelando al modelo de las protuberancias que se generan en una interfaz inestable utilizado en el punto I. 2. 3 (7), considerando ahora que el líquido delante de la interfaz está sobreenfriado térmicamente, Fig. I. 12. En estas condiciones la protuberancia crecerá con respecto al resto de la interfaz, y su longitud irá aumentando pues en su avance siempre encuentra regiones de líquido sobreenfriado, de esta manera se desarrolla una rama primaria. A cada protuberancia se le puede asignar un cierto radio de influencia asociado al calor latente que disipa durante su crecimiento, de manera que en otros lugares de la interfaz, fuera de este radio de influencia, se podrán desarrollar simultáneamente otras ramas primarias. Cuando el sobreenfriamiento es mayor, la velocidad de crecimiento será mayor y aumentará el radio de influencia de cada rama, aumentando la distancia que las separa. La aparición de ramas de orden superior se puede explicar en forma similar: una rama primaria está a su vez dentro de una zona de líquido sobreenfriado, por lo tanto el crecimiento radial de esta rama, aproximadamente cilíndrica, también será inestable dando lugar a la aparición de ramas secundarias cuyo espaciado estará determinado por la evolución de calor latente generado por las mismas ramas. El mismo proceso se puede repetir en escala cada vez menor para explicar la existencia de ramas de orden superior, hasta que el sobreenfriamiento no sea suficiente para permitir que las protuberancias se desarrollen formando ramas.

Los autores anteriormente citados, creciendo bicristales orientados con

semillas, determinaron que la dirección de crecimiento dendrítico está definida únicamente por la orientación cristalográfica del espécimen y es independiente de la dirección de extracción calórica, este hecho se observa claramente en la fotomicrografía obtenida por estos autores que se muestra en la Fig. I. 21. Para investigar la influencia de la estructura cristalográfica del material sobre la dirección de crecimiento dendrítico crecieron cristales de plomo (fcc), estaño (tetragonal centrado en el cuerpo) y cinc (hcp). Esta influencia está expuesta en forma general en la siguiente tabla (59):

Estructura cristalográfica	Dirección dendrítica
Cúbico de caras centradas	$\langle 100 \rangle$
Cúbico centrado en el cuerpo	$\langle 100 \rangle$
Hexagonal compacto	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$
Tetragonal centrado en el cuerpo	$\langle 110 \rangle$

El predominio de los factores cristalográficos frente a la dirección de extracción calórica puede relacionarse a una anisotropía en la relación que existe entre la velocidad de crecimiento y la cinética de deposición atómica en la interfaz (7). Esto hace que, fijadas las condiciones térmicas, existan diferentes velocidades de crecimiento para los diferentes planos cristalográficos que quedan expuestos en la interfaz sólido-líquido cuando ésta presenta protuberancias desarrolladas, produciéndose así el predominio de una dirección sobre las demás. Si no existiera esta anisotropía, las dendritas crecerían en una dirección controlada totalmente por las condiciones térmicas; que esto no es así se ve claramente en la Fig. I. 21.

Existen varios trabajos teóricos que tratan el problema de una única aguja dendrítica (sin ramas) cuya punta tiene la forma supuesta de un paraboloides de revolución, que crece en estado estacionario (velocidad y forma constantes) en un líquido semiinfinito sobreenfriado (60-63). En general, encuentran expresiones que predicen la velocidad de avance y el radio de curvatura de la punta en función del sobreenfriamiento del líquido. Un análisis crítico de algunos de estos tratamientos teóricos ha sido hecho por Kotler y Tarshis (64). Aquí no serán comentados porque se considera que están fuera del contexto del presente trabajo ya que se estudiarán, entre otras cosas, morfologías dendríticas de aleaciones que crecen con un gradiente de temperatura positivo en el líquido delante de la interfaz y además lo hacen en forma cooperativa (crecen una al lado de otra con interacción entre sus campos térmico y de soluto).

#### I. 5. 2 Transición de células a dendritas en aleaciones

En una aleación que crece con gradiente positivo de temperatura exhibiendo una interfaz celular, al aumentar la cantidad de S.C. las células pueden adquirir características dendríticas, aparecen ramificaciones laterales en los bordes de las células y éstas cambian de dirección de crecimiento: de una dirección paralela al flujo de extracción calorífica pasan a la dirección dendrítica, esto se observa claramente en la fotomicrografía de la Fig. I. 22, que corresponde a un corte longitudinal en la zona de transición (65).

Tiller y Rutter (14) observaron que cuando las condiciones de solidificación se hacen más severas ( $V$  y  $C_0$  aumentan,  $G$  disminuye) las células se hacen menos regulares y sus centros se proyectan más hacia el líquido desarrollando puntas que, en general, están inclinadas con respecto a la interfaz, orientándose hacia la dirección dendrítica. Esto pone en evidencia que el crecimiento de estas puntas (de dimensiones mucho menores que las células) está sujeto a la acción de los factores cristalográficos mencionados en el punto anterior. Al aumentar las longitudes de las proyecciones celulares aumenta la cantidad de soluto de los espacios que las separan: esto hace que el crecimiento lateral de las mismas se haga inestable por el aumento de S.C. en esas zonas, originándose así los pliegues o ramificaciones que se observan en los bordes de las células cuando comienza la transición. Cuando se hacen extremas las condiciones de S.C., la subestructura adquiere características netamente dendríticas. Debido a que se originan en las células y que crecen en forma cooperativa (unas al lado de otras, muy juntas entre sí, con interacción entre sus campos térmico y de soluto) suelen recibir el nombre de "células dendríticas" (7), para diferenciarlas de las "dendritas libres" que crecen, por nucleación aislada en el seno de un líquido, sin interacción entre vecinas. Una de las características más importantes de esta transición es la relación observada entre la morfología de la subestructura y la estructura cristalográfica de la aleación, mientras que en el caso de aleaciones cúbicas cada célula se proyecta en el líquido adoptando una morfología cruciforme que origina una dendrita (7, 66), en aleaciones de estaño (tetragonal centrada en el cuerpo) cada dendrita corresponde a la evolución conjunta de varias células contenidas en una estriación o "supercélula" (27).

Las condiciones de solidificación en que se produce la transición han sido estudiadas por varios autores (14, 21, 22, 23, 51), el criterio utilizado para determinar el punto de transición es la aparición de ramificaciones en las paredes celulares mediante la observación de las interfaces decantadas; este método puede introducir complicaciones en la interpretación de los resultados ya que por la capa de líquido que queda adherida a la interfaz (18, 19) no se revelan los primeros estadios ramificados de la verdadera interfaz (28). Otro hecho que puede dar origen a una dispersión en los resultados es que el criterio utilizado es muy subjetivo pues la transición se caracteriza por un cambio gradual y continuo en la sección transversal de las células en lugar de una súbita aparición de pliegues en las paredes (66), o sea que el punto de transición es arbitrario. De todas maneras, la característica importante que surge de las observaciones experimentales es que las condiciones de transición dependen de la orientación cristalográfica del espécimen. Esto ha sido atribuido a la variación del tamaño celular con la orientación; las primeras interfaces que se hacen inestables son las de altos índices (células más grandes) y las últimas en presentar ramificaciones son las que están orientadas en la dirección dendrítica (células más pequeñas) (14).

Hay una relación empírica que tiene en cuenta esta dependencia con la orientación (67), establece que existirá crecimiento dendrítico siempre que:

$$G/V^{1/2} \leq A d C_0 / k_0$$

donde:

A: constante de proporcionalidad.

d: tamaño celular en la transición (depende de la orientación).

La condición de transición, expresada a través de esta relación, es independiente del soluto presente (22) y de la cristalográfica del solvente (51). En un trabajo más reciente, Coulthard y Elliot (23) ampliaron el rango de variación de  $G$ ,  $V$  y  $C_0$  y encontraron que la condición anterior deja de ser lineal para  $G/V^{1/2} > 300^\circ\text{C seg}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ .

### I. 5. 3 Dendritas en aleaciones

La solidificación dendrítica es muy común en lingotes y piezas de aleaciones comerciales coladas de manera convencional. En general, el alto grado de segregación que se alcanza en esta subestructura da origen a la formación de precipitados de segunda fase en las regiones interdendríticas; la forma, cantidad y distribución de estos precipitados estarán determinadas por las características de la subestructura dendrítica (forma, tamaño, separación entre ramas, etc.). La microsegregación asociada a la subestructura dendrítica tiene, en general, una influencia negativa sobre las propiedades del material (68, 69); en aleaciones forjadas la microsegregación del lingote original es trasladada, en alguna medida, al producto forjado final afectando sus propiedades (70). Para minimizar estos inconvenientes se deben optimizar las condiciones de solidificación y utilizar al mismo tiempo procesos de homogeneización térmicos y mecánicos (71), es indudable que para actuar en ese sentido en forma racional se deben conocer adecuadamente los mecanismos de la solidificación dendrítica.

Bajo estos puntos de vista, fundamentalmente tecnológicos, han sido atacados los problemas de crecimiento dendrítico en aleaciones, principalmente por la escuela de Flemings en el MIT (68), utilizando aleaciones comerciales de aluminio y aceros de baja aleación. Estos autores, con la ayuda de la microsonda electrónica, realizaron investigaciones sobre la influencia de las condiciones de solidificación (en especial: velocidad de enfriamiento) sobre las dimensiones de la estructura dendrítica (espaciado entre ramas) y sobre el grado de segregación (cociente entre las concentraciones máxima y mínima dentro de un volumen cuyas dimensiones son del orden del espaciado dendrítico) (72, 73); estudiaron las cinéticas de homogeneización en lingotes fundidos y forjados (70, 72); además desarrollaron cálculos (comprobando su validez experimental) de la redistribución de soluto teniendo en cuenta la difusión en estado sólido durante la solidificación y posterior enfriamiento del lingote (73, 74). Para ello suponen que hay mezcla completa de soluto en el líquido interdendrítico (72). Esta última suposición no es compartida por otros autores (75) que, también en base a sus resultados experimentales, sostienen que la mezcla de soluto en el líquido se realiza por difusión solamente. Sin embargo, aquella suposición

ha sido corroborada experimentalmente en un reciente trabajo (76).

#### I. 5. 4 Morfología dendrítica en aleaciones

Hay evidencias experimentales (55, 66, 68, 69, 72, 73) de que en aleaciones que solidifican unidireccionalmente con gradiente positivo de temperatura en el líquido frente a la interfaz, la morfología dendrítica es diferente a la concepción clásica que se tenía de la misma (ramas y cuerpo principal cilíndricos) ya que la observación metalográfica en planos transversales a la dirección de crecimiento muestra que los cuerpos principales tienen una sección transversal cruciforme (Fig. I. 23); las observaciones aquí mencionadas fueron realizadas en aleaciones de estructura cúbica: Cu-Al (55), Al-Cu (73), Pb-Sb (66) y aceros (69, 72).

La interpretación de la morfología tridimensional de la subestructura dendrítica todavía está en disputa:

- a) Northcott (55), mediante cortes longitudinales y transversales a la dirección de crecimiento en aleaciones de Cu-Al, determinó que las dendritas en cristales solidificados unidireccionalmente consisten en columnas de sección transversal cruciforme paralelas a la dirección de crecimiento, en ningún momento observó evidencias de ramas secundarias cilíndricas.
- b) Flemings y coautores (68, 72, 73), basados en la correlación de los elementos de la estructura dendrítica en planos ortogonales y en medidas de superficies isoconcentradas con microsonda en aleaciones de Al-Cu y aceros, coinciden con la interpretación anterior al considerar que los brazos de las cruces que se observan en cortes transversales son placas que se extienden a lo largo del cristal; estas placas serían el resultado de un mecanismo de coalescencia de ramas secundarias que ocurre durante el proceso de solidificación. Según estos autores, en sus orígenes la estructura dendrítica tiene formas cilíndricas, pero a medida que progresa la solidificación los espacios entre ramas del mismo orden se "llenan", por el engrosamiento y coalescencia de ramas vecinas (77), para dar lugar a las placas que se observan una vez terminada la solidificación del espécimen. La fuerza impulsora para el engrosamiento y coalescencia de ramas cilíndricas es la minimización de la energía libre interfacial sólido-líquido (77). Las placas son zonas de baja concentración de soluto pero de composición no uniforme. No todas las ramas de diferente orden forman placas simultáneamente, sino que pueden aparecer ramas de orden superior manteniendo su forma cilíndrica. En la Fig. I. 24 se muestra el esquema y la terminología utilizada por estos autores para la descripción de la morfología dendrítica. Se debe hacer notar que los citados autores utilizaron un modelo de este tipo para calcular la redistribución de soluto que se mencionó en el punto anterior.
- c) Weinberg y Buhr (69) hicieron cortes longitudinales paralelos a la dirección de crecimiento en lingotes de acero solidificados unidireccionalmente y observaron cuerpos principales cilíndricos; sumando a esto el hecho de que no podían correlacionar los

elementos dendríticos sobre planos de observación ortogonales, estos autores llegaron a la conclusión que las dendritas tenían una morfología clásica.

- d) Más recientemente, Morris y Winegard (66) afirmaron que, para bajos valores de sobreenfriamiento constitucional la estructura de placas es una morfología estable de crecimiento, pero en condiciones más severas de S.C. se produce la transición hacia una distribución periódica de ramas secundarias cilíndricas.

## I. 6

### ORIENTACIONES PREFERENCIALES DE CRECIMIENTO

Cuando un metal líquido es colado en una lingotera cuya pared inferior está refrigerada con agua y las paredes laterales se mantienen a la temperatura de colada (Fig. I. 25), el flujo de extracción calórica es unidireccional (perpendicular a la pared fría) y el lingote que resulta presenta una macroestructura con dos zonas muy distintas, que se diferencian entre sí por el tamaño y forma de sus granos (Fig. I. 26): una zona inferior, adyacente a la pared fría, con granos muy pequeños de forma equiaxial y orientaciones al azar; que se llama "zona acoquillada". La otra zona tiene granos de sección transversal más grande y están alargados en la dirección de extracción calórica (crecen en forma unidireccional), se llama "zona columnar". Estas zonas son similares a las que aparecen, en general en lingotes y piezas coladas de manera convencional. La zona acoquillada es la que solidifica primero, sus granos son el producto de la nucleación copiosa que ocurre en la capa de líquido sobreenfriado por el contacto con la pared fría. Los granos alargados de la zona columnar, en ciertos casos pueden presentar direcciones preferenciales de crecimiento, formando una textura. En el caso de metales puros, la información al respecto es contradictoria (78, 79, 80), aparentemente, el desarrollo de direcciones preferenciales depende mucho de la morfología que presenta la interfaz (79, 80). En el caso de aleaciones, que es el que nos interesa en particular, el panorama ha sido aclarado por el trabajo de Walton y Chalmers (79). Estos autores estudiaron las orientaciones preferenciales en granos columnares de lingotes colados de la manera descrita anteriormente y además analizaron, en bicristales crecidos con semillas, la influencia que tiene la morfología de la interfaz sobre la desviación del borde de grano durante el crecimiento. Llegaron a la conclusión que, para que exista crecimiento preferencial la morfología de la interfaz debe ser dendrítica, en ese caso aquellos granos de la zona acoquillada que estén orientados con la dirección dendrítica en el sentido de la extracción calórica crecerán a expensas de los demás, aumentando su sección transversal y originando así los granos columnares del lingote. Cuando la interfaz crece en forma celular los granos columnares están orientados al azar. Para resumir se puede decir que cuando los granos columnares de una aleación presentan una dirección preferencial de crecimiento es porque el material solidificó en forma dendrítica y la orientación de los granos es cercana (dentro de los  $10^\circ$ ) a la dirección de crecimiento dendrítico del material en cuestión. De manera que éste es un método para determinar direcciones de crecimiento dendrítico.

Se debe aclarar que estos granos columnares son los que sobreviven a partir de un gran número de granos de orientación al azar pertenecientes a la zona acoquillada, de manera que no es posible extrapolar estos resultados al caso de crecimiento controlado

de monocristales, ya que en este caso se forman muy pocos núcleos y es poco probable que alguno esté orientado con la dirección dendrítica en el sentido del flujo calórico, es decir que el monocristal resultante tendrá cualquier orientación.

## I.7 PROPOSITOS DEL TRABAJO

En general, las investigaciones sobre las subestructuras de microsegregación se han centralizado en materiales de estructura cúbica (plomo, aluminio, aceros, etc.) y tetragonal (estaño), siendo muy escasa -y en algunos puntos contradictoria- la información que existe sobre metales de estructura hexagonal compacta. Hay evidencias de que las morfologías de microsegregación y la transición entre los diferentes estadios, son muy sensibles a la estructura cristalográfica del material (27). Sería interesante conocer la influencia que tiene la cristalografía de la aleación sobre las características morfológicas de la subestructura dendrítica, por su importancia en la utilización de modelos para el cálculo de la redistribución de soluto (68). La orientación cristalográfica del espécimen también tiene una influencia preponderante en la evolución de las subestructuras de microsegregación, concretamente, hay orientaciones en que la secuencia no concuerda estrictamente con la descrita en el punto I.3.1, hecho que fue comprobado en aleaciones de Pb-Sb por Morris y Winegard (26). Se presume que esta influencia sería más notoria en materiales fuertemente anisotrópicos como los hexagonales. De lo mencionado anteriormente surge la necesidad de completar la información existente estudiando el caso de metales con estructura hexagonal compacta, siendo ese el propósito general del presente trabajo.

### I.7.1 Información existente sobre aleaciones de estructura hexagonal compacta

- i) Direcciones de crecimiento dendrítico en cinc. Sobre este punto existen en la literatura resultados contradictorios: Weinberg y Chalmers (58) encontraron en cinc "puro", que las dendritas (que se forman a partir del líquido sobreenfriado térmicamente) crecen en la dirección  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  y equivalentes, mostrando también, como dirección de segunda importancia, la  $\langle 0001 \rangle$ . Hellawell y Herbert (80) encontraron en aleaciones de Zn-Cd que la dirección de crecimiento preferencial de granos columnares solidificados dendríticamente es la  $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$  y equivalentes. Teóricamente, el metal puro y la aleación deberían tener la misma dirección dendrítica pues el mecanismo de crecimiento es el mismo, a menos que la presencia de soluto origine alguna diferencia en el mismo. Hasta el momento, esta contradicción en los resultados es inexplicable.
- ii) Efecto de la orientación cristalográfica del espécimen sobre la morfología de las células hexagonales en aleaciones diluidas de Zn-Cd (39). Los resultados indican que cuando el plano basal es perpendicular a la interfaz S-L, las células se alargan en la dirección de la traza del plano basal con la interfaz. Cuando el plano basal es coincidente con la interfaz, las células son hexágonos regulares, sin mostrar este alargamiento.
- iii) Influencia de las condiciones de solidificación ( $G$ ,  $R$  y  $C_0$ ) y de la orientación cristalográfica del espécimen sobre el tamaño de las células, en aleaciones diluidas de Zn-Cd

y Zn-Cu (46, 48); los resultados están comentados en el punto I.4.1.

- iv) **Relación entre las subestructuras de microsegregación y la subestructura de dislocaciones, en aleaciones diluídas de Zn-Cd (40 - 45).**

### I.7.2 Objetivos y esquema de trabajo

Dentro del propósito mencionado anteriormente, se fijan los siguientes objetivos ordenados según un esquema general de trabajo:

#### i) Transición desde interfaz plana a celular

Estudiar, desde el punto de vista morfológico, la evolución de las subestructuras de microsegregación desde el estadio inicial de interfaz plana hasta el estadio intermedio de células regulares o hexagonales, prestando particular atención a los siguientes puntos:

- a) Estudiar la influencia de la orientación cristalográfica de la dirección de crecimiento sobre la evolución de la subestructura.
- b) Determinar si entre los estadios de interfaz plana y nodos ordenados existe un estadio intermedio de nodos desordenados, observado esporádicamente en aleaciones de Sn-Pb (27).
- c) Determinar si en la transición entre los diferentes estadios actúa el mecanismo de nodos (16).
- d) Determinar las condiciones de solidificación ( $G$ ,  $R$  y  $C_0$ ) en que se producen las transiciones entre los diferentes estadios.

#### ii) Transición desde interfaz celular a dendrítica

- a) Determinar la dirección de crecimiento dendrítico, a fin de aclarar la contradicción existente en la literatura (58, 80).
- b) Estudiar la morfología de la evolución desde interfaz celular a dendrítica en cristales que crecen en la dirección dendrítica.
- c) Hacer un estudio detallado de la morfología tridimensional de la subestructura dendrítica, tratando de obtener un modelo fenomenológico de la misma.

## I.8 ALEACIONES QUE SERAN UTILIZADAS

Se utilizarán aleaciones en base a cinc. La elección de este metal en particular está motivada en el hecho de existir un adecuado conocimiento de las técnicas metalográficas

aplicables al mismo (81, 82).

La elección de materiales solutos se basa en diferentes razones, que serán comentadas oportunamente. Para estudiar la transición desde interfaz plana a celular (punto I.7.2.i) se utilizará estaño, y para estudiar la transición desde interfaz celular a dendrítica (punto I.7.2.ii) se utilizará cadmio como soluto.

## CAPITULO II - METODOS EXPERIMENTALES

### II.1 PROCEDIMIENTO GENERAL

Básicamente, el procedimiento general utilizado consiste en crecer, en forma unidireccional, cristales de la aleación bajo estudio, cuya composición promedio  $C_0$  es conocida; medir los valores de  $G$  (gradiente de temperatura en el líquido delante de la interfaz) y  $V$  (velocidad de avance de la interfaz) en alguna sección de la probeta durante el crecimiento y, de alguna manera, observar la subestructura de microsegregación que presenta la interfaz en esa sección. Las experiencias de este tipo se repiten cuantas veces sea necesario con diferentes condiciones de solidificación ( $G$ ,  $V$  y  $C_0$ ), hasta que se pueda obtener un panorama completo de las diferentes subestructuras de microsegregación en función de las condiciones de solidificación. Un requisito importante que se debe cumplir para obtener resultados claros, es que los metales utilizados para hacer las aleaciones sean de alta pureza, pues la presencia de elementos extraños puede alterar, de manera incontrolable, las subestructuras de microsegregación. Esto es debido a la interacción entre los diferentes solutos, toda vez que en lugar de una aleación binaria diluida se tendría una multicomponente.

En general, para realizar este tipo de experiencias, la aleación a solidificar es alojada en un recipiente o navecilla (comúnmente de grafito) que se coloca dentro de un horno, a lo largo del cual existe un cierto gradiente de temperatura; una vez fundida la muestra, se hace mover uno con respecto al otro, a una velocidad constante de manera que el gradiente de temperatura circule a lo largo de la probeta produciendo la solidificación unidireccional de la misma. Con este fin se puede hacer mover la navecilla que contiene la muestra o el horno, siendo esta última situación la más conveniente pues con la primera se pueden introducir vibraciones en la probeta que alteren la distribución de soluto en el líquido frente a la interfaz y produzcan perturbaciones en las condiciones de solidificación. El equipo puede estar situado en forma horizontal, vertical o inclinado, cada una de estas posiciones tiene sus ventajas y desventajas. Un equipo horizontal presenta la ventaja que puede ser fácilmente adaptable para decantar las muestras y analizar la interfaz por observación directa (sin tratamiento metalográfico previo) (2), la desventaja que tiene es que en la situación horizontal existen corrientes convectivas en el líquido (4) que pueden alterar, de manera incontrolable, la distribución de soluto frente a la interfaz, en cuyo caso se estaría fuera de la condición de mezcla por difusión solamente (punto I.2.1). Esta desventaja desaparece en un equipo vertical, cuando se solidifica desde abajo hacia arriba (4), pero en esta posición es muy difícil (por razones prácticas) decantar la muestra. En un equipo inclinado también es difícil producir la decantación y además, también presenta convección en el líquido (4).

Un efecto importante que debe ser tenido en cuenta es que, en general, la velocidad de avance del horno no coincide exactamente con la velocidad de avance de la interfaz y el gradiente de temperatura del horno no es igual al gradiente que existe en la probeta; es por ello que se hace necesario medir estas magnitudes "in situ". Este efecto puede estar originado en la variación de las condiciones de flujo calórico a medida que avanza la solidificación, puesto que cada vez hay mayor superficie de sólido que disipa calor hacia el

ambiente (ver punto I. 1).

## II. 2 EQUIPO EXPERIMENTAL PRELIMINAR

Originalmente se disponía de un equipo de crecimiento con horno móvil horizontal que deslizaba sobre carriles (Fig. II. 1), su movimiento era accionado por una polea conectada a un motor de velocidad constante, el cambio de polea permitía variar la velocidad del horno entre  $0,3 \times 10^{-3}$  cm/seg y  $2,0 \times 10^{-3}$  cm/seg. El horno estaba compuesto por dos arrollamientos de alambre Kanthal alimentados independientemente por sendos reguladores proporcionales de temperatura; variando la potencia entregada a cada arrollamiento era posible variar el gradiente de temperatura dentro del horno. La navicilla o recipiente que contenía la muestra se colocaba dentro de un tubo de vidrio "pyrex" que pasaba por el interior del horno (Fig. II. 2), en este tubo se hacía vacío primario y se llenaba con argón de alta pureza para proveer una atmósfera inerte y evitar la oxidación de la muestra. La navicilla era de grafito y estaba diseñada especialmente para evitar pérdidas laterales de calor y proveer simetría axial en el grafito que rodea la muestra (no fue diseño del autor) (83). En la Fig. II. 3 se muestra la navicilla abierta, en su interior se observa el recipiente que contenía la muestra, ésta era de 10 cm de largo, 1,1 cm de ancho y 0,6 cm de alto; la solidificación progresaba de derecha a izquierda, el extremo de la probeta donde comenzaba la solidificación terminaba en punta para favorecer la formación de pocos centros de nucleación y aumentar la probabilidad de obtener un monocristal. El recipiente interior estaba seccionado en la mitad al efecto de producir la decantación del líquido: en ese lugar se colocaba una termocupla que cuando indicaba el pasaje de la interfaz (temperatura de fusión) se separaba rápidamente la parte del recipiente que contenía el sólido, el líquido remanente caía a un reservorio situado en la parte inferior de la navicilla, quedando expuesta la interfaz para su posterior observación. En la Fig. II. 4 se muestra el detalle del sistema utilizado para producir la decantación, consta de un tragante electromagnético que acciona una palanca conectada a una varilla solidaria con la parte del recipiente que contiene el sólido. Para medir la velocidad de avance de la interfaz y el gradiente de temperatura delante de la misma, se disponía de tres termocuplas insertadas en el grafito separadas 1 cm una de otra. La termocupla del medio se situaba en el punto donde estaba seccionado el recipiente que contenía la muestra; conociendo las distancias que estaban separadas y midiendo la diferencia de temperatura entre cada par de ellas se podía conocer el gradiente de temperatura en cualquier momento y, midiendo el tiempo que tardaba la interfaz en pasar por dos de ellas consecutivas (cuando indicaban la temperatura de fusión) se podía conocer la velocidad de avance. Los gradientes, dentro de la muestra, que se obtenían con este equipo podían variar desde  $20^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  hasta  $12^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ . Las termocuplas que se utilizaban eran de Chromel-Alumel y estaban envainadas en inconel (marca Termocoax), el diámetro de la vaina era de 0,1 cm.

A este equipo se le hicieron varias modificaciones para tratar de mejorarlo en algunos aspectos. Las medidas realizadas con las termocuplas insertadas en el grafito no eran representativas de los valores reales de  $G$  y  $V$  en el metal, lo correcto era medir estas magnitudes con las termocuplas sumergidas en el metal, para realizar esto se presentaron algunos problemas: en la decantación el sólido no se podía mover pues quedaría

sostenido por las termocuplas, éstas además se arruinarían en cada experiencia pues hubieran quedado atrapadas por el sólido. El problema se solucionó colocando una única termocupla envainada que se sumergía en el líquido y se podía mover longitudinalmente a lo largo de la probeta (Fig. II. 5). Para ello, estaba solidaria a una guía móvil que deslizaba en una ranura longitudinal practicada en la parte superior de la navicilla (Fig. II. 6), el método utilizado para medir G y V con termocupla móvil está explicado en el punto II. 4. Para que esta termocupla no quedara atrapada por el líquido que solidifica en el proceso de decantación, después de tomar las medidas correspondientes, antes de decantar se la alojaba en una ranura en el extremo del recipiente que contenía el líquido. Con el fin de que la vaina y los alambres de la termocupla no fueran corroídos por el cinc líquido, fue recubierta con una delgada capa de cemento Fosco (Dycote 140) sin que por ello disminuyera apreciablemente su velocidad de respuesta (ver punto II. 4).

Por otra parte, se introdujo en el equipo un extractor de calor de cobre refrigerado con agua que estaba en contacto térmico con el extremo del recipiente por donde comenzaba la solidificación (Fig. II. 5), de esta manera se consiguió aumentar el gradiente de temperatura en el líquido hasta  $30^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ . Otra modificación que se introdujo en la navicilla fue la creación de un espacio para alojar semillas y crecer monocristales con la orientación deseada.

La dificultad que presentaba el equipo era la mala calidad de la decantación; siempre quedaba adherida a la interfaz una gruesa capa de líquido, quedando en muchas oportunidades adherida una gota, lo que hacía imposible la observación de la verdadera interfaz. Se pensó que el impulso que se le daba a la parte de la navicilla que contenía el sólido no era lo suficientemente enérgico. Ello podría ser debido -en parte- a la resistencia que ofrecían al deslizamiento de la navicilla las tres termocuplas que estaban fijadas a ella. Con la introducción de la termocupla móvil ese efecto disminuyó notablemente. Además, se aumentó la potencia del tragante electromagnético. Los resultados mejoraron bastante pero no lo suficiente. Otra posible causa del defecto de decantación fue atribuida a una capa de óxido que se observaba en las superficies exteriores de la probeta, incluida la superficie decantada, cuyo origen sería la falta de pureza del argón utilizado. Para solucionar este inconveniente, antes de introducir el argón en el sistema se lo hizo circular por un pequeño horno con virutas de circonio a  $800^{\circ}\text{C}$  para retener el oxígeno y por un serpentín sumergido en una mezcla refrigerante a  $-70^{\circ}\text{C}$  para condensar la humedad (Fig. II. 7). De esta manera se consiguió eliminar la capa de óxido superficial, pero no mejoró la calidad de la decantación. En estas condiciones, para observar la microsegregación en la interfaz, era necesario hacer un tratamiento metalográfico previo: seccionar las probetas detrás de la capa adherida y hacer un pulido adecuado para revelar las subestructuras de microsegregación.

Fracasadas las tentativas de mejorar la decantación, al no poder aprovechar la ventaja que presentaba este tipo de equipo y tener la desventaja de la convección en el líquido mencionada en el punto anterior, se decidió abandonarlo y construir un equipo vertical, más sencillo de operar que, en adición, no tendría el problema de la convección en el líquido (4). Las probetas serían analizadas mediante un tratamiento metalográfico.

## II. 3 EQUIPO EXPERIMENTAL UTILIZADO

Se construyó un equipo de crecimiento vertical con horno móvil. El mismo está representado por los dos esquemas complementarios que se muestran en las Fig. II. 8 y II. 9, donde debe tenerse en cuenta que los dibujos están fuera de escala; La Fig. II. 10 es una vista general del equipo y la Fig. II. 11 es una vista de la parte superior. El horno constaba de un tubo central de alúmina alrededor del cual se hicieron dos arrollamientos de alambre Kanthal que se alimentaban independientemente por sendos reguladores proporcionales de temperatura. Estos reguladores respondían a las señales de las respectivas termocuplas de regulación situadas en la mitad de cada arrollamiento; variando la potencia entregada a cada arrollamiento era posible variar el gradiente de temperatura dentro del horno. Este deslizaba sobre cuatro guías alineadas y su movimiento era accionado, a través de una polea, por un motor de velocidad constante; el cambio de polea permitía variar la velocidad de desplazamiento del horno entre  $0,3 \times 10^{-3}$  cm/seg y  $2,0 \times 10^{-3}$  cm/seg. Las muestras a solidificar, de  $\sim 15$  cm de largo, se colocaban dentro de un tubo de cuarzo "vycor" que se introducía en el horno y oficiaba de navicilla. Para evitar que la muestra se adhiriera a la pared del tubo - rompiéndolo al contraerse durante la solidificación - y que fuera contaminada, fue pintado con pintura de grafito (Foseco, Dycote 11). Para crecer monocristales orientados con semillas, se utilizaba un tubo de 1,2 cm de diámetro interior y cuando se crecían muestras sin semillas el tubo era de 1,6 cm de diámetro interior.

El extremo inferior del tubo se cerraba con una pieza de grafito que estaba en contacto térmico con un extractor de calor de cobre refrigerado con agua. Para evitar el escape de material líquido, el cierre se sellaba con cemento Foseco (Dycote 140). La utilización del extractor de calor permitió llegar a obtener gradientes de temperatura dentro de la probeta, frente a la interfaz, del orden de  $40^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ . Cuando se utilizaban semillas, éstas eran alojadas en la pieza de grafito que cerraba el extremo inferior del tubo; el espacio destinado a tal fin era de 1,2 cm de diámetro por 2 cm de largo. En estos casos se fundía la muestra desde arriba hacia abajo, bajando manualmente el horno hasta fundir solamente una parte de la semilla ( $\sim 0,5$  cm); a partir de ahí comenzaba la solidificación unidireccional hacia arriba. Las Fig. II. 12 a y b, y II. 13 muestran un esquema y una vista respectivamente de los detalles que se acaban de describir.

El extremo superior del tubo permanecía abierto; por él se introducía un tubo de cuarzo "vycor" de 0,5 cm de diámetro por el que circulaba argón de alta pureza con el fin de evitar la oxidación de la muestra. Por el mismo extremo se introducía una termocupla de Chromel-Alumel envainada en inconel (0,05 cm de diámetro de vaina, ver Fig. II. 14) que se sumergía en el líquido y era utilizada para medir G y V. El método para realizar estas medidas se describe en el punto II. 4. Por necesidades de rigidez mecánica y para evitar que fuera disuelta por el cinc líquido, la termocupla fue envainada en un tubo de cuarzo "vycor" de 0,15 cm de diámetro exterior en la punta, pintada con grafito (ver Fig. II. 14). Por necesidades operativas, era deseable medir con suficiente precisión las posiciones relativas de la termocupla con respecto a la probeta; para ello se la fijó solidariamente a un vernier situado en la parte superior del equipo; este dispositivo se muestra en el dibujo de la Fig. II. 15 y en las fotos de las Fig. II. 11 y II. 18.

Para analizar la subestructura de microsegregación en la interfaz en el momento deseado, en la mayoría de los casos cuando la solidificación progresaba  $\sim 12$  cm, se levantaba rápidamente el horno y se congelaba la muestra haciendo incidir un chorro de agua directamente sobre el tubo de cuarzo; previamente se retiraba la termocupla del líquido para evitar que quedara atrapada por la rápida solidificación del mismo. La muestra así obtenida era fácilmente retirada del tubo para ser sometida al posterior análisis metalográfico (ver punto II. 6).

Eran varias las razones por las que se utilizó material de cuarzo "vycor" en lugar de vidrio "pyrex": el tubo que contenía la muestra debía soportar un brusco cambio de temperatura durante la operación de congelamiento. No se optó por un tubo metálico, pintado interiormente, por el riesgo de una mala aplicación de la pintura y posible contaminación de la muestra. El tubo que proveía el argón y el que contenía la termocupla tampoco podían ser de "pyrex" porque las zonas superiores del horno estaban a temperaturas iguales o mayores que la de fusión de este material.

#### II. 4 METODO DE MEDICION DE "G" Y "V"

La utilización de una termocupla móvil sumergida en el líquido permitió medir la velocidad de avance de la interfaz (V) y el gradiente de temperatura en el líquido delante de la misma (G) en cualquier punto a lo largo de la muestra. Para ello solo fue necesario fijar la termocupla en el lugar deseado y registrar la variación de la temperatura con el tiempo mientras avanzaba la interfaz ( $dT/dt$ ), cuando ésta llegaba a ese punto, se retiraba rápidamente la termocupla a una distancia  $\Delta x = 0,5$  cm, el  $\Delta T$  así obtenido indicaba el gradiente de temperatura delante de la interfaz ( $G = \Delta T / \Delta x$ ). La velocidad de avance de la interfaz se calculaba mediante la siguiente expresión (84):

$$V = (1/G) \cdot (dT/dt)$$

La variación de la temperatura con el tiempo se registraba en un registrador X-t marca Leeds & Northrup (Speedomax G) con una escala de 0-1 mV en una carta de 10 pulgadas de ancho; la velocidad de respuesta era tal que la aguja recorría toda la escala en 2 segundos; la carta se movía con una velocidad constante de  $\frac{1}{2}$  pulg/min. Las mediciones de G y V se hacían cada 0,5 cm a lo largo de la muestra. La Fig. II. 16 es el dibujo de un gráfico típico de la variación de temperatura en cada experiencia, en él se muestran las medidas realizadas. La Fig. II. 17 es una foto de la carta del registrador donde se puede observar esta variación de temperatura.

En el desarrollo de estas mediciones se consideraba que la interfaz alcanzaba la termocupla cuando ésta indicaba la temperatura de fusión de la aleación ( $T_f$ ); con tal fin la termocupla era previamente calibrada para cada aleación mediante dos procedimientos complementarios:

- 1) Se fundía la muestra y se sumergía la termocupla en el líquido, luego se retiraba completamente el horno y se registraba la curva de enfriamiento de la aleación; la

temperatura a la cual se presentaba el arresto térmico indicaba la temperatura de fusión del material ( $T_f$ ).

- 2) Para comprobar que durante la solidificación unidireccional el pasaje de la interfaz por la termocupla correspondía al momento en que ésta indicaba la misma temperatura de fusión medida anteriormente, se fundió nuevamente la muestra y se la solidificó en forma unidireccional fijando la termocupla en un punto donde se registraba la variación de la temperatura con el tiempo; cuando la interfaz se acercaba a la termocupla (desde una distancia  $\sim 0,8$  cm) esta variación era lineal y, debido a la diferencia entre las conductividades térmicas del sólido y del líquido, sufría un cambio de pendiente en el momento en que la interfaz pasaba por la termocupla. Se comprobó que el cambio de pendiente ocurría cuando ésta indicaba la misma temperatura de fusión medida en la experiencia anterior. Esto puede ser observado en la Fig. II. 19 a y b donde se muestran los resultados, tomados directamente de la carta del registrador, de las dos experiencias complementarias realizadas sobre una misma aleación de la manera descrita anteriormente, utilizando una velocidad de carta de 2 pulg/min. La Fig. II. 19 a corresponde a la experiencia de tipo (1) y la Fig. II. 19 b a una experiencia de tipo (2).

Para que las medidas de G y V realizadas de esta manera fueran lo suficientemente precisas, era necesario que la termocupla tuviera una rápida respuesta frente a variaciones bruscas de temperatura. Para verificar esto se fundió una probeta y se introdujo la termocupla en el líquido dejando el horno inmóvil durante un par de horas hasta que el sistema alcanzara el equilibrio y se estableciera un flujo estacionario de calor, de manera que la distribución de temperatura en el espécimen no variara con el tiempo. En esta situación se movía bruscamente la termocupla hacia diferentes posiciones y se observó en la carta del registrador que ésta adquiría rápidamente la temperatura de la nueva posición. Esto se aprecia claramente en la Fig. II. 20. Se debe tener en cuenta que, al realizar esta prueba, se utilizó una velocidad de carta de 2 pulg/min, mientras que en las experiencias comunes se usó una velocidad cuatro veces menor, lo cual hace que el salto que se registra en la temperatura se aproxime más a un escalón.

#### II. 4. 1 Precisión de las medidas

La precisión en las determinaciones de G y V está afectada por los errores de apreciación cometidos en las medidas directas sobre la carta del registrador ( $\Delta T$  y  $dT/dt$ ) y sobre el vernier ( $\Delta x$ ). La lectura de intervalos de milivoltios en la carta del registrador se hacía con un error de  $\pm 0,005$  mV, que equivale a medir intervalos de temperatura con un error  $\delta(\Delta T) = \pm 0,1^\circ\text{C}$  (termocupla de Chromel-Alumel).

Para medir intervalos de tiempo en la misma carta se cometía un error de apreciación

$\delta(\Delta t) = \pm 2$  seg, los desplazamientos de la termocupla se medían con un error

$\delta(\Delta x) = \pm 0,01$  cm. Teniendo en cuenta los valores de las respectivas medidas, se puede afirmar que las mismas estaban afectadas de los siguientes errores relativos:

Desplazamiento de la termocupla  
Intervalos de temperatura

$$\begin{aligned} \epsilon(\Delta x) &\approx \pm 2\% \\ \epsilon(\Delta T) &\approx \pm 1\% \end{aligned}$$

Pendiente de la variación de la temperatura  
con el tiempo

$$\varepsilon (dT/dt) \approx \pm 3\%$$

Estos valores hacen que las determinaciones de G y V estén afectadas de los siguientes errores relativos:

Gradiente (  $\Delta T / \Delta x$  )

Velocidad  $[(1/G) \cdot (dT/dt)]$

$$\varepsilon (G) \approx \pm 3\%$$

$$(V) \approx \pm 6\%$$

## II. 5

### PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Se utilizaron aleaciones de cinc-estaño con concentraciones que variaban desde 0,04 a 0,08% at de Sn y aleaciones de cinc-cadmio entre 0,2 y 1,0% at de Cd. En las Fig. II. 21 y II. 22 se muestran los respectivos diagramas de equilibrio (85). Las purzas de los materiales de partida eran:

Zn	99,9999%
Sn	99,999%
Cd	99,999%

El procedimiento utilizado para fabricar las aleaciones fue el siguiente: se pesaban por separado los metales puros en cantidades correspondientes a la composición que se deseaba obtener. Se fundía el cinc en un crisol de vidrio "pyrex", pintado interiormente con pintura de grafito y colocado dentro de un horno eléctrico regulado a 450°C. Para evitar la oxidación del material se hacía circular argón de alta pureza; en la Fig. II. 23 se muestra un esquema de este equipo. Una vez fundido el cinc, se agregaba el material que oficiaba de soluto y se agitaba mecánicamente con una varilla de grafito para obtener una buena homogeneización. Luego se colaba la aleación dentro de un tubo de cuarzo "vycor" del mismo diámetro que el que se utilizaba como navicilla en el equipo de crecimiento. Los extremos del lingote así obtenidos eran analizados químicamente para verificar homogeneidad y composición. Este lingote, de  $\sim 15$  cm de longitud, era colocado en la parte inferior del tubo del equipo de crecimiento (Fig. II. 9 y II. 12) para su posterior fundición y solidificación unidireccional. Previamente se disminuía su diámetro en  $\sim 0,05$  cm para que no entrara demasiado justo en el tubo y lo rompiera al dilatarse durante el calentamiento. Esto se conseguía mediante un ataque químico durante  $\sim 10$  min en una solución acuosa de ácido clorhídrico al 50%.

### II. 5. 1

#### Fabricación de semillas

Se deseaba obtener semillas cilíndricas de 1,2 cm de diámetro por 2 cm de largo (ver Fig. II. 12 b) con determinadas orientaciones cristalográficas. Con tal fin se crecieron varios monocristales de cinc puro de 2 cm de diámetro y 10 cm de largo; la orientación de los mismos era determinada por rayos X mediante el método de Laue (56); se elegía el que estaba orientado más próximo a la orientación buscada y se lo cortaba

adecuadamente con una sierra de electroerosión, obteniéndose así una semilla orientada. Con esta semilla se crecían monocristales de cinc puro de 1,2 cm de diámetro, los cuales ya crecían con la orientación deseada de manera que, cortándolos transversalmente cada 2 cm se obtenían varias semillas de la misma orientación, las que se utilizaban para crecer monocristales de la aleación bajo estudio.

El hecho de utilizar semillas de cinc puro hacía necesaria la corrección de la composición de la aleación estudiada; ésto se hacía de la siguiente manera: una vez solidificada la muestra y retirada del tubo, era posible medir la longitud de semilla que se había fundido y calcular la cantidad de material puro que se había agregado a la aleación original. La nueva composición que así se obtenía era la que se consideraba para la interpretación de los resultados.

## II. 6 TECNICAS METALOGRAFICAS

### II. 6. 1 Ataque macrográfico

Una vez retiradas del tubo de cuarzo, las muestras fueron atacadas químicamente para observar la macroestructura de las mismas, sumergiéndolas durante  $\sim 2$  min en una solución acuosa de HCl al 50%. Este macroataque permitió la detección de la posición exacta de la interfaz congelada. La observación óptica revelaba un cambio de estructura bien definido en ese lugar. Esto se muestra en la Fig. II. 24 que corresponde a una probeta cortada transversalmente a una distancia de  $\sim 0,5$  cm desde la interfaz congelada. Se puede observar que ésta es macroscópicamente plana y perpendicular a la dirección de crecimiento. Lo anterior permite concluir que el flujo de extracción calórica fue totalmente unidireccional. Cuando las muestras eran crecidas sin semillas presentaban grandes granos columnares, en un número no mayor de diez por muestra, que llegaban hasta la interfaz congelada. A partir de ahí, el resto de material que solidificó rápidamente presentaba una estructura de pequeños granos equiaxiales.

### II. 6. 2 Revelado de las subestructuras de microsegregación

Las probetas fueron cortadas transversalmente en los lugares donde se deseaba analizar la distribución de soluto, utilizando una cortadora por electroerosión. Las superficies a ser estudiadas fueron sometidas a un pulido mecánico con papeles metalográficos hasta el No. 600. Luego, con el fin de revelar las subestructuras de microsegregación, fueron pulidas químicamente sumergiéndolas durante intervalos de 20 seg y agitando suavemente en un reactivo utilizado por Gilman (81), cuya composición era la siguiente:

CrO <sub>3</sub>	160 g
SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> .10 H <sub>2</sub> O	20 g
H <sub>2</sub> O	500 cm <sup>3</sup>

Después de cada intervalo de 20 seg las superficies eran lavadas con agua y se

volvían a sumergir, repitiendo la operación cuantas veces fuera necesario hasta obtener un buen pulido; ello se conseguía, en general, después del tercer intervalo. La calidad del pulido era muy pobre cuando la superficie coincidía con el plano basal, en cuyo caso se debía agitar violentamente y repetir la operación de pulido de seis a siete veces. Este método permitió revelar las subestructuras de microsegregación tanto en aleaciones de Zn-Sn como de Zn-Cd.

En el caso de aleaciones de Zn-Sn esta preparación metalográfica, aunque revelaba perfectamente la subestructura, exageraba el tamaño de las zonas segregadas debido a la fuerte corrosión que sufría el Sn. Por consiguiente, a las fines de obtener los detalles de los nodos y paredes de la subestructura, se utilizaron otros dos métodos más precisos pero que no daban un panorama general de la subestructura, a saber: i) los detalles estructurales de los nodos y paredes fueron determinados luego de un pulido con pasta de diamante seguido por un pulido químico de 10 seg de duración en el reactivo utilizado anteriormente, ii) el tratamiento anterior, aunque revela perfectamente la estructura de las zonas segregadas, produce una corrosión localizada que enmascara la verdadera forma de los nodos. Esta fue determinada mediante una muy cuidadosa preparación metalográfica con pasta de diamante, sin pulido químico posterior.

### II. 6. 3 Técnica de capas delgadas de óxido

La técnica de pulido químico descrita anteriormente y utilizada para observar las subestructuras de microsegregación, no revelaba suficientemente bien todos los detalles necesarios para determinar la morfología tridimensional de la subestructura dendrítica en las aleaciones de Zn-Cd (ver punto IV. 2. 3). En consecuencia, fue necesario desarrollar una técnica de deposición de capas delgadas de óxido del tipo utilizado con éxito en otras aleaciones (28, 30, 76, 86). Esta técnica, desarrollada por Lacombe y colaboradores (87, 88) para aleaciones a base de aluminio, permite la detección de las diferencias de orientaciones entre granos y pequeñas variaciones de concentración dentro de un mismo grano en soluciones sólidas no homogéneas (89). Básicamente, consiste en depositar sobre la superficie a ser analizada, una delgada capa de óxido transparente de manera que puedan tener lugar fenómenos de interferencia entre los haces de luz reflejados en la superficie exterior de la capa de óxido y la superficie interior que está en contacto con el metal. Generalmente, el espesor de la capa de óxido depende de la orientación cristalográfica de la superficie sobre la que se hace el depósito (90) y, para una dada orientación de esta superficie, de la concentración de la aleación (76, 91, 92). En consecuencia, cuando la superficie de una aleación tratada de esta manera, es observada con el microscopio óptico, los granos tendrán diferentes colores y, si existen zonas segregadas dentro de cada grano, éstas se pondrán de manifiesto por la diferente coloración de las mismas. Esta coloración cambia con el tiempo de oxidación debido a que aumenta el espesor de la capa, pero una vez fijadas las condiciones de oxidación es posible establecer una correspondencia biunívoca entre color y composición (76). En muchos casos, esta técnica ha probado ser más sensible que la microsonda electrónica para detectar pequeñas diferencias de concentración (76, 86, 93).

La deposición de capas delgadas de óxido se puede hacer por oxidación térmica al aire, o en alguna atmósfera especial, o por oxidación anódica. En ambos casos la superficie a tratar debe estar previamente pulida. En nuestro caso se decidió utilizar la técnica de deposición anódica por considerar que permite un control más preciso de las condiciones de oxidación. Esencialmente, el método consiste en colocar la probeta como ánodo en una celda electrolítica con un electrolito apropiado y aplicar una cierta tensión. En general, la densidad de corriente que circula disminuye continuamente y el tiempo que se tarda en alcanzar el estado estacionario es muy largo (94. a); es por ello que, para nuestros fines, sólo se indicará la tensión aplicada. El problema consistió en encontrar un electrolito adecuado y determinar las condiciones óptimas de funcionamiento. Tratándose de Zn, las soluciones alcalinas de HONa o HOK han demostrado ser apropiadas para la deposición anódica de capas de óxido (94. b). Se hicieron varios intentos con ambas soluciones en diferentes condiciones: variando la concentración de las soluciones, la temperatura de trabajo, la tensión aplicada y la preparación previa de la superficie a anodizar. En general, se obtuvieron resultados muy pobres; no se revelaba la subestructura a pesar de que la superficie se oxidaba; además, ésta aparecía muy manchada. Sin embargo, con una solución de HOK de concentración 2,5 Molar se obtuvo un resultado alentador: la superficie aparecía manchada pero la subestructura se revelaba levemente. Era probable que el inconveniente radicara en el hecho de que la capa de óxido de cinc que se formaba sobre la superficie fuera disuelta por el mismo electrolito (95). Para evitar esta posibilidad se decidió sobresaturar la solución con OZn. El límite de solubilidad del OZn en HOK 2,5 M a temperatura ambiente es de 0,12 M (según Fig. 1 de ref. 95). Se sobresaturó la solución calentándola y disolviendo OZn en una concentración de 0,14 M, enfriándola luego hasta temperatura ambiente. Con esta solución como electrolito se obtuvieron excelentes resultados. La probeta, conectada al polo positivo, era sumergida en el baño y se la agitaba suavemente; la temperatura del baño estaba entre 10 y 20°C, siendo la tensión utilizada de 6 Volts y el tiempo de oxidación del orden de los 30 seg. Toda vez que la oxidación es aditiva, es posible controlar la obtención de resultados óptimos. Los colores de interferencia quedan revelados en el microscopio a través de la observación con campo claro.

A continuación se resume esquemáticamente el procedimiento utilizado para depositar las capas delgadas de óxido en las aleaciones de Zn-Cd:

#### Preparación de la superficie

Pulido mecánico : con papeles metalográficos hasta el No. 600.

Pulido químico : se utilizó el siguiente reactivo, usado por Vinaver y Dreulle (82).

CrO <sub>3</sub>	200 g.
SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> (anhidro)	15 g.
NO <sub>3</sub> H	50 cm <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> O	completar hasta 1000 cm <sup>3</sup>

Condiciones de operación : sumergir la probeta y agitar suavemente durante 20 seg, lavar con agua y secar con alcohol. Repetir la operación cuantas veces sea necesario hasta obtener un buen pulido ( 3 ó 4 veces es suficiente).

Deposición de capas delgadas de óxido

Celda electrolítica :

Anodo : Probeta  
Cátodo : Acero inoxidable

Electrolito :

HOK            140 g  
H<sub>2</sub>O            1000 cm<sup>3</sup>  
O<sub>2</sub>Zn            12 g    (para disolver: calentar y agitar)

Condiciones de operación :

Temperatura	10 - 20°C
Tensión	6 voltios (circuito abierto)
Tiempo	30 seg
Agitación	suave

### CAPITULO III - TRANSICION DESDE INTERFAZ PLANA A CELULAR

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en el estudio que se hizo, desde el punto de vista morfológico, de la evolución de las subestructuras de microsegregación desde el estadio inicial de interfaz plana hasta el estadio intermedio de células regulares o hexagonales, en aleaciones de Zn-Sn. Previamente, es conveniente hacer algunas consideraciones sobre la representatividad de las observaciones metalográficas que fundamenten el procedimiento experimental empleado para el análisis de las probetas.

#### III.1 REPRESENTATIVIDAD DE LAS OBSERVACIONES METALOGRAFICAS

Cuando una aleación binaria, cuyo coeficiente de partición  $k_0$  es menor que 1, solidifica con una interfaz inestable el soluto segrega en forma no uniforme (28, 29, 36, 37, 86). Ello es consecuencia de la topografía de la interfaz, en la que la profundidad de los nodos de la subestructura es mayor que la de las paredes. La profundidad de los nodos depende, en general, de la aleación que se utiliza, de la concentración de la muestra y de las condiciones bajo las cuales se realiza la solidificación (36, 37, 96). Los nodos se encuentran localizados en las uniones de los bordes celulares así como a lo largo de las paredes de la subestructura (27), constituyendo canales casi circulares que penetran en el sólido. En estos canales queda confinado líquido enriquecido en soluto, que será el último en solidificar. En general, estos canales dejan en el sólido una serie de zonas aproximadamente circulares alineadas, observables en cortes longitudinales (28, 86, 96) y que poseen una alta concentración de soluto, la que puede llegar en algunos casos a formar una segunda fase o un eutéctico (28, 29, 86, 96). Por su parte, las paredes laterales de la subestructura crecen a partir de un líquido intercelular, en general menos enriquecido en soluto, debido a que localmente la depresión de la interfaz es menor que en los nodos. Como consecuencia, poseen una mayor concentración de soluto que el centro de las células pero menor que la zona de los nodos. En una aleación que presenta solubilidad sólida, el resultado del pasaje de una interfaz celular consiste en una solución sólida inhomogénea con puntos, correspondientes a los nodos, que pueden alcanzar en su concentración la de una segunda fase o un eutéctico.

Debido a la permanencia del sólido dentro del horno durante el proceso total de solidificación de la muestra y, como consecuencia de la difusión en el estado sólido, se produce una homogeneización de la subestructura. Esta varfa a lo largo de la muestra de acuerdo al tiempo en que cada sección de la misma permaneció a temperaturas cercanas a la de fusión (28, 37, 38, 42, 43, 97). El grado de homogeneización disminuye considerablemente si la solubilidad del soluto en el solvente es pequeña (44, 98).

Cuando se congela una interfaz celular durante su avance, el líquido intercelular solidifica rápidamente. Al cortar longitudinalmente la muestra para observar la subestructura, a partir de la interfaz y hacia el interior del sólido, si no se hace un tratamiento

metalográfico adecuado, lo único que se podrá observar serán los canales de líquido intercelular enriquecido en soluto cuya composición, para la mayoría de las aleaciones estudiadas en la literatura, es cercana a la eutéctica. El resto de la subestructura corrugada no ha de ser puesta de manifiesto (96). En cambio si el tratamiento metalográfico es lo suficientemente sensible como para revelar diferencias de concentración en una solución sólida, se pueden observar en los cortes longitudinales con todo detalle las corrugaciones producidas por las paredes laterales de la subestructura (26, 45, 99, 100). Asimismo, en los cortes transversales detrás de la interfaz congelada, hasta distancias que varían entre 1 y 4 cm según el grado de homogeneización, es perfectamente observable la subestructura celular a que da lugar el pasaje de la interfaz por el punto de observación (28, 29, 86, 97).

En suma, cuando en una muestra solidificada unidireccionalmente se hacen observaciones en zonas alejadas de la interfaz congelada por medio de técnicas metalográficas adecuadas, se puede afirmar que la subestructura que se observa en una sección es representativa de la morfología que tenía la interfaz cuando pasó por esa sección. Una prueba adicional de ello lo constituye la reversibilidad de la subestructura encontrada por Morris y Winegard (26) y mencionada en el Capítulo I. Cuando se trata de zonas muy alejadas de la interfaz, para detectar la subestructura en todos sus detalles es necesario que la difusión en el estado sólido sea despreciable. Esta condición se alcanza cuando la solubilidad sólida del soluto en el solvente de la aleación a estudiar es muy pequeña (44, 98). Tal es el caso de las aleaciones de Zn-Sn que han de ser tratadas en este capítulo (85).

### III. 2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Cuando la muestra que solidifica es de una longitud menor que la del horno y éste posee un gradiente de temperatura y una velocidad de desplazamiento constantes, las medidas realizadas durante el proceso de solidificación indicaban que "G" disminuía y "V" aumentaba a medida que avanzaba la interfaz S-L. El análisis cualitativo de las condiciones de extracción calórica indica que ésta es la suma de la extracción a través de la cámara de cobre refrigerada por agua situada en el extremo de la navicilla, más la extracción producida por el calor que el sólido disipa hacia el medio ambiente. Esta última aumenta a medida que progresa la solidificación predominando sobre la primera, originando de esta manera un aumento en "V". Al mismo tiempo que esto ocurre hay una disminución de transferencia calórica desde el horno hacia la parte líquida de la probeta que va disminuyendo su longitud. Esto produce una disminución en los valores de "G". La forma en que estas magnitudes varían a lo largo de la muestra depende del perfil de temperatura del horno, de la velocidad con que éste se mueve, del caudal de agua que refrigera el extractor de cobre y, fundamentalmente, de la longitud de la probeta. Estas variaciones de "G" y "V" originan una disminución de la relación G/V a lo largo de la muestra. Como consecuencia, en el caso de una aleación de composición "C<sub>0</sub>", el parámetro G/VC<sub>0</sub> disminuye a medida que avanza la solidificación. Este hecho puede ser aprovechado para estudiar la transición desde interfaz plana a celular en una misma probeta seleccionando convenientemente las condiciones de solidificación así como la aleación a utilizar. En las Fig. III. 1, III. 2 y III. 3 se muestran curvas que representan las variaciones típicas de "G", "V" y G/V respectivamente a lo largo de la muestra. En este caso particular las curvas

corresponden a una probeta de 15 cm de longitud que fue congelada a los 10,5 cm.

Las aleaciones utilizadas fueron Zn-0,04 a 0,08% at Sn. La elección de Sn como soluto se debió a dos razones fundamentales:

- 1) Su baja solubilidad en Zn en el estado sólido (85), lo que minimiza la homogeneización de la subestructura (44, 98).
- 2) Su densidad similar a la del Zn, lo que evita la segregación por gravedad en el estado líquido.

Las muestras a solidificar tenían 1,2 cm de diámetro y 15 cm de largo. A fin de estudiar la influencia de la orientación cristalográfica sobre la evolución de la subestructura, se utilizaron semillas con dos orientaciones diferentes: una con el plano basal paralelo y otra perpendicular a la dirección de crecimiento. Durante el avance de la interfaz se hicieron medidas de G y V cada 0,5 cm a lo largo de la muestra. Cuando la solidificación progresó un largo de 10 a 12 cm se produjo el congelamiento de la probeta. Para analizar la evolución de la subestructura se hicieron cortes transversales en diferentes puntos a lo largo del espécimen. En dichas secciones se determinó el tipo de subestructura correspondiente a los valores de G y V medidos localmente.

### III. 3 OBSERVACIONES Y RESULTADOS

En cada una de las dos orientaciones analizadas se crecieron varias muestras, en iguales y diferentes condiciones de solidificación, para comprobar la repetitividad y coherencia de los resultados. En la orientación en que el plano basal es perpendicular a la interfaz se utilizaron las siguientes concentraciones (en % at): 0,044; 0,058; 0,066 y 0,074. Para la orientación en que el plano basal es paralelo a la interfaz: 0,046; 0,052; 0,063 y 0,069.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en dos probetas, una de cada orientación, que son representativas de la evolución de la interfaz para valores decrecientes del parámetro  $G/VC_0$ . Asimismo, se agregan las observaciones realizadas en un bicristal que contenía ambas orientaciones. En las leyendas de las figuras se indican los valores correspondientes de G, V y  $G/VC_0$ , como así también las distancias desde la interfaz congelada (x), en que aparece cada subestructura.

#### III. 3.1 Monocristal ( $\perp$ ): Plano basal perpendicular a la interfaz

Para el caso de una aleación de Zn-0,058% at Sn se determinó que la interfaz es plana hasta valores de  $G/VC_0 \geq 840 \cdot 10^3 \text{ } ^\circ\text{C seg/cm}^2 \text{ } \% \text{at}$ . La Fig. III. 4 corresponde a los primeros signos de inestabilidad observados. El valor de  $G/VC_0$  medido fue de  $830 \cdot 10^3 \text{ } ^\circ\text{C seg/cm}^2 \text{ } \% \text{at}$  y la subestructura corresponde a nodos desordenados. Posteriormente, estos nodos se alinean en direcciones paralelas a la traza del plano basal con la

interfaz. La Fig. III. 5 indica esta etapa de la evolución y en ella puede observarse la aparición de los primeros surcos segregados, los que aparecen en lugares dispersos y cuya estructura será presentada más adelante. En la figura, sin embargo, puede ya observarse que los surcos segregados son el resultado de la unión de los nodos existentes en una misma línea. La Fig. III. 6 muestra el aumento del número de surcos segregados, los que al completar su desarrollo dan origen a la subestructura de células alargadas observables en la Fig. III. 7. Esta figura muestra la existencia de algunos nodos situados en el medio de las células, lo que se hace más evidente en el estadio posterior de la evolución, representado por la Fig. III. 8. Además de esta característica, la misma figura muestra una clara ondulación en la subestructura bidimensional. Estas ondulaciones, conjuntamente con los nodos existentes en el centro de las células, sugieren el inicio de surcos transversales que darán lugar a la formación de células regulares. Ello queda plenamente determinado en el estadio siguiente que corresponde a la Fig. III. 9. Esta misma figura indica que los bordes celulares, que no han completado su desarrollo, están formados por hileras de pequeños nodos, los que posteriormente dan lugar a los surcos que forman los bordes celulares. Esto es observable en algunos lados de los hexágonos. La Fig. III. 10 muestra el estadio final de la evolución, el que corresponde a la subestructura de células regulares o hexagonales.

### III. 3. 2 Monocristal ( // ) : Plano basal paralelo a la interfaz

Para el caso de una aleación de Zn-0,046% at Sn la existencia de interfaz plana tiene lugar para valores de  $G/VC_0 \geq 930 \cdot 10^3 \text{ } ^\circ\text{C seg/cm}^2 \text{ \%at}$ . Los primeros signos de inestabilidad fueron observados para un valor de  $G/VC_0 = 910 \cdot 10^3 \text{ } ^\circ\text{C seg/cm}^2 \text{ \%at}$  y consisten en nodos desordenados del tipo presentado en la Fig, III. 4.

Cuando las condiciones de solidificación se hacen más severas la densidad de estos nodos desordenados aumenta, tal como lo indica la Fig. III. 11. Las etapas posteriores de la evolución se encuentran indicadas en las Fig. III. 12 a III. 18. La Fig. III. 12 muestra como los nodos comienzan a ordenarse delineando hexágonos. En la Fig. III. 13 los nodos ya se encuentran completamente ordenados en ese sentido, y en lugares dispersos comienzan a aparecer surcos segregados, los cuales invariablemente conectan los nodos que delinean la subestructura hexagonal. Estos surcos segregados van en aumento progresivo a medida que disminuye el valor del parámetro  $G/VC_0$ , tal como se observa en las Fig. III. 14 a III. 17. En la Fig. III. 15 ya se insinúa claramente la subestructura hexagonal. Las células quedan delineadas por finas hileras de nodos, los que a su vez se van transformando en surcos segregados. La Fig. III. 18 corresponde al estadio final de la evolución en la formación de la subestructura hexagonal. El hecho que en esta orientación los surcos segregados aparezcan más anchos que en la orientación anteriormente estudiada, se debe al efecto del pulido químico comentado en el punto II. 6. 2. En efecto, las superficies coincidentes con el plano basal requieren más tiempo de pulido, lo que se traduce en una corrosión más pronunciada de las zonas segregadas.

La Fig. III. 19 resume, para las dos orientaciones estudiadas y en forma esquemática, los rangos aproximados de  $G/VC_0$  en que aparecen cada una de las subestructuras descritas anteriormente.

### III. 3. 3 Bicristal con ambas orientaciones cristalográficas

Con el fin de observar la coexistencia en una misma sección transversal de los estadios descritos anteriormente en monocristales de diferentes orientaciones, se analizó la evolución de la subestructura en un bicristal cuyas orientaciones coinciden con aquéllas. Las fotomicrograffas que se presentan a continuación se encuentran ordenadas en sentido decreciente del parámetro  $G/VC_0$ . No se especifican los valores exactos de este parámetro toda vez que es muy grande la segregación en el borde de grano (como puede ser observado en las Fig. III. 20 a III. 23) Ello hace que la cantidad de soluto apilado delante de la interfaz sea menor que el correspondiente al valor  $C_0$  nominal de la aleación (0,058% at Sn en este caso), lo que disminuye el valor exacto a considerar en el parámetro. En todas las figuras el grano de la izquierda está orientado con el plano basal perpendicular a la interfaz y en el de la derecha dicho plano es paralelo a la interfaz.

La Fig. III. 20 indica claramente la existencia de nodos alineados a la izquierda y nodos desordenados a la derecha. La fila de nodos alineados observables en cada grano, paralela al borde de grano, corresponde a la influencia de dicho defecto cristalino sobre la estabilidad de la interfaz, hecho discutido por Morris y Winegard (26). En la Fig. III. 21 el grano de la izquierda muestra la evolución de la subestructura bidimensional, con la aparición de surcos segregados, mientras que el de la derecha presenta la delineación de la subestructura hexagonal por medio de los nodos. Las Fig. III. 22 y III. 23 indican la evolución posterior de ambas subestructuras en forma enteramente análoga a lo analizado en el caso de los monocristales que presentan la misma orientación. En este caso particular, mientras que el grano de la izquierda presenta en la Fig. III. 23 la subestructura bidimensional completamente desarrollada, el de la derecha solo presenta algunas paredes completamente segregadas y el resto delineadas por finas hileras de nodos.

### III. 3. 4 Estructura de nodos y surcos

La utilización del pulido con pasta de diamante seguido de un corto pulido químico reveló los detalles estructurales de los nodos y los surcos segregados, coincidentes con las paredes de las células bidimensionales y hexagonales. La naturaleza estructural de ambos elementos es análoga en las dos orientaciones estudiadas. La Fig. III. 24 muestra la estructura típica de un nodo, correspondiente en este caso particular a una orientación en que el plano basal es paralelo a la interfaz. Pueden observarse las características eutécticas del mismo. Por su parte, la Fig. III. 25 ilustra los detalles estructurales de un surco. En este caso se observa la transición que se opera en la alineación de pequeños nodos, los que se transforman en una zona segregada mas ancha cuyas características eutécticas son claras.

### III. 3. 5 Morfología de los nodos

El pulido cuidadoso con pasta de diamante sin pulido químico posterior, permite determinar la forma de los nodos en ambos tipos de cristales analizados. La Fig. III. 26 a y b muestra las formas lenticulares y elipsoidales de dos nodos típicos observados en la

sección transversal de un cristal en que el plano basal es perpendicular a la interfaz. Los ejes mayores de estos nodos coinciden con la traza del plano basal con la interfaz. La Fig. III. 27 muestra un nodo típico que pertenece a la orientación en que el plano basal es paralelo a la interfaz. Puede observarse que en este caso el nodo tiene forma hexagonal. Cuando se lo compara con el nodo de la Fig. III. 25 perteneciente a una orientación análoga pero que ha sido pulido químicamente luego del pulido mecánico, puede observarse que en este último caso es posible adivinar una forma poligonal enmascarada por la corrosión del reactivo que tiende a redondear los bordes del nodo.

### III. 4 DISCUSION DE LOS RESULTADOS

La discusión de los resultados acerca de la evolución de las subestructuras de microsegregación, se basa en la siguiente evidencia experimental: La observación de cada tipo de subestructura, en secciones transversales a la dirección de crecimiento, es independiente de la distancia desde la interfaz congelada a la que se haya hecho el corte transversal solo depende del valor del parámetro  $G/VC_0$  medido en cada sección de observación.

El esquema de la Fig. III. 19 muestra que la condición de inestabilidad de la interfaz plana depende de la orientación cristalográfica del espécimen. Este hecho también fue observado por Tiller y Rutter en aleaciones en base a Pb (14). Asimismo, es coherente con la condición de inestabilidad obtenida por Mullins y Sekerka (8), teniendo en cuenta el efecto de la curvatura de la interfaz sobre la temperatura de equilibrio de la misma (ver Apéndice II).

Aquéllos cristales cuyo plano basal coincide con la interfaz, son los primeros en hacerse inestables. El tipo de inestabilidad que aparece primero corresponde a una configuración desordenada de nodos, la que persiste en un amplio rango de valores del parámetro  $G/VC_0$ : desde  $930 \cdot 10^3$  hasta  $480 \cdot 10^3$   $^{\circ}\text{C seg/cm}^2 \text{ \%at}$ . La única variación que se observa en ese rango es un aumento en la densidad de nodos. Posteriormente, esta configuración se transforma en un ordenamiento de nodos formando hexágonos. A medida que las condiciones de solidificación se hacen más severas, los nodos se van conectando entre sí por medio de surcos segregados hasta completar la subestructura de células regulares o hexagonales.

Cuando el plano basal es perpendicular a la interfaz, la subestructura evoluciona de manera diferente. Si bien las primeras inestabilidades corresponden a un estadio de nodos desordenados, la existencia del mismo tiene lugar para un pequeño rango de valores de  $G/VC_0$ . De inmediato aparece una subestructura de nodos alineados en forma paralela, cuya densidad (dentro de cada línea) aumenta a medida que disminuye el parámetro  $G/VC_0$ . La dirección de alineación es coincidente con la traza del plano basal con la interfaz. Posteriormente, los nodos de cada hilera se conectan entre sí mediante surcos segregados dando origen a la subestructura de células alargadas o bidimensionales. La transición entre la subestructura bidimensional y la hexagonal se realiza a través del mecanismo de nodos sugerido por Biloni y coautores (16, 27). En efecto, aparecen nuevos nodos delineando la próxima subestructura, estos nodos se interconectan entre sí dando lugar a los surcos

segregados transversales que completan la formación de las células hexagonales. La ondulación de la subestructura bidimensional que aparece en las Fig. III. 8 y III. 9 forma parte de dicho proceso y ha sido previamente encontrado en aleaciones cúbicas y tetragonales por otros autores (26, 101). En esencia, el mismo mecanismo opera cuando la interfaz coincide con el plano basal; en la transición desde nodos ordenados en hexágonos a células hexagonales (ver Fig. III. 13 a III. 18).

Lo discutido anteriormente, unido a la observación de las diferentes subestructuras que coexisten en cada sección del bicristal de las Fig. III. 20 a III. 23, confirman claramente que la orientación cristalográfica del espécimen es un factor determinante del tipo de subestructura que se desarrolla y de su evolución.

La Fig. III. 25 muestra en detalle la segregación asociada con las paredes celulares en formación, es decir, cuando ocurre la transición desde pequeños nodos alineados a una segregación continua con una segunda fase de características eutécticas, esto es, surcos segregados. El hecho que los surcos y los nodos presenten una segunda fase es compatible con el diagrama de equilibrio de la aleación bajo estudio (Fig. II. 21), la existencia de un  $k_0$  muy pequeño produce una alta segregación. Además, debido a que la solubilidad sólida de Sn en Zn es muy baja (menor que 0,06% at a la temperatura eutéctica), las aleaciones estudiadas se comportan prácticamente como hipoeutécticas, en cuyo caso siempre aparecerá una segunda fase asociada a las paredes y nodos de la subestructura (24). Por otra parte, si existieran nodos y paredes celulares con composiciones que estuvieran dentro del rango de solubilidad sólida, es decir, sin la presencia de segunda fase, es posible que no pudieran ser revelados metalográficamente debido a la pequeña diferencia de composición (no mayor de 0,06% at). En consecuencia, la única segregación observable metalográficamente, asociada a nodos y paredes celulares, es la que corresponde a una segunda fase (24).

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores sobre la detección metalográfica de nodos y paredes celulares, es posible especular acerca de que los estadios de nodos alineados y nodos ordenados en hexágonos, corresponden en realidad a las subestructuras de células bidimensionales y hexagonales respectivamente, lo que ha sido mostrado por Biloni y coautores (27, 29) en aleaciones diluidas en base a Sn, para un mayor rango de solubilidad sólida. En las aleaciones de Zn-Sn bajo consideración, la segregación entre nodos podría no ser detectada, como lo fue en aquéllos casos (ver la Fig. 1 de ref. 27 y la Fig. 1 de ref. 29). Es por ello que se considera conveniente repetir que en el presente caso, solamente la presencia de una segunda fase permite detectar metalográficamente los nodos y las paredes de la subestructura.

Se considera pertinente comparar los resultados de la presente investigación con otros existentes en la literatura, correspondientes a aleaciones de diferentes estructuras cristalográficas; especialmente con los resultados obtenidos por Morris y Winegard (M-W) en aleaciones de Pb-Sb con diferentes direcciones de crecimiento (26):

- 1) El estadio inicial de nodos desordenados no ha sido encontrado en aleaciones de diferente estructura cristalográfica, con excepción de algunos casos esporádicos en aleaciones diluidas de Sn-Pb (27).
- 2) Cuando el plano basal es perpendicular a la interfaz, algunos aspectos de la evolución son similares a los encontrados por M-W en Pb-Sb cuando la dirección de crecimiento era la  $\langle 110 \rangle$ ; ello se refiere a la formación de células bidimensionales rectas y onduladas que anteceden a las células hexagonales. Estos estadios también han sido encontrados en aleaciones diluidas de Sn-Pb (101). En el presente trabajo se detectó el estadio previo de nodos alineados análogo al encontrado por otros autores (16), pero sin la etapa previa de un ordenamiento regular de los nodos. Por otra parte, el espaciado de las células bidimensionales permaneció invariable, tal como se discutirá más adelante; en cambio M-W (26) determinaron que en la evolución, este espaciado disminuye a la mitad de su valor original antes de dar lugar a las células hexagonales. En el presente trabajo las células hexagonales se forman a partir de las células alargadas originales.
- 3) Cuando el plano basal coincide con la interfaz, la semejanza con las orientaciones  $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$  del Pb-Sb (26) estriba en que en ningún momento de la evolución aparecen células bidimensionales rectas. Sin embargo, la diferente estructura cristalográfica determina diferencias específicas: mientras que en Pb-Sb la evolución abarca los estadios de nodos ordenados, análogo al observado en Sn-Pb (16), "células curvas" de morfología parecida a la de las Fig. III. 14 a III. 16 del presente trabajo y células hexagonales; en el caso aquí estudiado la inestabilidad comienza con nodos desordenados que permanecen por un amplio rango de valores del parámetro  $G/VC_0$ , para luego ordenarse según una configuración hexagonal.
- 4) En las dos orientaciones estudiadas en este trabajo, cada subestructura está prefijada por un arreglo de nodos; así, las células bidimensionales están predeterminadas por el estadio de nodos alineados y, en el caso en que el plano basal coincide con la interfaz, la subestructura de células hexagonales es precedida por el estadio de nodos ordenados en forma hexagonal.

La influencia de la orientación cristalográfica sobre la evolución de la subestructura y la forma de los nodos encontrada en el presente trabajo puede interpretarse, como lo han hecho otros autores (14, 26), en base a la anisotropía de la energía libre interfacial sólido-líquido. En el caso de estructuras hcp, ésta tiene un valor mínimo en las superficies coincidentes con el plano basal. Le siguen las coincidentes con los planos prismáticos  $\{10\bar{1}0\}$  y piramidales  $\{10\bar{1}1\}$ . Al hacerse inestable, la interfaz S-L forma depresiones aumentando su superficie; en esta creación de nuevas superficies se verán favorecidas aquellas de menor energía libre superficial. Cuando el plano basal es perpendicular a la interfaz, tendrá una influencia predominante sobre cualquier otro plano que emerja en la interfaz; el resultado será la formación de subestructuras alargadas en dirección paralela a dicho plano y de nodos lenticulares y elipsoidales cuyos ejes mayores son también paralelos al plano basal (Fig. III. 26). En cambio cuando el plano basal coincide con la interfaz, de los planos que emergen en la misma, no es uno solo el que predomina sobre los demás,

sino que los seis planos prismáticos ejercen una influencia simultánea. El resultado es la no existencia de subestructuras alargadas y la formación de nodos con aspecto hexagonal (Fig. III. 27).

La morfología que adoptan los nodos se puede explicar si se considera que los mismos son canales de líquido enriquecido en soluto que penetran en el sólido. Las paredes de estos canales tendrán que ser superficies lo más próximas posible a planos de baja energía libre superficial. Es así que cuando el plano basal es perpendicular a la interfaz, los nodos tendrán formas alargadas en dirección paralela a dicho plano. Cuando el plano basal coincide con la interfaz, las paredes de los canales coincidirán con los seis planos disponibles de igual energía libre superficial. Es interesante agregar que estos resultados son consistentes con las observaciones realizadas por Miller y Chadwick, sobre las formas de equilibrio de pequeñas zonas líquidas en una mezcla de fases sólido-líquido (102); el hecho que estos autores observaran formas circulares y no hexagonales en los cortes paralelos al plano basal, puede ser debido al pulido químico por ellos utilizado que, como se mencionó en el punto II. 6. 2, puede enmascarar la verdadera morfología.

#### III. 4. 1 Tamaño de las células

Los trabajos existentes en la literatura indican que para una misma orientación cristalográfica y  $C_0$  constante, el tamaño de las células hexagonales y bidimensionales disminuye cuando aumentan  $V$  y  $G$  (2, 14, 46, 49, 50). En particular, para células hexagonales Tiller y Rutter (14) y Coulthard y Elliot (49) encontraron que esta variación era lineal con  $1/VG$ . Sin embargo, Morris y Winegard (26), al variar lentamente la velocidad de crecimiento en una muestra con células hexagonales, encontraron que el tamaño de las mismas no variaba con  $V$ . En el presente trabajo se obtienen resultados similares: a pesar de que  $G$  y  $V$  varían a lo largo de la muestra, las subestructuras bidimensionales mantienen su espaciado a través de toda la evolución, partiendo del estadio de nodos alineados (Fig. III. 5 a III. 7). Lo mismo ocurre con la orientación en que el plano basal es paralelo a la interfaz: las subestructuras hexagonales mantienen el mismo tamaño en la evolución desde nodos ordenados en hexágonos (Fig. III. 11) hasta células hexagonales (Fig. III. 18). La misma observación se puede hacer en el caso del bicristal analizado en las Fig. III. 20 a III. 23. Esto significa que el tamaño celular queda determinado por los valores de  $V$  y  $G$  a los que se prefigura la subestructura mediante el correspondiente arreglo de nodos.

De la discusión anterior se deduce que al hacer determinaciones de la variación del tamaño celular con  $V$  y  $G$ , por observación y medición en interfaces congeladas o decantadas, se debe tener especial cuidado en comprobar que estas magnitudes sean constantes a lo largo de todo el cristal. De lo contrario se hace necesario determinar los valores de  $V$  y  $G$  correspondientes a la aparición del primer arreglo de nodos que configure la subestructura bajo consideración. Esto demuestra que los resultados obtenidos por Morris y Winegard (26) y los del presente trabajo no están en contradicción con los de Tiller y Rutter (14) y Coulthard y Elliot (49), ya que estos autores mantuvieron los valores de  $V$  y  $G$  constantes durante todo el proceso de solidificación.

Los resultados aquí discutidos permiten interpretar la evolución de las inestabilidades de la interfaz, cuando las condiciones de sobreenfriamiento constitucional (S.C.) se hacen cada vez más severas durante el proceso de solidificación. La interfaz cambia su morfología de manera de eliminar el S.C. que va en aumento, para ello va creando nuevos lugares donde acumula soluto. El aumento de sumideros de soluto no se produce cambiando el tamaño de la subestructura, sino que se consigue a través del mecanismo de nodos (16, 27) que provee cada vez más depresiones en la interfaz. El ordenamiento inicial de nodos mantiene su forma y tamaño y el camino que sigue la interfaz para aumentar el almacenamiento de soluto es primeramente un aumento en la densidad de nodos. Cuando la cantidad de soluto sobrepasa la capacidad de almacenamiento de los nodos aislados, éstos se unen formando las paredes de la subestructura, que en este trabajo han sido denominadas "surcos segregados". De esta manera se llega al estadio completamente desarrollado de células hexagonales. La evolución posterior a esta morfología se analiza en el capítulo IV.

## CAPITULO IV - TRANSICION DESDE INTERFAZ CELULAR A DENDRITICA

En este capítulo se presentan y discuten los resultados del estudio que se hizo, desde el punto de vista morfológico, de la evolución de las subestructuras de microsegregación desde el estadio intermedio de células regulares o hexagonales hasta el estadio final de dendritas, cuando disminuye el cociente  $G/VC_0$ . Previamente se determinó la dirección de crecimiento dendrítico, para luego estudiar la evolución de la subestructura en cristales orientados según esa dirección cristalográfica. De esta manera se evitan confusiones que podrían surgir de las diferentes intersecciones cristalográficas con el plano de observación. Por último, se presenta un análisis detallado de la morfología tridimensional de la subestructura dendrítica. Este análisis se hizo utilizando la técnica metalográfica de capas delgadas de óxido (ver punto II. 6. 3). Debido a que esta técnica fue desarrollada en condiciones óptimas para aleaciones de Zn-Cd, éstas fueron utilizadas para realizar el trabajo presentado en este capítulo.

### IV. 1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizaron aleaciones de Zn-Cd con contenidos variables de Cd entre 0,2% at y 1,0% at. Las probetas fueron crecidas de la manera que se describe en el punto II. 3. Estas tenían una longitud aproximada de 15 cm y el diámetro era de 1,7 cm cuando se crecían sin semillas y 1,2 cm cuando se utilizaban semillas. Cuando la interfaz avanzó una longitud de 10 a 12 cm se producía el congelamiento de la muestra. Las observaciones se realizaron en las adyacencias de la interfaz congelada, hasta 0,3 cm detrás, ya que a partir de los 0,5 cm se hacía notable la homogeneización de la subestructura. Para analizar la evolución se crecieron varias probetas en diferentes condiciones, éstas se midieron en la interfaz S-L antes de congelar la muestra, tal como se describió en el punto II. 4.

### IV. 2 OBSERVACIONES Y RESULTADOS

#### IV. 2. 1 Dirección de crecimiento dendrítico

Por lo tratado en el punto I. 6, resulta que una forma de determinar la dirección de crecimiento dendrítico es analizando la orientación preferencial de crecimiento de granos columnares con subestructura dendrítica (79), crecidos unidireccionalmente sin semilla. Estas condiciones de crecimiento se consiguieron con una aleación de Zn-1,0% at Cd, para valores de  $G = 5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  y  $V = 10^{-3} \text{ cm}/\text{seg}$ . Las probetas así obtenidas se cortaron transversalmente a 0,1 cm detrás de la interfaz congelada, y con un ataque macrográfico (ver punto II. 6. 1) se individualizaron los granos. Estos nunca fueron más de diez por muestra. Mediante la técnica de Laue de difracción de rayos X, se determinaron las orientaciones cristalográficas de todos los granos de las muestras. Se encontró una dirección preferencial de crecimiento que coincidía, dentro de los  $10^{\circ}$ , con la dirección  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ , esto se muestra

en la Fig. IV.1. Este resultado indicó que esa era la dirección de crecimiento dendrítico (79), la cual coincidía con la principal dirección de crecimiento encontrada por Weinberg y Chalmers (58) para dendritas de Zn puro crecidas en un gradiente negativo de temperatura. Esta dirección no era la misma que determinaron Hellawell y Herbert (80); estos autores, utilizando el mismo método, encontraron en aleaciones de Zn-Cd, que la dirección de crecimiento dendrítico era la  $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ . Para aclarar la contradicción, se solidificó una probeta en condiciones dendríticas pero orientada mediante una semilla, de manera que la dirección de extracción calórica coincidiera con la  $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ . Al analizar la subestructura en un corte longitudinal coincidente con el plano basal, se encontró que las dendritas crecieron inclinadas  $30^\circ$  con respecto a la dirección de extracción calórica, o sea que lo hicieron en la dirección  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ; ésto se muestra claramente en la Fig. IV.2. De esta forma, quedó perfectamente establecido que la dirección de crecimiento dendrítico era, sin lugar a dudas, la  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  y equivalentes.

#### IV.2.2 Transición de células hexagonales a dendritas

Esta transición se estudió en cristales cuya dirección de crecimiento coincidía con la  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . Las Fig. IV.3 a IV.6 corresponden a secciones transversales a la dirección de solidificación, de probetas crecidas con valores decrecientes del parámetro  $G/VC_0$ ; en las leyendas de las figuras se indican los respectivos valores de este parámetro, medidos en la interfaz congelada, que era el lugar de observación. La Fig. IV.3 ilustra la subestructura de células hexagonales de un bicristal, en ambos granos el plano basal es paralelo a la dirección de crecimiento, pero solamente en el grano de la izquierda esta dirección coincide con la  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . En ambos casos las células están alargadas en dirección paralela a la traza del plano basal con la interfaz; esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por Damiano y Herman (39). Asimismo, se comprueba que el empaquetamiento de las células es del tipo "b" descrito por los mismos autores, que se muestra en la Fig. IV.21. Las Fig. IV.4 y IV.5 muestran la evolución de la subestructura para condiciones crecientes de S.C.: las células se hacen más irregulares y más alargadas en la dirección del plano basal y, al mismo tiempo, aparecen ramas a partir de los nodos de las paredes. En la Fig. IV.6 se nota claramente la tendencia de la subestructura hacia un arreglo de dendritas cruciformes alineadas. También se nota claramente que la mayor segregación de soluto está dispuesta en bandas paralelas que coinciden con la intersección del plano basal con la interfaz.

#### IV.2.3 Análisis de la subestructura dendrítica

La Fig. IV.7 muestra esquemáticamente las diferentes regiones del espécimen dendrítico que fue estudiado, así como los diferentes planos cristalográficos que fueron observados. La región "líquida" corresponde a una subestructura totalmente diferente y es el producto de una mayor velocidad de solidificación que ocurre durante el congelamiento de la muestra. Este análisis se hizo mediante la técnica de capas delgadas de óxido.

##### a) Región "sólida"

En esta región, situada aproximadamente 0,3 cm detrás de la interfaz congelada, se

hicieron observaciones en tres planos perpendiculares:  $(10\bar{1}0)$  paralelo a la interfaz, y los planos longitudinales  $(0001)$  y  $(\bar{1}2\bar{1}0)$ , ver Fig. IV.7. La Fig. IV.8 es una vista del plano transversal  $(10\bar{1}0)$ , la morfología corresponde a condiciones extremas de S.C., siendo similar a la observada en aleaciones cúbicas (66) pero el empaquetamiento de las dendritas cruciformes es diferente. En este caso las dendritas están alienadas en filas paralelas a la traza del plano basal; como consecuencia, hay una segregación muy pronunciada asociada con planos paralelos al basal. Los brazos ortogonales de las dendritas cruciformes yacen en el plano basal y en el plano  $(\bar{1}2\bar{1}0)$ . La Fig. IV.9 corresponde a una vista del mismo plano transversal en la que se pueden observar con mayor aumento los detalles de la subestructura. La Fig. IV.10 es una vista del plano longitudinal  $(0001)$ , las dendritas crecieron de izquierda a derecha en la dirección  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . La observación de esta fotomicrografía induce a pensar que las dendritas están formadas por cuerpos principales cilíndricos con ramas secundarias del mismo tipo (69). Sin embargo, la Fig. IV.11 demuestra que ello no es así; esta figura presenta un acoplamiento perfecto entre micrografías de una fila de dendritas vistas sobre el plano transversal  $(10\bar{1}0)$  y la correspondiente vista en el plano longitudinal  $(0001)$ . La figura revela que los brazos de las cruces que yacen en el plano  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  son placas que se extienden a lo largo del cristal. A partir de estas placas nacen ramas de orden superior uniformemente espaciadas que yacen sobre el plano basal y tienen una inclinación de  $60^\circ$  con respecto a las placas es decir, que estas ramas crecen en direcciones equivalentes a la  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . La misma figura muestra una unión débil entre ramas y placas. La Fig. IV.12 corresponde a un acoplamiento similar al anterior pero, en este caso, el plano longitudinal  $(0001)$  corta a las dendritas en el medio. Esto muestra que los brazos de las cruces que yacen en el plano basal también son placas que están separadas a lo largo de todo el cristal por angostos canales de segregación. La Fig. IV.13 presenta un acoplamiento perfecto entre micrografías correspondientes al plano transversal paralelo a la interfaz y el plano longitudinal  $(\bar{1}2\bar{1}0)$ . La figura muestra que a partir de las placas que yacen en el plano basal nacen ramas de orden superior uniformemente espaciadas, formando un ángulo de  $90^\circ$  con respecto a las placas, es decir, que crecen en la dirección  $\langle 0001 \rangle$ . La Fig. IV.14 corresponde a un acoplamiento similar al de la Fig. IV.11 pero, en este caso, el plano longitudinal  $(0001)$  está más cerca del centro de las dendritas. A diferencia de la Fig. IV.11, no se observa una inclinación de  $60^\circ$  en las ramas; esto indica que las ramas que se observan en este caso corresponden a una vista desde arriba de aquéllas que crecen a  $90^\circ$  a partir de las placas que están sobre el plano basal (en la dirección  $\langle 0001 \rangle$ ), ver Fig. IV.13. Estas ramas de orden superior que crecen en la dirección  $\langle 0001 \rangle$  se pueden observar muy bien en las Fig. IV.8, IV.9 y IV.15. Un hecho que debe ser notado es el estrangulamiento que aparece en el nacimiento de las ramas. La Fig. IV.15 muestra con mayor aumento -en un plano paralelo a la interfaz- la intersección entre dos ramas de orden superior: una que crece en la dirección  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  y la otra en la dirección  $\langle 0001 \rangle$ . Finalmente, en la Fig. IV.16 se presenta un modelo tridimensional de la subestructura dendrítica obtenida a partir de las fotomicrografías mostradas anteriormente, correspondientes a esta región "sólida" del espécimen. La figura muestra las tres secciones ortogonales usadas

en este análisis, hechas en diferentes lugares de la subestructura.

b) Región "sólido-líquido"

La Fig. IV.17 a-d muestra cuatro cortes transversales paralelos a la interfaz, a distancias decrecientes de las puntas de las dendritas. La diferente microestructura situada en bandas paralelas al plano basal, corresponde al líquido enfriado rápidamente durante la operación de congelamiento. Las relaciones superficiales existentes entre estas regiones "líquidas" y las regiones "sólidas" de la subestructura, dan una idea de la forma que tienen las dendritas en el frente de solidificación. La Fig. IV.18 es una micrografía compuesta entre una sección transversal situada a 0,14 cm de las puntas de las dendritas (correspondiente a la Fig. IV.17 a), y un plano longitudinal ligeramente inclinado con respecto al basal. Esta inclinación hace que las dendritas sean cortadas en diferentes posiciones. A la izquierda aparecen las placas que yacen en el plano  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  y las ramas de orden superior que crecen en la dirección  $\langle 0001 \rangle$ , como en el caso de la Fig. IV.14. A la derecha, las dendritas han sido cortadas longitudinalmente por la mitad pero, a diferencia de la Fig. IV.12, no se observan las placas que yacen en el plano basal, sino que se pueden apreciar cuerpos principales con ramas secundarias que crecen a  $60^\circ$ . Este hecho se observa con mayor claridad en la Fig. IV.19 que corresponde a una sección longitudinal por el medio de las dendritas coincidente con el plano basal. En esta figura, el ancho de las dendritas con sus ramas es igual al ancho de las placas observadas en la Fig. IV.12. Esto es una evidencia de que, durante el crecimiento, las ramas secundarias coalescen formando las placas que se observan en la región "sólida" (72, 77). En la Fig. IV.20 aparecen micrografías acopladas que corresponden a un plano paralelo a la interfaz (a la izquierda) y el plano longitudinal  $(\bar{1}2\bar{1}0)$ . La dendrita marcada por una cruz es cortada longitudinalmente en la mitad, se nota claramente la presencia de un cuerpo principal con ramas secundarias a  $90^\circ$ , es decir, en la dirección  $\langle 0001 \rangle$ . En este caso, la sección transversal está situada a 0,21 cm de las puntas de las dendritas. Se puede ver actuar el mecanismo de coalescencia de ramas secundarias que da lugar a las placas que yacen en el plano  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  en la región "sólida".

La reciente afirmación de que las dendritas eran cortadas longitudinalmente en la mitad por el plano (0001) en la Fig. IV.19 y por el plano  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  en la Fig. IV.20, está basada en el siguiente hecho: durante la operación de congelamiento, las dendritas aceleran su crecimiento dando lugar a puntas de sección transversal mucho más pequeñas que las originales puesto que el radio de curvatura de la punta disminuye al aumentar la velocidad de solidificación (62). La presencia de tales protuberancias en las puntas dendríticas constituye una prueba de que el corte longitudinal pasa aproximadamente por el medio. En la dendrita de la Fig. IV.20, marcada con una cruz, se aprecia claramente la protuberancia de la punta. En el original de la Fig. IV.19 también se observan las protuberancias en las puntas, aunque en la reproducción no están claramente reveladas.

### IV.3 DISCUSION DE LOS RESULTADOS

#### IV.3.1 Dirección de crecimiento dendrítico

Los resultados de las experiencias relatadas en el punto IV.2.1, que se muestran en las Fig. IV.1 y IV.2, indican que la dirección de crecimiento dendrítico es, indudablemente, la  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  y equivalentes. Esta coincide con la determinada por Weinberg y Chalmers (58) para dendritas de Zn puro crecidas en un gradiente negativo de temperatura; y con la determinada por Harrison y Tiller para dendritas en hielo (103). La contradicción con los resultados obtenidos en Zn-Cd por Helawell y Herbert (80) utilizando el mismo método, no ha podido ser explicada hasta ahora, aunque se considera que puede ser debido a un error en el análisis de dichos autores (104).

#### IV.3.2 Transición de células hexagonales a dendritas

Una observación cuidadosa de las Fig. IV.3 a IV.6 y IV.8, muestra que la transición de células a dendritas es el resultado de dos procesos simultáneos y continuos:

- 1) En las regiones de los nodos de la subestructura, la interfaz retarda su avance. Como consecuencia, la subestructura se deforma y desarrolla pliegues segregados a partir de esos nodos. Este mecanismo parece ser general para todas las aleaciones estudiadas (16) y es una consecuencia de las depresiones de la interfaz asociadas con los nodos. Estas depresiones, para el caso de aleaciones con  $k_0 < 1$ , están enriquecidas en soluto como consecuencia de la difusión lateral del mismo y el atraso local en el avance de la interfaz. Este fenómeno aumenta su importancia a medida que crece la cantidad de sobreenfriamiento constitucional.
- 2) Al mismo tiempo, ocurre un pronunciado alargamiento de las células en direcciones paralelas al plano basal. Esto produce un cambio en sus formas, pasando de una morfología hexagonal a una romboédrica. Para condiciones más severas de S.C. el alargamiento es tan pronunciado que las células se transforman en bandas paralelas separadas por regiones de alta concentración de soluto, coincidentes con la intersección del plano basal con la interfaz.

La acción simultánea de estos dos procesos da como resultado la morfología que se observa en la Fig. IV.8, que corresponde al crecimiento cooperativo de dendritas (unas al lado de otras, con interacción entre sus campos térmico y de soluto). Cuando esta figura es comparada con las Fig. IV.3 a IV.6, se concluye que cada dendrita no corresponde a la evolución individual de una célula hexagonal original, como en el caso de aleaciones cúbicas (66), sino que es el resultado de la interacción de dos procesos discutidos más arriba. El empaquetamiento de la subestructura no es tan compacto como en el caso de las aleaciones cúbicas; lo cual afecta la distribución de soluto y produce la mayor segregación en planos paralelos al basal.

Comparando las morfologías adoptadas en condiciones extremas de S.C. por

las aleaciones cúbicas (66), tetragonales (27) y las hexagonales analizadas en el presente trabajo, se concluye que la estructura cristalográfica de la aleación es un factor fundamental que afecta de manera muy importante a la geometría que adopta la interfaz para una distribución más eficiente de soluto y calor latente en esa región.

#### IV. 3.3 Morfología tridimensional de la subestructura dendrítica

El análisis de las Fig. IV. 11 a IV. 15 da una idea de la morfología tridimensional de la subestructura dendrítica en la región "sólida" del espécimen (esquemático en la Fig. IV. 7). Resulta claro que la observación metalográfica en un solo plano no es suficiente para obtener conclusiones correctas acerca de las características morfológicas de la subestructura. Por ejemplo, la observación de la Fig. IV. 10 podría sugerir la idea errónea de que la subestructura está formada por cuerpos principales cilíndricos con ramas secundarias del mismo tipo que crecen con una inclinación de  $60^\circ$ . Los acoples de secciones transversales y longitudinales, como los de las Fig. IV. 11 a IV. 14, muestran las características de placas que tienen los brazos de las cruces que yacen en el plano basal y en el plano  $(\bar{1}2\bar{1}0)$ . La Fig. IV. 12, por ejemplo, corresponde a una sección longitudinal coincidente con el plano basal y corta a las dendritas en el medio de las placas, en ella se observa claramente que las placas se extienden a lo largo del cristal sin mostrar ramas de orden superior. Las placas se encuentran separadas solamente por estrechos canales de segregación. La Fig. IV. 16 a-d muestra un modelo esquemático de la morfología tridimensional de la subestructura. En este modelo las ramas de orden superior están uniformemente espaciadas y no se muestra ninguna interacción entre ellas. Sin embargo, debido a que las ramas que están en el plano basal tienen una inclinación de  $60^\circ$  con respecto a las placas de las cuales nacen, y las que están sobre el plano  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  son ortogonales con respecto a las placas, la interacción entre ellas puede ser muy complicada.

El análisis de las Fig. IV. 17 a IV. 20, que corresponden a la región "sólido-líquido" que se muestra en la Fig. IV. 7, provee una información muy importante acerca de la morfología y las características del crecimiento. La característica de "placas" observada en la morfología de la región "sólida" y presentada en la Fig. IV. 16, no es una morfología inicial de crecimiento. Las Fig. IV. 17 a IV. 20 muestran claramente que las dendritas son originalmente cuerpos cilíndricos con ramas secundarias discretas: obsérvese, por ejemplo, las inestabilidades en las formas cilíndricas de las Fig. IV. 17 c y d como así también la vista longitudinal de las Fig. IV. 18 a IV. 20 en dos planos perpendiculares. Estas ramas desaparecen durante el crecimiento a través de un mecanismo de engrosamiento y coalescencia de ramas vecinas (72, 77). Como consecuencia, cuando se analiza la subestructura una vez que se ha completado la solidificación, lo que se observa es una morfología de placas.

Observando las Fig. IV. 17 a IV. 20 se puede notar otro hecho importante acerca de las características de crecimiento: comparando las Fig. IV. 17 a-d, correspondiente a diferentes secciones transversales paralelas a la interfaz; la Fig. IV. 18, paralela al plano basal y la Fig. IV. 20 paralela al plano  $(\bar{1}2\bar{1}0)$ ; se puede concluir que las dendritas vistas desde el plano  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  aparecen más separadas que cuando se las observa sobre

el plano basal. Este hecho ha sido esquemáticamente representado en la Fig. IV.7 y está en un completo acuerdo con los resultados obtenidos en hielo por Harrison y Tiller (103). Esto puede ser explicado teniendo en cuenta las características anisotrópicas de la interfaz S-L del cinc: la energía libre interfacial S-L tiene un valor mínimo cuando la interfaz coincide con el plano basal (102). Por lo tanto, la interfaz desarrollará una morfología tal que la mayor cantidad de superficie esté lo más próxima posible al plano basal.

La dirección  $\langle 0001 \rangle$  en la que crecen algunas ramas secundarias y de orden superior, coincide con la dirección de crecimiento dendrítico de segunda importancia determinada por Weinberg y Chalmers (58). El aspecto que muestra la subestructura en el plano (0001) (Fig. IV.10), es similar al encontrado en hielo por Harrison y Tiller (103).

## CAPITULO V - CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

### V.1 CONCLUSIONES

#### V.1.1 Transición desde interfaz plana a celular

- 1) En aleaciones de estructura hexagonal compacta Zn-Sn, la evolución de las subestructuras de microsegregación, a medida que disminuye el cociente  $G/VC_0$ , está fuertemente influenciada por la dirección cristalográfica de crecimiento del espécimen. Esta evolución, aunque continua, puede ser caracterizada por los siguientes estadios discretos:
  - a) En la orientación en que el plano basal es perpendicular a la interfaz S-L:
    - i) Interfaz plana
    - ii) Nodos desordenados
    - iii) Nodos alineados en dirección paralela al plano basal.
    - iv) Células bidimensionales
    - v) Células regulares o hexagonales
  - b) En la orientación en que el plano basal es paralelo a la interfaz S-L.
    - i) Interfaz plana
    - ii) Nodos desordenados, cuya densidad aumenta cuando disminuye  $G/VC_0$
    - iii) Nodos ordenados en configuración hexagonal
    - iv) Células regulares o hexagonales
- 2) Se puede observar que en las dos orientaciones estudiadas, los primeros signos de inestabilidad de la interfaz plana corresponden a un estadio de nodos desordenados. Este estadio no ha sido encontrado anteriormente en aleaciones con otra estructura cristalográfica, salvo en algunos casos esporádicos en Sn-Pb (27).
- 3) La conexión entre los diferentes estadios se realiza a través del mecanismo de nodos (16) y posterior desarrollo de surcos segregados que forman las paredes de la subestructura. La estructura de nodos y surcos siempre presenta una segunda fase.
- 4) Como consecuencia de la anisotropía de la energía libre interfacial S-L, cuando el plano basal es perpendicular a la interfaz los nodos tienen formas lenticulares o elipsoidales, siendo sus ejes mayores paralelos a la traza del plano basal con la interfaz. Cuando el plano basal es paralelo a la interfaz, los nodos tienen formas hexagonales.
- 5) En las dos orientaciones de crecimiento analizadas, el tamaño de las células queda determinado por las condiciones de solidificación en que se forma el primer arreglo de

nodos, esto es, el estadio (iii) de la evolución.

- 6) En los materiales fuertemente anisotrópicos como los aquí estudiados, las condiciones de solidificación en que la interfaz plana se hace inestable, dependen de la dirección cristalográfica de crecimiento.

#### V.1.2 Transición desde interfaz celular a dendrítica

- 1) En aleaciones de Zn-Cd la principal dirección de crecimiento dendrítico es la  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  y equivalentes.
- 2) En aleaciones diluidas de Zn-Cd, para condiciones crecientes de sobreenfriamiento constitucional, la subestructura de células hexagonales evoluciona a través de dos mecanismos continuos y simultáneos para dar lugar a la formación de la subestructura dendrítica: a) desarrollo de ramas a partir de los nodos que existen en las paredes de las células y b) alargamiento de éstas en dirección paralela a la traza del plano basal con la interfaz.
- 3) Las condiciones extremas de S.C. promueven la formación de dendritas de sección transversal cruciforme, alineadas en dirección paralela a la traza del plano basal. Estas dendritas no mantienen una correspondencia unívoca con las células hexagonales originales.
- 4) El uso de la técnica de capas delgadas de óxido permite la determinación de la morfología tridimensional de la subestructura dendrítica. La subestructura está formada por dendritas de sección transversal cruciforme que crecen en la dirección  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . Los brazos ortogonales de las cruces son placas continuas que se extienden a lo largo del cristal: unas yacen sobre el plano (0001) y otras sobre el plano  $(\bar{1}2\bar{1}0)$ . A partir de las placas crecen ramas de orden superior uniformemente espaciadas: aquéllas que nacen en las placas (0001) crecen en la dirección  $\langle 0001 \rangle$ , que es una dirección de crecimiento dendrítico de segunda importancia (58); y las que nacen en las placas  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  crecen en dirección equivalente a la principal dirección de crecimiento dendrítico: la  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  (ver el modelo de la Fig. IV. 16).
- 5) La morfología de "placas" observada metalográficamente, no es una forma estable de crecimiento, sino que aparece como resultado de un mecanismo de engrosamiento y coalescencia de ramas secundarias, que ocurre durante el proceso de solidificación (72, 77).
- 6) La característica principal de la subestructura dendrítica, desde el punto de vista de la segregación, es una mayor concentración de soluto asociada con bandas paralelas al plano basal.

## V.2 SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

Con los resultados de este trabajo y los numerosos existentes en la literatura, queda bastante completo el panorama de la evolución morfológica de las subestructuras de microsegregación en aleaciones metálicas diluídas. La información acumulada hasta el momento, permite tener una interpretación clara de los mecanismos que actúan en dicha evolución. Sin embargo, en base a las observaciones realizadas en el presente trabajo, se pueden sugerir algunos puntos dispersos cuyos tratamientos pueden dar lugar a resultados interesantes:

- a) Estudiar en aleaciones de estructura hexagonal compacta, desde el punto de vista morfológico, la evolución de la subestructura desde el estadio de células hexagonales a dendritas, cuando la dirección de crecimiento coincide con la  $\langle 0001 \rangle$ , que es la dirección de crecimiento dendrítico de segunda importancia (58). Hacer además un análisis detallado de la morfología tridimensional de la subestructura dendrítica crecida en estas condiciones.
- b) Estudiar la influencia de la dirección cristalográfica de crecimiento sobre la evolución de las subestructuras de microsegregación, en aleaciones a base de Sn, que también pueden ser fuertemente anisotrópicas.

La técnica metalográfica de observación del frente dendrítico congelado, utilizada en el presente trabajo, puede ser aplicada a la determinación de radios de curvatura de las puntas de las dendritas, en función de las condiciones de solidificación. De esta manera se pueden aportar datos experimentales que son de mucho interés para aquéllos investigadores que estudian el crecimiento dendrítico desde el punto de vista teórico (60-63).

APENDICE I

## CONDICION DE INESTABILIDAD DE LA INTERFAZ PLANA

Tratamiento de Tiller, Jackson, Rutter y Chalmers (3)

Se considera el estado estacionario en la solidificación unidireccional de una aleación binaria diluida que procede con interfaz plana, representado en la Fig. I.6 d. Se hacen las siguientes suposiciones (ver punto I.2.1):

- 1) La difusión en el sólido es despreciable
- 2) El valor de  $k_0$  es constante y es  $k_0 < 1$
- 3) La mezcla de soluto en el líquido se realiza por difusión solamente (la convección en el líquido es despreciable).
- 4) En la interfaz S-L el equilibrio se mantiene en todo momento, lo que significa que se pueden hacer razonamientos basados en el diagrama de equilibrio.

Como la solidificación es unidireccional, el problema puede ser tratado en una sola dimensión, considerando la distribución de soluto según la dirección de crecimiento, que se designa como eje "x". El sistema de coordenadas es solidario a la interfaz ( $x=0$ ), que se mueve con velocidad constante V con respecto a otro sistema fijo a la probeta. En la Fig. VI.1 se muestra el sistema en cuestión, con la supuesta distribución de soluto  $C_L(x)$  en el líquido. Primero se determinará esta concentración de soluto en el líquido en función de la distancia desde la interfaz. La forma de  $C_L(x)$  está influenciada por dos factores:

- 1) La difusión en el líquido, que tiende a homogeneizar la composición a una velocidad que está gobernada por el coeficiente de difusión del soluto en el líquido: D (cm<sup>2</sup>/seg).
- 2) El proceso de solidificación, que hace actuar a la interfaz como una fuente de soluto; la velocidad de rejeción de soluto está gobernada por la velocidad de avance de la interfaz: V (cm/seg).

Considerando un elemento de volumen de líquido en una posición fija  $x_1$ , como se indica en la Fig. VI.1, el flujo de soluto que entra por difusión a través de la cara de área unitaria situada en  $x_1$  es:

$$J(x_1) = -D (dC/dx)_{x_1}$$

El flujo que sale a través de la cara de área unitaria situada en  $x_1 + dx$  es:

$$J(x_1 + dx) = -D (dC/dx)_{x_1 + dx}$$

APENDICE I

## CONDICION DE INESTABILIDAD DE LA INTERFAZ PLANA

Tratamiento de Tiller, Jackson, Rutter y Chalmers (3)

Se considera el estado estacionario en la solidificación unidireccional de una aleación binaria diluida que procede con interfaz plana, representado en la Fig. I.6 d. Se hacen las siguientes suposiciones (ver punto I.2.1):

- 1) La difusión en el sólido es despreciable
- 2) El valor de  $k_0$  es constante y es  $k_0 < 1$
- 3) La mezcla de soluto en el líquido se realiza por difusión solamente (la convección en el líquido es despreciable).
- 4) En la interfaz S-L el equilibrio se mantiene en todo momento, lo que significa que se pueden hacer razonamientos basados en el diagrama de equilibrio.

Como la solidificación es unidireccional, el problema puede ser tratado en una sola dimensión, considerando la distribución de soluto según la dirección de crecimiento, que se designa como eje "x". El sistema de coordenadas es solidario a la interfaz ( $x=0$ ), que se mueve con velocidad constante V con respecto a otro sistema fijo a la probeta. En la Fig. VI.1 se muestra el sistema en cuestión, con la supuesta distribución de soluto  $C_L(x)$  en el líquido. Primero se determinará esta concentración de soluto en el líquido en función de la distancia desde la interfaz. La forma de  $C_L(x)$  está influenciada por dos factores:

- 1) La difusión en el líquido, que tiende a homogeneizar la composición a una velocidad que está gobernada por el coeficiente de difusión del soluto en el líquido: D (cm<sup>2</sup>/seg).
- 2) El proceso de solidificación, que hace actuar a la interfaz como una fuente de soluto; la velocidad de rejección de soluto está gobernada por la velocidad de avance de la interfaz: V (cm/seg).

Considerando un elemento de volumen de líquido en una posición fija  $x_1$ , como se indica en la Fig. VI.1, el flujo de soluto que entra por difusión a través de la cara de área unitaria situada en  $x_1$  es:

$$J(x_1) = -D (dC/dx)_{x_1}$$

El flujo que sale a través de la cara de área unitaria situada en  $x_1 + dx$  es:

$$J(x_1 + dx) = -D (dC/dx)_{x_1 + dx}$$

De manera que el flujo neto de soluto que entra por difusión al elemento de volumen es, por unidad de volumen:

$$J(x_1) - J(x_1 + dx) = D(d^2C/dx^2)$$

Por otro lado, como el sistema de referencia está fijo a la interfaz, el proceso de solidificación puede ser representado moviendo la distribución de soluto en el líquido a una velocidad  $V$ , en sentido inverso al de solidificación. Entonces, el flujo de soluto que sale del elemento de volumen debido al proceso de solidificación es, por unidad de volumen:

$$-V(dC/dx)$$

Como se está considerando el estado estacionario, el flujo que entra debe ser igual al que sale, es decir:

$$D(d^2C/dx^2) + V(dC/dx) = 0 \quad (1)$$

Imponiendo como condiciones de contorno:

$$C_L = C_0 \quad \text{para } x = \infty$$

$$C_L = C_0/k_0 \quad \text{para } x = 0$$

La solución de la ecuación diferencial (1) queda:

$$C_L(x) = C_0 \left\{ 1 + \left[ \frac{1-k_0}{k_0} \right] \cdot \exp \left[ \frac{-V}{D} \cdot x \right] \right\} \quad (2)$$

Que es la distribución de soluto en el líquido delante de la interfaz, en condiciones de estado estacionario, como se la representa en las Fig. I.6 d y I.7 a.

La correspondiente distribución de temperaturas de equilibrio " $T_E$ " se puede obtener a partir del diagrama de equilibrio (Fig. I.7 b):

$$T_E = T_0 + m C_L \quad (3)$$

donde:

- $T_E$ : temperatura de equilibrio correspondiente a la composición  $C_L$   
 $T_0$ : temperatura de fusión del material solvente  
 $m$ : pendiente de la línea "líquidus". Por simplicidad se la considera constante (aleación diluida)

Entonces, la temperatura de equilibrio para cada punto del líquido es:

$$T_E(x) = T_0 + m C_0 \left\{ 1 + \left[ \frac{1-k_0}{k_0} \right] \cdot \exp \left[ \frac{-V}{D} \cdot x \right] \right\} \quad (4)$$

que corresponde a la Fig. I.7 c.

La distribución de temperatura impuesta por las condiciones de solidificación, en el líquido delante de la interfaz, se puede expresar como:

$$T(x) = T_0 + m C_0/k_0 + G x \quad (5)$$

donde:

$T_0 + m C_0/k_0$ : temperatura en la interfaz  
 $G$ : gradiente de temperatura en el líquido

Las ecuaciones (4) y (5) está graficadas superpuestas en la Fig. I.7 d para diferentes valores de  $G$ ; y en la Fig. VI. 2 para diferentes valores de  $V$  y  $G$ .

Las condiciones críticas de solidificación, a partir de las cuales aparece sobreenfriamiento constitucional en el líquido, se pueden calcular igualando las pendientes en las curvas (4) y (5) en la interfaz:

$$G = -V \cdot m \cdot C_0 \cdot (1-k_0) / D \cdot k_0 \quad (6)$$

Si se considera que la interfaz plana se hace inestable cuando aparece S. C. delante de ella (2), la condición se expresa como:

$$G \leq -V \cdot m \cdot C_0 \cdot (1-k_0) / D \cdot k_0 \quad (7)$$

O, lo que es lo mismo:

$$G/VC_0 \leq -m \cdot (1-k_0) / D \cdot k_0 \quad (8)$$

APENDICE II**CONDICION DE INESTABILIDAD DE LA INTERFAZ PLANA**Tratamiento de Mullins y Sekerka (en adelante M-S) (8)

Mullins y Sekerka (8) desarrollaron una teoría más rigurosa de la estabilidad de la interfaz plana. Estos autores introdujeron una perturbación infinitesimal en la misma y analizaron la dependencia temporal de su amplitud, en función de las condiciones de solidificación de las constantes del material. En el desarrollo de la teoría tuvieron en cuenta el efecto de la curvatura de la interfaz sobre la temperatura de equilibrio de la misma (7). Si la amplitud de la perturbación aumenta con el tiempo, la interfaz será inestable. Si disminuye significa que la interfaz es estable.

Ya que una perturbación infinitesimal arbitraria en el plano de la interfaz, puede ser analizada a través de las componentes infinitesimales sinusoidales de Fourier, el desarrollo de la perturbación es simplemente una superposición de los desarrollos de sus componentes armónicas. Por lo tanto, solo es necesario analizar el comportamiento de una perturbación sinusoidal, de amplitud inicial infinitesimal. La interfaz será inestable si para alguna frecuencia esta amplitud crece, y será estable si decae para cualquier frecuencia.

Se considera el estado estacionario en la solidificación unidireccional de una aleación binaria diluida de composición  $C_0$ , que procede con interfaz plana. Se hacen las siguientes suposiciones:

- 1) La difusión en el sólido es despreciable.
- 2) La mezcla de soluto en el líquido se realiza por difusión solamente (la convección es despreciable).
- 3) El valor de  $k_0 = C_S/C_L$  es constante y es  $k_0 < 1$ .
- 4) El valor de  $m$  (pendiente "liquidus") es constante.
- 5) Existe equilibrio local en la interfaz. Es decir, que en la misma se puede aplicar el diagrama de equilibrio.
- 6) El material es isotrópico.
- 7) Se ignora la diferencia de densidades entre sólido y líquido.

Se considera un sistema de coordenadas solidario a la interfaz S-L, que se mueve con una velocidad constante  $V$  respecto a la probeta. El tratamiento se hace en

dos dimensiones, el eje "x" está dirigido hacia el líquido y la interfaz coincide con el plano  $x = 0$ . En el plano de la interfaz se introduce una onda sinusoidal (en dirección "z") de amplitud infinitesimal, descrita por la ecuación:

$$x = \phi(z, t) = \delta(t) \text{ sen } \omega z \quad (1)$$

Se desea obtener una expresión para  $\dot{\delta} \equiv d\delta/dt$  a fin de analizar si la amplitud crece o no con el tiempo: si la variación relativa  $\dot{\delta}/\delta > 0$  para algún  $\omega$  la interfaz será inestable, y si  $\dot{\delta}/\delta < 0$  para todo  $\omega$ , será estable. Ello requiere el cálculo de la velocidad  $v(z)$  de cada elemento de la interfaz, en función de su posición  $z$ , en términos de los valores locales de los gradientes térmicos y de soluto. Con tal fin, se determinan los campos térmico y de soluto que satisfagan las correspondientes ecuaciones de difusión en el líquido y en el sólido. En este último solo se considera el campo térmico, puesto que se supone que la difusión de soluto en el sólido es despreciable. Estos campos deben coincidir con los campos térmico y de soluto correspondientes a la interfaz sin perturbar ( $\dot{\delta} = 0$ ), a partir de una distancia de varias longitudes de onda desde la interfaz. Las condiciones de contorno que deben cumplir en la interfaz perturbada  $x = \phi(z, t)$ , son dos:

- 1) Continuidad de los flujos térmico y de soluto en escala diferencial.
- 2) De acuerdo al diagrama de equilibrio, se debe cumplir:

$$T_{\phi} = m c_{\phi} + T_N \quad (2)$$

donde:

$T_{\phi}$	temperatura de equilibrio de la interfaz
$c_{\phi}$	concentración de soluto en la interfaz
$m$	pendiente de la línea "liquidus" (incluido el signo)
$T_N$	temperatura de equilibrio de la interfaz curva, en ausencia de soluto

La temperatura de equilibrio de una interfaz curva es diferente a la temperatura de equilibrio de una interfaz plana (esta última coincide con la temperatura de fusión del material:  $T_F$ ) (Ref. 7). La relación entre las dos es la siguiente:

$$T_N = T_F + T_F \frac{\gamma}{L} K(z) \quad (3)$$

donde:

$T_F$	temperatura de fusión del solvente (temperatura de equilibrio de la interfaz plana)
$\gamma$	energía libre interfacial S-L por unidad de superficie
$L$	calor latente de fusión del solvente, por unidad de volumen.

$K(z)$  : curvatura promedio en un punto de la interfaz

Una vez obtenidos los campos que satisfagan estas condiciones, para calcular  $v(z)$  se utiliza la ecuación (ver punto I. 1):

$$v(z) = V + \delta \dot{\phantom{z}} \text{ sen } \omega z = \frac{1}{L} \left[ K_S \left( \frac{\partial T_S}{\partial x} \right)_{\phi} - K_L \left( \frac{\partial T_L}{\partial x} \right)_{\phi} \right] \quad (4)$$

donde:

$K_S$  y  $K_L$  : conductividades térmicas del sólido y del líquido respectivamente.  
 $T_S$  y  $T_L$  : temperaturas del sólido y del líquido respectivamente

A partir de aquí se obtiene una expresión para  $\delta/\delta$  en función de las constantes del material, de las condiciones de solidificación y de la frecuencia de la perturbación. Dicha expresión indica que:

$$\text{signo} \left[ \frac{\delta \dot{\phantom{z}}}{\delta} \right] = \text{signo} \left[ -2 T_F \frac{\lambda}{L} \omega^2 \left( \omega^* - \frac{V}{D} p \right) - \right. \\ \left. - (g_S + g_L) \left( \omega^* - \frac{V}{D} p \right) + 2 m G_C \left( \omega^* - \frac{V}{D} \right) \right] \quad (5)$$

donde:

$$p = 1 - k_0$$

$$G_C = C_0 V (k_0 - 1) / D k_0$$

$D$  : coeficiente de difusión de soluto en el líquido

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

$$g_S = K_S G_S / \bar{K} \quad ; \quad g_L = K_L G_L / \bar{K}$$

$G_S$  y  $G_L$  : gradientes de temperatura en el sólido y en el líquido respectivamente

$$\bar{K} = (K_S + K_L) / 2$$

El análisis de la inestabilidad de la interfaz se hace a partir de la expresión (5); para ello se debe recordar que si  $\delta/\delta > 0$  la interfaz será inestable, y si  $\delta/\delta < 0$  será estable.

El primer término en (5) aparece por haber considerado el efecto de la curvatura sobre la temperatura de equilibrio ( $\lambda/L$ ). Siempre es negativo, de manera que favorece la estabilidad. El segundo término tiene en cuenta el efecto de los gradientes térmicos en el sólido y en el líquido. Siempre es negativo, es decir, que también favorece la estabilidad. El tercer término representa el efecto de la presencia de soluto sobre la temperatura de equilibrio. Siempre es positivo, o sea que promueve la inestabili-

dad. La interfaz será inestable si el tercer término es mayor que la suma de los otros dos.

En la relación (5) se puede observar que, fijadas las condiciones de solidificación, cuando mayor sea  $\gamma$  mayor será la barrera que se opone a la inestabilidad. O sea que en aquéllos materiales que presentan una anisotropía en los valores de  $\gamma$ , las condiciones de transición estable-inestable dependerán de la orientación cristalográfica de la interfaz S-L. Las interfaces coincidentes con superficies de bajos valores de  $\gamma$  (por ej. plano basal en Zn), se harán inestables más fácilmente que las de altos valores de  $\gamma$ . Esto concuerda con las observaciones realizadas en el presente trabajo para aleaciones de Zn-Sn (ver Fig. III. 19).

Para analizar el signo de la expresión (5) en función de la frecuencia, es conveniente separar los términos independientes de  $\omega$ ; obteniéndose la siguiente relación:

$$f(\omega) - \frac{1}{2} (g_S + g_L) + m G_c \begin{cases} \geq 0 & \text{Inestable} \\ < 0 & \text{Estable} \end{cases} \quad (6)$$

donde:

$$f(\omega) = -T_F \frac{\gamma}{L} \omega^2 + m G_c g(\omega) \quad (7)$$

$$g(\omega) = - \frac{2 k_0}{\left[1 + \left(\frac{2 \omega D}{V}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} - 1 + 2 k_0}$$

Es posible probar que la función  $f(\omega)$  tiene las siguientes propiedades:

- i)  $f(\omega) < 0$  para todo  $\omega > 0$ .
- ii)  $f(0) = -m G_c$ , implica estabilidad ( $\omega = 0$ ).
- iii)  $f(\infty) = -\infty$
- iv)  $0 \leq |\text{máx } f(\omega)| \leq m G_c$  (donde  $m G_c > 0$ )
- v) Para  $A \geq 1$ ,  $f(\omega)$  decrece monótonicamente desde un valor igual a  $(-m G_c)$ . Donde  $A$  es el parámetro adimensional:

$$A \equiv (k_0 T_F V^2 \gamma) / (m G_c D^2 L) = - (k_0^2 V T_F \gamma) / [(1-k_0) D m G_c L] \quad (8)$$

dad. La interfaz será inestable si el tercer término es mayor que la suma de los otros dos.

En la relación (5) se puede observar que, fijadas las condiciones de solidificación, cuando mayor sea  $\gamma$  mayor será la barrera que se opone a la inestabilidad. O sea que en aquéllos materiales que presentan una anisotropía en los valores de  $\gamma$ , las condiciones de transición estable-inestable dependerán de la orientación cristalográfica de la interfaz S-L. Las interfaces coincidentes con superficies de bajos valores de  $\gamma$  (por ej. plano basal en Zn), se harán inestables más fácilmente que las de altos valores de  $\gamma$ . Esto concuerda con las observaciones realizadas en el presente trabajo para aleaciones de Zn-Sn (ver Fig. III. 19).

Para analizar el signo de la expresión (5) en función de la frecuencia, es conveniente separar los términos independientes de  $\omega$ ; obteniéndose la siguiente relación:

$$f(\omega) - \frac{1}{2} (\gamma_S + \gamma_L) + m G_c \begin{cases} \geq 0 & \text{Inestable} \\ < 0 & \text{Estable} \end{cases} \quad (6)$$

donde:

$$f(\omega) = -T_F \frac{\gamma}{L} \omega^2 + m G_c g(\omega) \quad (7)$$

$$g(\omega) = - \frac{2 k_0}{\left[1 + \left(\frac{2 \omega D}{V}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} - 1 + 2 k_0}$$

Es posible probar que la función  $f(\omega)$  tiene las siguientes propiedades:

- i)  $f(\omega) < 0$  para todo  $\omega > 0$ .
- ii)  $f(0) = -m G_c$ , implica estabilidad ( $\omega = 0$ ).
- iii)  $f(\infty) = -\infty$
- iv)  $0 \leq \left| \text{máx } f(\omega) \right| \leq m G_c$  (donde  $m G_c > 0$ )
- v) Para  $A \geq 1$ ,  $f(\omega)$  decrece monótonicamente desde un valor igual a  $(-m G_c)$ . Donde A es el parámetro adimensional:

$$A \equiv (k_0 T_F V^2 \gamma) / (m G_c D^2 L) =$$

$$= - (k_0^2 V T_F \gamma) / \left[ (1-k_0) D m G_c L \right] \quad (8)$$

Esta propiedad significa (observando la relación (6)), que cuando  $A \geq 1$  la interfaz siempre será estable, independientemente del valor de  $G_L$ .

vi) Para  $A < 1$ ,  $f(\omega)$  tiene solamente un máximo para algún valor de  $\omega$ .

La variación de  $f(\omega)$  en función de  $\omega$  está representada en la Fig. VII.1

Una consecuencia que surge del presente tratamiento, es la condición de "estabilidad absoluta" (independientemente del valor de  $G_L$ ) que corresponde a la propiedad (v) mencionada anteriormente. Se debe notar que esta condición de estabilidad absoluta se puede cumplir simultáneamente con la condición de inestabilidad proveniente del criterio de S-C (Apéndice I). O sea, que se genera una contradicción entre las dos condiciones, en efecto: la condición de S-C establece que la interfaz será inestable cuando:

$$G_L < -m C_0 V (1 - k_0) / k_0 D = m G_c \quad (9)$$

El tratamiento de M-S establece que la interfaz será estable, independientemente del valor de  $G_L$ , siempre que:

$$A \equiv \frac{k_0 T_F V^2}{m G_c D^2 L} \geq 1 \quad \text{o sea: } m G_c \leq k_0 T_F \left(\frac{V}{D}\right)^2 \frac{\gamma}{L} \quad (10)$$

Y puede darse el caso en que (9) y (10) tengan validez simultáneamente, es decir:

$$G_L < -m C_0 V (1 - k_0) / k_0 D \leq k_0 T_F (V/D)^2 \frac{\gamma}{L} \quad (11)$$

↑  
inestabilidad  
(criterio de S-C)

↑  
estabilidad absoluta  
(criterio de M-S)

En la práctica, esta contradicción se puede dar en casos muy especiales en que una aleación muy diluida ( $C_0$  muy bajo), de alto punto de fusión, con un  $k_0$  grande y  $m$  chico, se solidifica a alta velocidad, por ejemplo:

Aleación: Cu - Zn

$$T_F = 1083^\circ\text{C}$$

$$k_0 \approx 0,7$$

$$m \approx -3,8^\circ\text{C}/\% \text{at}$$

$$\gamma = 177 \text{ erg/cm}^2$$

$$L = 15 \cdot 10^9 \text{ erg/cm}^3$$

$$\gamma/L \approx 10^{-8} \text{ cm}$$

$$D \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

$$V = 10^{-1} \text{ cm/seg}$$

$$C_0 = 0,007\% \text{ at}$$

$$k_0 T_F (V/D)^2 \frac{\gamma}{L} = 28^\circ\text{C/cm}$$

$$-m C_0 V (1 - k_0) / k_0 D = 23^\circ\text{C/cm}$$

$$\therefore G_L < 23^\circ\text{C/cm}$$

Es decir que, para  $G_L < 23^\circ\text{C}/\text{cm}$  la condición de S-C (Ap. I) predice inestabilidad de la interfaz y, simultáneamente, la condición de M-S predice estabilidad absoluta. Por supuesto que esta contradicción es fruto de especulaciones teóricas y no ha sido comprobada experimentalmente hasta ahora. Ella aparece al considerar el efecto de la curvatura de la interfaz (ecuación (3)), que está representado por el factor  $\gamma/L$  en la desigualdad (10). Si no se considera este efecto de curvatura ( $\gamma/L = 0$ ) la contradicción desaparece.

De acuerdo a este tratamiento de M-S, cuando  $A < 1$  la interfaz puede hacerse inestable. Veamos en qué condiciones ello ocurre: la negativa de  $f(\omega)$  (propiedad (i)), significa que siempre favorece la estabilidad. Evidentemente, ofrece la menor barrera a la inestabilidad para aquellas frecuencias en que alcanza su mayor valor (valor de menor magnitud), ver Fig. VII.1. Se define  $h$  como la magnitud del máximo valor de  $f(\omega)$ :

$$h = | \text{máx } f(\omega) | \quad (12)$$

En la Fig. VII.1 está representado  $h$ .

De las propiedades (i) y (ii) se deduce que:

$$0 < h \leq m G_c \quad (13)$$

Con esta definición el criterio fundamental de estabilidad (desigualdad (6)), queda:

$$- (q_S + q_L) / 2 + m G_c \begin{cases} > h & \text{Inestable} \\ < h & \text{Estable} \end{cases} \quad (14)$$

El cálculo de "h" involucra la solución de una ecuación cúbica en  $\omega$ , como ello es engorroso, se dificulta la aplicación práctica de este criterio. Para salvar este inconveniente, Sekerka (9) definió una función  $S(A, k_0)$  relacionada a  $h$  y tabuló sus valores en función de los parámetros adimensionales  $A$  y  $k_0$ . La función  $S(A, k_0)$  se define de la siguiente manera:

$$S(A, k_0) \equiv 1 - (h / m G_c) \quad (15)$$

Los valores de  $S$  varían entre 0 (para  $A = 1$ ) y 1 (para  $A = 0$ ):

$$0 \leq S \leq 1 \quad (16)$$

Esta función  $S(A, k_0)$  está graficada en la Fig. VII.2.

Con la introducción de esta función  $S(A, k_0)$ , el criterio de estabilidad de M-S expresado por la desigualdad (14) se convierte en:

$$\begin{aligned} (\varrho_S + \varrho_L) / 2 m G_C < S(A, k_0) & \text{ Inestable} \\ > S(A, k_0) & \text{ Estable} \end{aligned} \quad (17)$$

En algunos casos muy especiales, como el mencionado anteriormente de una aleación de Cu-Zn en que  $T_F$  y  $k_0$  son grandes y utilizando altas velocidades de crecimiento ( $\sim 10^{-2}$  cm/seg), con bajas concentraciones de soluto ( $\sim 200$  ppm), resulta  $A \approx 0,1$  y  $S(A, k_0) \approx 0,33$ . Entonces tiene sentido utilizar el criterio expresado por la desigualdad (17). Pero, generalmente, en los casos comunes de solidificación unidireccional controlada es  $V \leq 10^{-3}$  cm/seg, resultando  $A \approx 0$  y  $S \approx 1$ . Por la ecuación (15) el hecho que  $S \approx 1$  significa que  $h \approx 0$ . Observando la Fig. VII. 2, se deduce que considerar  $h = 0$  equivale a desprestigiar el efecto de curvatura de la interfaz ( $\Gamma = \mu/L = 0$ ). Entonces, cuando se puede considerar  $h = 0$ , la condición (17) queda:

$$\begin{aligned} (\varrho_S + \varrho_L) / 2 m G_C < 1 & \text{ Inestable} \\ > 1 & \text{ Estable} \end{aligned} \quad (18)$$

Esta condición ha sido llamada por M-S "Criterio de S-C modificado", puesto que la única diferencia con el criterio original (Ap.I) es el reemplazo de  $G_L$  por un promedio de los gradientes de temperatura en el sólido y en el líquido pesados con las correspondientes conductividades térmicas:  $\frac{1}{2} (\varrho_S + \varrho_L)$ .

REFERENCIAS

1. M. SMIALOWSKI. Z. für Metallkunde. 29 (1937) 133.
2. J. W. RUTTER y B. CHALMERS. Can.J.Phys. 31 (1953) 15.
3. W.A. TILLER, K.A. JACKSON, J.W. RUTTER y B. CHALMERS. Acta Met. 1 (1953) 428.
4. G.S. COLE y W.C. WINEGARD. J.Inst.Metals 93 (1964-65) 153.
5. F. WEINBERG. Trans. AIME 227 (1963) 231.
6. V.G. SMITH. W.A. TILLER y J.W. RUTTER. Can.J.Phys. 31 (1953) 723.
7. B. CHALMERS. Principles of Solidification. Wiley, New York (1964).
8. W.W. MULLINS y R. F. SEKERKA. J.Appl.Phys. 35 (1964) 444.
9. R. F. SEKERKA. Ibid 36 (1965) 264.
10. R. F. SEKERKA. Crystal growth. Ed. H. Peiser, Pergamon, Oxford (1967) 691.
11. R. T. DELVES. Phys.Stat.Sol. 16 (1966) 621.
12. R. T. DELVES. Ibid 17 (1966) 119.
13. D. WALTON, W.A. TILLER, J.W. RUTTER y W.C. WINEGARD. Trans.AIME 203 (1955) 1023.
14. W.A. TILLER y J.W. RUTTER. Can.J.Phys. 34 ( 1956) 96.
15. G.S. COLE y W.C. WINEGARD. J.Inst.Metals 93 (1964-65) 153.
16. H. BILONI, G. F. BOLLING y G.S. COLE. Trans. AIME 236 (1966) 930.
17. J.A. SPITTLE, M. D. HUNT y R. W. SMITH. J.Inst.Metals 93 (1965) 234.
18. F. WEINBERG. Trans. AIME 224 (1962) 628.
19. G.A. CHADWICK. Acta Met. 10 (1962) 1.
20. T.S. PLASKETT y W.C. WINEGARD. Can.J.Phys. 37 (1959) 1555.

21. J. MORRIS, W.A. TILLER, J.W. RUTTER y W.C. WINEGARD. *Trans. ASM* 47 (1955) 463.
22. E.L. HOLMES, J.W. RUTTER y W.C. WINEGARD. *Can.J.Phys.* 35 (1957) 1223.
23. J.O. COULTHARD y R. ELLIOT. *The Solidification of Metals*. Publ. The iron and Steel Institute, P-110, Londres (1968) 61.
24. J. FORSTEN y H.M. MIEKK-OJA. *J.Inst.Metals* 99 (1971) 105.
25. T. SATO y G. OHIRA. *Trans.Jap.Inst.Metals* 12 (1971) 285.
26. L.R. MORRIS y W.C. WINEGARD. *J.Crystal Growth* 5 (1969) 361.
27. H. BILONI, R. DiBELLA y G.F. BOLLING. *Trans.AIME* 239 (1967) 2012.
28. H. BILONI y G.F. BOLLING. *Trans.AIME* 227 (1963) 1351.
29. H. BILONI, G.F. BOLLING y G.S. COLE. *Ibid* 233 (1965) 251.
30. H. BILONI. *Can.J.Phys.* 39 (1961) 1501.
31. H. BILONI. *Aplicación de la Metalografía al Estudio de la Solidificación*. Ed. Universidad de Grenoble, Francia (1968).
32. D.A. PETROV y B.A. KALACHEV. *Growth of crystals*. (trad.del ruso), Nueva York (Consultants Bureau, Inc.), Londres (Chapman and Hall), (1958) 126.
33. F.A.C. CALVO, K.P. BENTLEY y R. BAKER. *Acta Met.* 8 (1960) 898.
34. G.F. BOLLING y W.A. TILLER. *J.Appl.Phys.* 31 (1960) 2040.
35. W.A. TILLER. *The Art and Science of Growing Crystals*. Ed. J.J. Gilman (Wiley, Nueva York, Londres) (1963) 276.
36. J.J. KRAMER, G.F. BOLLING y W.A. TILLER. *Trans. AIME* 227 (1963) 374.
37. L.R. MORRIS y W.C. WINEGARD. *J.Inst.Metals* 97 (1969) 220.
38. W.A. TILLER. *J.Appl.Phys.* 29 (1968) 611.
39. V. DAMIANO y M. HERMAN. *Trans.AIME* 215 (1959) 136.
40. M. BOCEK y P. KRATOCHVIL. *Czech.J.Phys.* 9 (1959) 406.
41. P. KRATOCHVIL. *Ibid* 10 (1960) 927

42. V. DAMIANO y G. S. TINT. *Acta Met.* 9 (1961) 177.
43. P. KRATOCHVIL y H. SICHOVA. *Ibid* 10 (1962) 682.
44. P. G. DEO y S. K. MARYA. *J. App. Phys.* 40 (1969) 822.
45. K. F. HULME. *Acta Met.* 2 (1954) 810.
46. M. BOCEK, P. KRATOCHVIL y M. VALOUCH. *Czech. J. Phys.* 8 (1958) 557.
47. W. A. TILLER. Ph. D. Thesis, Univ. de Toronto, Toronto, Canada (1955).
48. P. KRATOCHVIL, P. LUKAC y M. VALOUCH. *Czech. J. Phys.* 10 (1960) 48.
49. J. O. COULTHARD y R. ELLIOTT. *J. Inst. Met.* 95 (1967) 21.
50. R. E. JESSE y H. F. GILLER. *J. Crystal Growth* 7 (1970) 348.
51. T. S. PLASKETT y W. C. WINEGARD. *Can. J. Phys.* 38 (1960) 1077.
52. W. A. TILLER. *Growth and Perfection of Crystals*. Ed. R. H. Doremus, B. W. Roberts and D. Turnbull (New York, Wiley; Londres, Chapman & Hall) (1958) 332.
53. L. F. DONAGHEY y W. A. TILLER. *The Solidification of Metals*. op. cit. (1968) 87.
54. W. A. TILLER. *Science* 146 (1964) 871.
55. L. NORTHCOTT. *J. Inst. Metals* 72 (1946) 283.
56. B. D. CULLITY. *Elements of X-Ray Diffraction*. (Addison-Wesley) (1956) 37.
57. F. WEINBERG y B. CHALMERS. *Can. J. Phys.* 29 (1951) 382.
58. F. WEINBERG y B. CHALMERS. *Ibid* 30 (1952) 488.
59. B. CHALMERS. *Trans. AIME* 200 (1954) 519.
60. G. P. IVANSTOV. *Growth of Crystals*. (Consultants bureau Inc., New York) vol 1 (1958) 76.
61. D. E. TEMKIN. *Soviet Phys. Doklady* 5 (1960) 609.
62. G. F. BOLLING y W. A. TILLER. *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 2587.
63. R. TRIVEDI. *Acta Met.* 18 (1970) 287.

64. G.R. KOTLER y L.A. TARSHIS. *J. Crystal Growth* 3, 4 (1968) 603.
65. Micrograffa tomada por A. Tellier, CNEA (1972).
66. L.R. MORRIS y W.C. WINEGARD. *J. Crystal Growth* 6 (1969) 61.
67. W.A. TILLER. *Can. J. Phys.* 34 (1956) 729.
68. M.C. FLEMINGS. *Modern Castings* 46 (1964) 353.
69. F. WEINBERG y R.K. BUHR. *The Solidification of Metals*. op.cit. 295.
70. S.N. SINGH y M.C. FLEMINGS. *Trans. AIME* 245 (1969) 1803.
71. G.S. COLE. *Met. Trans.* 2 (1971) 357.
72. T.Z. KATTAMIS y M.C. FLEMINGS. *Trans. AIME* 233 (1965) 992.
73. T.F. BOWER, H.D. BRODY y M.C. FLEMINGS. *Ibid* 236 (1966) 624.
74. H.D. BRODY y M.C. FLEMINGS. *Ibid* 236 (1966) 615.
75. H. THRES, M. BERGERON, F. WEINBERG y R.K. BUHR. *Ibid* 242 (1968) 853.
76. C. CALVO y H. BILONI. *Z. für Metallkunde* 62 (1971) 664. Publicación CNEA, PMM/C-25 (1970).
77. KUANG-HO CHIEN y T.Z. KATTAMIS. *Z. für Metallkunde* 61 (1970) 475.
78. A. ROSENBERG y W.A. TILLER. *Acta Met.* 5 (1957) 565.
79. D. WALTON y B. CHALMERS. *Trans. AIME* 215 (1959) 447.
80. A. HELLAWELL y P.M. HERBERT. *Proc. Roy. Soc. (Londres) A*, 269 (1962) 560.
81. J.J. GILMAN. *J. of Metals* 8 (1956) 998.
82. W. VINAVER y P. DREULLE. *Rev. Mét.* 52 (1955) 612.
83. Diseño de I. Malmejac (CEA, Saclay), CNEA (1966).
84. J.E. GRUZLESKI y W.C. WINEGARD. *J. Inst. Met.* 96 (1968) 304.
85. M. HANSEN. *Constitution of Binary Alloys*. (McGraw-Hill, New York) (1958).
86. H. BILONI, G.F. BOLLING y H.A. DOMIAN. *Trans AIME* 233 (1965) 1926.

87. P. LACOMBE. *Chim. et Ind.* 53 (1945) 222.
88. P. LACOMBE y M. MOUFLARD. *Met. Corros. Ind.* 28 (1953) 390.
89. P. LACOMBE. *Metallography 1963. Sorby Centenary Conference, (Sheffield) (1963)* 5.
90. J. BENARD. *L'Oxidation des Métaux. Vol. I (Gautier-Villars, Paris) (1962)* 128.
91. A. F. BECK. *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 2944.
92. A. F. BECK y P. R. SPERRY. *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking. Proceedings of Conference, Ohio (1967). Publ. National Assoc. of Corr. Eng. Houston, 1969, 513.*
93. D. FAINSTEIN, G. F. BOLLING y H. BILONI. *Met. Trans.* 2 (1971) 1315.
94. L. YOUNG. *Anodic Oxide Films. (Academic Press, London, New York) (1961).*
  - a) pág. 38 y siguientes.
  - b) pág. 312 y siguientes.
95. N. A. HAMPSON, P. E. SHAW y R. TAYLOR. *British Corr. J.* 4 (1969) 207.
96. J. BARTHEL, J. KUNZE y R. SCHARFENBERG. *Phys. Stat. Sol.* 6 (1964) 529.
97. M. D. HUNT, J. A. SPITTLE y R. W. SMITH. *J. Crystal Growth* 3, 4 (1968) 656.
98. K. G. DAVIS y P. FRYZUK. *Acta Met.* 12 (1964) 950.
99. P. KRATOCHVIL, H. FORMANKOVA y H. SICHOVA. *Czech. J. Phys.* 11 (1961) 679.
100. K. G. DAVIS. *Trans. AIME* 236 (1966) 742.
101. H. BILONI. *Relación entre las Subestructuras de Segregación y la Estructura de los Lingotes. Publ. PMM/R-66, CNEA (1971).*
102. W. A. MILLER y G. A. CHADWICK. *Pro. Roy. Soc. (Londres) A* 312 (1969) 257.
103. J. D. HARRISON y W. A. TILLER. *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 3349.
104. G. A. CHADWICK. *Comunicación Privada (1971).*

LEYENDAS DE LAS FIGURASFIGURAS DEL CAPITULO I

- Fig. I. 1 Solidificación unidireccional con gradiente de temperatura positivo en el líquido. Distribución de temperatura a lo largo del espécimen.
- Fig. I. 2 Células hexagonales en un monocristal de Sn-Pb. Notar los nodos en las paredes de las células. (De ref. 101). 100x.
- Fig. I. 3 Corrugaciones longitudinales en un monocristal de Sn impuro, cuya interfaz presenta células hexagonales. (De ref. 7). 135x.
- Fig. I. 4 Parte de un diagrama de equilibrio binario simple.  
a)  $k_0 < 1$                       b)  $k_0 > 1$
- Fig. I. 5 Parte de un diagrama de equilibrio binario simple con  $k_0 < 1$ .
- Fig. I. 6 Redistribución de soluto en la solidificación unidireccional con interfaz plana, sin convección en el líquido, para  $k_0 < 1$ .
- Fig. I. 7 Distribución de temperatura de equilibrio en el líquido delante de una interfaz plana que avanza, para  $k_0 < 1$ .
- Fig. I. 8 Distribución de temperatura de equilibrio en el líquido delante de una interfaz plana que avanza, para  $k_0 > 1$ .
- Fig. I. 9 Distribución local de soluto delante de una interfaz S-L, cuando se desarrolla una protuberancia.
- Fig. I. 10 Difusión lateral de soluto en el líquido frente a la interfaz, en presencia de una protuberancia y una depresión.
- Fig. I. 11 Determinación experimental de las condiciones de transición desde interfaz plana a celular, en Pb-Sn. (De ref. 14).
- Fig. I. 12 Desarrollo de una protuberancia en la interfaz plana, con gradiente de temperatura negativo en el líquido.
- Fig. I. 13 Nodos ordenados en la interfaz de un monocristal de Sn-Pb. (De ref. 101). 110x.
- Fig. I. 14 Nodos alargados en un monocristal de Sn-Pb. (De ref. 101). 45x.

- Fig. I. 15 Células bidimensionales en Sn-Pb. (De ref. 101). 70x.
- Fig. I. 16 Células hexagonales en Sn-Pb. (De ref. 101). 35x.
- Fig. I. 17 Ramificación de las células a partir de los nodos de las paredes. (De ref. 101). 110x.
- Fig. I. 18 Células dendríticas en Pb-Sn. (De ref. 101). 70x.
- Fig. I. 19. Modelo de células bidimensionales y hexagonales. (De ref. 34 y 36).
- Fig. I. 20 Esquema de una dendrita clásica para materiales cúbicos. (De ref. 7).
- Fig. I. 21 Dendritas en un bicristal de Pb. Vista longitudinal. Las flechas indican las direcciones  $\langle 100 \rangle$ . (De ref. 57).
- Fig. I. 22 Transición de células a dendritas en un monocristal de Al-Cu, debido a una variación brusca en las condiciones de solidificación. Vista en un plano paralelo a la dirección de crecimiento. A la izquierda: corrugaciones celulares. A la derecha: dendritas. Fotomicrografía tomada por A. Tellier, CNEA (1972). 35x.
- Fig. I. 23 Dendritas en Cu-Al. Vista transversal a la dirección de crecimiento. (De ref. 55). 20x.
- Fig. I. 24 Esquema y nomenclatura de componentes dendríticos utilizado por Flemings y colaboradores. (De ref. 73).
- Fig. I. 25 Esquema de una lingotera para solidificar lingotes en forma unidireccional.
- Fig. I. 26 Dibujo de la macroestructura de un lingote solidificado unidireccionalmente.

## FIGURAS DEL CAPITULO II

- Fig. II. 1 Vista general del equipo experimental preliminar, utilizado para el crecimiento unidireccional de monocristales en forma horizontal (método de Chalmers). Este equipo permite realizar la decantación de las muestras.
- Fig. II. 2 Navecilla de grafito colocada dentro del tubo de pyrex. Se pueden observar las termocuplas de medición y las varillas de acero de los extremos: una está fija al equipo y la otra es solidaria al tragante electromagnético que provee el impulso para la decantación.

- Fig. II. 3 Detalles de la navecilla de grafito. En la parte superior se observa el recipiente que contiene la muestra, se puede apreciar que está seccionada en la mitad para producir la decantación. Las partes que aparecen más abajo cubren sucesivamente la navecilla para darle simetría con respecto al eje longitudinal.
- Fig. II. 4 Detalle del sistema para producir la decantación. El tragante electromagnético acciona una palanca que duplica su recorrido. Esta palanca está conectada a la varilla de acero que es solidaria con la parte del recipiente de grafito que contiene la porción sólida en el momento de decantar.
- Fig. II. 5 Detalle de la navecilla de grafito modificada. Se observa la termocupla móvil que entra en el recipiente que contiene la muestra. En el extremo izquierdo se ve el extractor de calor de cobre refrigerado con agua.
- Fig. II. 6 Igual que la figura anterior, pero con la navecilla "armada". Con alguna dificultad se puede observar la gafa de la termocupla.
- Fig. II. 7 Purificador de argón.
- Fig. II. 8 Esquema del equipo experimental utilizado. Diseñado para crecer monocristales en forma vertical (método de Bridgman). Este equipo permite congelar la interfaz en el momento deseado. Vista de frente.
- Fig. II. 9 Igual que la figura anterior. Vista de costado.
- Fig. II. 10 Vista general del equipo experimental utilizado.
- Fig. II. 11 Igual que la figura anterior. Vista desde arriba.
- Fig. II. 12 Esquema al detalle del acople, a través de la pieza de grafito, entre el tubo de vycor que contiene la muestra y el extractor de calor. En el dibujo de la derecha la pieza de grafito está diseñada para alojar semillas.
- Fig. II. 13 Foto de la parte inferior del equipo. Se observa el detalle del acople entre el tubo de vycor que contiene la muestra y el extractor de calor.
- Fig. II. 14 A la izquierda: esquema de la termocupla de Chromel-Alumel envainada en inconel. A la derecha: esquema de la termocupla anterior dentro del tubo fino de vycor, para ser introducida en el metal líquido.
- Fig. II. 15 Esquema de la parte superior del equipo. Se muestra el detalle de la termocupla solidaria al vernier, utilizado para medir sus desplazamientos.
- Fig. II. 16 Variación de la temperatura con el tiempo en una experiencia típica.

- Fig. II. 17 Variación de la temperatura con el tiempo, tal como se observa en la carta del registrador. Velocidad de la carta:  $\frac{1}{2}$  pulgada/min.
- Fig. II. 18 Vista en detalle del acople entre la termocupla y el vernier.
- Fig. II. 19 a) Curva de enfriamiento para determinar la temperatura de fusión de la aleación  $T_F$ .  
b) Cambio de pendiente en la variación de la temperatura con el tiempo, cuando la interfaz S-L pasa por la termocupla.
- Fig. II. 20 Determinación experimental de la respuesta de la termocupla. Velocidad de la carta: 2 pulg/min.
- Fig. II. 21 Diagrama de equilibrio para Zn-Sn. (De ref. 85).
- Fig. II. 22 Diagrama de equilibrio para Zn-Cd. (De ref. 85).
- Fig. II. 23 Esquema del equipo experimental utilizado para preparar las aleaciones.
- Fig. II. 24 Interfaz congelada en una probeta crecida unidireccionalmente. La solidificación progresó de izquierda a derecha. La probeta está cortada transversalmente a una distancia de  $\sim 0,5$  cm desde la interfaz congelada. 1,75x.

### FIGURAS DEL CAPITULO III

#### Indicaciones

Monocristal ( $\perp$ ): Plano basal perpendicular a la interfaz,  $C_0 = 0,058\%$  at Sn.

Monocristal ( $//$ ): Plano basal paralelo a la interfaz,  $C_0 = 0,046\%$  at Sn.

Bicristal: En el grano de la izquierda el plano basal es perpendicular a la interfaz. En el grano de la derecha el plano basal es paralelo a la interfaz,  $C_0 = 0,058\%$  at Sn.

Dimensiones:  $[G] = ^\circ\text{C}/\text{cm}$ ;  $[V] = \text{cm}/\text{seg}$ ;  $[G/VC_0] = ^\circ\text{C seg}/\text{cm}^2\%$  at;  
 $[x]$  (distancia desde la interfaz congelada) = cm

- Fig. III. 1 Variación del gradiente de temperatura en el líquido delante de la interfaz, en función de la posición a lo largo de la muestra. La solidificación comienza en  $L = 0$ .
- Fig. III. 2 Variación de la velocidad de avance de la interfaz, en función de la posición a lo largo de la muestra. La solidificación comienza en  $L = 0$ .

- Fig. III. 3 Variación del cociente  $G/V$  a lo largo de la muestra.
- Fig. III. 4 Monocristal ( $\perp$ ): nodos desordenados dispersos.  $G = 29,4$ ;  $V = 0,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $G/VC_0 = 830 \cdot 10^3$ ;  $x = 5,3$ ; 48x.
- Fig. III. 5 Monocristal ( $\perp$ ): nodos alineados en dirección paralela a la traza del plano basal con la interfaz. Nótese la aparición de los primeros surcos segregados.  $G = 26,8$ ;  $V = 0,7 \cdot 10^{-3}$ ;  $G/VC_0 = 660 \cdot 10^3$ ;  $x = 35$ . 48x.
- Fig. III. 6 Monocristal ( $\perp$ ): nodos alineados y surcos segregados.  $G = 25,7$ ;  $V = 0,74 \cdot 10^{-3}$ ;  $G/VC_0 = 600 \cdot 10^3$ ;  $x = 3,0$ . 48x.
- Fig. III. 7 Monocristal ( $\perp$ ): células alargadas o bidimensionales.  $G = 21,3$ ;  $V = 1,08 \cdot 10^{-3}$ ;  $G/VC_0 = 340 \cdot 10^3$ ;  $x = 1,5$ . 48x.
- Fig. III. 8 Monocristal ( $\perp$ ): células bidimensionales onduladas. Notense los nodos en el medio de las células.  $G = 18,7$ ;  $V = 1,33 \cdot 10^{-3}$ ;  $G/VC_0 = 240 \cdot 10^3$ ;  $x = 1$ , 48x.
- Fig. III. 9 Monocristal ( $\perp$ ): formación de surcos segregados transversales, comienzo de células hexagonales. Notense las hileras de pequeños nodos.  $G = 16,2$ ;  $V = 1,73 \cdot 10^{-3}$ ;  $G/VC_0 = 160 \cdot 10^3$ ;  $x = 0,5$ . 48x.
- Fig. III. 10 Monocristal ( $\perp$ ): células regulares o hexagonales.  $G = 14,0$ ;  $V = 2,21 \cdot 10^{-3}$ ;  $G/VC_0 = 110 \cdot 10^3$ ;  $x = 0,2$ . 48x.
- Fig. III. 11 Monocristal ( $//$ ): nodos desordenados densos.  $G = 24,2$ ;  $V = 0,87 \cdot 10^{-3}$ ;  $G/VC_0 = 600 \cdot 10^3$ ;  $x = 3,2$ . 48x.
- Fig. III. 12 Monocristal ( $//$ ): nodos ordenándose en hexágonos.  $G = 21,8$ ;  $V = 0,97 \cdot 10^{-3}$ ;  $G/VC_0 = 480 \cdot 10^3$ ;  $x = 2,5$ . 48x.
- Fig. III. 13 Monocristal ( $//$ ): nodos ordenados en hexágonos. Primeros surcos segregados.  $G = 20,8$ ;  $V = 1,07 \cdot 10^{-3}$ ;  $G/VC_0 = 420 \cdot 10^3$ ;  $x = 2,2$ . 48x.
- Fig. III. 14 Monocristal ( $//$ ): nodos ordenados en hexágonos. Surcos segregados.  $G = 20,4$ ;  $V = 1,10 \cdot 10^{-3}$ ;  $G/VC_0 = 400 \cdot 10^3$ ;  $x = 2,1$ . 48x.
- Fig. III. 15 Monocristal ( $//$ ): comienzo de la formación de células hexagonales. Notense las hileras de pequeños nodos.  $G = 20,0$ ;  $V = 1,14 \cdot 10^{-3}$ ;  $G/VC_0 = 380 \cdot 10^3$ ;  $x = 2,0$ ; 48x.
- Fig. III. 16 Monocristal ( $//$ ): estadio más avanzado en la formación de células hexagonales.  $G = 19,2$ ;  $V = 1,19 \cdot 10^{-3}$ ;  $G/VC_0 = 350 \cdot 10^3$ ;  $x = 1,8$ . 48x.

- Fig. III. 17 Monocristal ( // ): células hexagonales casi completas.  $G = 18,2$ ;  $V = 1,32 \cdot 10^{-3}$ ;  $G/VC_0 = 300 \cdot 10^3$ ;  $x = 1,5$ . 48x.
- Fig. III. 18 Monocristal ( // ): células regulares o hexagonales.  $G = 16,0$ ;  $V = 1,58 \cdot 10^{-3}$ ;  $G/VC_0 = 220 \cdot 10^3$ ;  $x = 1,0$ . 48x.
- Fig. III. 19 Rango de valores del cociente  $G/VC_0$  en los que aparecen las diferentes subestructuras encontradas en los monocristales ( $\perp$ ) y ( // ).
- Fig. III. 20 Bicristal. Nodos alineados en el grano de la izquierda y nodos desordenados en el de la derecha. Nótese las hileras de nodos en ambos granos, paralelas al borde de grano.  $G = 34,6$ ;  $V = 0,80 \cdot 10^{-3}$ ;  $x = 7,0$ . 48x.
- Fig. III. 21 Bicristal. En el grano de la izquierda aparecen los primeros surcos segregados. En el de la derecha se observan nodos ordenados en hexágonos.  $G = 28,7$ ;  $V = 1,90 \cdot 10^{-3}$ ;  $x = 1,5$ . 48x.
- Fig. III. 22 Bicristal. En el grano de la izquierda se observan surcos segregados y nodos alineados. En el de la derecha se aprecia la aparición de los primeros surcos segregados en la subestructura de nodos ordenados en hexágonos.  $G = 26,8$ ;  $V = 2,50 \cdot 10^{-3}$ ;  $x = 1,2$ . 48x.
- Fig. III. 23 Bicristal. A la izquierda se observan células alargadas o bidimensionales, y a la derecha la proliferación de surcos segregados que darán forma a la subestructura final de células hexagonales. Notéense las hileras de pequeños nodos que preceden a la formación de los bordes celulares.  $G = 24,4$ ;  $V = 2,65 \cdot 10^{-3}$ ;  $x = 0,5$ . 48 x.
- Fig. III. 24 Estructura de un nodo. Se observa la segregación de una segunda fase. Pulido mecánicamente con pasta de diamante y atacado químicamente. 1000x.
- Fig. III. 25 Estructura de un surco. Se puede apreciar la segregación de una segunda fase. Pulido con pasta de diamante y atacado químicamente. 1000x.
- Fig. III. 26 Forma de nodos pertenecientes al monocristal ( $\perp$ ). Pulido mecánicamente con pasta de diamante. a) 1000x; b) 1500x.
- Fig. III. 27 Forma de un nodo perteneciente al monocristal ( // ). Pulido con pasta de diamante. 2000x.

#### FIGURAS DEL CAPITULO IV

- Fig. IV. 1 Proyección estereográfica standard (0001). Dirección preferencial de crecimiento de granos columnares dendríticos en Zn-Cd.
- Fig. IV. 2 Dendritas vistas en el plano (0001), paralelo a la dirección de crecimiento. Dirección de extracción calórica  $\langle 1\bar{2}\bar{1}0 \rangle$ . Se puede observar que la dirección de crecimiento dendrítico es la  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  (inclinada  $30^\circ$  con respecto a la anterior).
- Fig. IV. 3 Subestructura de células hexagonales en Zn-Cd. Para la evolución de la subestructura se considera el grano de la izquierda. Notar en ambos granos el alargamiento de las células en direcciones paralelas al plano basal.  $G/VC_0 = 48 \cdot 10^3$   $^\circ\text{C seg/cm}^2$  % at; campo oscuro; 60x.
- Fig. IV. 4 Células irregulares con ramas.  $G/VC_0 = 19 \cdot 10^3$   $^\circ\text{C seg/cm}^2$  % at; campo oscuro; 60x.
- Fig. IV. 5 Subestructura romboédrica alargada en dirección paralela al plano basal. Nótese que las ramas nacen en los nodos de las paredes.  $G/VC_0 = 13 \cdot 10^3$   $^\circ\text{C seg/cm}^2$  % at; campo oscuro; 60x.
- Fig. IV. 6 Subestructura completamente alargada en dirección paralela al plano basal, con la mayor segregación dispuesta en bandas paralelas al dicho plano. Nótese el aspecto casi cruciforme de las células que están entre las bandas.  $G/VC_0 = 8 \cdot 10^3$   $^\circ\text{C seg/cm}^2$  % at; campo oscuro; 60x.
- Fig. IV. 7 Representación esquemática de la cristalografía del crecimiento dendrítico y los planos de observación considerados para el análisis.
- Fig. IV. 8 Subestructura dendrítica observada en el plano transversal  $(10\bar{1}0)$ , paralelo a la interfaz. Técnica de capas delgadas de óxido (CDO); campo claro; 60x.
- Fig. IV. 9 Igual que la figura anterior, pero con mayor detalle y otro tiempo de oxidación anódica. Técnica de CDO; campo claro; 135x.
- Fig. IV. 10 Subestructura dendrítica observada en el plano longitudinal (0001). Las dendritas crecieron de izquierda a derecha. Técnica de CDO; campo claro; 67x.
- Fig. IV. 11 Micrograffas acopladas mostrando la subestructura dendrítica tal como se la observa en el plano basal y en el plano paralelo a la interfaz. Nótese las ramas de orden superior que crecen a  $60^\circ$ . Técnica de CDO; campo claro; 50x.
- Fig. IV. 12 Micrograffa similar a la de la figura anterior, en este caso la sección longitudinal pasa por el medio de las dendritas. Técnica de CDO; campo claro; 50x.

- Fig. IV. 13 Micrograffas acopladas mostrando la subestructura dendrítica tal como se la observa en un plano paralelo a la interfaz y en un plano longitudinal ( $\bar{1}2\bar{1}0$ ). Nótese en este plano las ramas de orden superior que crecen en la dirección  $\langle 0001 \rangle$ . Técnica del CDO; campo claro; 55x.
- Fig. IV. 14 Micrograffa similar a las de Fig. IV. 11 y IV. 12, pero en este caso el plano longitudinal está en una posición intermedia con respecto a los centros de las dendritas. Las ramas de orden superior muestran una forma muy complicada como resultado de la interacción entre los dos tipos de ramas de orden superior. Técnica de CDO; campo claro; 50x.
- Fig. IV. 15 Sección transversal de la subestructura dendrítica. Las flechas muestran los dos tipos de ramas de orden superior. Técnica de CDO; campo claro; 100x.
- Fig. IV. 16 (a-b-c-d) Esta figura muestra un modelo tridimensional de la subestructura dendrítica tal como se observa en la región "sólida" del espécimen. La construcción de este modelo se basa en todas las fotomicrograffas mostradas anteriormente. Las figuras muestran los tres planos ortogonales de observación que cortan a la subestructura en diferentes lugares.
- Fig. IV. 17 (a-b-c-d) Distintas secciones transversales situadas en la región "sólido-líquido" del espécimen, a diferentes distancias de las puntas de las dendritas (ver Fig. IV. 7): a) 1,40 mm; b) 0,90 mm; c) 0,25 mm; d) 0,10 mm. Técnica de CDO; campo claro; 50x.
- Fig. IV. 18 Acople de fotomicrograffas correspondientes a un plano paralelo a la interfaz y un plano longitudinal ligeramente inclinado con respecto al basal. Esta sección longitudinal inclinada permite la identificación, a la izquierda, de una placa rodeada de ramas de orden superior que crecen en la dirección  $\langle 0001 \rangle$ , como en la Fig. IV. 14. A la derecha las dendritas son cortadas en la mitad, se pueden observar inestabilidades en las placas, comparar con la Fig. IV. 12. Técnica de CDO; campo claro; 50x.
- Fig. IV. 19 Corte longitudinal coincidente con el plano basal, que pasa por el medio de las dendritas. Nótese la existencia de inestabilidades (ramas a  $60^\circ$ ) cuando se compara con la Fig. IV. 12. Técnica de CDO; campo claro; 100x.
- Fig. IV. 20 Acople metalográfico entre un plano paralelo a la interfaz y un plano longitudinal coincidente con el ( $\bar{1}2\bar{1}0$ ). Nótese en la dendrita marcada con una cruz, que ha sido cortada en la mitad, el proceso de coalescencia de ramas secundarias en función de la distancia desde la punta. Técnica de CDO; campo claro; 50x.
- Fig. IV. 21 Diferentes tipos de empaquetamiento de células hexagonales alargadas, según Damiano y Herman (39).

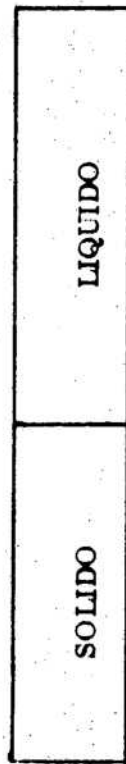
**FIGURAS DEL APENDICE I**

- Fig. VI. 1      Distribución de soluto en el líquido frente a una interfaz plana que avanza en condiciones de estado estacionario.
- Fig. VI. 2      Superposición de las temperaturas de equilibrio en el líquido, frente a una interfaz plana que avanza en condiciones de estado estacionario, para diferentes velocidades de avance; y las diferentes temperaturas reales impuestas a través de los respectivos gradientes.

**FIGURAS DEL APENDICE II**

- Fig. VII. 1      Variación de  $f(\omega)$  en función de  $\omega$ , para  $A < 1$  y  $A \geq 1$ . (De ref. 8).
- Fig. VII. 2      Variación de  $S(A, k_0)$  en función de  $A$ , para diferentes valores de  $k_0$ . (De ref. 9).

$V$  →



$V$  : Velocidad de avance  
de la interfaz  
 $T$  : Temperatura  
 $T_F$  : Temperatura de fusión  
 $X$  : Distancia  
 $G_L, G_S$  : Gradientes de temperatura  
en el líquido y en el sólido

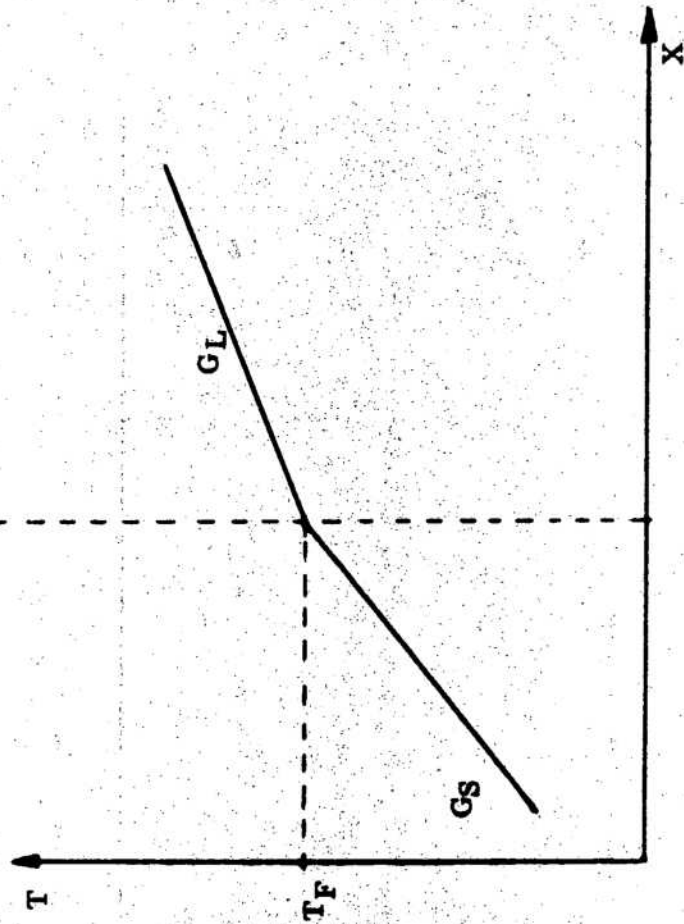


FIGURA I-1

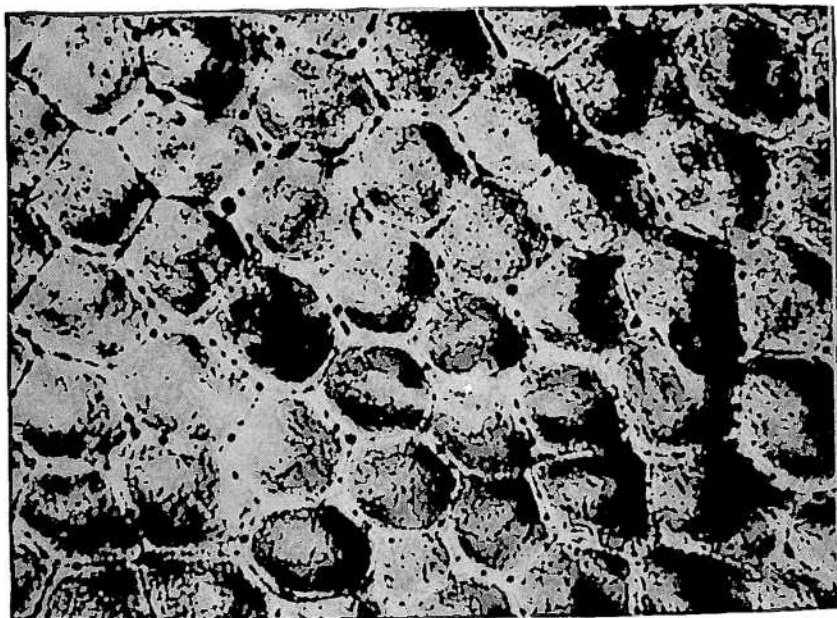


FIGURA I - 2

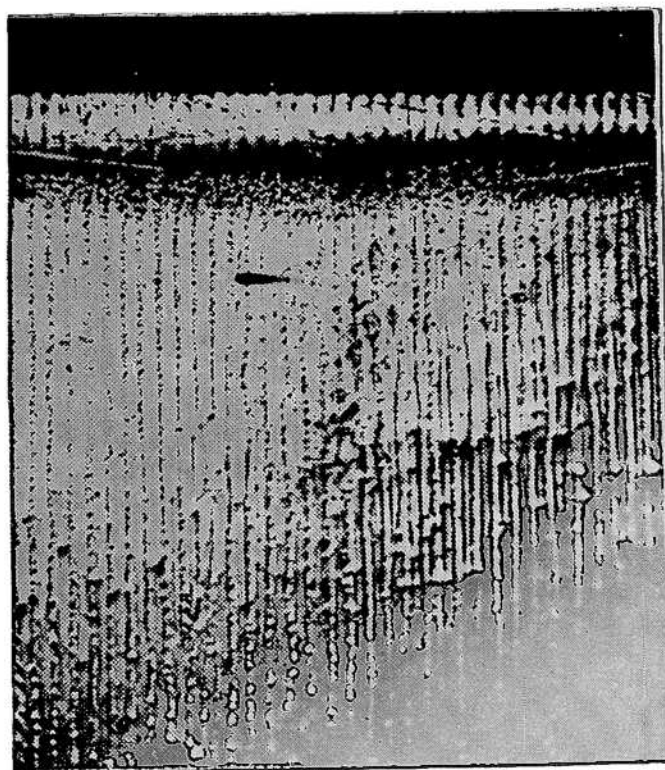


FIGURA I - 3

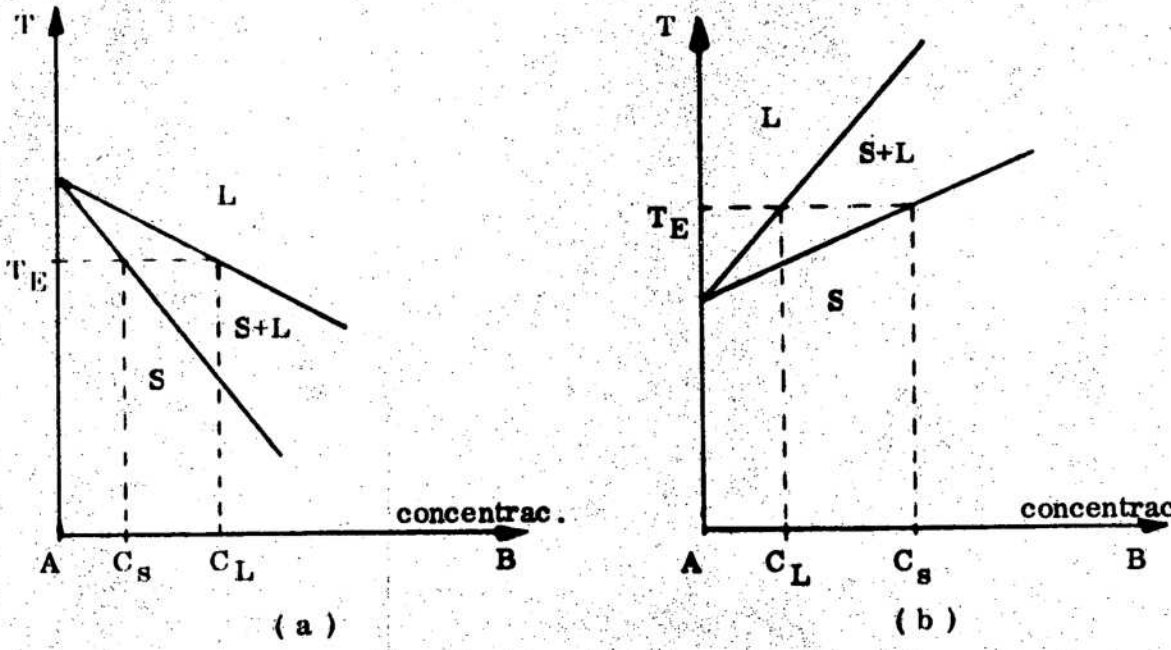


FIGURA I-4

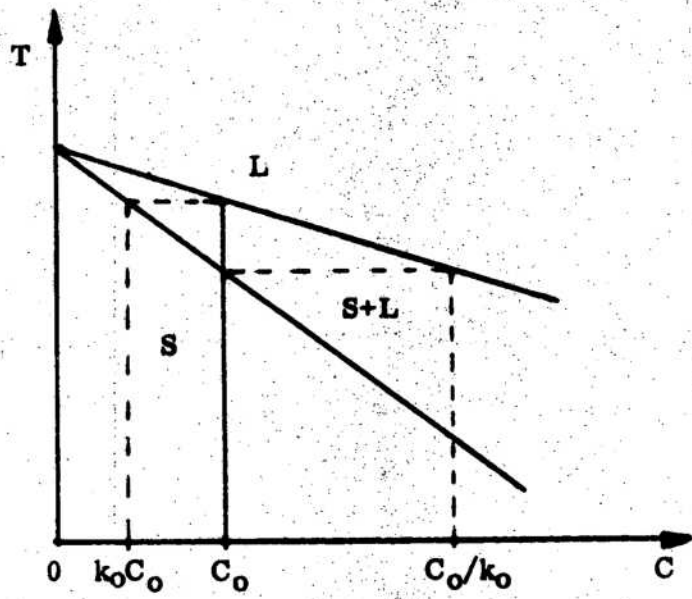
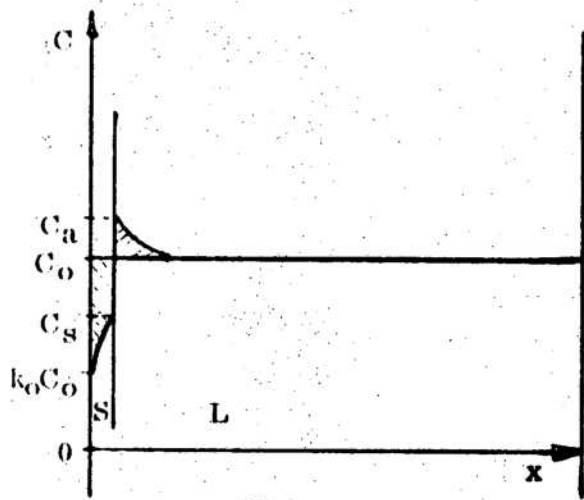
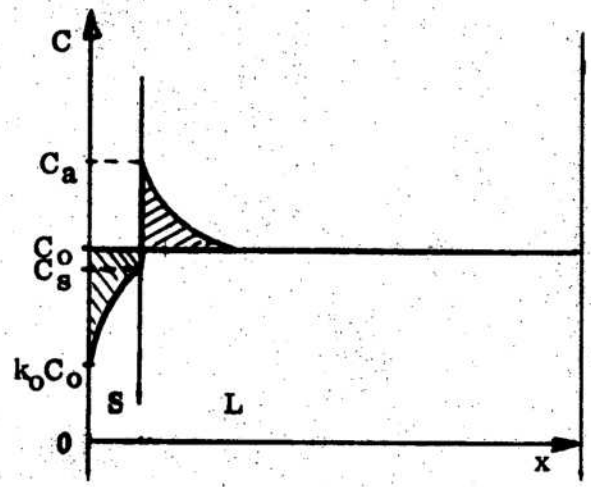


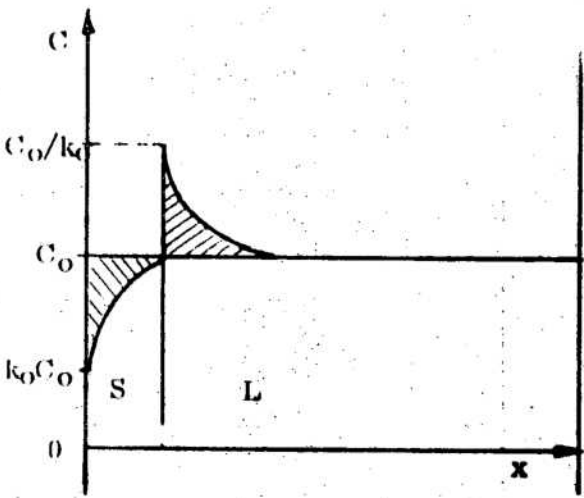
FIGURA I-5



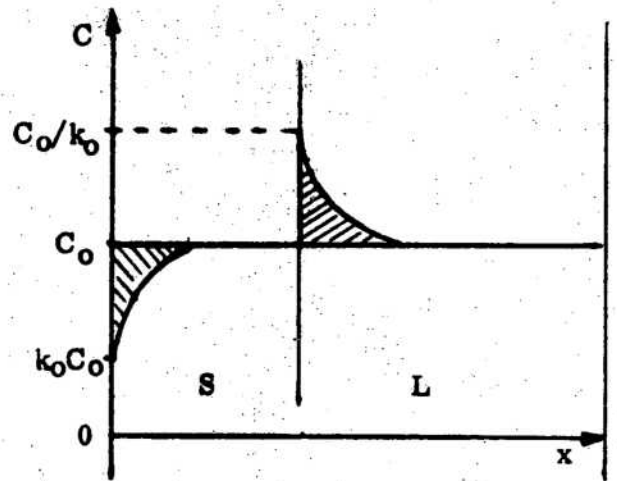
(a)



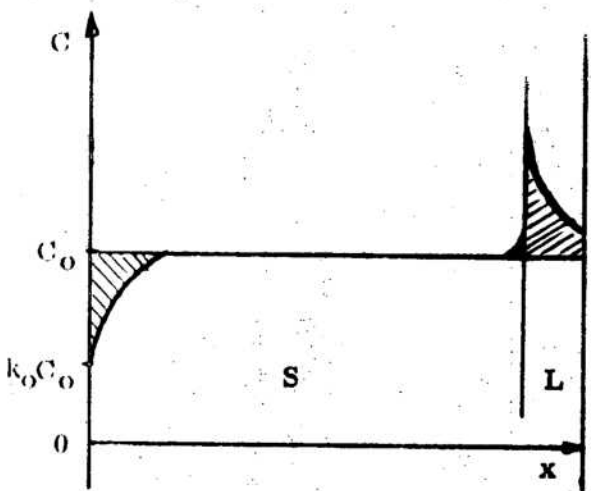
(b)



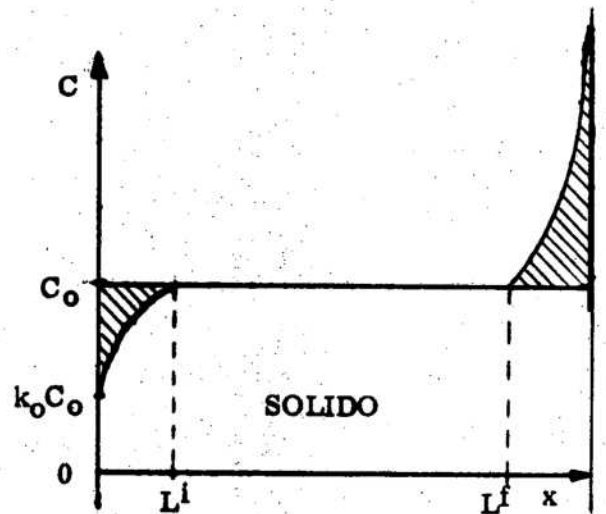
(c)



(d)



(e)



(f)

FIGURA I-6

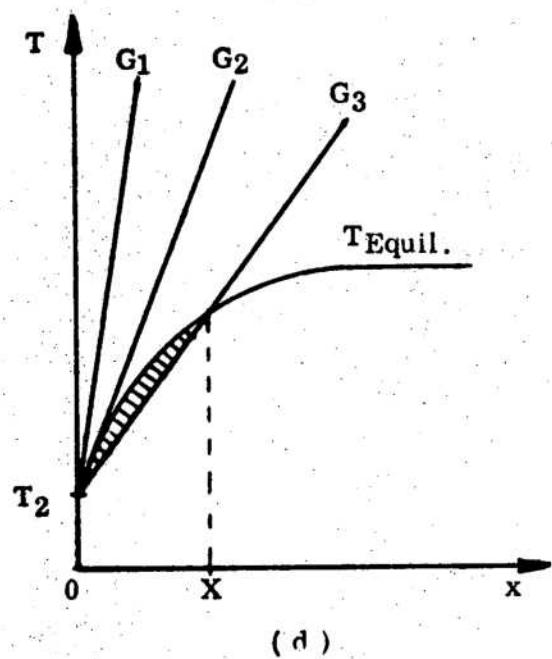
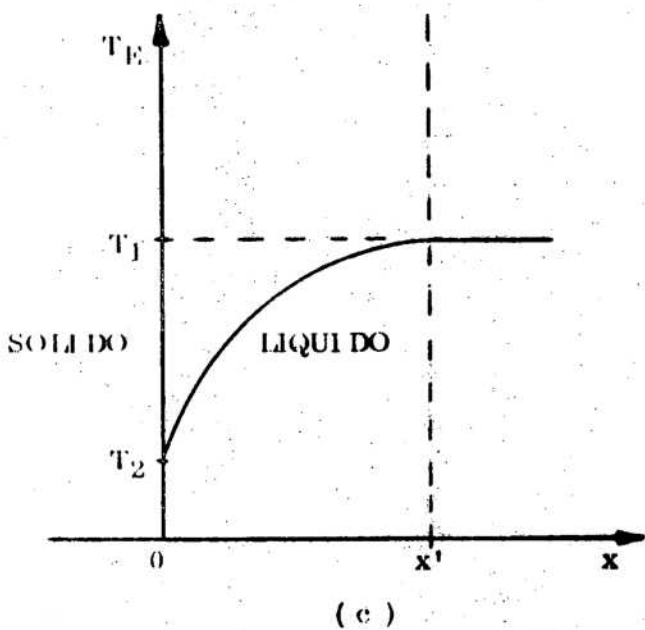
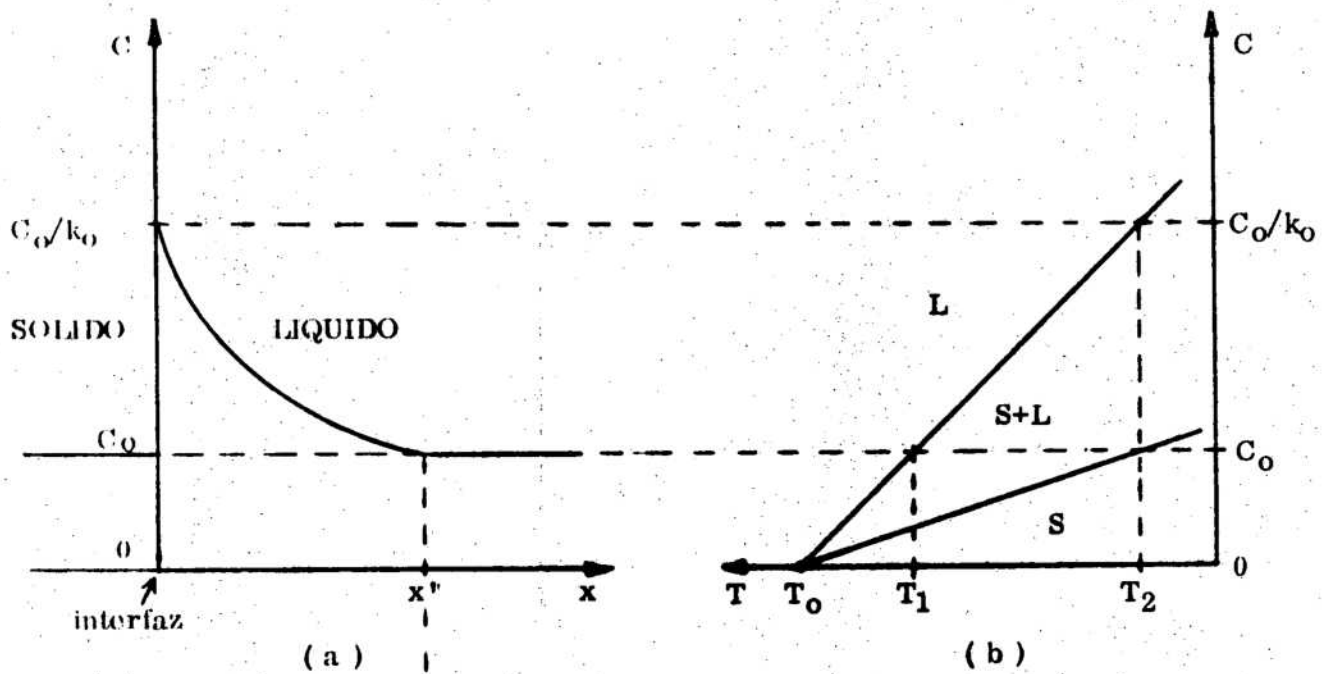


FIGURA I-7

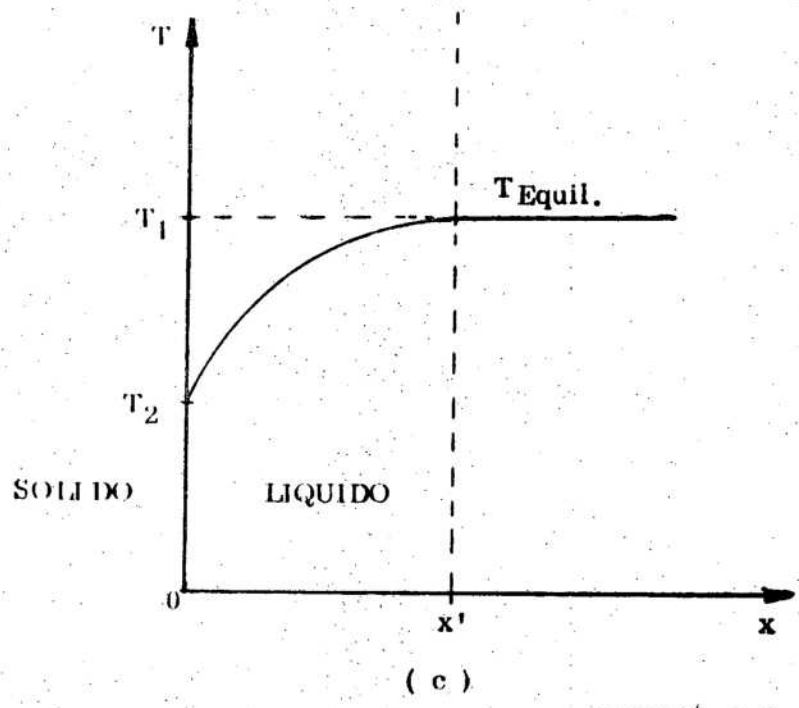
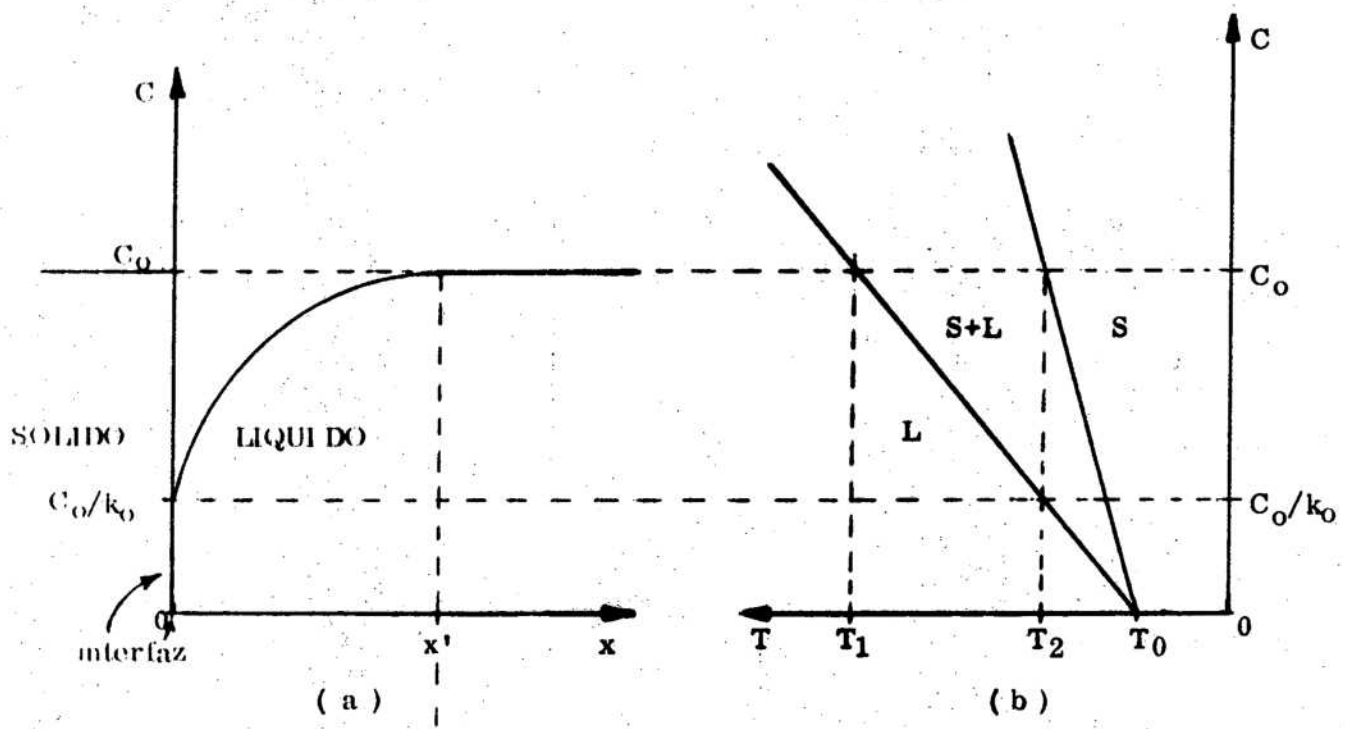


FIGURA I-8

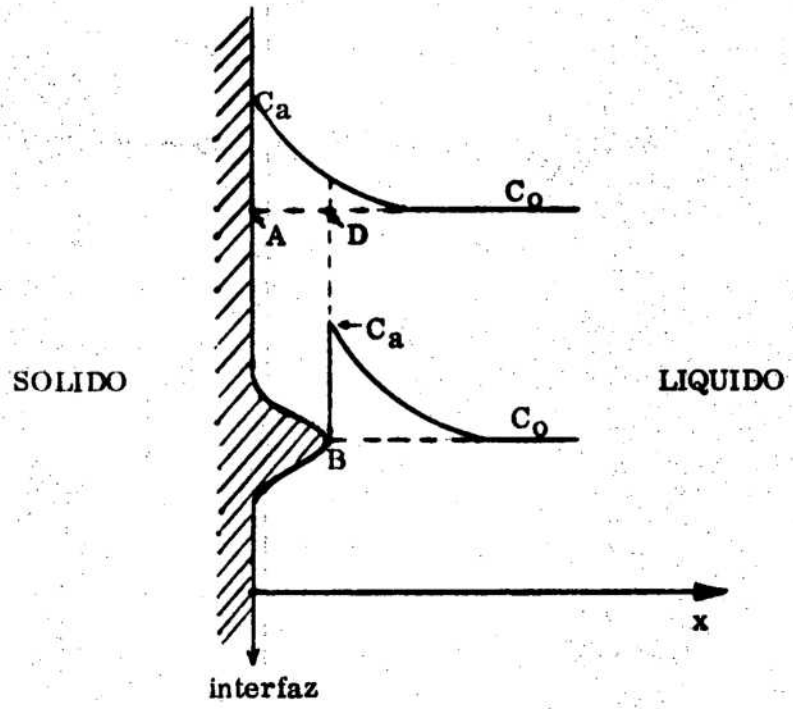


FIGURA I-9

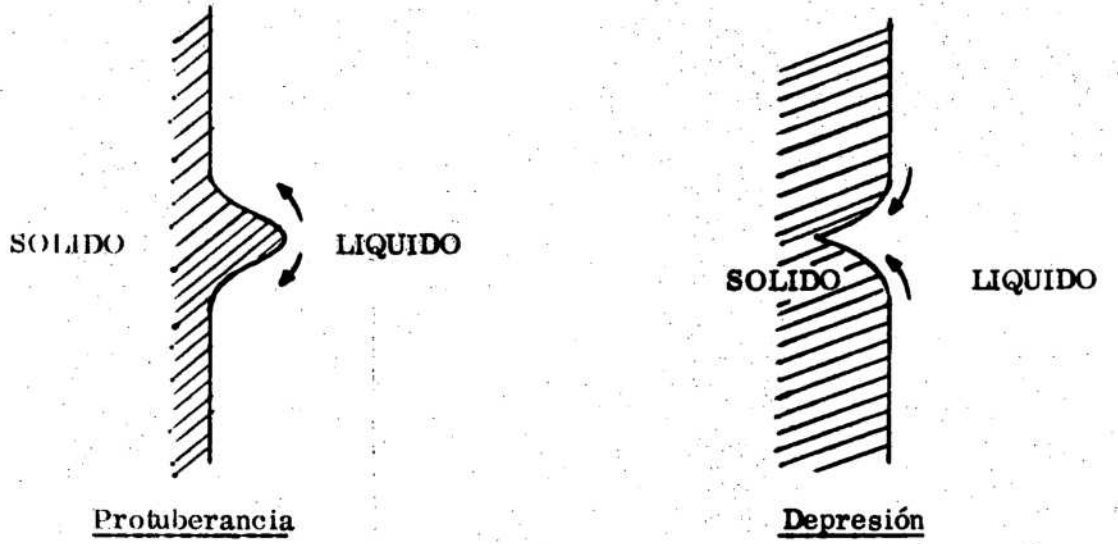


FIGURA I-10

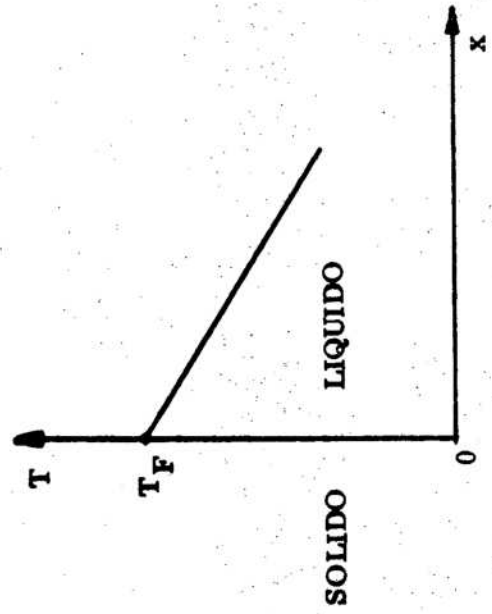
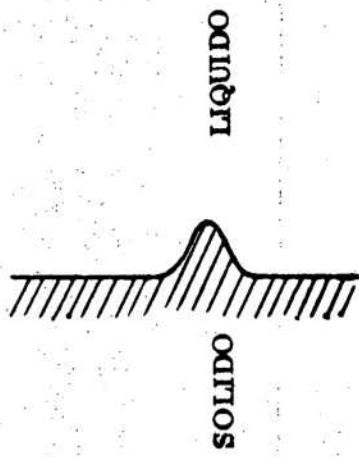


FIGURA I-12

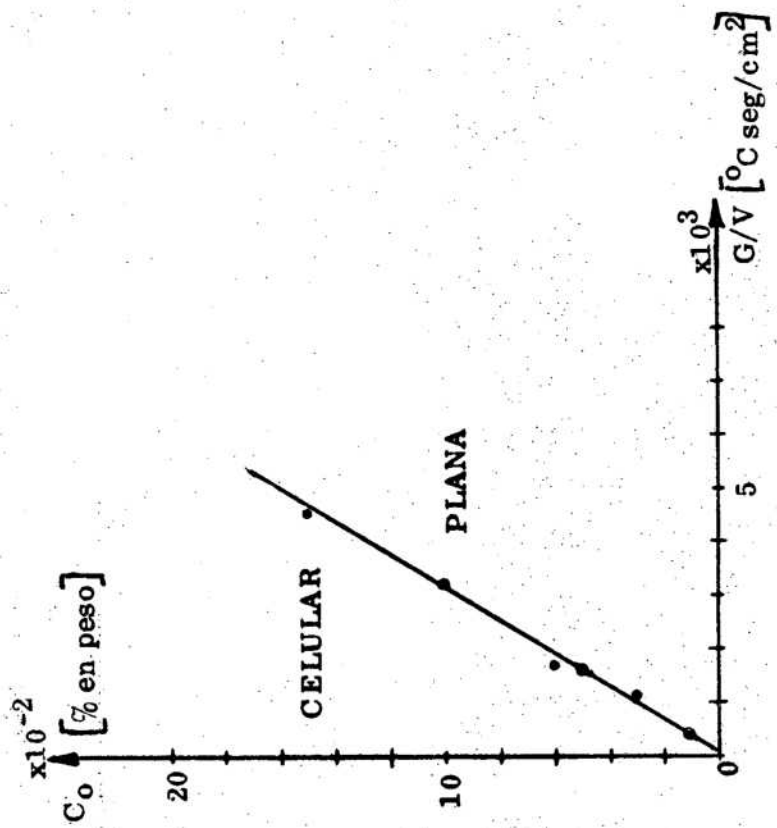


FIGURA I-11

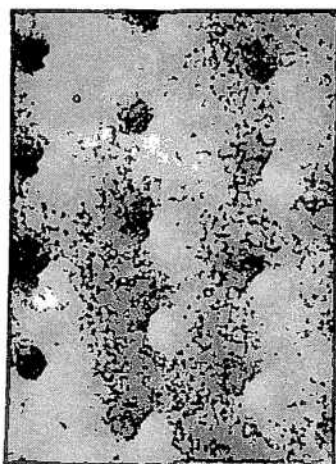


FIGURA I-13

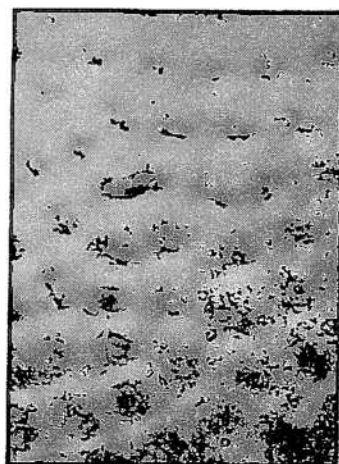


FIGURA I-14

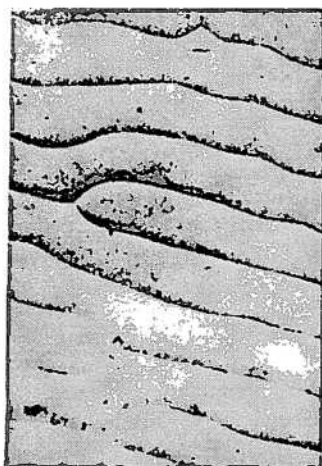


FIGURA I-15

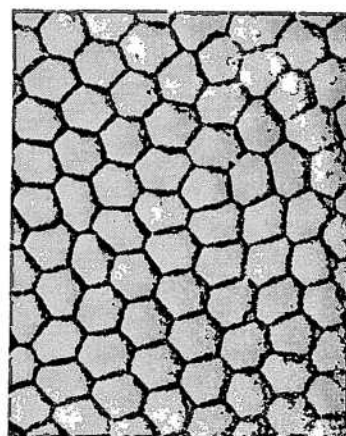


FIGURA I-16

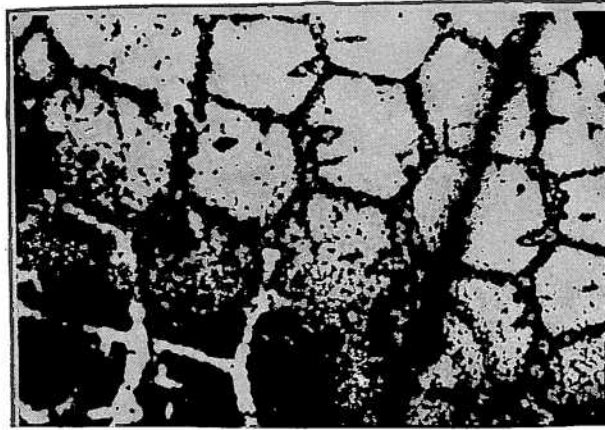


FIGURA I-17

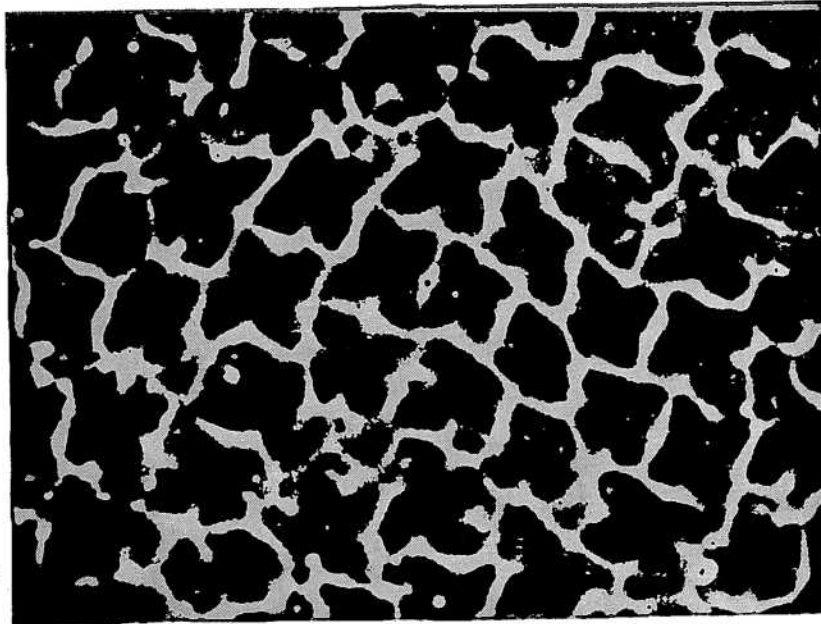
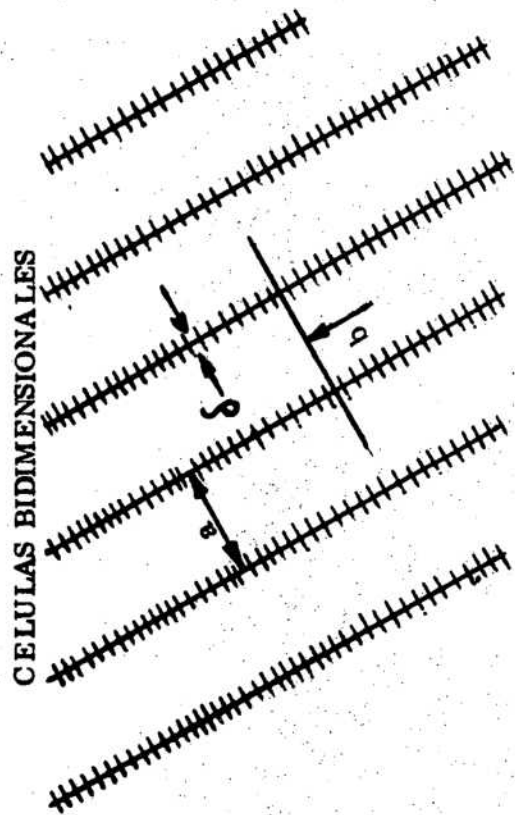
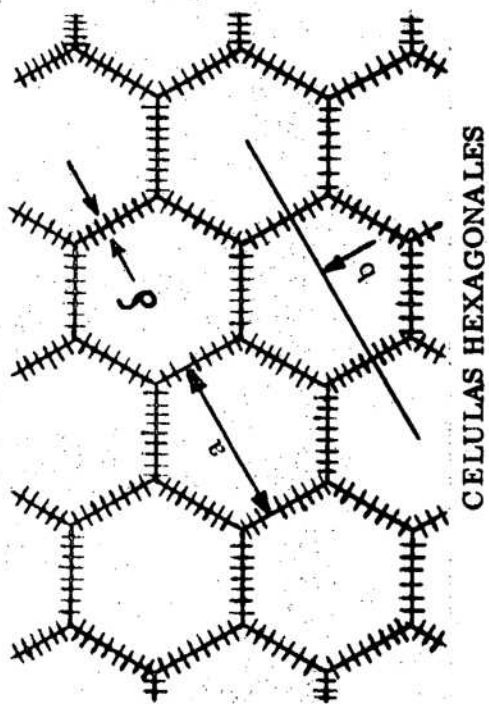


FIGURA I-18



VISTA LONGITUDINAL

Sección b

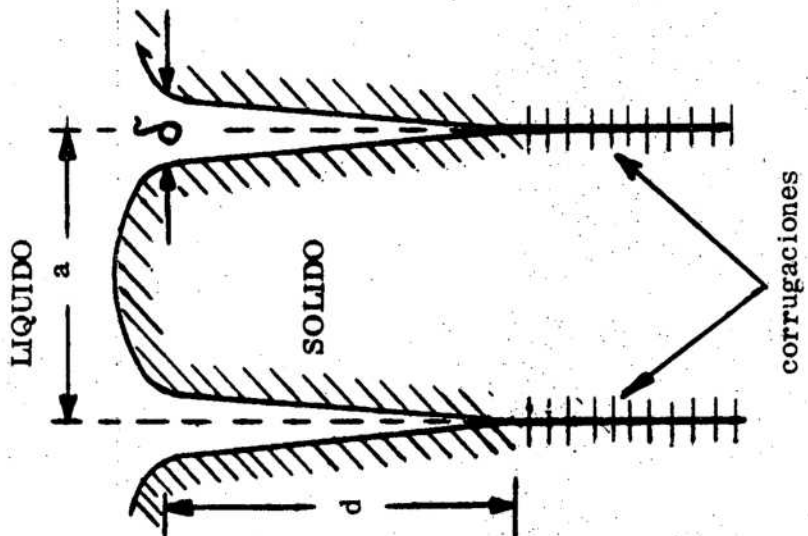


FIGURA I-19

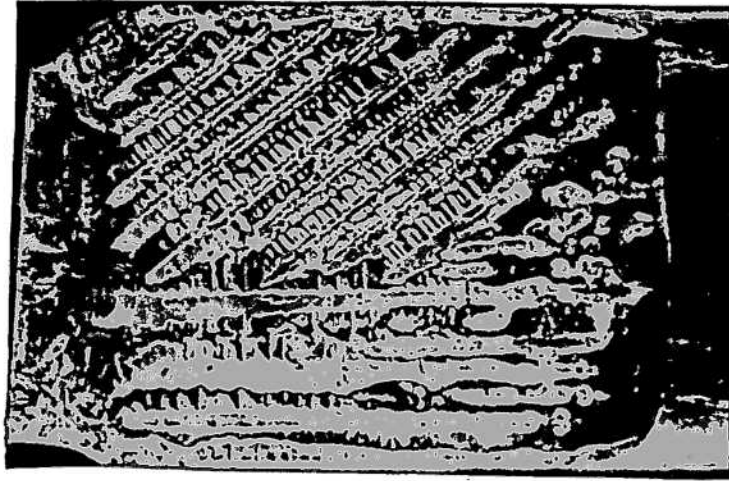


FIGURA I-21

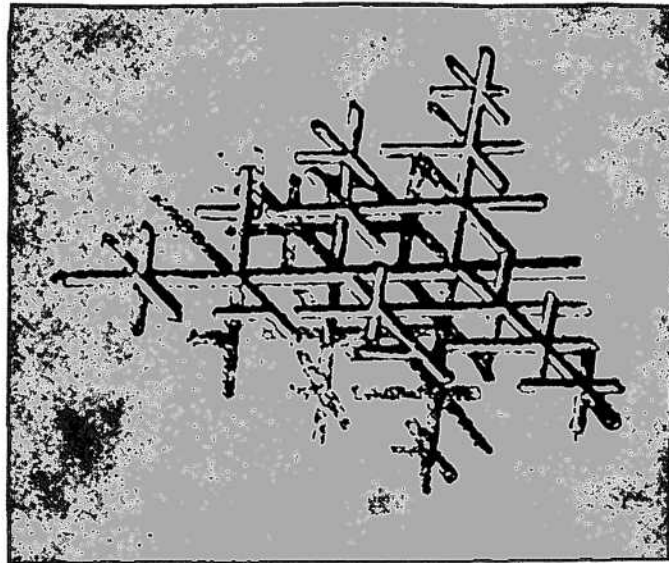


FIGURA I-20

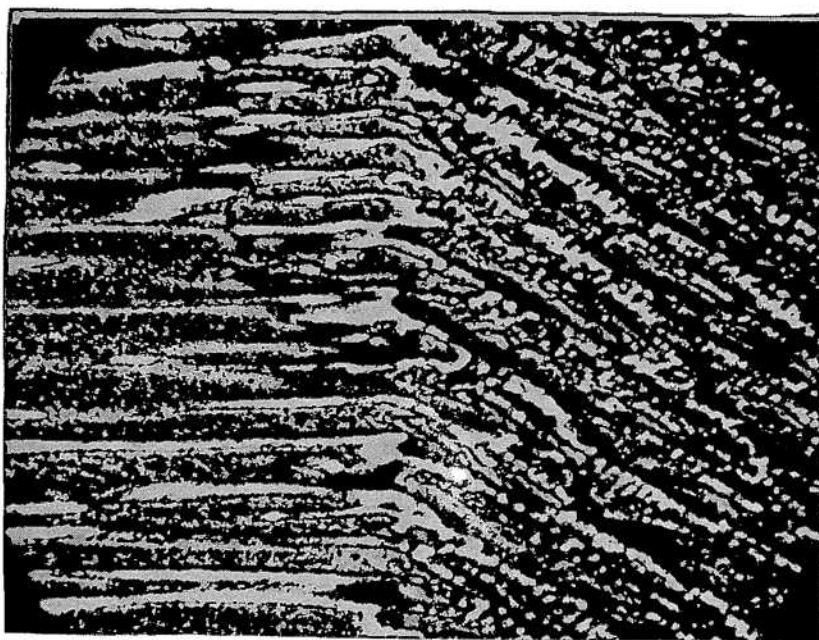


FIGURA I-22

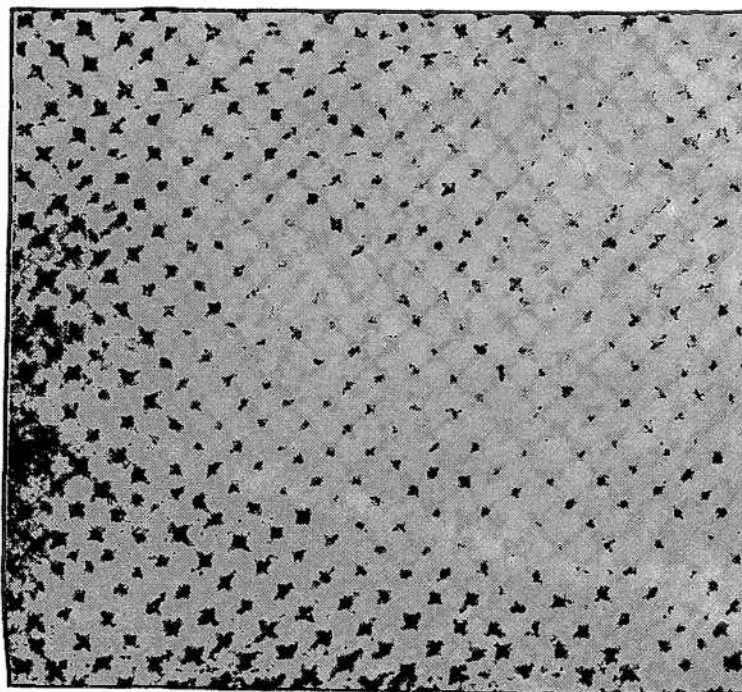


FIGURA I-23

DIRECCION DE  
CRECIMIENTO

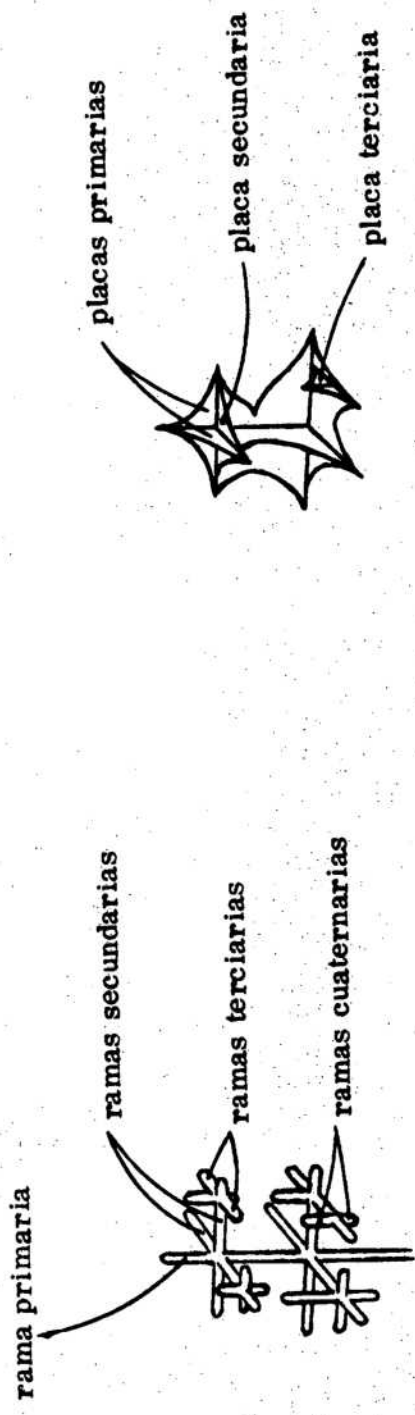
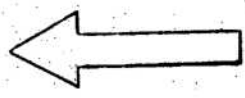


FIGURA I-24

metal  
líquido

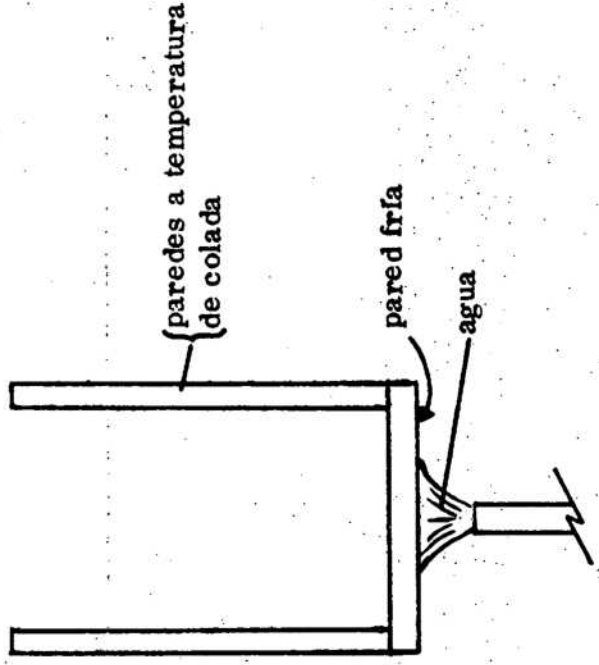


FIGURA I-25



zona columnar

zona acoquillada

FIGURA I-26

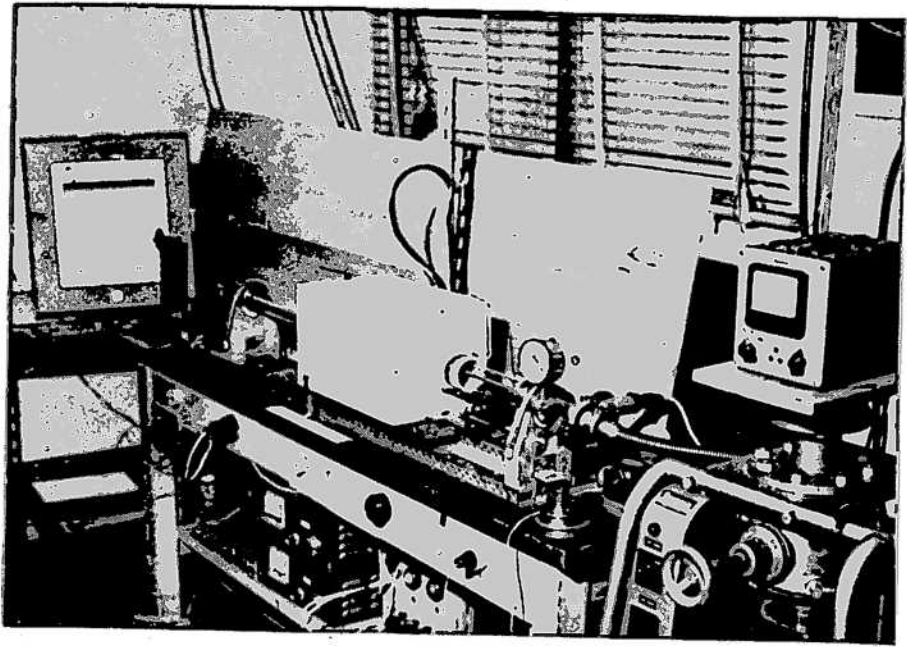


FIGURA II-1

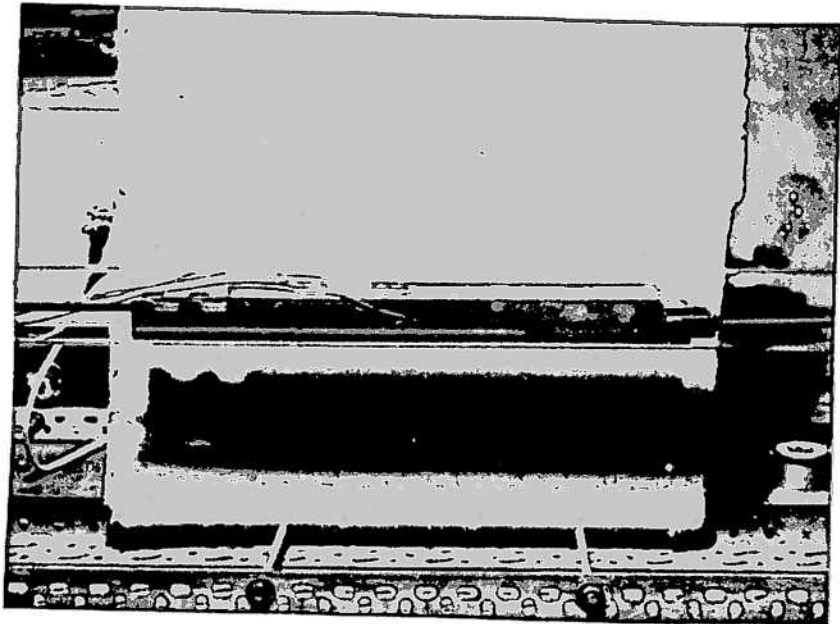


FIGURA II-2

extractor de calor

termocupla móvil

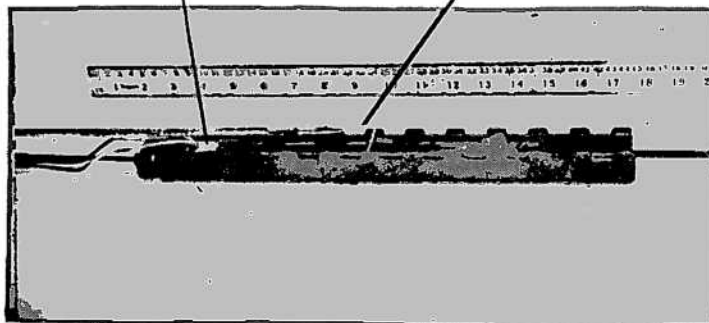


FIGURA II-5

guía de la termocupla

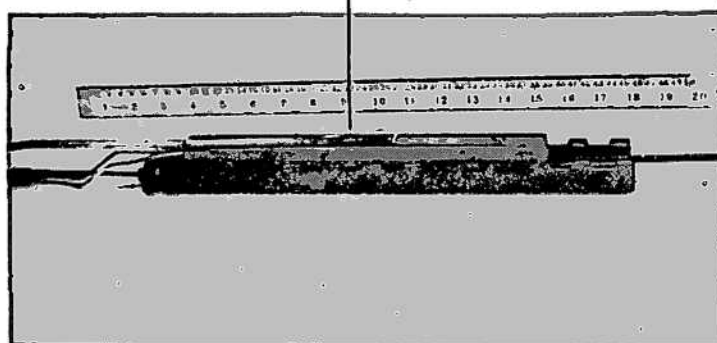


FIGURA II-6

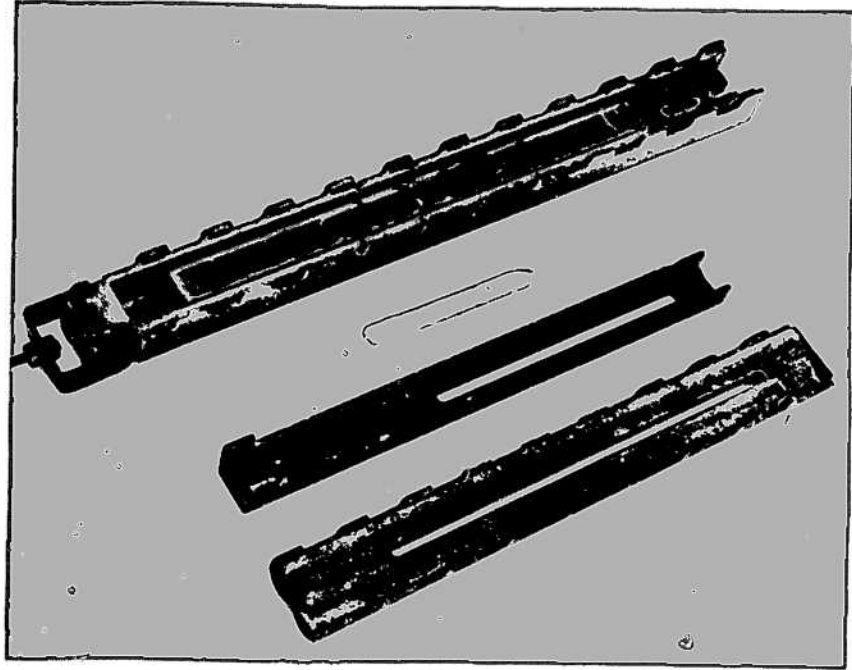


FIGURA II-3

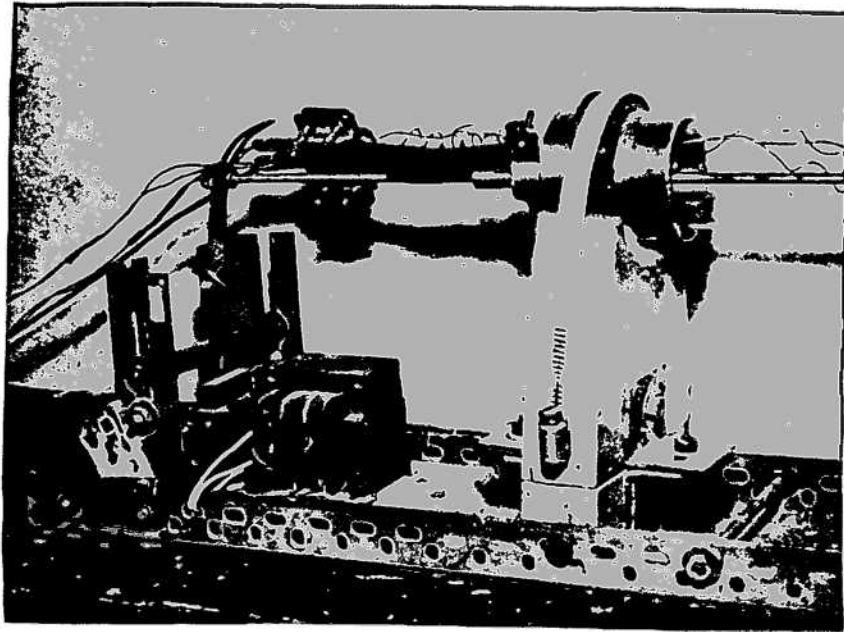


FIGURA II-4

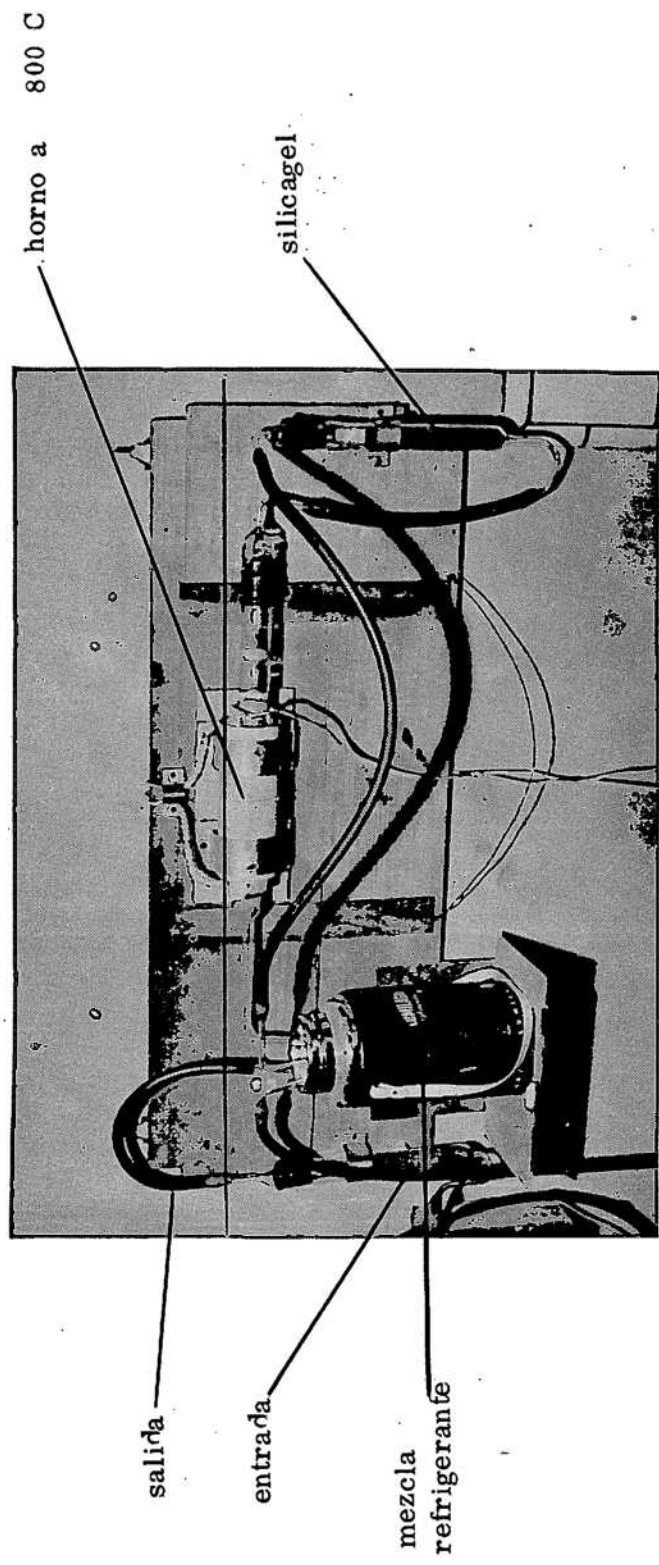


FIGURA II-7

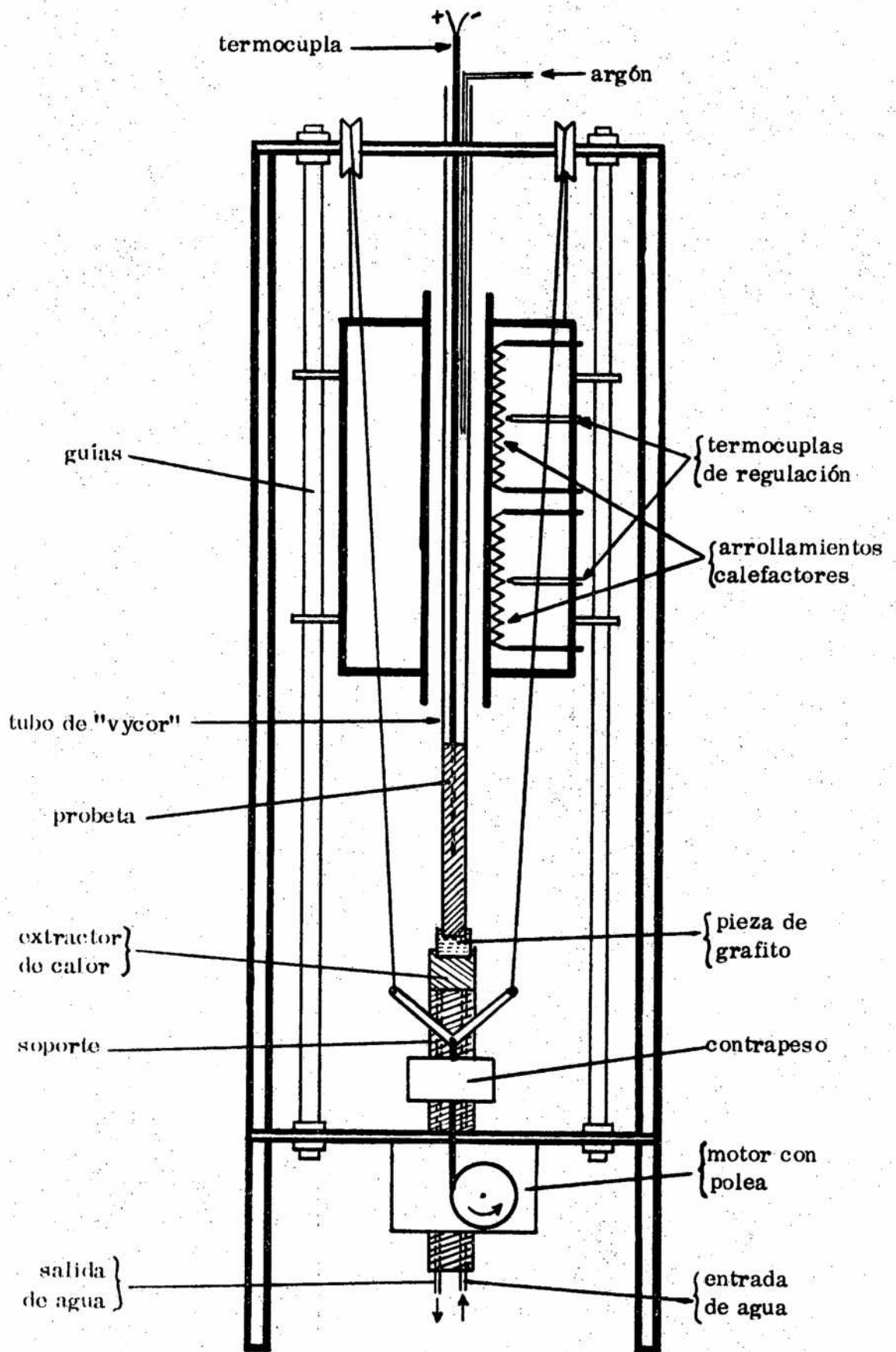


FIGURA II-8

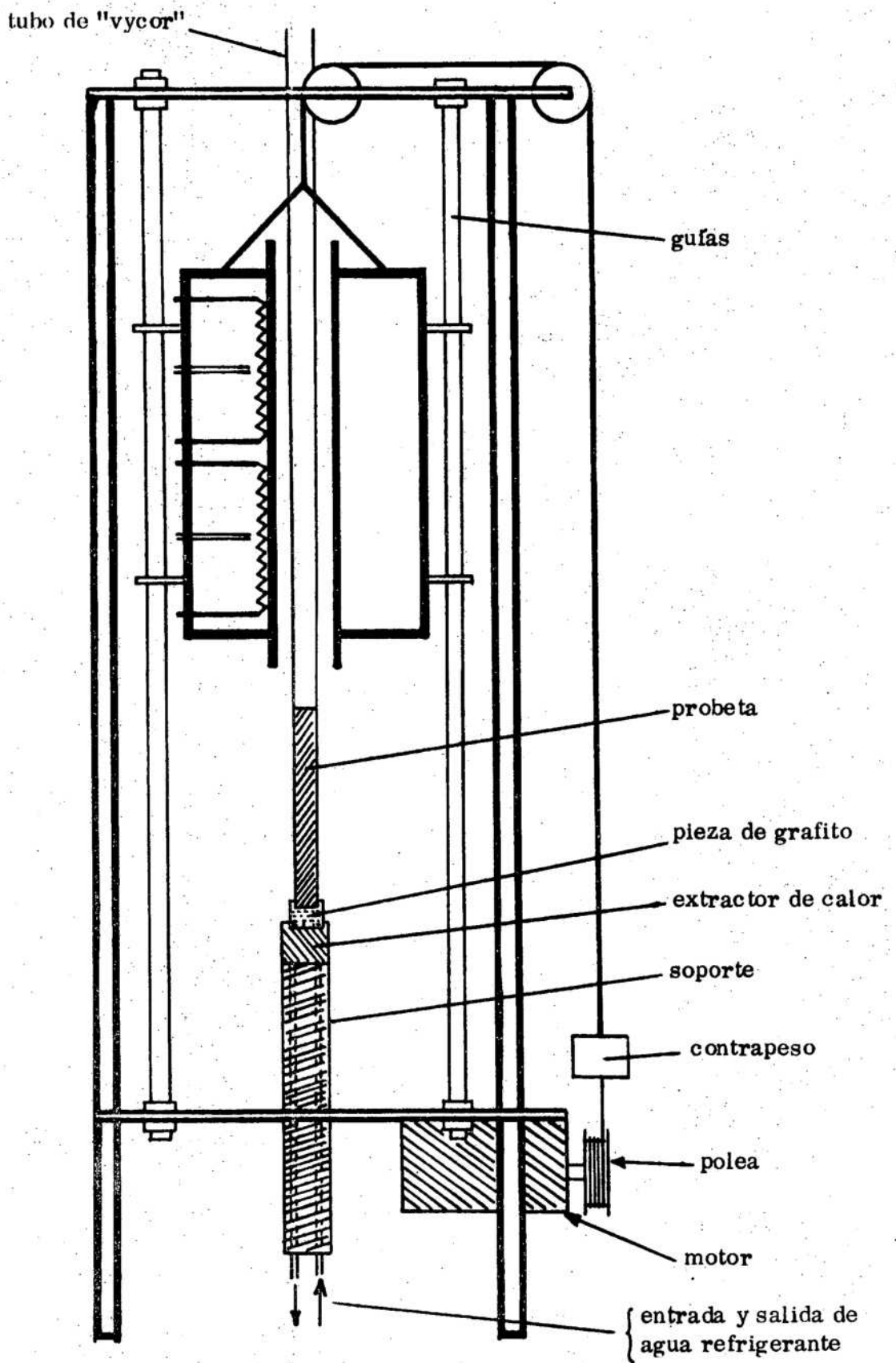


FIGURA II-9



FIGURA II-11

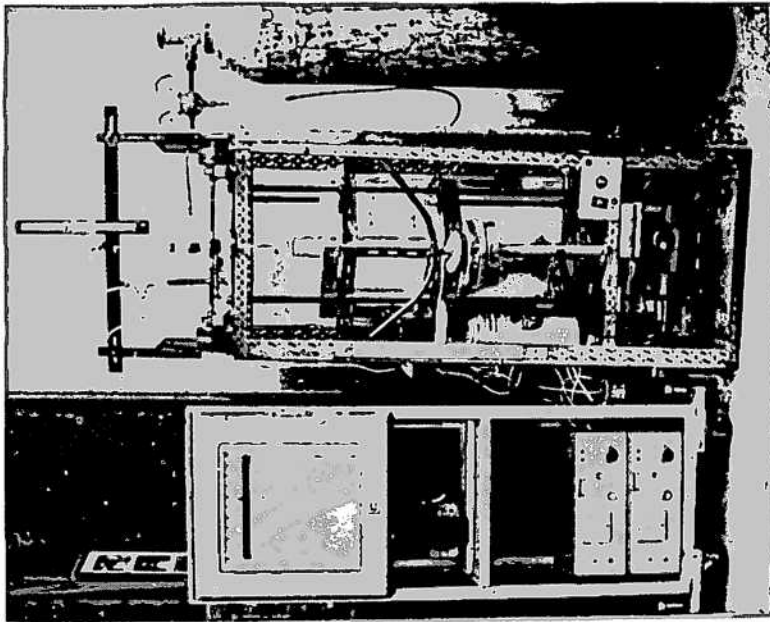


FIGURA II-10

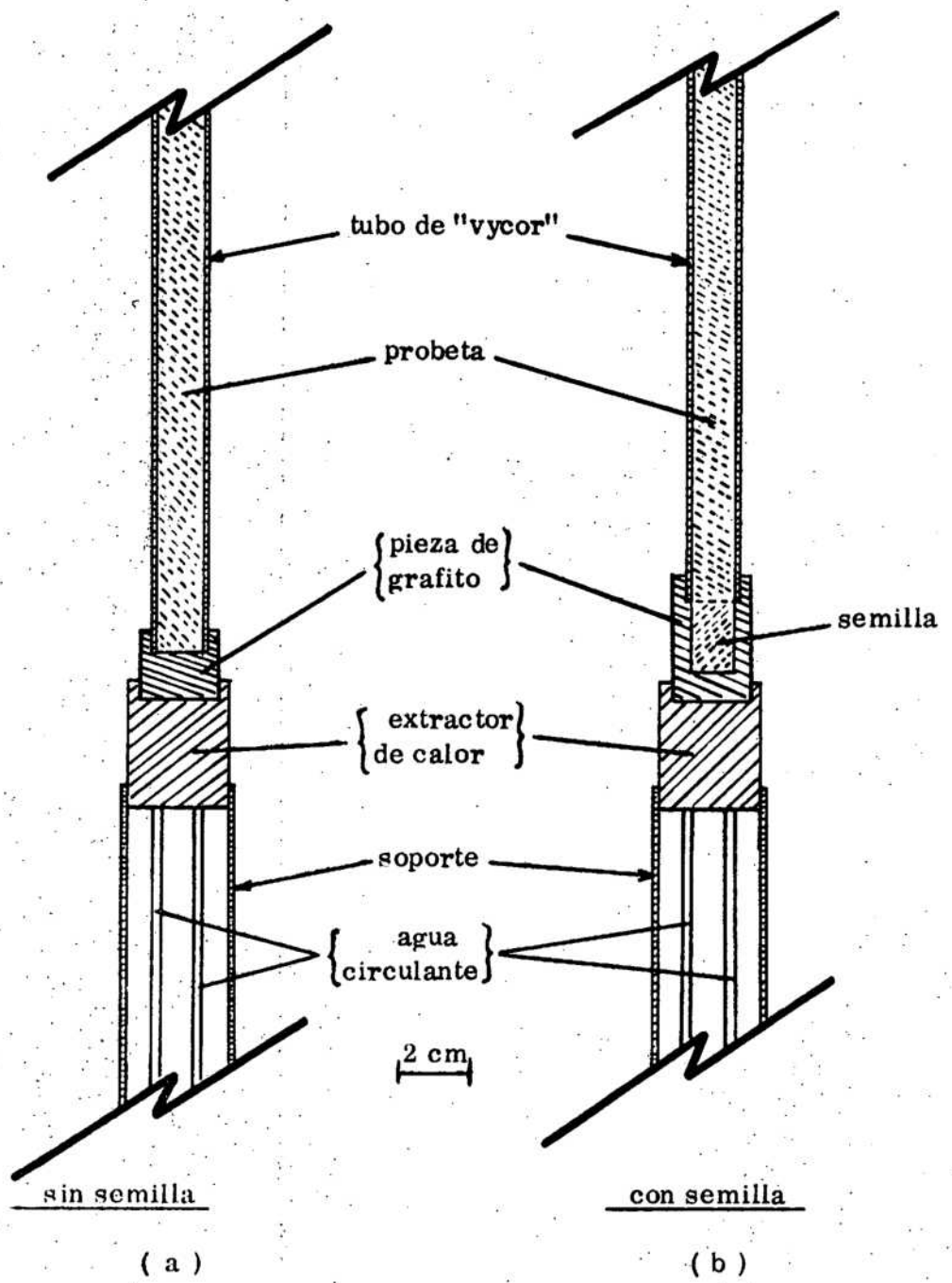


FIGURA II-12

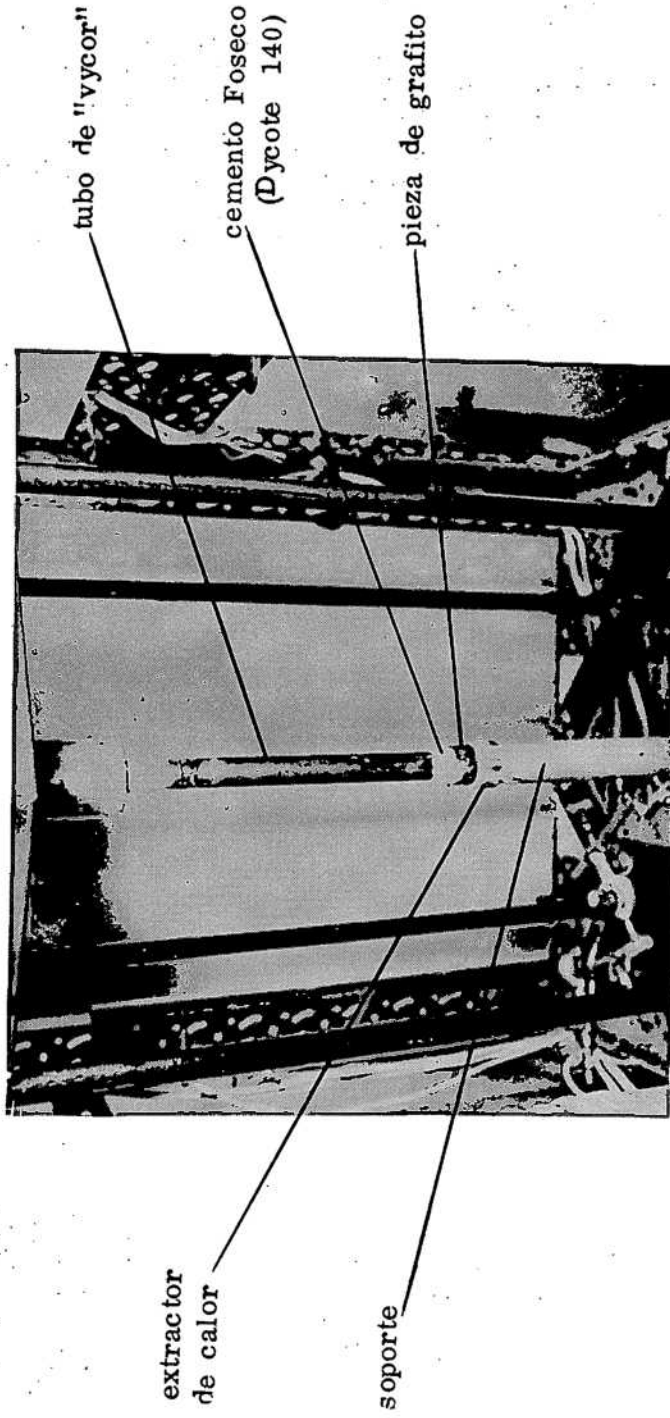


FIGURA II-13

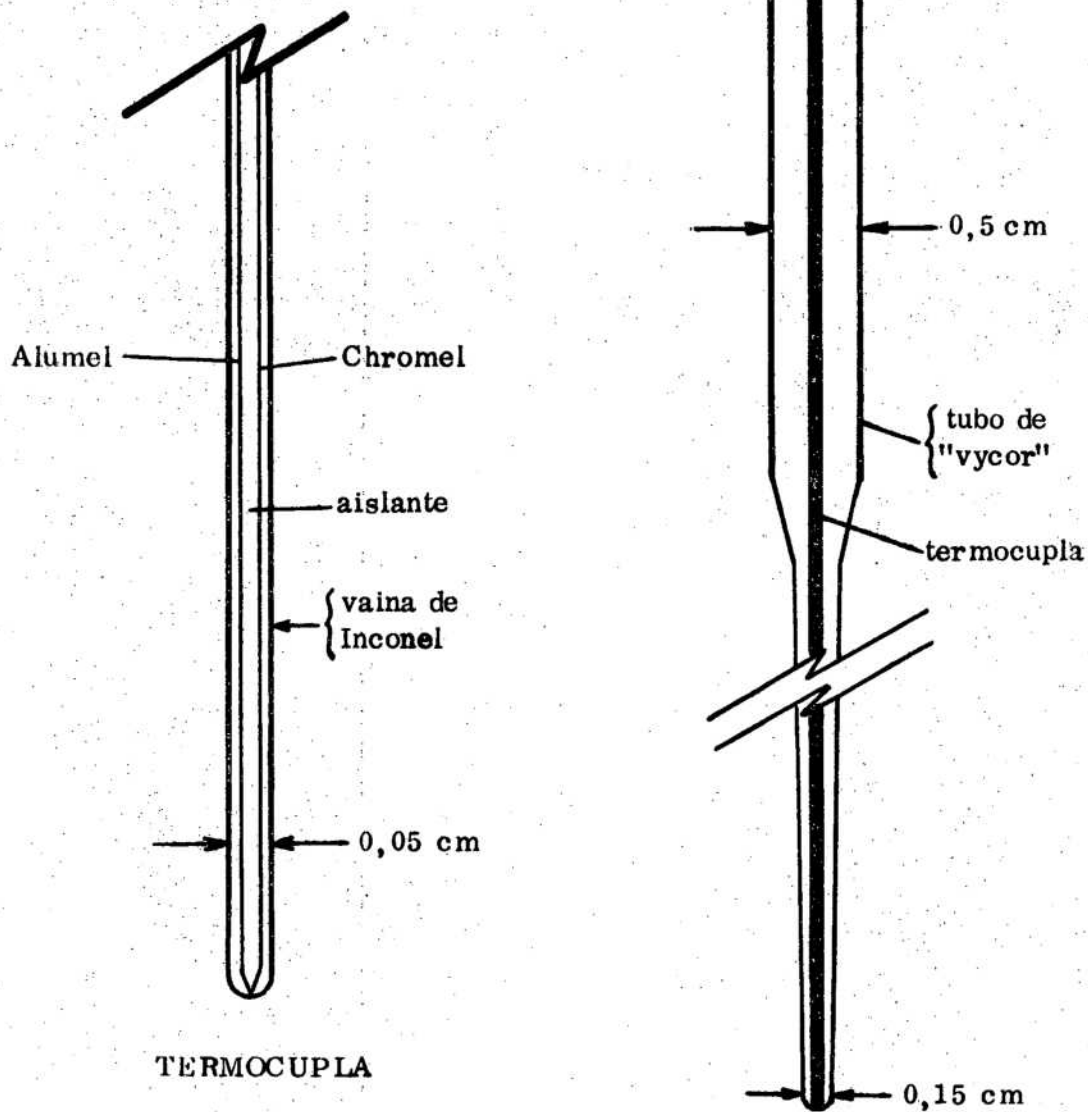


FIGURA II-14

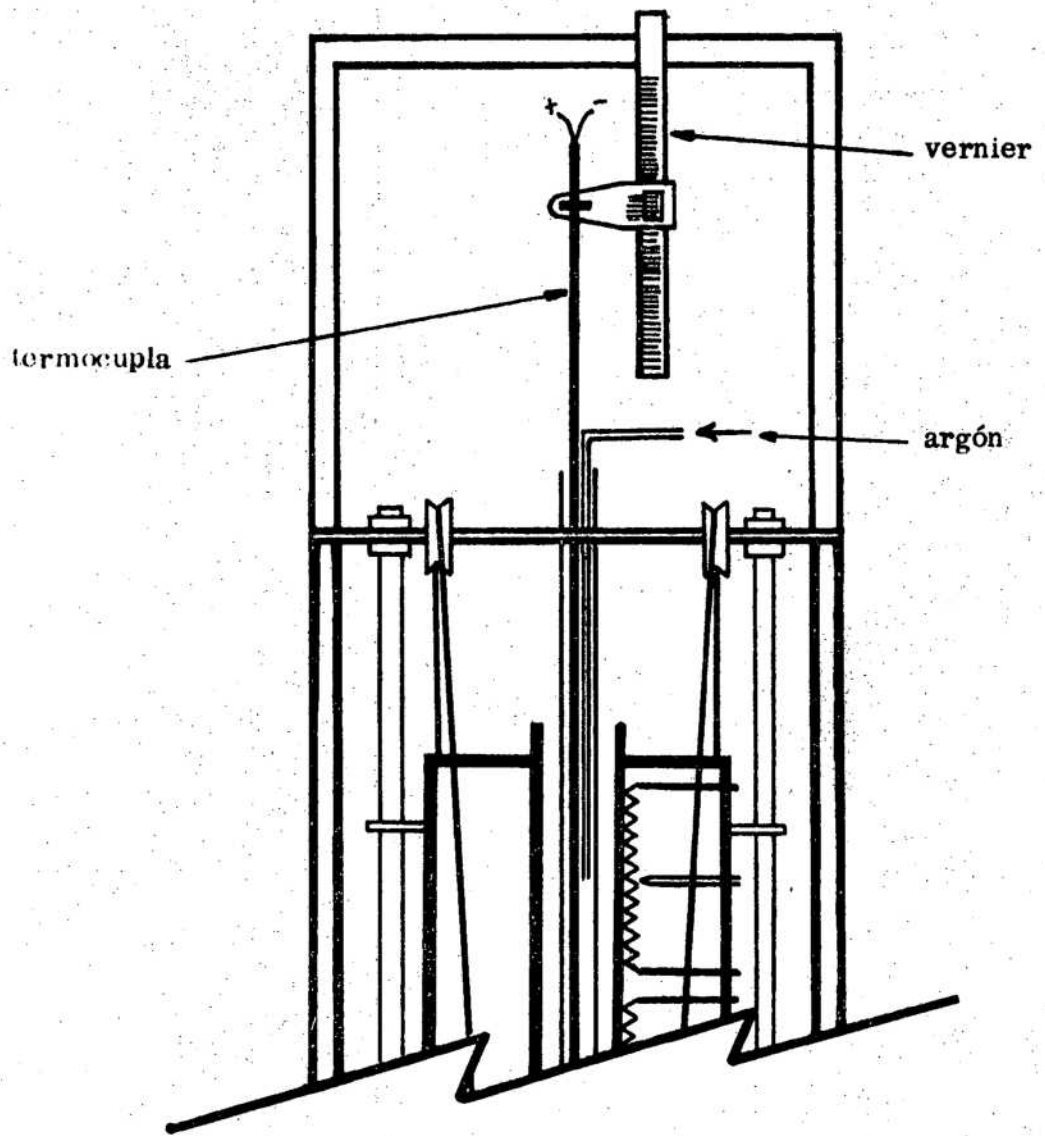


FIGURA II-15

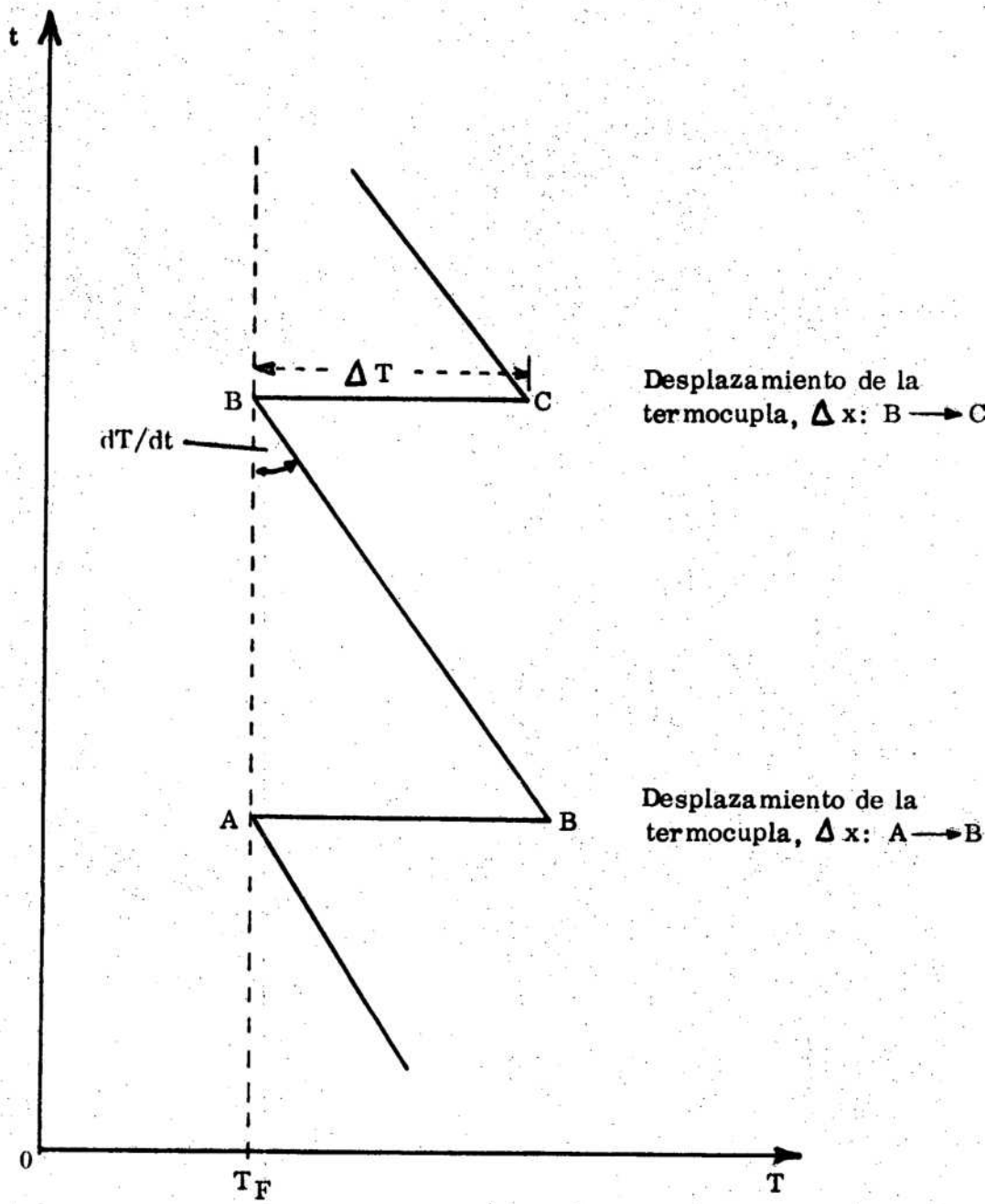


FIGURA II-16

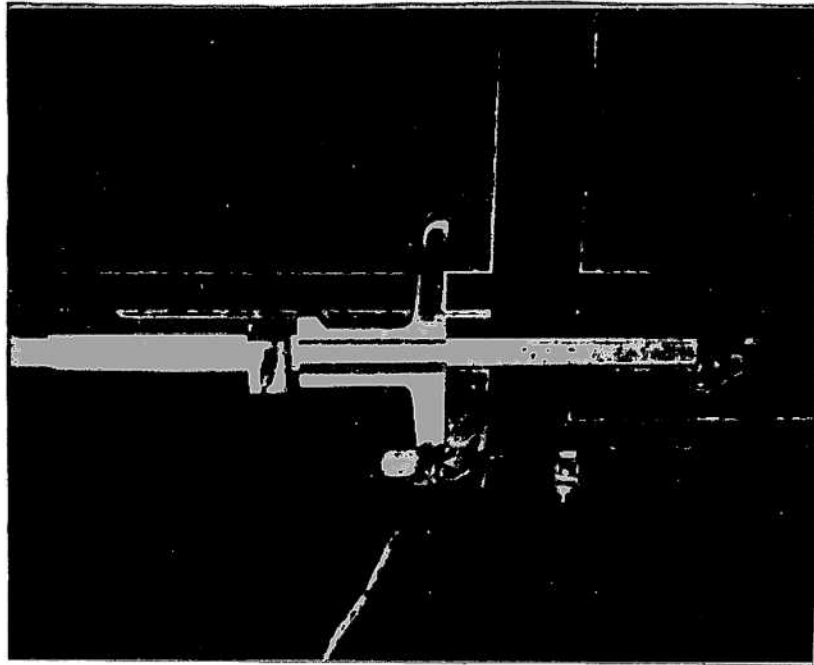


FIGURA II-18

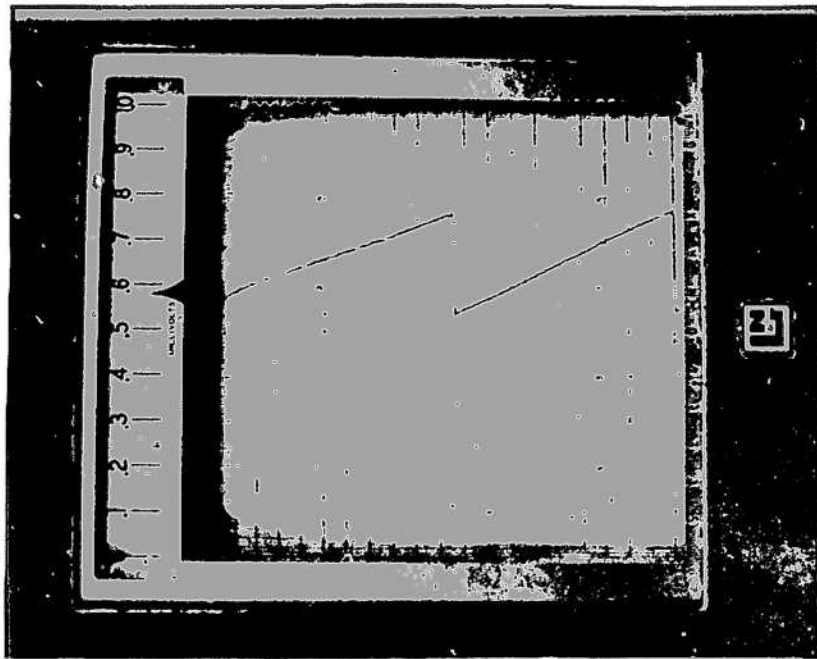


FIGURA II-17

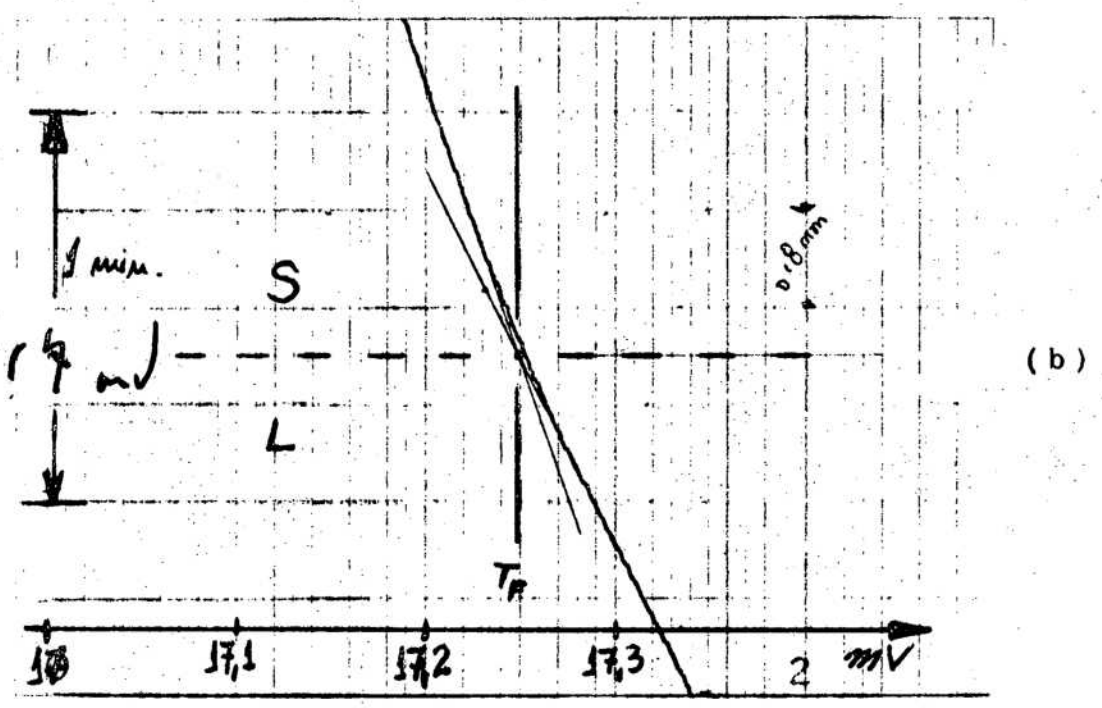
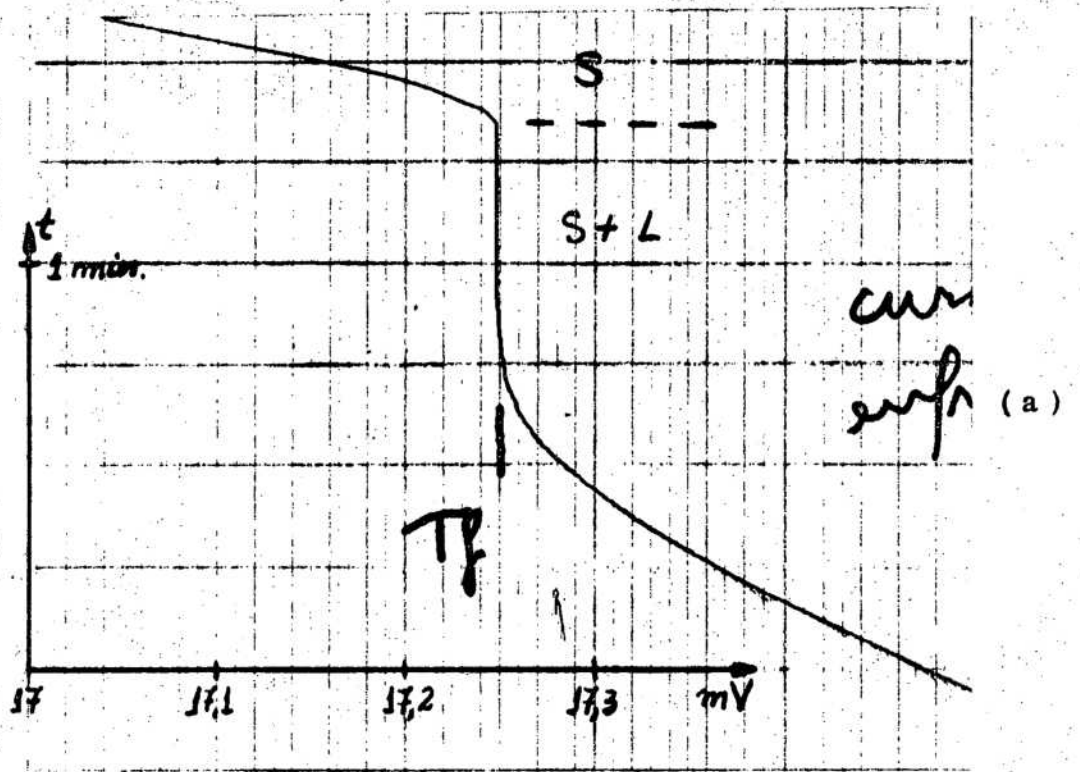


FIGURA II-19

# INERCIAS de la TERMOCUPLA.

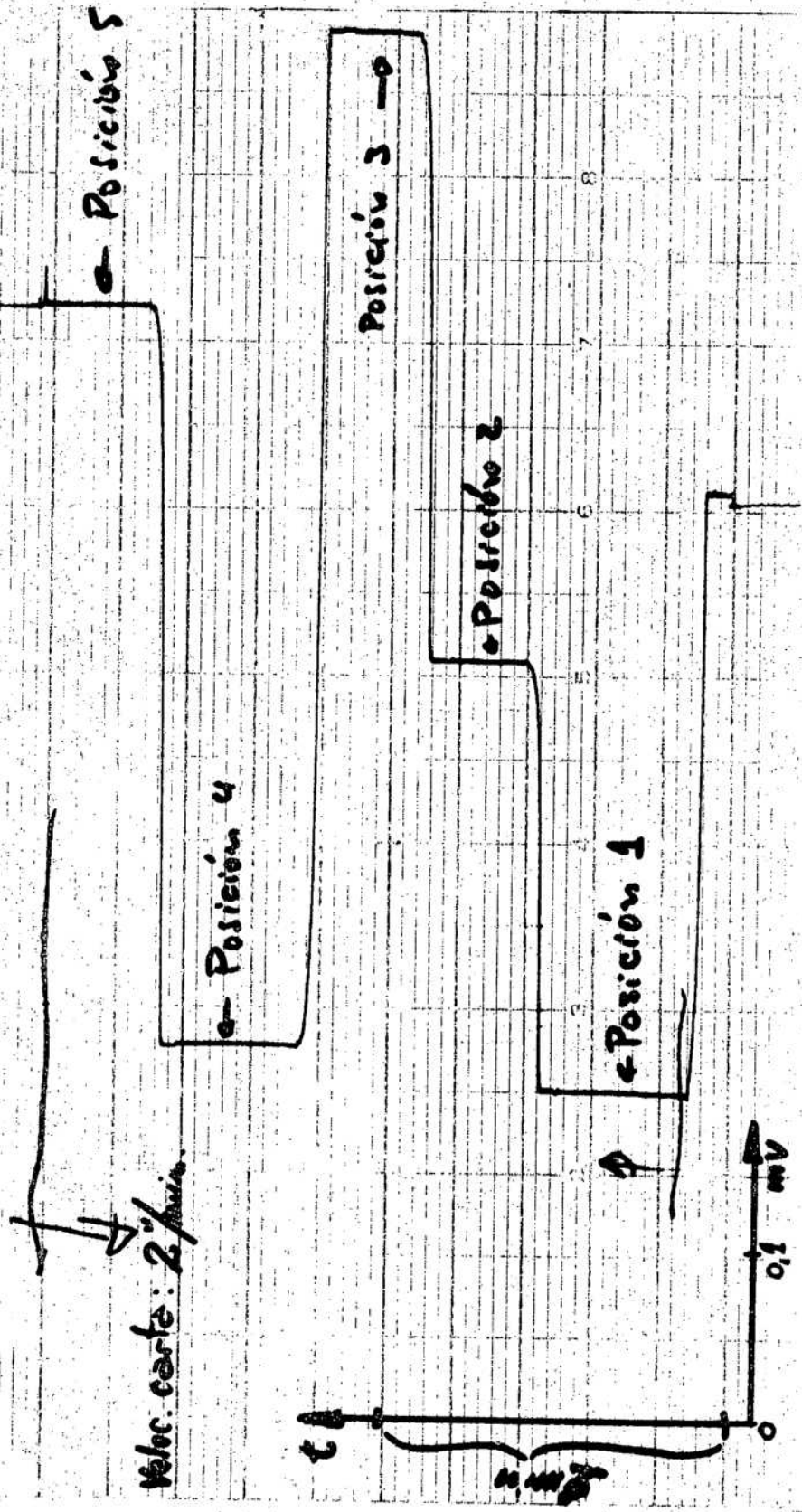


FIGURA II-20

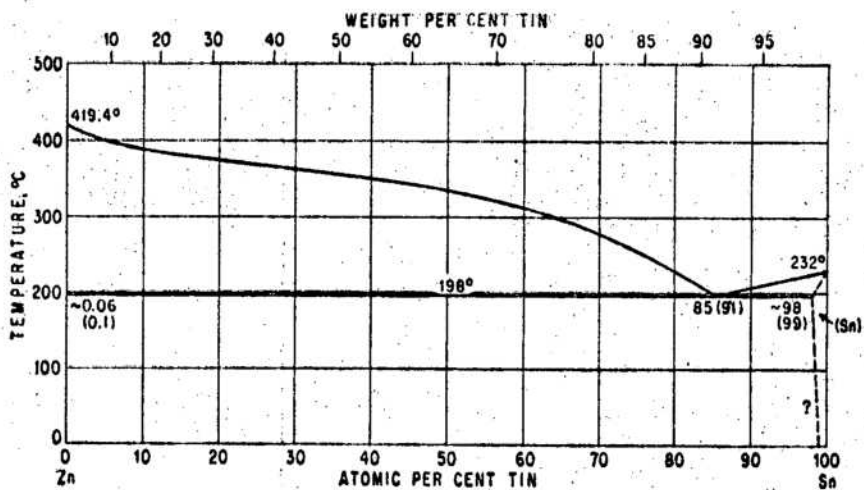


FIGURA II-21

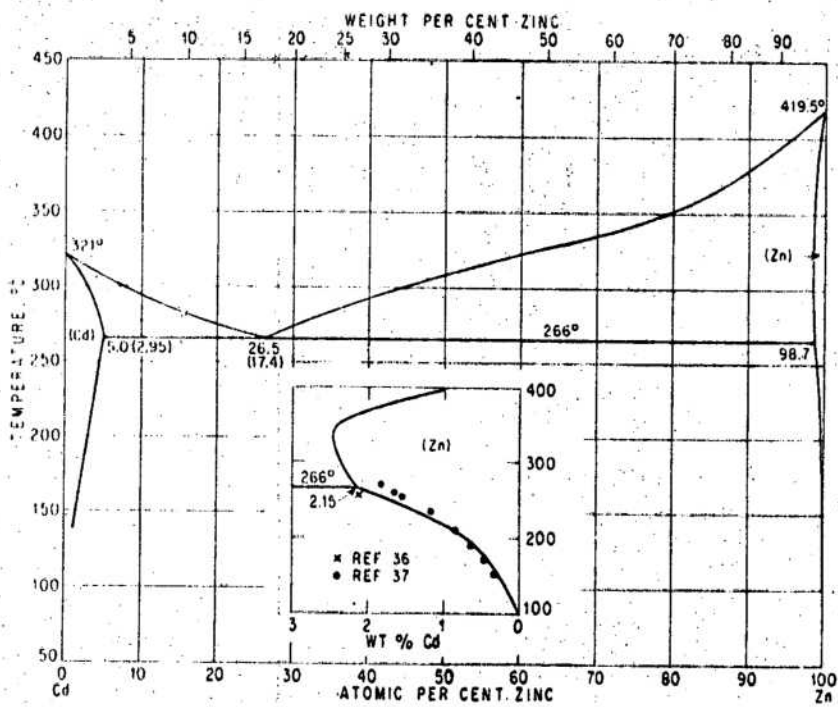


FIGURA II-22

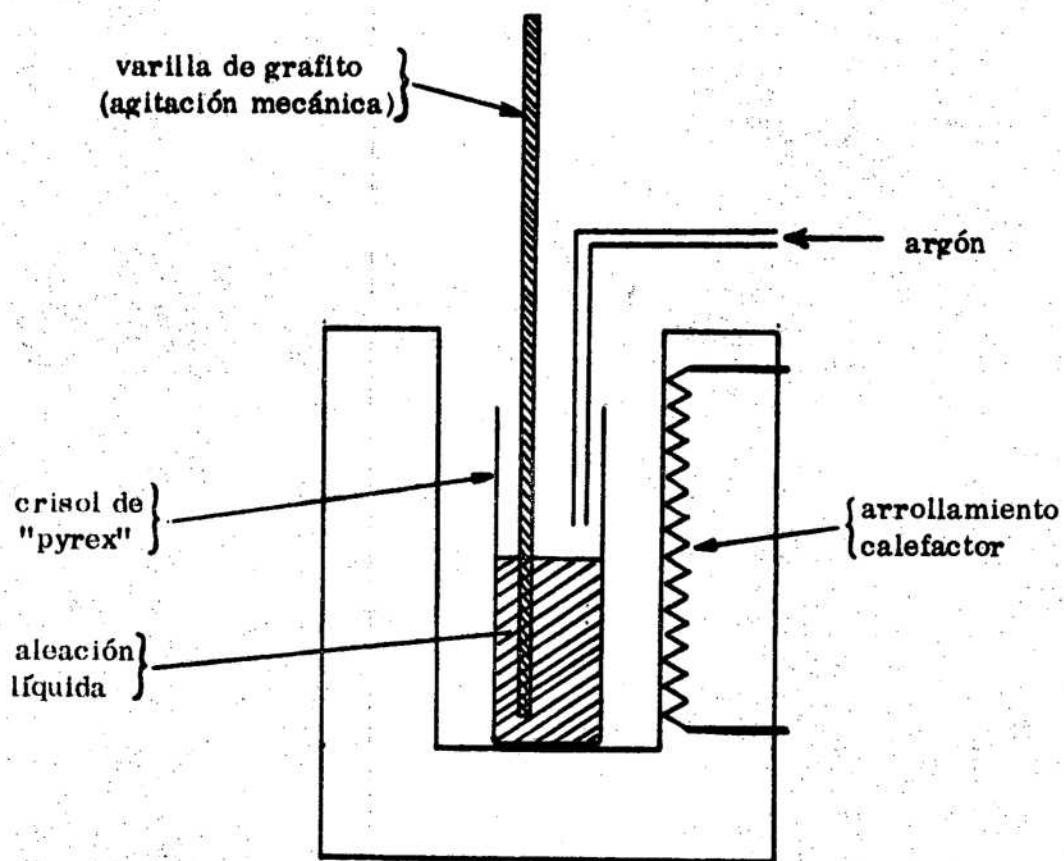


FIGURA II-23



DIRECCION DE CRECIMIENTO

interfaz congelada

corte  
transversal



zona solidificada  
unidireccionalmente

zona solidificada  
rapidamente

FIGURA II-24

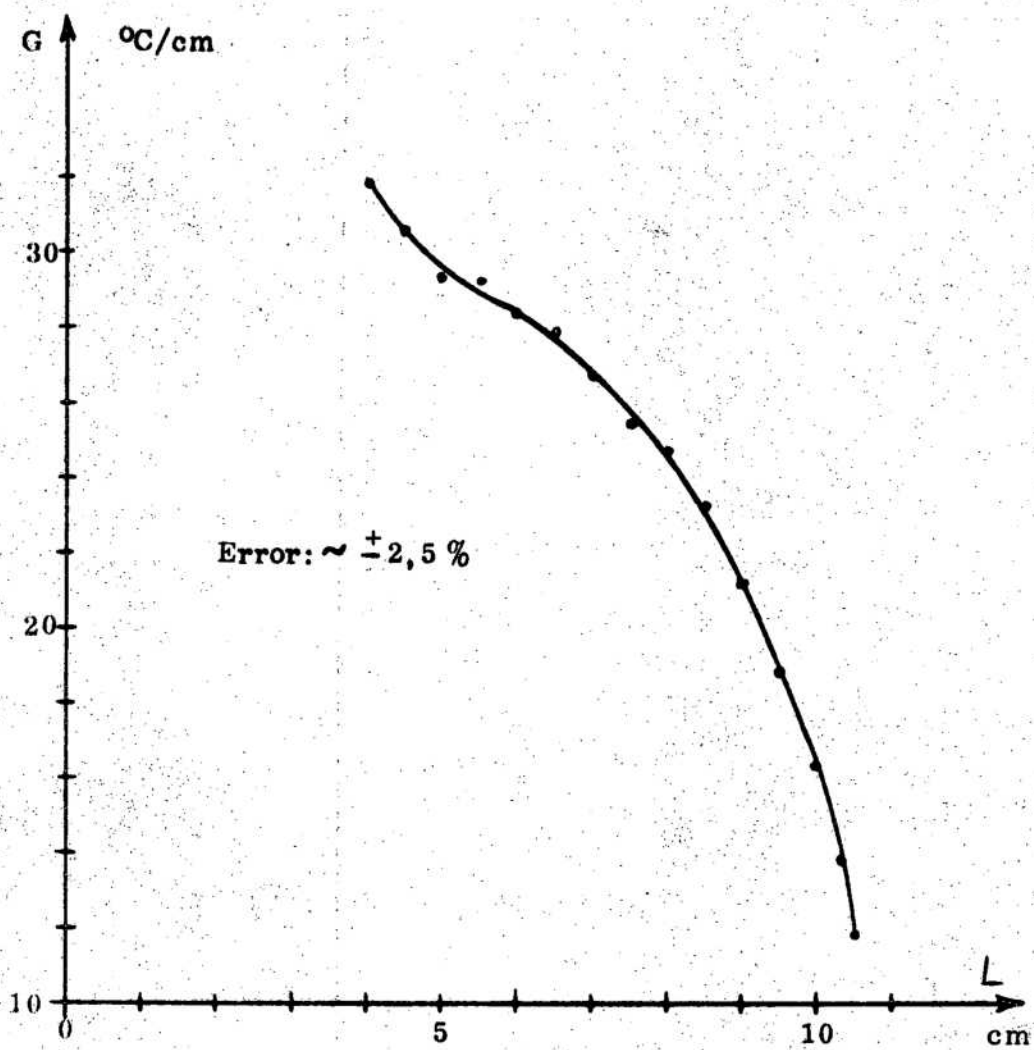


FIGURA III-1

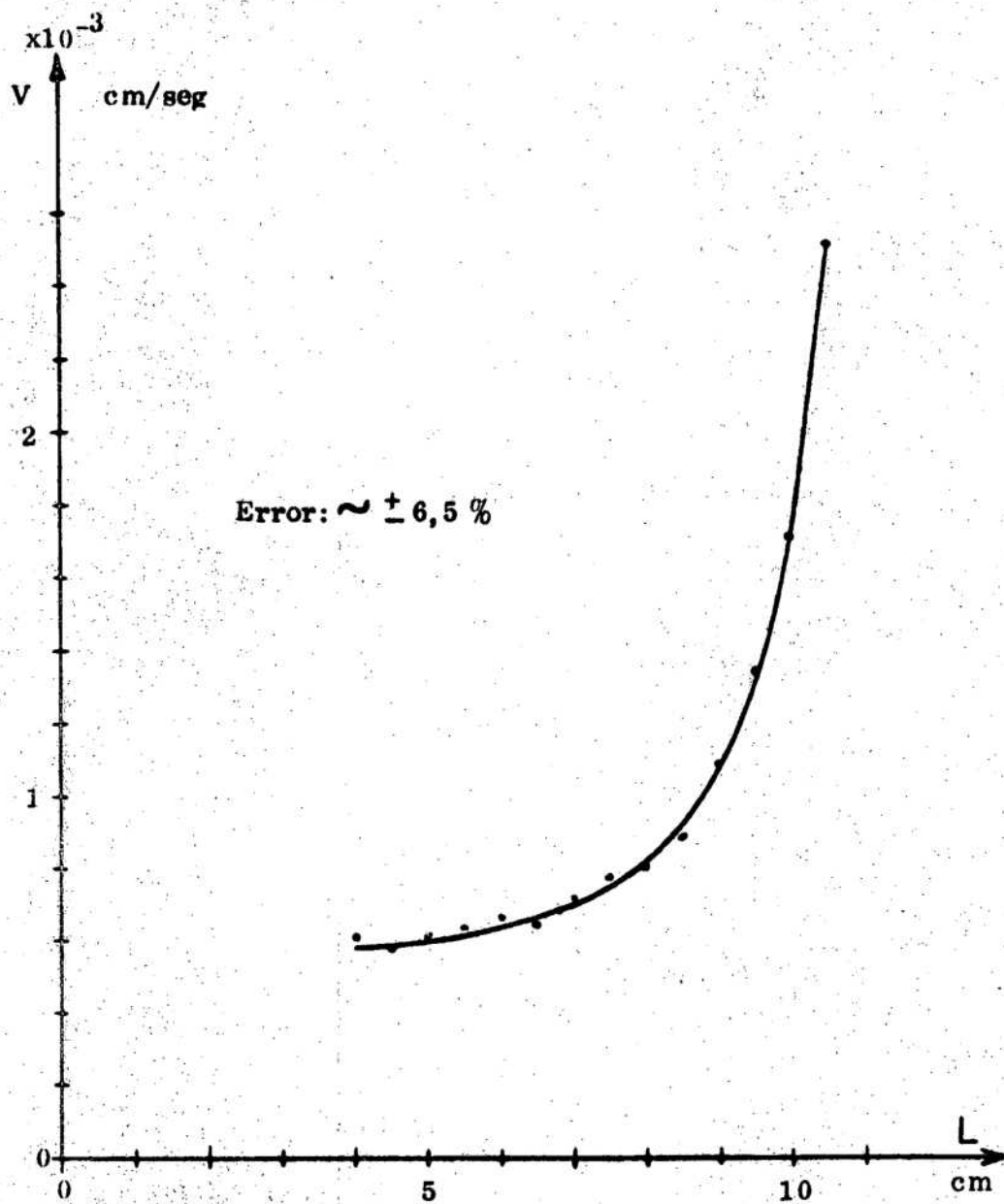


FIGURA III-2

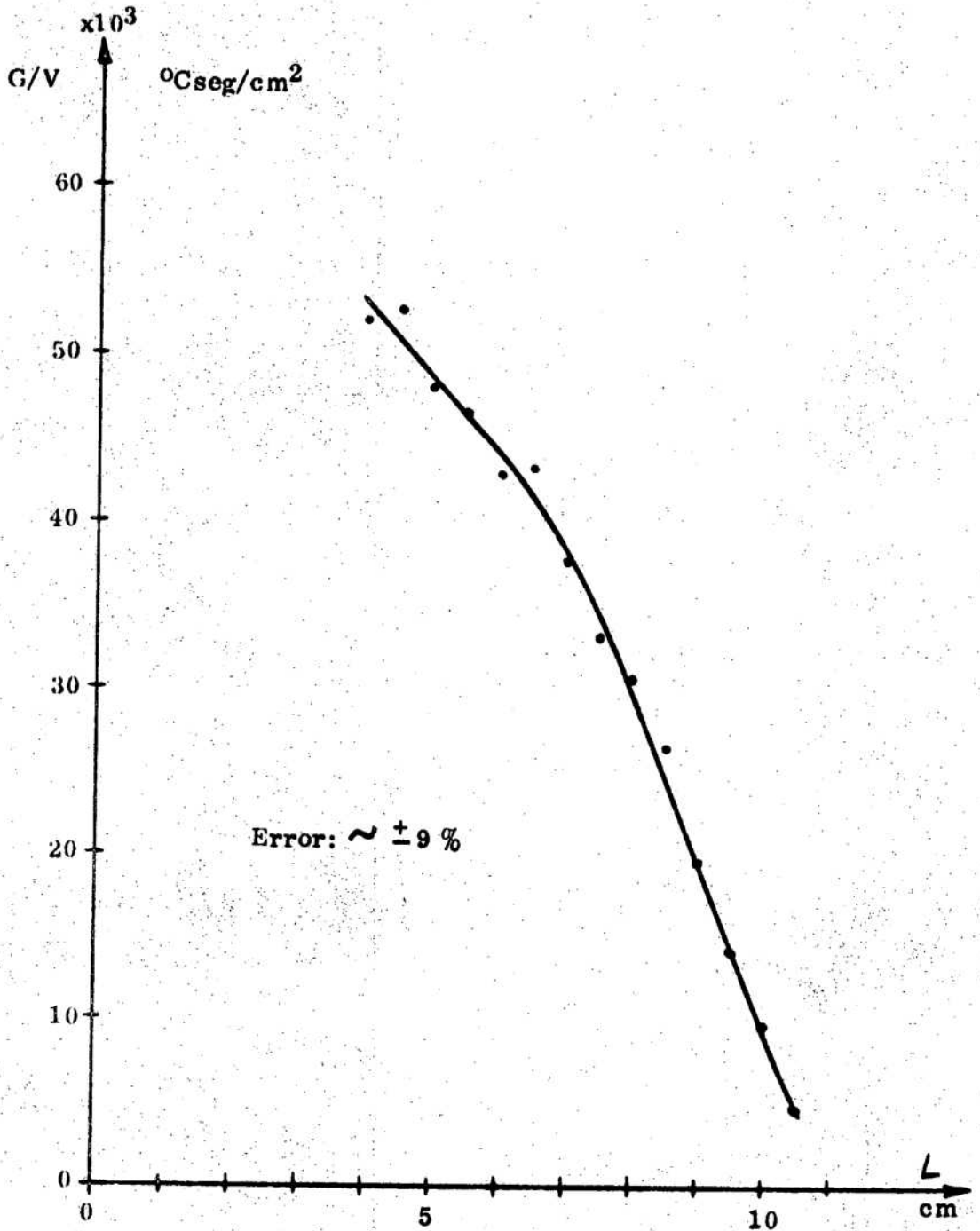


FIGURA III-3

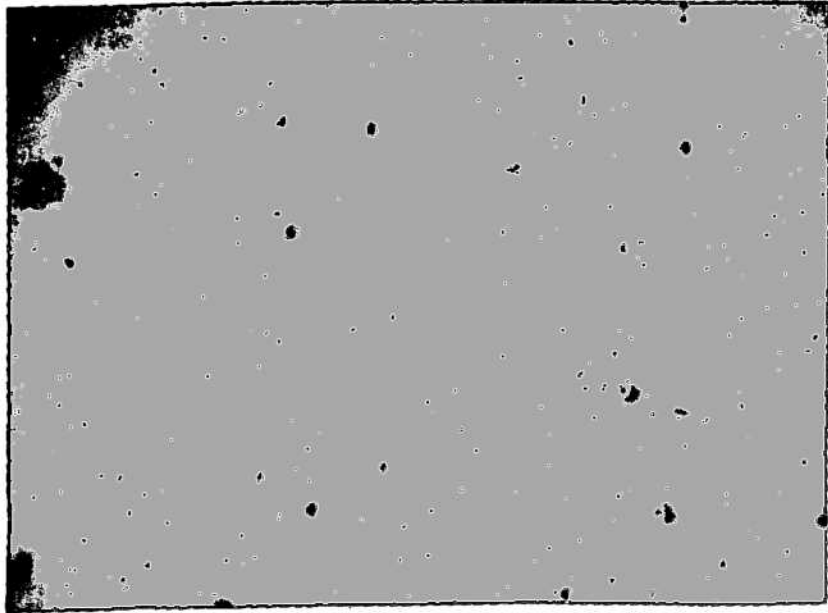


FIGURA III-4

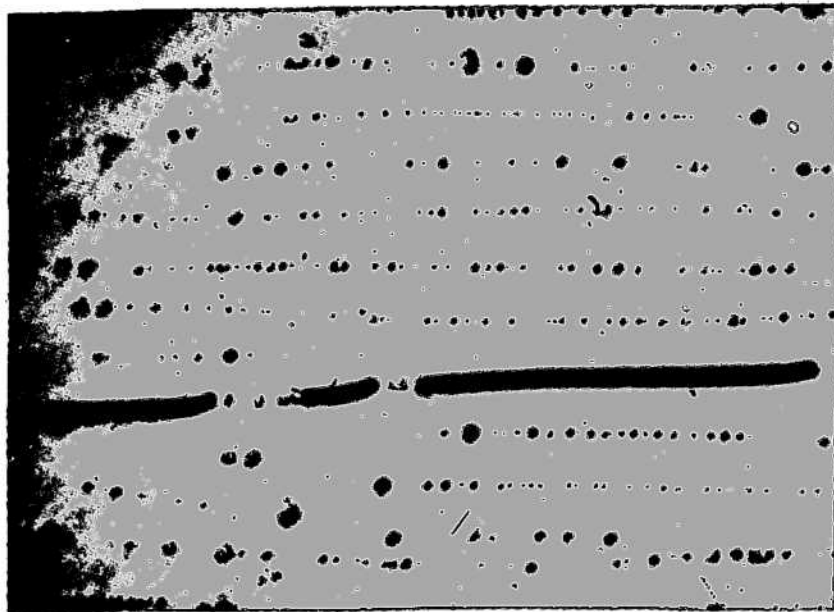


FIGURA III-5

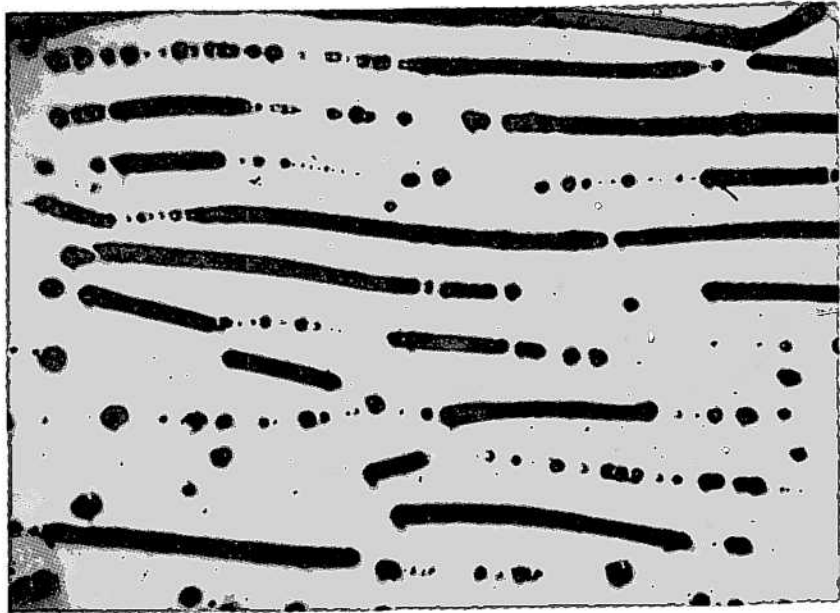


FIGURA III-6



FIGURA III-7

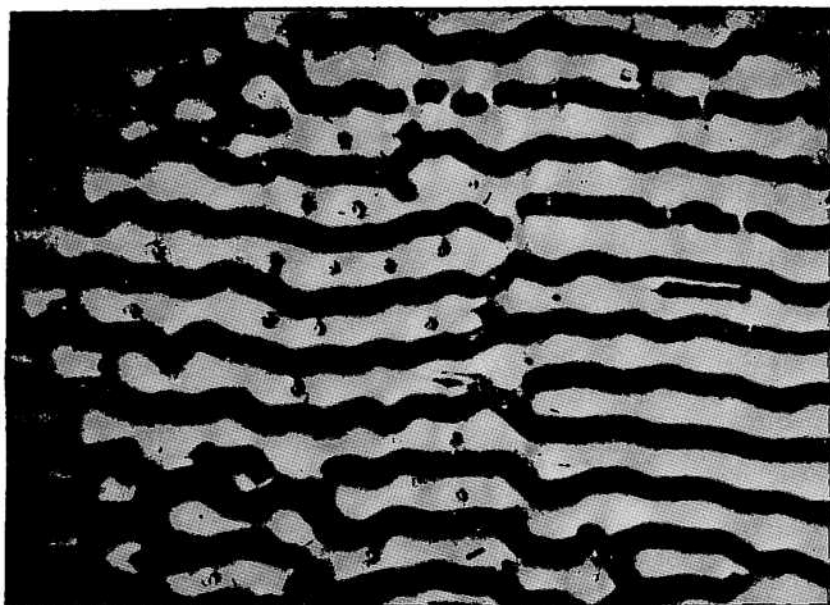


FIGURA III-8

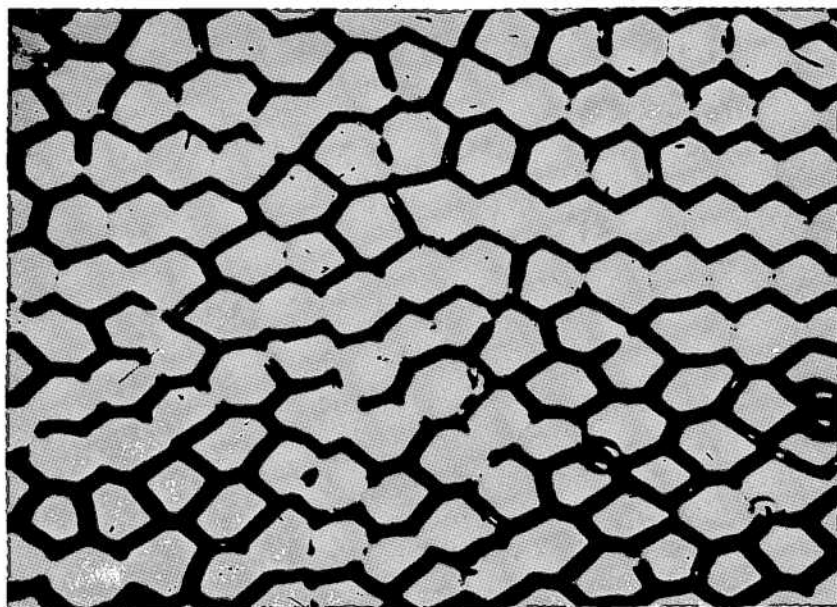


FIGURA III-9

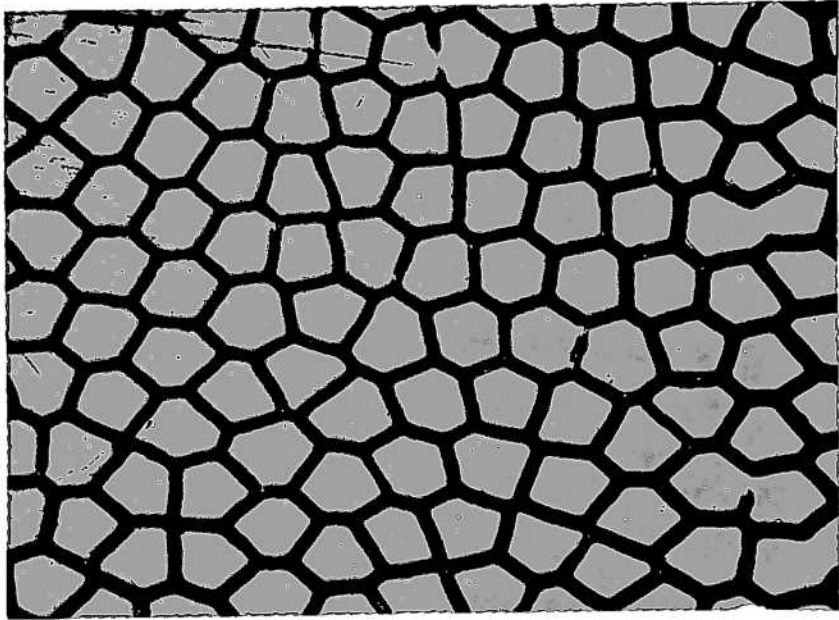


FIGURA *III-10*

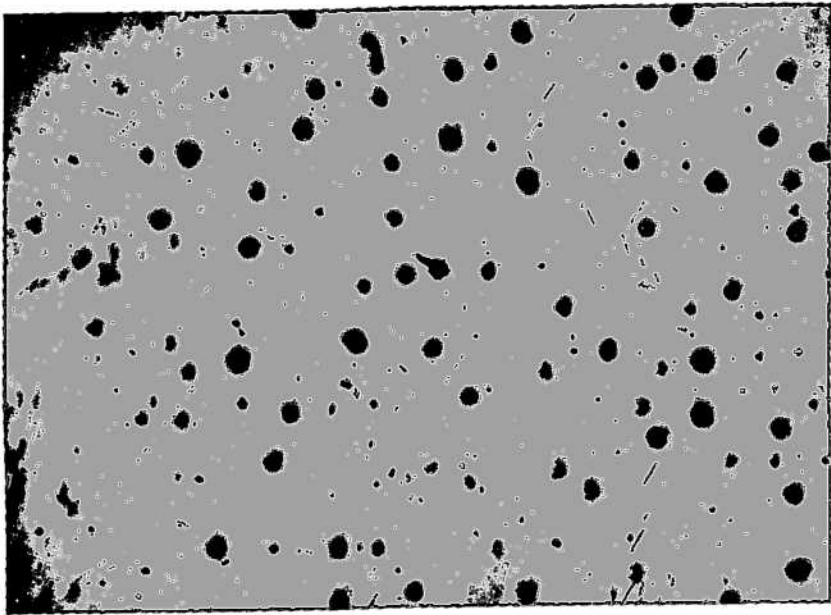


FIGURA *III-11*

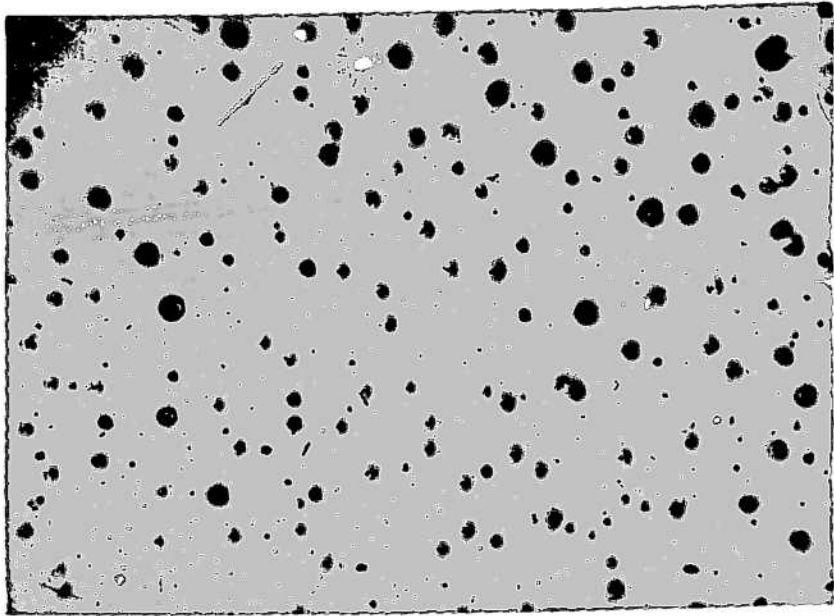


FIGURA III-12

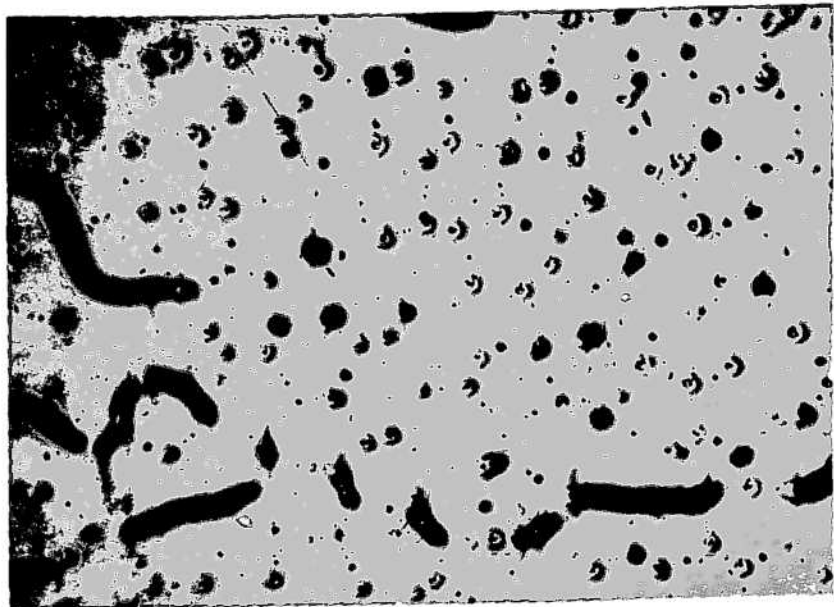


FIGURA III-13

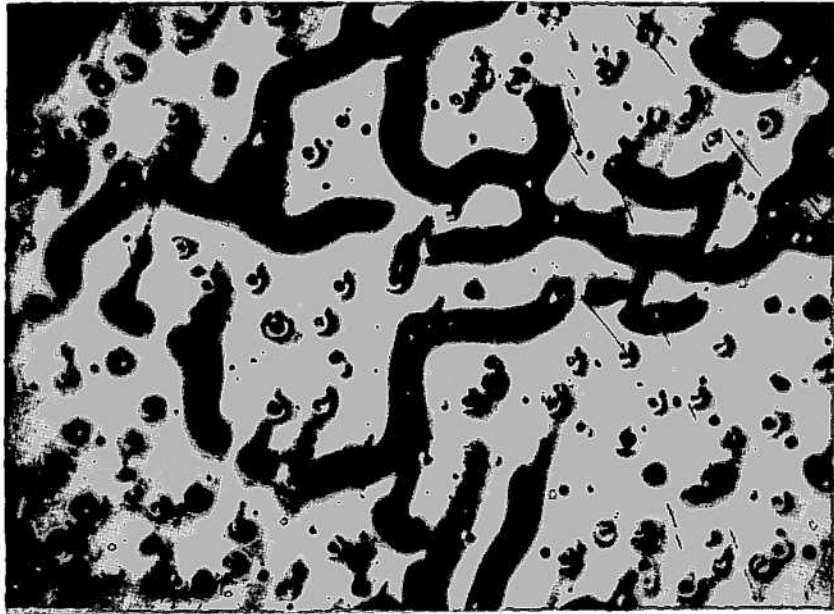


FIGURA III-14

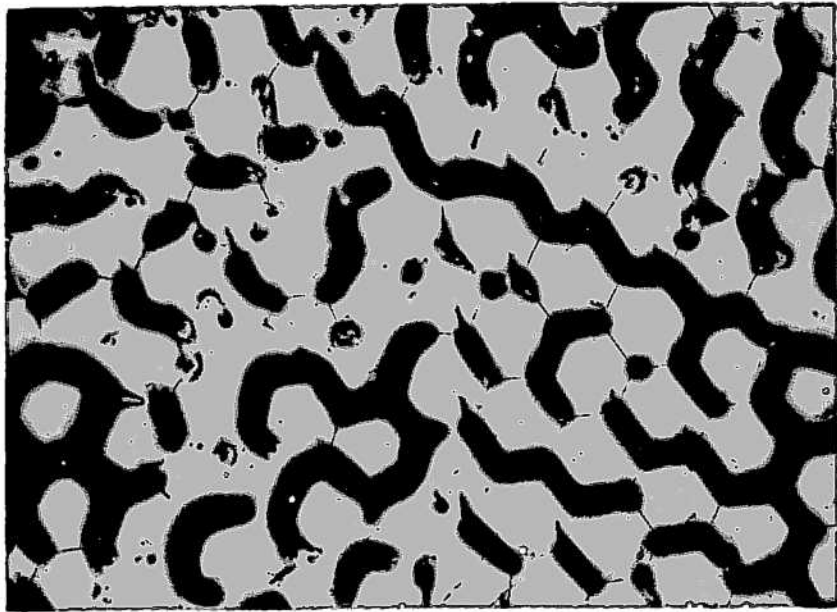


FIGURA III-15

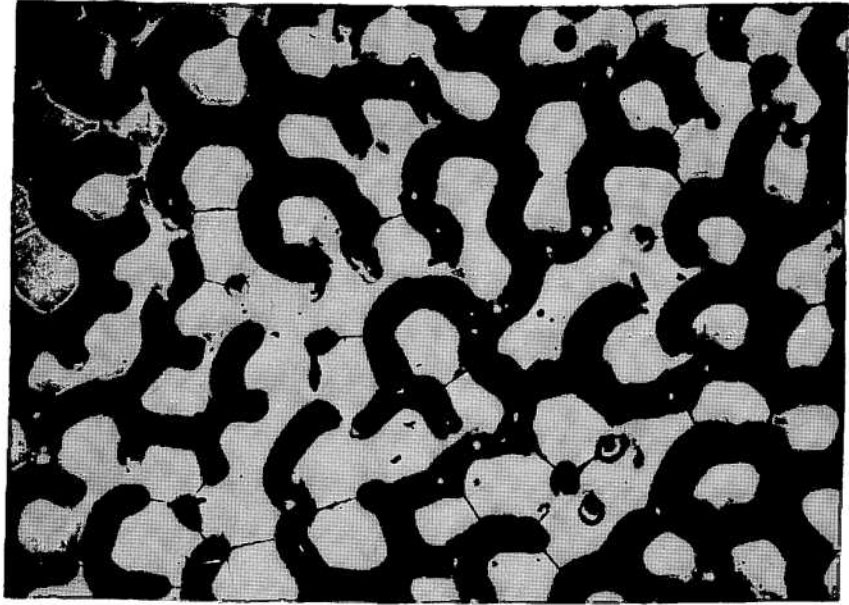


FIGURA III-16

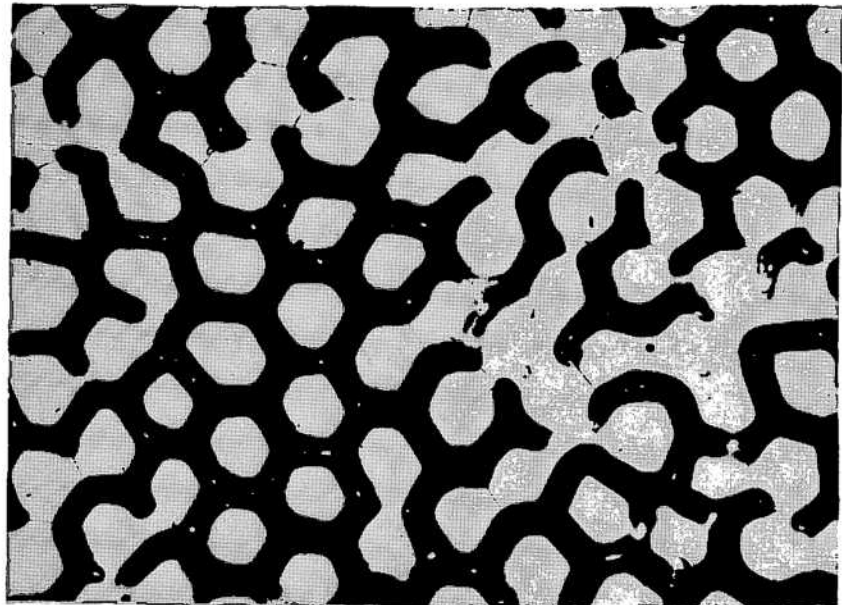


FIGURA III-17

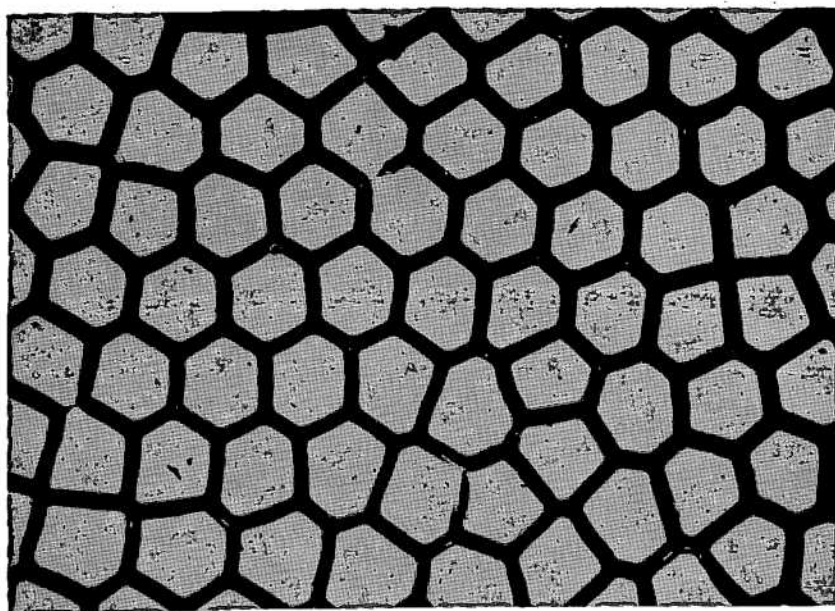


FIGURA 15III-18

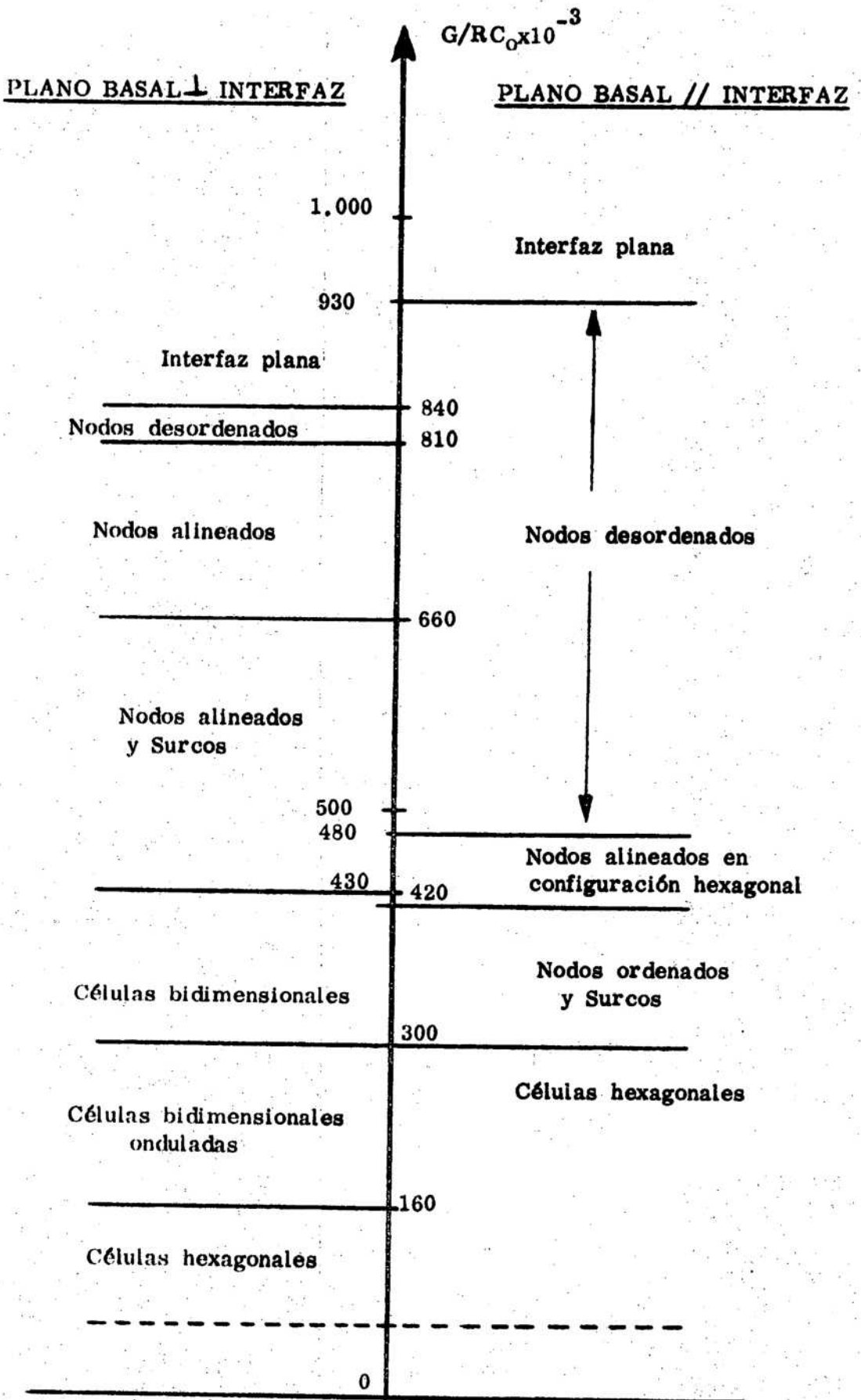


FIGURA III-19

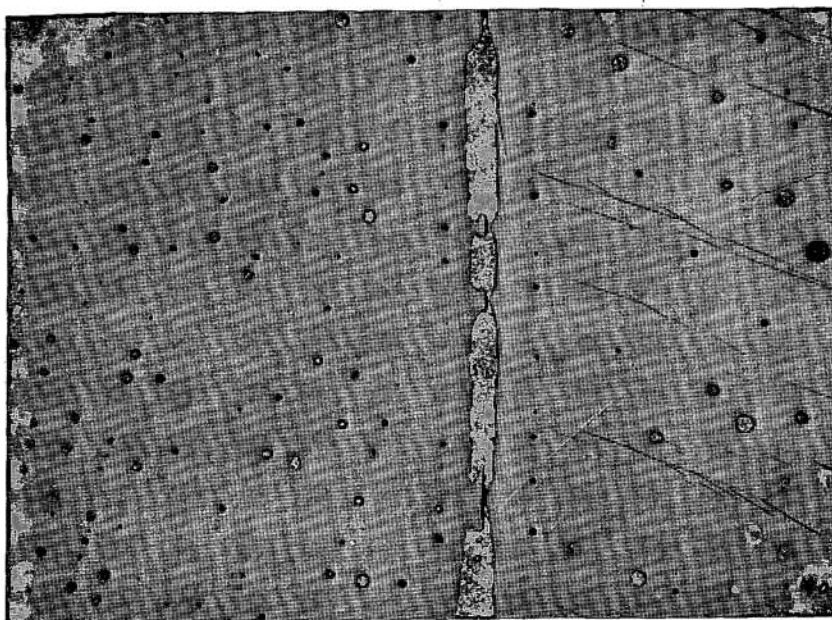


FIGURA 17 III-20

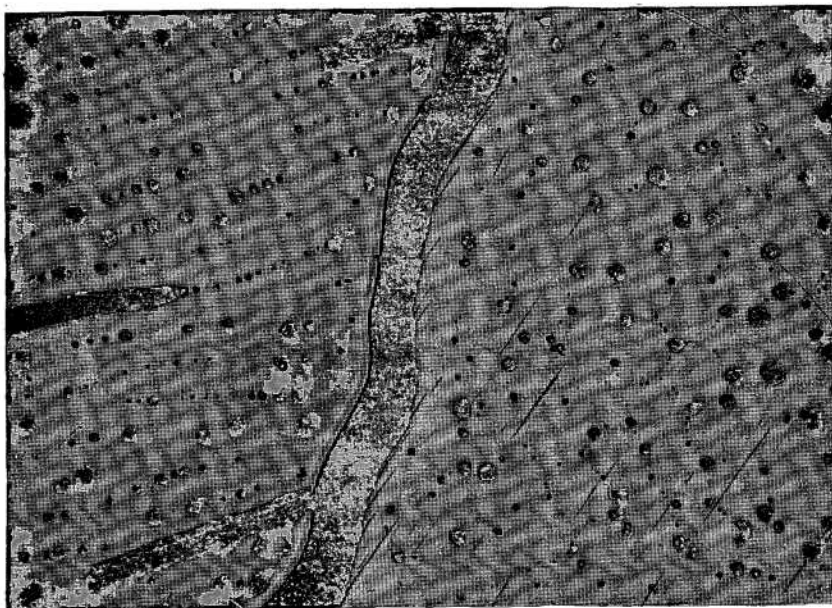


FIGURA - III-21

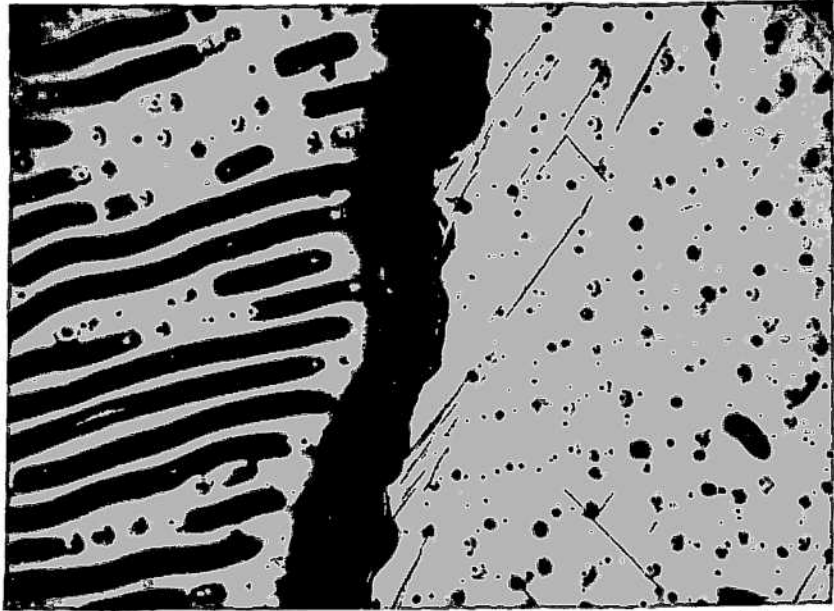


FIGURA 19 III-22



FIGURA 20 III-23

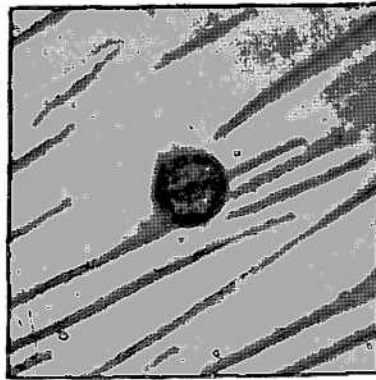


FIGURA : III-24

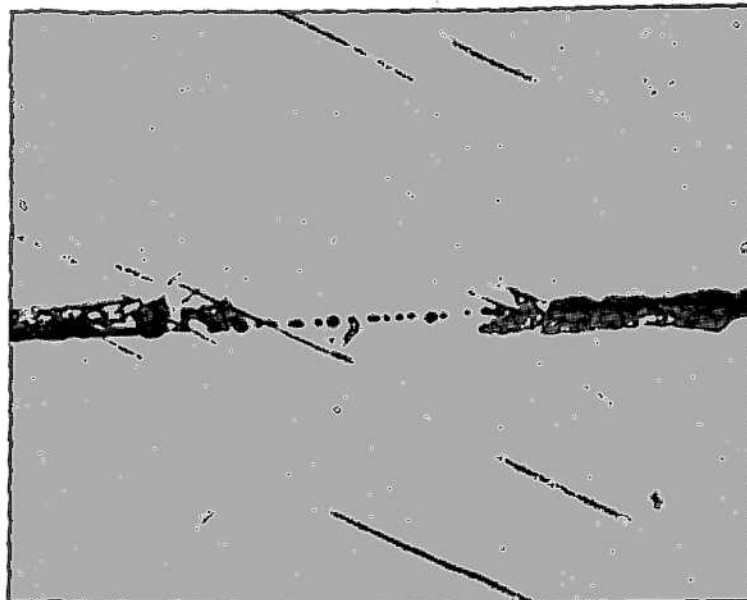
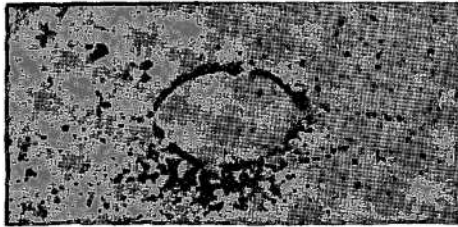
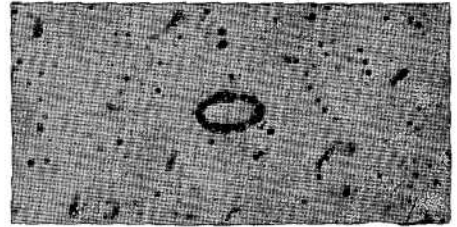


FIGURA : III-25



(a)



(b)

FIGURA III-26

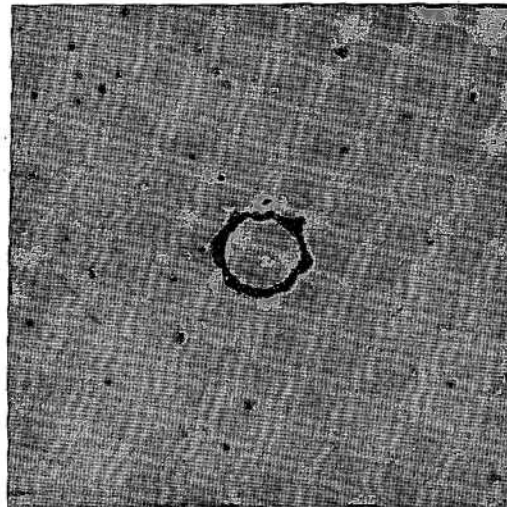


FIGURA III-27

interfaz

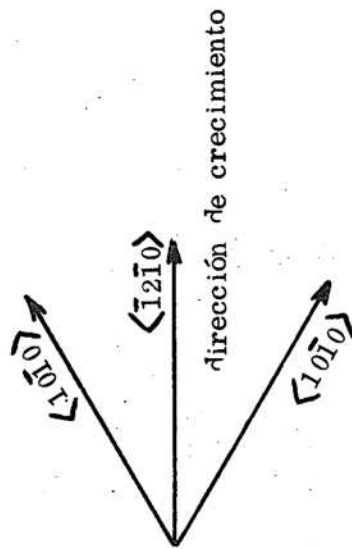
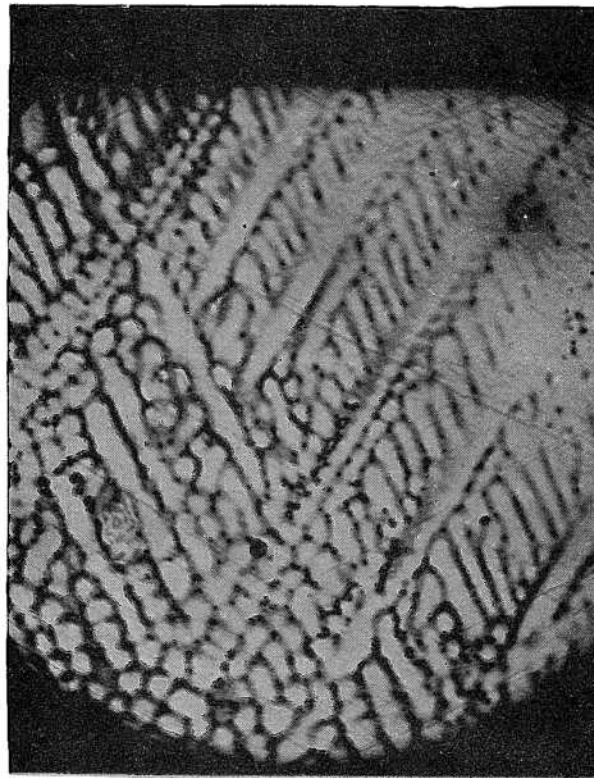


FIGURA IV-2

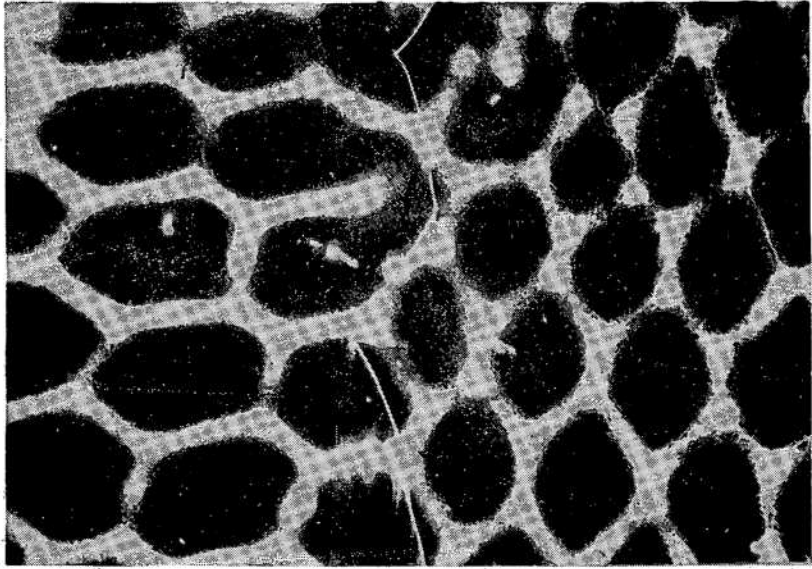


Figura IV-3

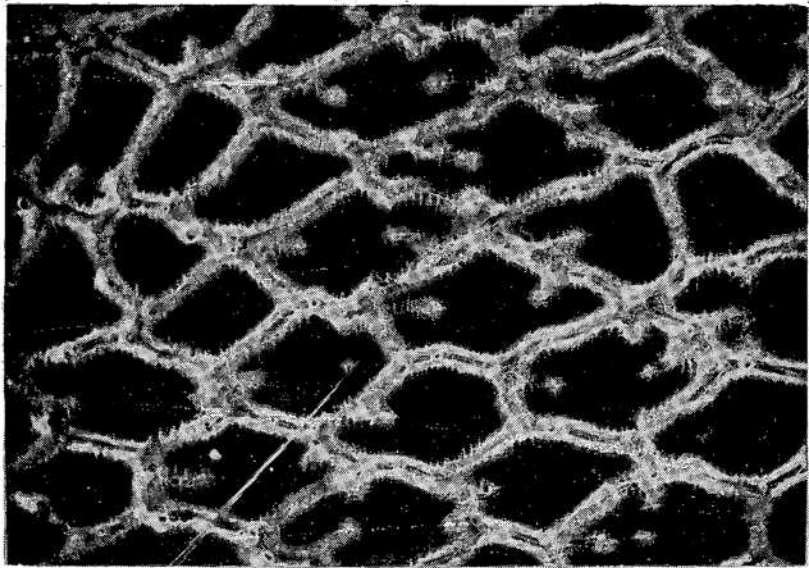


Figura 2 IV-4

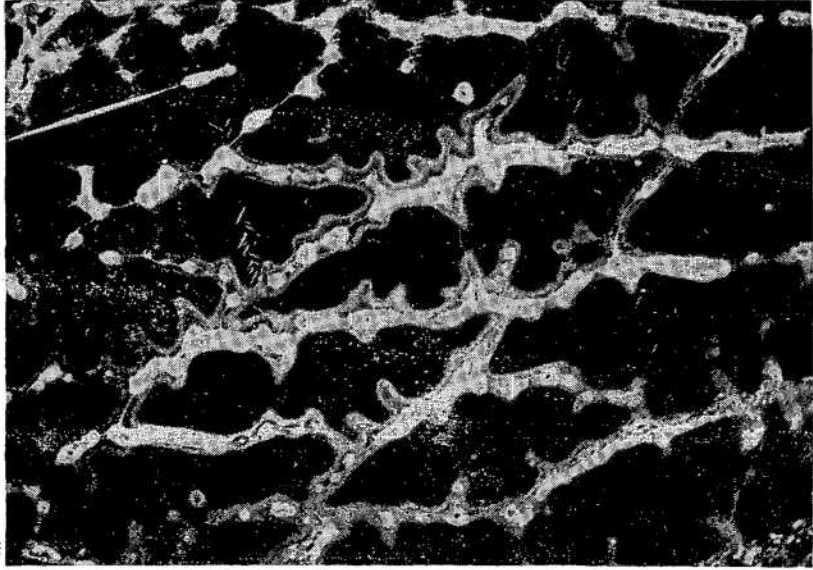


Figura IV-5

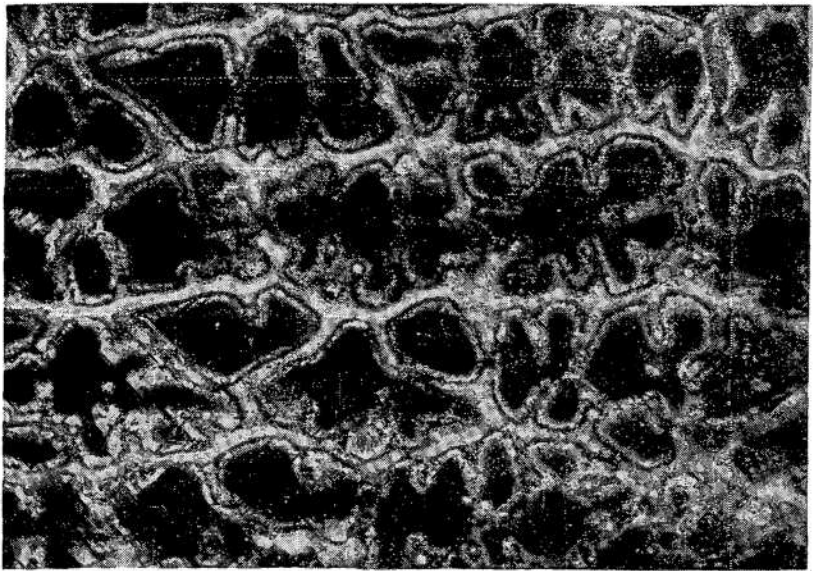
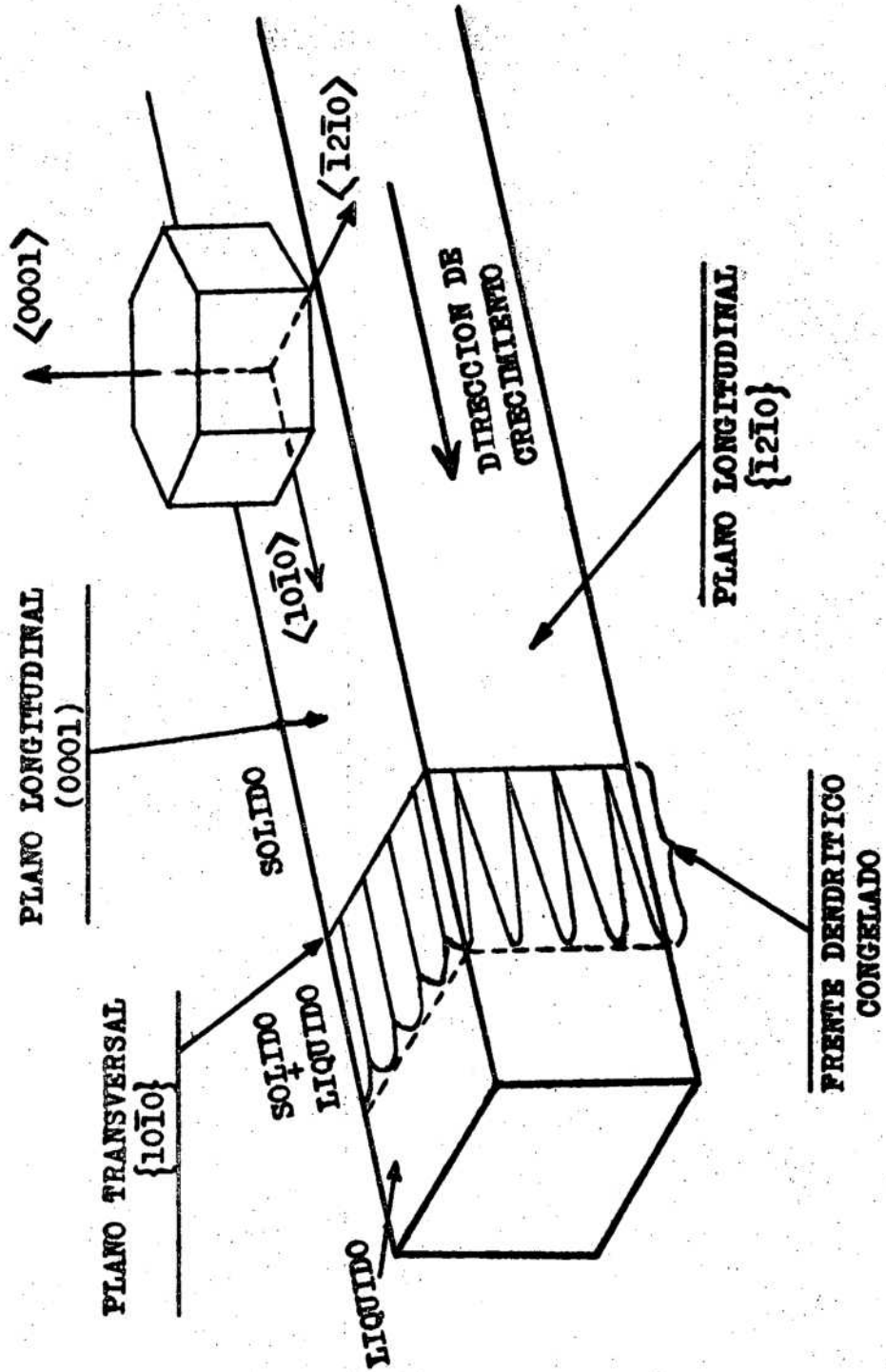


Figura IV-6



**FIGURA IV-7**

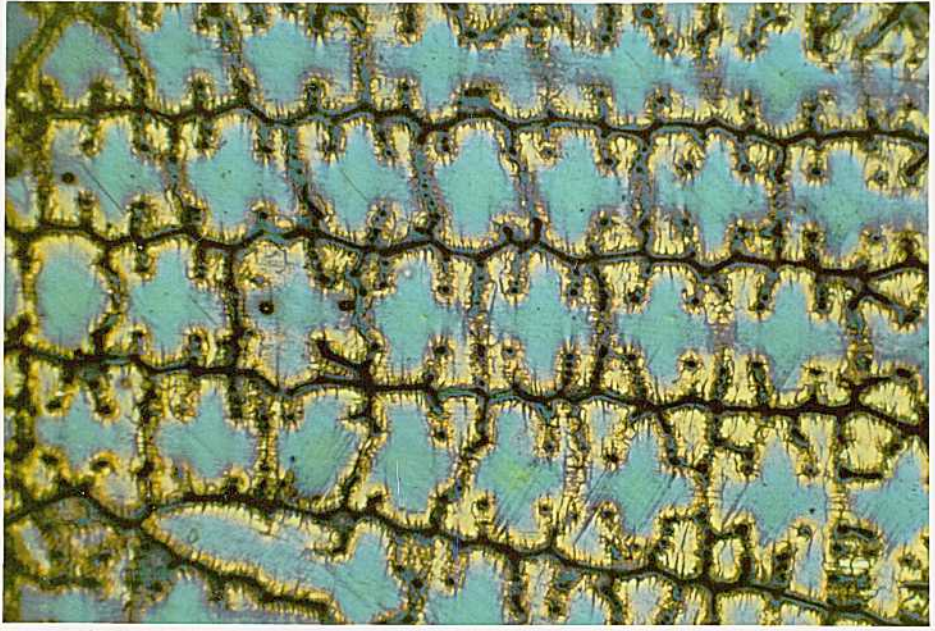


FIGURA IV-8

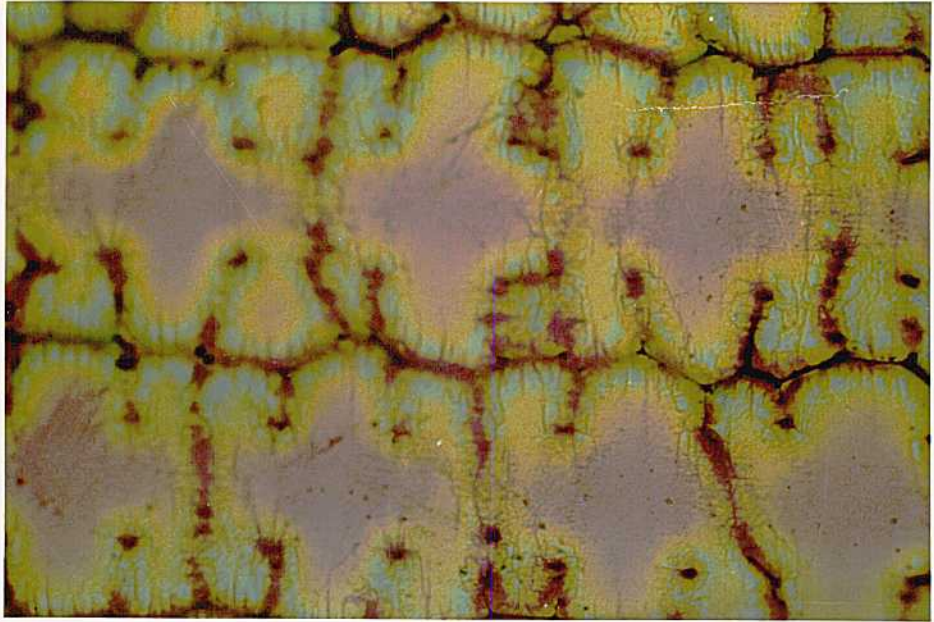


FIGURA IV-9

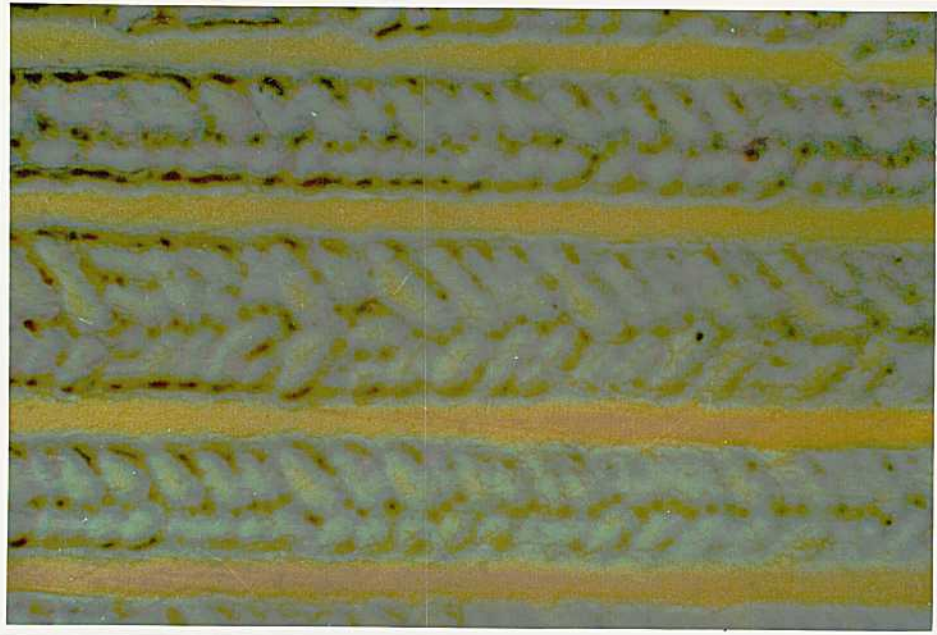
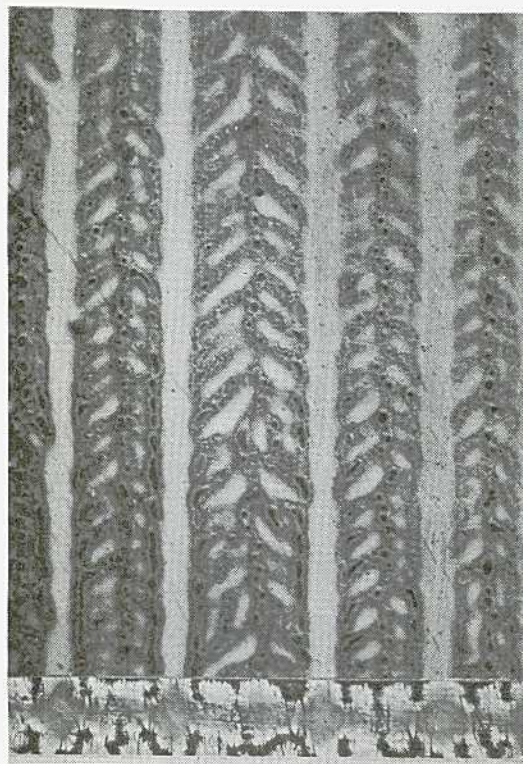


FIGURA IV-10



↑  
{ dirección de  
crecimiento  
(10 $\bar{1}$ 0)

{ plano  
longitudinal  
(0001)

{ plano  
transversal  
(10 $\bar{1}$ 0)

FIGURA IV-11

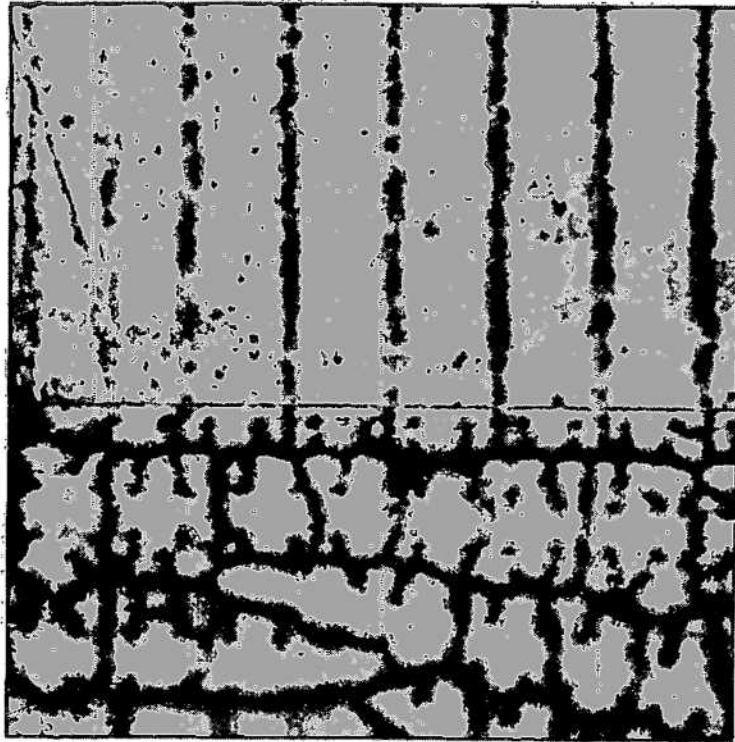


Figura 8 *IV-12*

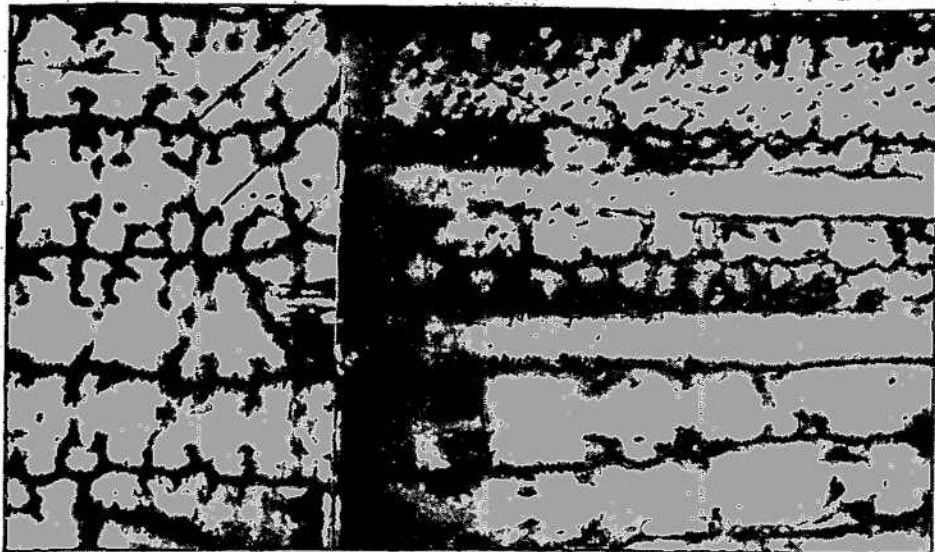


Figura 9 *IV-13*

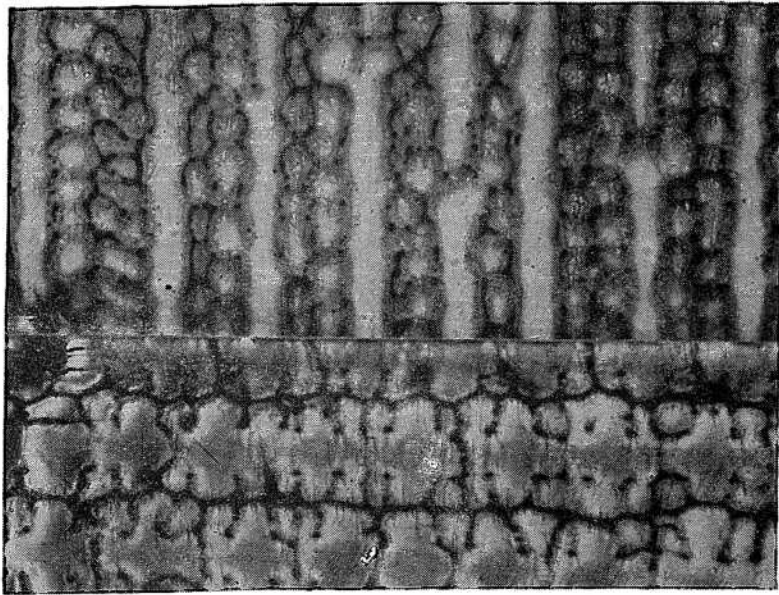
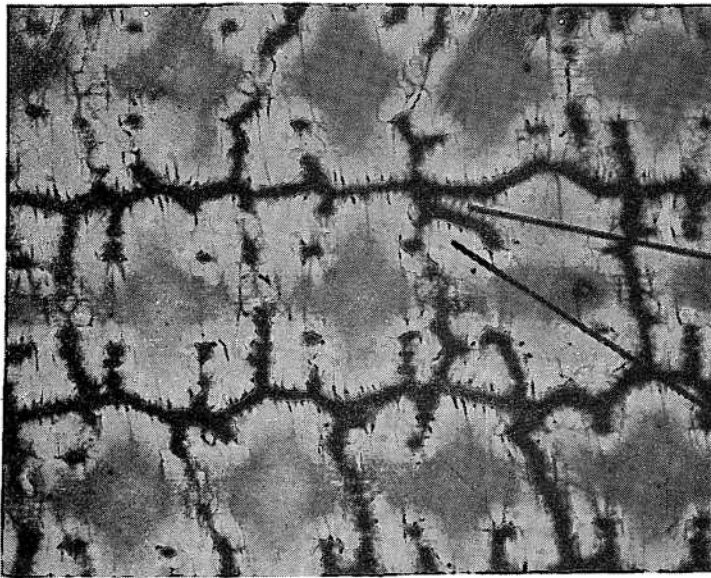


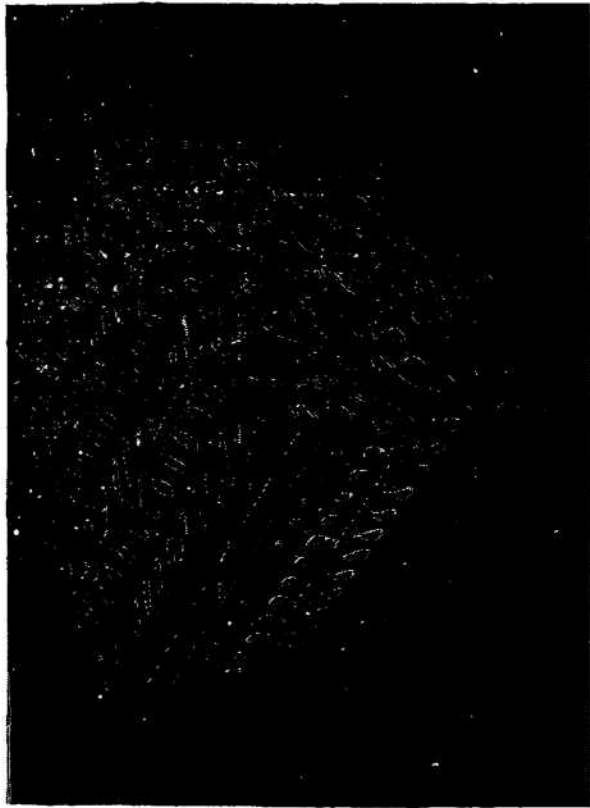
Figura : *IV-14*



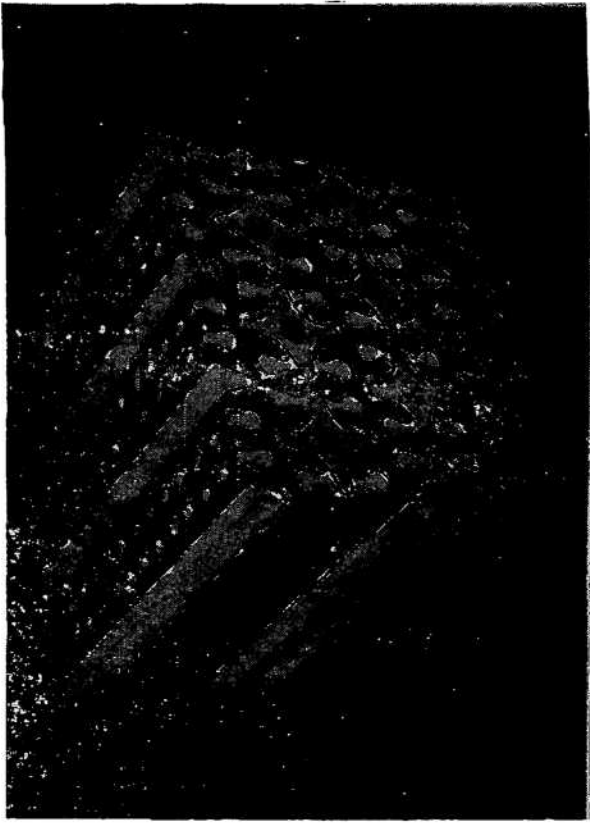
{ Rama de orden superior  
 Yacente en el plano (0001)  
 Dirigida hacia  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$

{ Rama de orden superior  
 Yacente en el plano ( $\bar{1}2\bar{1}0$ )  
 Dirigida hacia  $\langle 0001 \rangle$

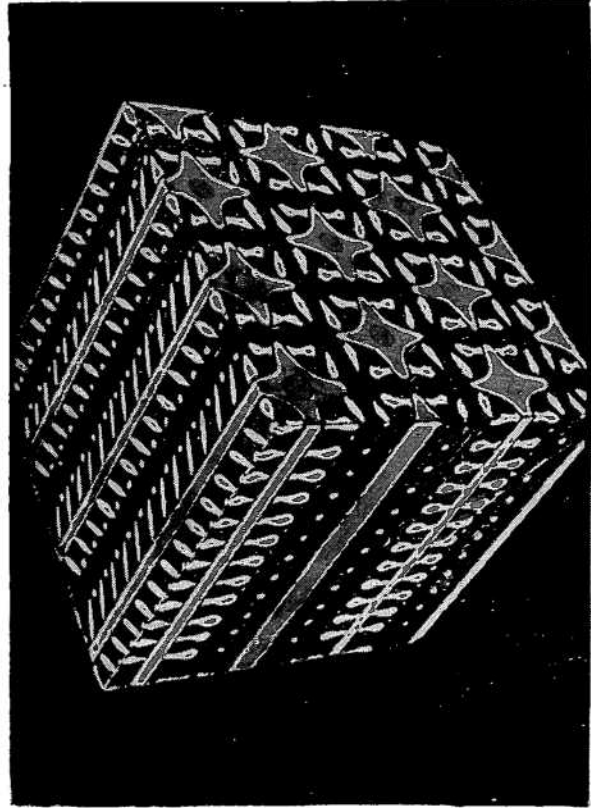
Figura *IV-15*



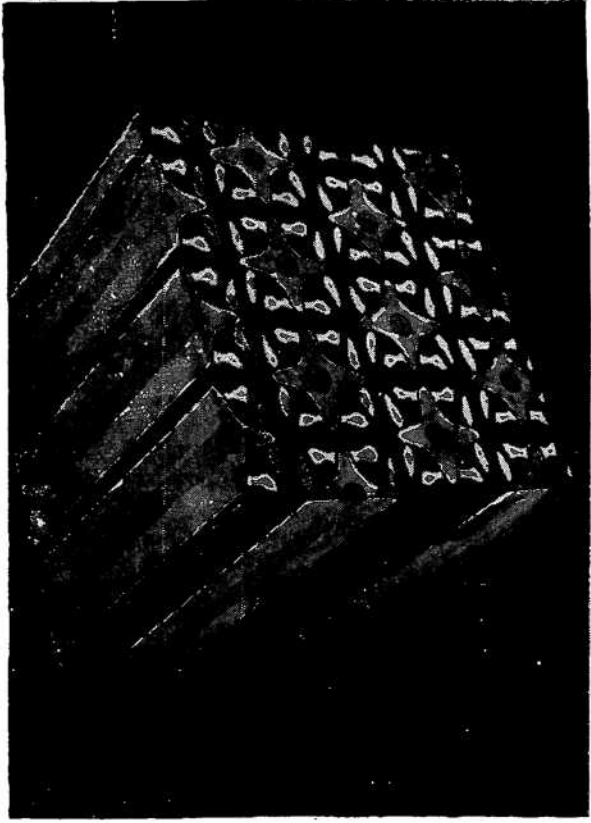
a



b

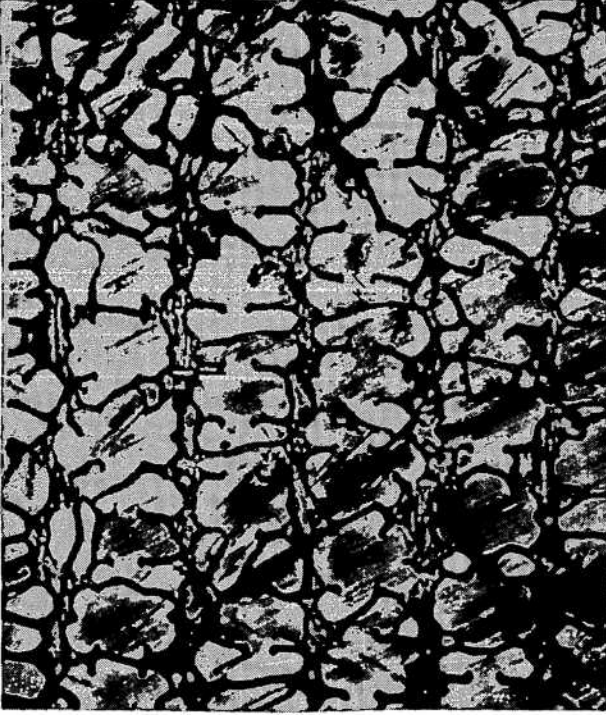


c

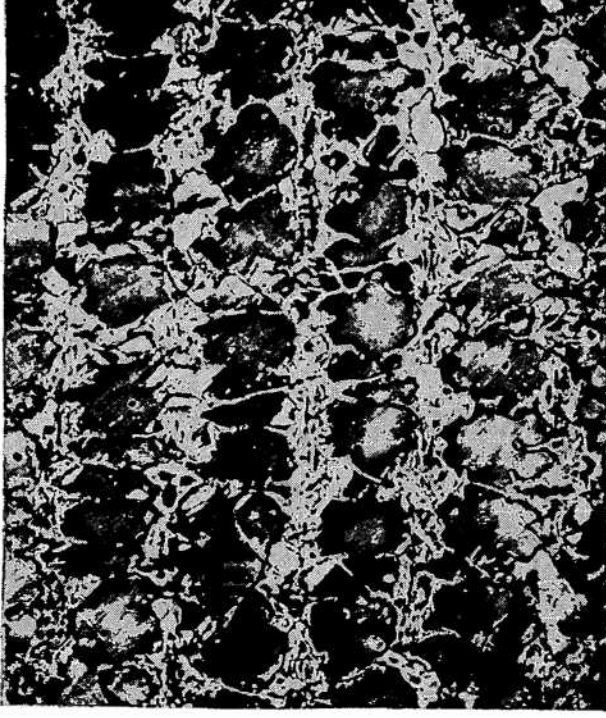


d

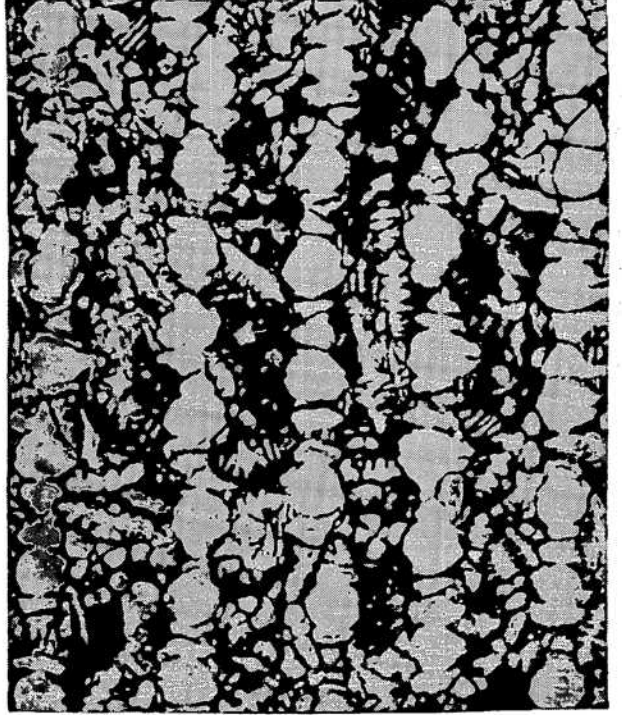
Figura . . . IV - 16



a



b



c



d

Figure IV-17



Figura IV-18

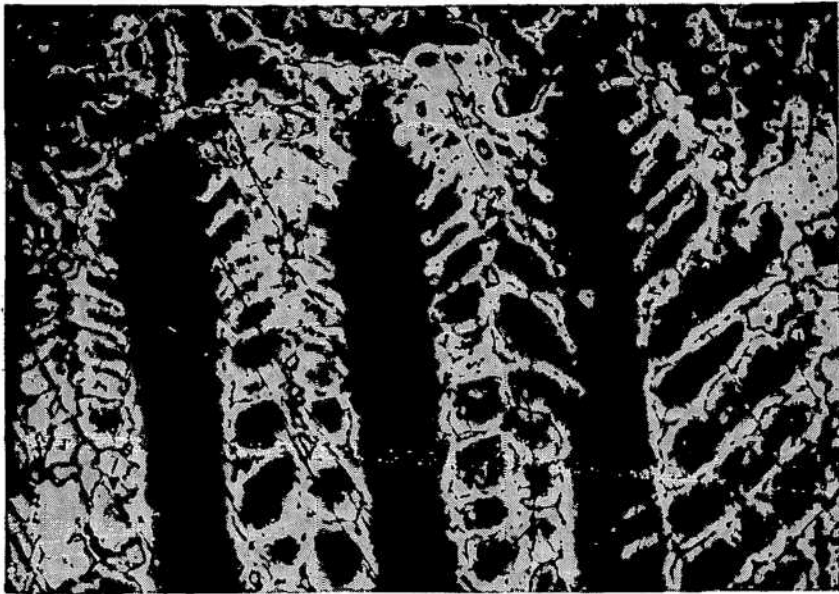
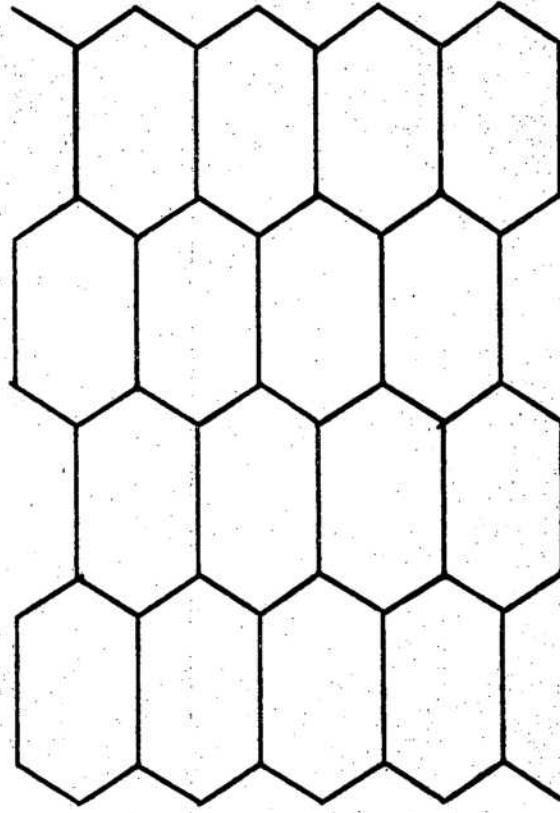


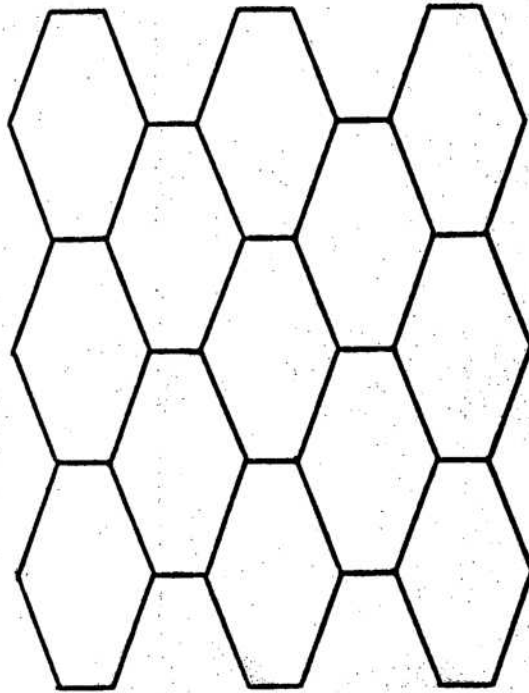
Figura IV-19



Figura 1. 17. 20



Empaquetamiento tipo "b"



Empaquetamiento tipo "a"

FIGURA IV-21

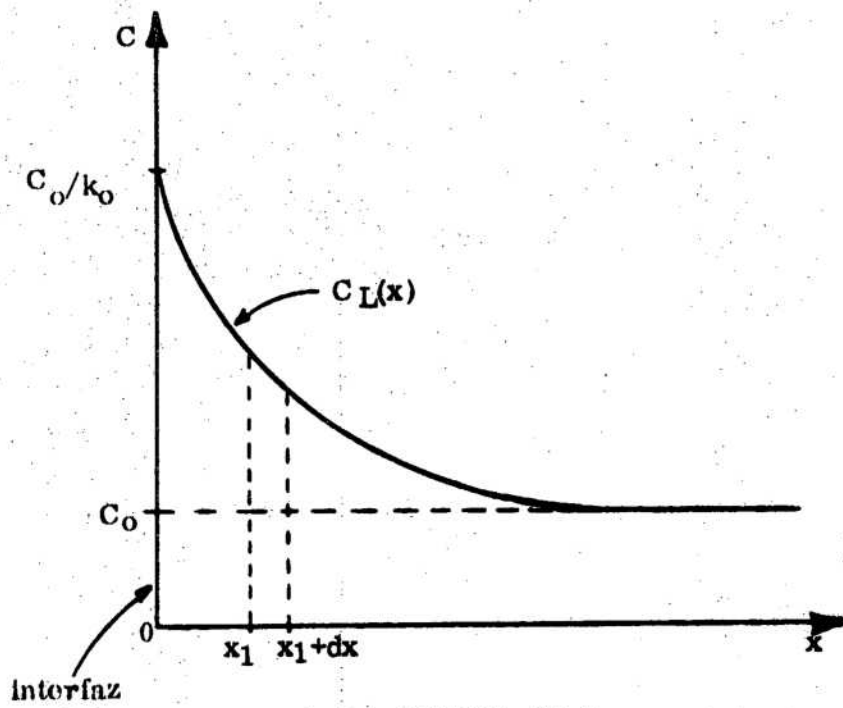


FIGURA VI-1

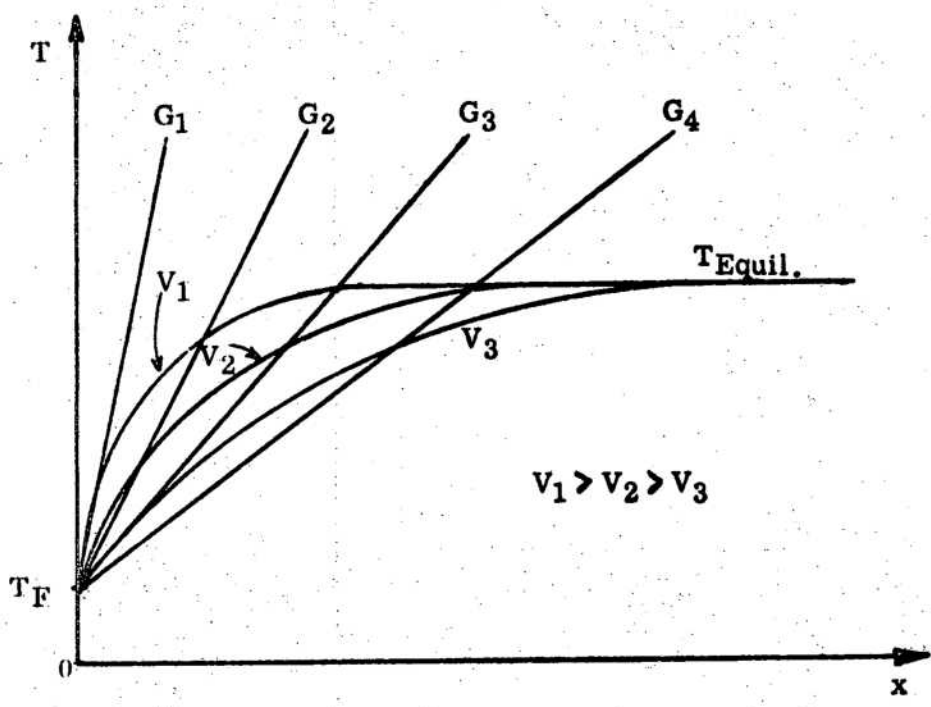


FIGURA VI-2

