

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1969

04.69.02

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

QUINTO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional en Ciencia y Tecnología - OEA)

EUTECTICOS

Ing. H. Bilioni y Lic. H. Bertorello

- CNEA -

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina
1969

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

QUINTO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional en Ciencia y Tecnología - OEA)

EUTECTICOS

Ing. H. Biloni y Lic. H. Bertorello

- CNEA -

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina

1969

EUTECTICOS

Sistemas Eutécticos Binarios

En sistemas eutécticos simples (fig. 1) el agregar uno cualquiera de los componentes al otro causa una disminución de la temperatura de fusión de modo que la línea líquida pasa por un mínimo de temperatura. Esta temperatura mínima T_E y su correspondiente concentración C_E determinan un punto en el diagrama de fases conocido como "punto eutéctico"

En sistemas con diagramas de fases más complicadas, en los cuales se forman fases intermedias, se hallan puntos eutécticos en la intersección de dos líneas líquidas con pendientes opuestas (fig. 2).

Por sobre la temperatura del eutéctico se encuentra una fase líquida en equilibrio y por debajo de ella el estado de equilibrio consta de dos fases sólidas. Estas fases pueden ser soluciones sólidas terminales, que se originan en un lado del diagrama (fig. 1), o bien fases intermedias (marcadas γ y δ en fig. 2).

Al calentar una aleación eutéctica, de composición C_E , las fases α y β , de composiciones C_α y C_β (fig.1), reaccionan a la temperatura T_E para formar una fase líquida de composición C_E . Al enfriar desde $T > T_E$, la fase líquida da origen a las dos fases sólidas α y β . A la temperatura T_E , en condiciones de equilibrio, coexisten tres fases: dos sólidas y una líquida. Suponiendo que el sistema se halle bajo presión constante y despreciando la fase vapor, de la regla de las fases se deduce que el sistema no tiene ningún grado de libertad, lo cual quiere decir que la temperatura y la composición del sistema no varían mientras coexistan las tres fases. Recién cuando la reacción se haya completado podrá variar la temperatura del sistema. Es el mismo caso de un metal puro, pero en este caso hay diferencia entre la composición del líquido y las composiciones de las fases sólidas individuales.

Microestructura de Aleaciones Eutécticas

Las microestructuras de las aleaciones eutécticas varían grandemente de un sistema a otro, y las mismas han sido objeto de varias clasificaciones de las cuales ninguna es completamente satisfactoria. La mayoría son solo clasificaciones del aspecto morfológico tridimensional de las aleaciones inferido a través de secciones bidimensionales, lo cual da lugar a controversias pues nunca se puede estar seguro de haber detectado todos los detalles de la estructura.

La clasificación original de Scheil ((1)) separa los eutécticos en normales, anómalos y globulares. Pero como bien lo puntualiza Chadwick ((2)), para llamar a algo "anómalo" se requiere un conocimiento y comprensión completos de lo que es "normal" pero lo normal no fué nunca específicamente definido. Además la microestructura de eutécticos denominada globular no existe salvo una única excepción: la del Fe-grafito esferoidal. Chadwick ((3)) usó otra clasificación y separó las microestructuras de los eutécticos en: continuas, discontinuas y espiraladas.

Los dos primeros grupos se refieren a la continuidad de las fases en la dirección de crecimiento, pero casi todas las aleaciones que descriptas como discontinuas se conoce ahora

que son continuas y el único caso que es realmente discontinuo es, nuevamente, el del Fe-grafito esferoidal.

Jackson y Hunt ((4)) proponen una clasificación de los eutécticos binarios basada no en el aspecto morfológico que presentan las fases sino de acuerdo a las entropías de fusión de los elementos que componen la aleación.

Jackson ((5)) mostró a partir de análisis termodinámico estadístico, que el tipo de crecimiento depende de la entropía de fusión del material. Si la entropía de fusión es mayor que $2R$ (R es la constante de los gases) se predice que la interface sólido-líquido es facetada siendo la faceta un plano cristalográfico. En este grupo se hallan los metaloides y semiconductores. Si en cambio la entropía de fusión es menor que $2R$ la interface sólido-líquido no es facetada y el material crece isotrópicamente. En este grupo se hallan la mayoría de los metales.

Un detalle hay que tener presente: el análisis de Jackson se refiere a interfaces en equilibrio y puede no ser justificado al ser aplicado a interfaces que no se hallan en equilibrio, esto es, interfaces que avanzan.

Jackson y Hunt proponen que los eutécticos pueden ser clasificados de acuerdo a las características de crecimiento de las fases componentes. Suponiendo que cada fase componente de la aleación eutéctica solidificará de la misma manera y por el mismo mecanismo que cuando crece sola, a partir de su propio líquido, se pueden dividir las aleaciones eutécticas binarias en tres grupos, según la entropía de fusión de las fases componentes:

- 1) no facetado - no facetado
- 2) no facetado - facetado
- 3) facetado - facetado

Las aleaciones del primer grupo poseen microestructura laminar o de fibras y casos típicos son Sn-Pb, Sn-Zn, Sn-Cd, Pb-Cd. Las características de este grupo son: las dos fases crecen isotrópicamente con un sobreenfriamiento cinético despreciable y una interface sólido-líquido isoterma.

En las aleaciones correspondientes al segundo grupo se hallan microestructuras irregulares o de regularidad compleja, ejemplificadas por Al-Si, Zn-Mg, Sn-Bi. Hunt y Jackson proponen que la estructura es resultado del alto sobreenfriamiento cinético asociado con la fase de alta entropía de fusión. Todavía es posible tener interface isoterma pues el sobreenfriamiento cinético puede balancearse con el sobreenfriamiento constitucional.

En el tercer grupo se hallan microestructuras que son solo finos agregados de cristales independientes de cada uno de los dos componentes. Ambas fases crecen cooperativamente pero no necesariamente crecen en contacto, como sucede en el crecimiento acoplado de los grupos anteriores.

Sin embargo, estas reglas generales tienen excepciones. Miller y Chadwick ((6)) han notado en Al-Sn que las dendritas de Al que crecen en el líquido rico en Sn, son facetadas y el grado de facetamiento aumenta a medida que se acerca a la composición del eutéctico, pero el eutéctico Al-Sn es laminar, o sea que la fase Al es no facetada cuando crece en condiciones de estado estacionario.

Además Chadwick ((2)) ha examinado la morfología de la fase Al_2Cu primaria que crece a partir de líquidos con un exceso y un defecto de Al. En todo el rango de crecimiento de Al_2Cu primario, la interface sólido-líquido es facetada, pero la aleación eutéctica Al- Al_2Cu es probablemente el ejemplo más conocido de eutéctico laminar.

Un rasgo que dificulta la anterior clasificación es que gran número de estructuras de eutécticos pueden alterarse grandemente y producirse en cualquier sistema simplemente al variar las condiciones de crecimiento. Esto quiere decir que el clasificar las estructuras de eutécticos por medio de un único parámetro es un intento que a priori hallará muchas (si no demasiadas) dificultades.

Dada la simplicidad, apta para fines didácticos, se usará en éste trabajo la última de las clasificaciones presentadas.

EUTECTICOS NO FACETADOS - NO FACETADOS

Microestructura :

En los eutécticos no facetado - no facetado las estructuras que aparecen son laminares o en barras, cuando las muestras son crecidas unidireccionalmente y se hallan exentas de impurezas. En los eutécticos laminares las dos fases presentes toman la morfología de láminas que se disponen en forma alternada y paralelas a la dirección de crecimiento. En figura 3 (a) y (b) se observa el aspecto que presenta un cristal de Al- Al_2Cu crecido en forma unidireccional, visto en corte longitudinal y transversal, respectivamente.

Puede observarse en el corte transversal que la estructura de láminas no es perfecta sino que presenta imperfecciones que se denominan fallas laminares. Estas fallas son producidas por la nucleación y el crecimiento de una lámina extra, lo que le da semejanza con el modelo de dislocaciones de borde en cristales. En figura 4 se aprecia la geometría de una falla laminar mientras que en la zona marcada con flechas en fig. 3 (b) puede verse que asociadas con ellas hay líneas llamadas líneas de falla. Ha sido estudiada la perfección cristalina de eutéctico Al-Cu crecido unidireccionalmente con estructura laminar. Mediante rayos X se halló que pequeños grupos de láminas difractan como una unidad y que la desorientación causada por una falla laminar es del orden del grado. En cuanto a los eutécticos con estructura de barras, el aspecto general que presentan es el que se observa en fig. 5.

Relaciones de Orientación

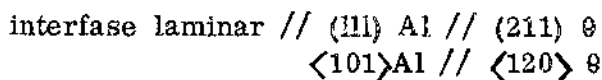
Uno de los problemas más interesantes en el crecimiento de eutécticos no facetado - no facetado, es la causa por la cual las fases de la aleación crecen con una relación de orientación dada.

La mayor parte de las experiencias hechas para determinar relaciones de orientación en eutécticos han sido realizadas por R. W. Kraft y colaboradores usando radiación X monocromática en un montaje de cristal rotatorio ((7)).

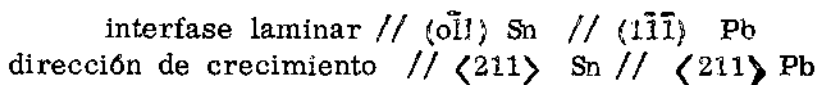
Experimentalmente se observa que después de varios centímetros de crecimiento unidireccional en estado estacionario, las dos fases del eutéctico (ya sea de estructura laminar o de barras) crecen con una relación de orientación cristalográfica dada.

Lo que aún está en duda es si esa relación se desarrolla gradualmente durante el crecimiento en estado estacionario o si se origina en el proceso de nucleación. Un hecho experimental importante es que granos vecinos de una misma muestra a menudo tienen morfologías diferentes, siendo que han crecido bajo condiciones idénticas. Una explicación posible es que la relación de orientación entre fases no es la misma en todos los granos y al menos alguno no se halla en su orientación de equilibrio.

Una de las aleaciones más estudiadas ha sido Al-Cu ((7)) en que la relación de orientación de orientación hallada es



y en Sn-Pb (para dar otro ejemplo) lo que se halló fué



Nucleación de eutécticos laminares:

Para producir el crecimiento de un eutéctico es necesario sobreenfriar el líquido. Al llegar a cierto grado de sobreenfriamiento se formarán núcleos de una de las fases. El núcleo inicial probablemente crezca como una barra o una lámina ya que estas formas son las que crecerán acumulando la menor cantidad de soluto en su borde y por lo tanto con menor sobreenfriamiento.

A medida que este núcleo crece el líquido adyacente se enriquecerá en el segundo componente y si la fase primaria es agente nucleante para la segunda fase ésta se nucleará sobre ella y crecerán las dos simultáneamente, una al lado de la otra y extendiéndose lateralmente. A esta altura del proceso Tiller ((8)) supone que la formación de nuevas láminas puede ocurrir por medio de un puente de una de las fases pasando sobre el borde de la otra y de este modo se evitaría el proceso de repetidas nucleaciones para dar origen a las nuevas láminas. El proceso mencionado se esquematiza en fig. 6.

Es poco probable que este modelo simple de nucleación y crecimiento realmente ocurra en la práctica y se ha desarrollado un modelo más realista ((3)). En el mismo se tiene en cuenta un efecto de no reciprocidad en la nucleación de eutécticos, demostrado por Sundquist y Mondolfo ((9)) : si la fase α de una aleación eutéctica binaria sirve como agente nucleante para la fase β , lo contrario es improbable que suceda, esto es, la fase β no nucleará a la fase α . Teniendo en cuenta este hecho, el modelo propuesto es como sigue : el primer núcleo de una de las fases, por ejemplo la α , crece en forma esférica hasta que se produce la nucleación de la otra, β , sobre su superficie. Este núcleo β probablemente tenga una relación cristalográfica definida con la fase α aunque no necesariamente la relación de equilibrio, y crecerá a lo largo de la superficie del cristal α y normal a él. Como segrega átomos A a su alrededor, el crecimiento lateral se ve frenado pues con la segregación se está favoreciendo el crecimiento de α al lado de β .

Luego la fase β crecerá como un anillo circular alrededor del núcleo α , en

forma discontinua, como se muestra en fig. 7. A medida que β crece, se produce un proceso de puentado de la fase α por la β , lo que da origen a nuevas láminas β con la misma orientación cristalográfica que la primera.

En el caso que la fase α no nucleee a la β , el primer núcleo de α crecerá sin restricciones desde una forma esférica a dendrítica, enriqueciendo el líquido con el componente B a medida que crece, hasta el momento en que β nuclea en el líquido, creciendo rápidamente y rodeando a la fase α , prosiguiendo luego el proceso en la forma descrita anteriormente, cambiando los nombres α por β y viceversa.

Crecimiento de eutécticos laminares :

La primer teoría sobre el crecimiento de eutécticos laminares parece ser la debida a Tammann ((10)) (1908) quien propuso que las dos fases solidifican en forma alternada a partir del líquido de composición eutéctica. Vogel ((11)) (1912) sostuvo un punto de vista un poco diferente al sugerir que el mecanismo de crecimiento era por la solidificación simultánea de ambas fases. Lamplough y Scott ((12)) (1914) observaron que al aumentar la velocidad de crecimiento daba lugar a una estructura eutéctica más fina. En 1935 Straumanis y Braks ((13)) realizaron experimentos en los cuales controlaban el flujo calórico y verificaron que el mecanismo era por el crecimiento simultáneo de ambas fases, en forma paralela a la dirección del flujo calórico.

En fig. 8 se observa una idealización del crecimiento de un eutéctico laminar. Al avanzar la interface sólido líquido, la fase α segrega átomos B y la β átomos A por lo cual, para cualquier velocidad de avance, en el líquido frente a la interfase existen gradientes de concentración de las dos especies de átomos, y es la difusión de estos átomos lo que estabiliza el espaciado laminar en condiciones de estado estacionario.

Forma de la interface :

Para que el proceso de solidificación continúe a una dada velocidad es necesario que haya un sobreenfriamiento, es decir que la temperatura de la interfase sólido-líquido sea menor que T_E .

En general el sobreenfriamiento de una interfase es la suma de tres términos : ΔT_C , sobreenfriamiento constitucional debido a la acumulación de soluto frente a la interfase; ΔT_R , sobreenfriamiento debido a la curvatura de la superficie sólida en contacto con el líquido y ΔT_K , sobreenfriamiento requerido por el proceso cinético de solidificación.

Si se supone ΔT_K despreciable frente a los otros dos términos el sobreenfriamiento total en cualquier punto de la interfase sólido-líquido será :

$$\begin{aligned} \Delta T &= \Delta T_C + \Delta T_R \\ &= m_i \Delta C_i + \frac{G_i T_E}{L_i r_i \rho_i} \end{aligned} \quad (1)$$

el índice i representa a la fase α o β , indistintamente.

m_i = pendiente de las líneas liquidus en el punto eutéctico.

$\Delta C_i = (C_E - C_i)$ = diferencia entre la composición del eutéctico y la composición del líquido frente a cualquier punto de la interfase.

σ_i = energía superficial de la interface sólido-líquido.

T_E = temperatura del eutéctico, en equilibrio con su líquido.

L_i = calor latente de fusión por unidad de masa del líquido, de fase i

ρ_i = densidad de la fase i

r_i = radio de curvatura en cualquier punto de la interface.

Como en general las dos fases del eutéctico tienen distintas conductividades térmicas y distintos calores de fusión, la conducción de calor a través de la interface puede jugar un papel muy importante en el crecimiento laminar. Es necesario tener una idea de la magnitud en que varía la temperatura de punto a punto sobre la interface para determinar como variará ΔT sobre la misma.

Supóngase que la interface mantenga una forma plana, como en la fig. 9. Considerando el flujo de calor se puede inferir que la interface entre α y β distorsionará la isoterma en el líquido y en el sólido pero solo dentro de una distancia que será del orden de unos pocos espaciados laminares. Esta distorsión hace que haya flujo lateral de calor para que se cumplan las condiciones de contorno en las interfaces $\alpha-\beta$. La condición de contorno a satisfacerse en las interfaces entre el líquido y las fases α y β es:

$$K_L G_L^i + L^i R = K_S G_S^i \quad (2)$$

K_L = conductividad térmica del líquido

K_S^i = conductividad térmica del sólido de fase i

G_L^i = gradiente térmico en el líquido frente a fase i

G_S^i = gradiente térmico en el sólido fase i

L^i = calor de fusión de fase i

R = velocidad de avance de la interface

Luego, si $K_S^\alpha > K_S^\beta$ y $L^\alpha = L^\beta$ el calor debe fluir de la región β a la α .

Por lo tanto se puede estimar la magnitud de la diferencia de temperatura entre los centros de láminas si se conoce la magnitud del flujo lateral de calor. Como la relación K_S^α / K_S^β puede variar de 1 a 10, la interface de fig. 9 será estable solo si el flujo lateral a través de la línea c-c- hacia la zona α , es del mismo orden de magnitud que el flujo de calor a través de a-a hacia la zona β . Esto quiere decir que $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{c-c}$ debe ser del mismo orden de magnitud que $\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_{a-a}$. Luego, la diferencia de temperatura entre los centros de las láminas, δT , es aproximadamente dado por

$$\delta T \approx \frac{\lambda}{2} \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_{a-a}$$

Si el gradiente de temperatura en el líquido es $\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, y $\lambda \sim 10^{-4}$ cm. δT es del orden de 10^{-3}C y es mayor a medida que aumenta λ . De lo anterior se desprende que es posible un considerable ajuste de la forma de la interface sin cambiar δT en más de 10^{-3}C . Por lo tanto, se puede considerar que la interface es isoterma dentro de 10^{-3}C y olvidar, en primera aproximación, el flujo de calor al considerar el crecimiento de eutécticos laminares. Por consiguiente con una interface isoterma, el valor de ΔT de ec. (1) será constante para toda la interface, para cualquier velocidad de crecimiento.

De los parámetros que intervienen en ec. (1) ΔC_i , σ_i , r_i , y ΔT son desconocidos por lo cual no es posible determinar la forma exacta de la interface sólido-líquido. Sin embargo es posible obtener algunas ideas generales si se discute la distribución de concentraciones en el líquido frente a la interface. Para esto, imaginense membranas situadas en el líquido y que coincidan con la separación entre láminas, o sea en el mismo plano que el límite $\alpha - \beta$. De esta forma no se le permite que haya flujo lateral de soluto, y habrá una acumulación del mismo frente a cada fase, del mismo modo que en el caso de aleaciones binarias diluidas. En el estado estacionario, la concentración del líquido frente a la interface, ya sea frente a fase α o β , estará dada por :

$$C_L^i = C_E + C_E \frac{1-k_i}{k_i} \exp. (-Ry/D) \quad (3)$$

y = distancia medida desde la interface sólido líquido

D = coeficiente de difusión en el líquido, del soluto considerado (A ó B)

k_i $\left\{ \begin{array}{l} k^\alpha = \text{coeficiente de partición de B en } \alpha \\ k^\beta = \text{coeficiente de partición de A en } \beta \end{array} \right.$

Considérese el caso en que el soluto sea el elemento B.

En fig. 10 están representadas C_L^α y C_L^β . Existe un exceso de B frente a α y un defecto frente a β . Si se eligiera al elemento A como soluto, la situación sería la inversa.

Si ahora se quitan las membranas habrá difusión lateral entre las dos regiones y el sistema llegará a un estado estacionario en que las concentraciones C_L^α y C_L^β serán mucho menores que las dadas por ec. (3).

No se conocen cuales serán los nuevos valores de C_L^α y C_L^β pero se sabe que tendrán su máximo valor en los centros de las láminas y que serán periódicas en toda la interface con período igual al espaciado laminar.

La fig. 11 indica la forma aproximada del perfil de concentraciones frente a la interface.

El líquido que se halla en el límite entre α y β solidificará a T_E mientras que, por ejemplo, el centro de la lámina α , al estar enriquecida en B, solidificará a $T < T_E$, temperatura que resulta de extrapolar la líneas liquidus por debajo de T_E . Luego para satisfacer la condición que la interface debe ser isoterma, la superficie de las láminas deben ser de curvatura variable para poder compensar los cambios en la temperatura de equilibrio debidos a cambios en la composición. Por lo tanto la lámi-

na deben ser más curvadas cerca de los límites entre láminas y de menor curvatura en los centros, donde el sobreenfriamiento constitucional del líquido es mayor. La interface sólido-líquido se verá entonces como en la fig. 12. El ángulo θ en la intersección del límite entre láminas con el líquido está dado por el equilibrio entre las fuerzas $\sigma_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\alpha L}$, $\sigma_{\beta L}$, que representan las tensiones superficiales entre α - β α -líquido y β -líquido, respectivamente.

TEORIAS DEL CRECIMIENTO LAMINAR :

Tiller ((8)) fué el primero en desarrollar una teoría formal para la solidificación de aleaciones autécticas, aunque su análisis sigue el modelo hecho por Zener para la descomposición eutectoide de austenita en perlita. Hay que hacer notar que esta teoría solo se aplica al caso en que los espesores de láminas sean iguales para las dos fases, pues si no es así no son válidas las suposiciones hechas.

Se supone que el sobreenfriamiento de la interfase es debido a dos términos : ΔT_c , debido a la acumulación de soluto frente a las láminas y ΔT_B , sobreenfriamiento necesario para formar el límite entre fases α y β .

Si se considera una interface plana, como la de la fig. 9, que se mueve a velocidad constante R, la cantidad de soluto (átomos B) segregados por unidad de longitud y unidad de tiempo por lámina α es $\lambda_\alpha R (1-k_\alpha) C_\alpha^L$, donde C_α^L representa la composición promedio del líquido frente a α . En condiciones de estado estacionario ésta cantidad de soluto tiene que difundir lateralmente hacia la lámina β . La cantidad de soluto que cruza el límite α - β en unidad de tiempo es $\lambda_{\alpha/2} R (1-k_\alpha) C_\alpha^L$.

El gradiente lateral es máximo frente a la interface y nulo a alguna distancia de la misma. Si llamamos y a la distancia medida en el líquido en dirección normal a la interface y x normal al límite α - β , en el plano de la interface, el flujo de materia desde la mitad de α hacia β es $D \int_{x=0}^{x=\infty} dC/dy \cdot dx$.

Suponiendo que el límite superior de x es $\frac{\lambda}{2} = \lambda_\alpha$ y $\frac{dC}{dy} \approx \frac{\Delta C}{\frac{\lambda}{2}}$, el cual representa un valor promedio de todos los gradientes entre $x=0$ y $x=\frac{\lambda}{2}$, la integral resulta ser igual a $D \cdot (\Delta C / \frac{\lambda}{2}) \cdot \lambda_\alpha$.

Igualando los dos flujos

$$\frac{\lambda_\alpha}{2} R (1-k_\alpha) C_\alpha^L = D (\Delta C / \frac{\lambda}{2}) \lambda_\alpha$$

si se supone $C_\alpha^L \approx C_E$, resulta
$$\Delta C = \frac{R (1-k_\alpha) C_E \lambda_\alpha}{4 D} \quad (4)$$

$$\Delta T_c^\alpha = -m_\alpha (C_\alpha^L - C_E) ; \Delta T_c^\beta = m_\beta (C_E - C_\beta^L) ; m_\alpha < 0 ; m_\beta > 0$$

y en general, ΔT_c será distinto para las fases : $\Delta T_c^\alpha \neq \Delta T_c^\beta$.

El suponerlos iguales es equivalente a decir que el diagrama de fases es simétrico respecto al punto eutéctico.

Un sobreenfriamiento adicional ΔT_B es necesario para proveer la energía requerida para la formación de los límites entre láminas. La energía libre por unidad de volumen del líquido debido al sobreenfriamiento ΔT_B es
$$\Delta F = \frac{L \rho \Delta T_B}{T_E}$$

ρ = densidad del líquido

L = calor de fusión por unidad de masa del líquido

ΔF = tiene que ser de suficiente magnitud como para que pueda formarse el límite entre las fases α y β .

Si el espaciado laminar es λ , el área total del límite de fase por unidad de volumen es $2/\lambda$. Si $\sigma_{\alpha\beta}$ es la energía superficial por unidad de área del límite entre α y β , la energía total en el límite interfacial resulta

$$\Delta E = \frac{2 \sigma_{\alpha\beta}}{\lambda}$$

igualando ΔE y ΔF , resulta que $\Delta T_B = \frac{2 \sigma_{\alpha\beta} T_E}{L \rho \lambda}$ (5)

El sobreenfriamiento total frente a cada una de las fases es

$$\Delta T^\alpha = \Delta T_C^\alpha + \Delta T_E \quad \Delta T^\beta = \Delta T_C^\beta + \Delta T_B$$

como se ha supuesto la interface isoterma debe ser $\Delta T^\alpha = \Delta T^\beta = \Delta T$ y sumando se obtiene: $\Delta T \left(\frac{1}{m_\beta} - \frac{1}{m_\alpha} \right) = (C_\alpha^L - C_\beta^L) + \Delta T_B \left(\frac{1}{m_\beta} - \frac{1}{m_\alpha} \right)$ (6)

como $\Delta C = C_\alpha^L - C_\beta^L$ resulta $\Delta T = \frac{\Delta C}{\left(\frac{1}{m_\beta} - \frac{1}{m_\alpha} \right)} + \Delta T_B$ (7)

y teniendo en cuenta (4) y (5) se obtiene

$$\Delta T = \frac{R(1-k_\alpha)C_E \lambda_\alpha}{4D \left(\frac{1}{m_\beta} - \frac{1}{m_\alpha} \right)} + \frac{2 \sigma_{\alpha\beta} T_E}{L \rho \lambda} \quad (8)$$

Para llegar a un resultado, Tiller supone que la reacción se produce con la mínima velocidad de producción de entropía y supone que ello es equivalente a minimizar ΔT respecto a λ . Luego, haciendo $\frac{d\Delta T}{d\lambda} = 0$ se obtiene

$$\lambda^2 R = \frac{8 \sigma_{\alpha\beta} T_E D \left(\frac{1}{m_\beta} - \frac{1}{m_\alpha} \right)}{L \rho (1-k_\alpha) C_E}$$

o sea

$$\boxed{\lambda^2 R = cte} \quad (9)$$

La experiencia indica que (9) da la dependencia funcional correcta entre λ y R aunque el método de obtenerla ha sido criticado. Los argumentos basados en termodinámica de procesos irreversibles solo pueden ser correctamente aplicados a sistemas cercanos al equilibrio y no es muy seguro que el principio de mínima producción de entropía pueda ser usado en este caso.

La otra teoría sobre crecimiento de eutécticos es la desarrollada por Jackson y Hunt ((14)) en la cual expusieron formalmente la idea de Jackson y Chalmers de que las irregularidades en la microestructura laminar, llamadas terminaciones o fallas laminares, tienen un papel predominante en la estabilidad laminar.

Jackson y Hunt presentan una solución de estado estacionario para la ecuación de difusión, en el caso de un eutéctico laminar que crece con interface plana. No hacen ninguna restricción al volumen relativo de las dos fases y consideran que el líquido puede o no ser de la composición del eutéctico. Lo mismo hacen para el caso de eutécticos con estructura de barras. Con los campos de concentración obtenidos hallan la composición promedio en el líquido frente a cada una de las fases y junto

con la curvatura media de la interfase hallan valores para el sobreenfriamiento promedio frente a cada fase. Al igual que en la teoría de Tiller llegan a una dependencia funcional entre ΔT , V (velocidad de la interfase) y λ para estructura laminar y entre ΔT , V , r (radio de las barras) para estructura de barras. Examinando la estabilidad de las fallas laminares llegan a la conclusión que el crecimiento se realiza en o cerca de las condiciones de extremo dadas por Tiller.

a) Difusión en crecimiento laminar : Suponen una interfase plana, fig. 13 que se mueve con velocidad constante V , en la dirección z . $S_\alpha = \frac{\lambda_\alpha}{2}$; $S_\beta = \frac{\lambda_\beta}{2}$
En estado estacionario, la ecuación de difusión resulta

$$\nabla^2 C + \frac{V}{D} \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (10)$$

con las condiciones de contorno $C = C_E + C_\infty$ para $z = \infty$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad \text{en } x = 0 \quad \text{y } x = S_\alpha + S_\beta$$

Además, la conservación de materia en la interfase requiere que

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0} = -\frac{V C_0^\alpha}{D} \quad 0 \leq x < S_\alpha \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0} = \frac{V C_0^\beta}{D} \quad S_\alpha < x \leq S_\alpha + S_\beta$$

D = coeficiente de difusión de B en el líquido

$C_\infty = C_E$ - composición del líquido lejos de la interfase

C_0^α , C_0^β = cantidad de B y A, respectivamente, segregados por unidad de volumen de las fases α y β (ver fig. 14)

La solución de (10) es :

$$C = C_E + C_\infty + \sum_{n=0}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta}\right) \exp\left\{-\frac{V}{2D} - \left[\left(\frac{V}{2D}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{S_\alpha + S_\beta}\right)^2\right]^{1/2}\right\} z$$

como $\frac{n\pi}{S_\alpha + S_\beta} \gg \frac{V}{2D}$ para $n > 0$

queda

$$C = C_E + C_\infty + B_0 e^{-\frac{V}{D}z} + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta}\right) e^{-\frac{n\pi z}{S_\alpha + S_\beta}} \quad (12)$$

donde $B_0 = \frac{C_0^\alpha S_\alpha - C_0^\beta S_\beta}{S_\alpha + S_\beta}$ (13-a) $B_n = \frac{2}{(n\pi)^2} (S_\alpha + S_\beta) \frac{V}{D} C_0 \cos \frac{n\pi S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta}$ (13-b)

Las composiciones promedio frente a cada fase están dadas por

$$\bar{C}_\alpha = C_E + C_\infty + B_0 + 2 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\alpha} \frac{V}{D} C_0 P \quad (14-a)$$

$$\bar{C}_\beta = C_E + C_\infty + B_0 - 2 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\beta} \frac{V}{D} C_0 P \quad (14-b)$$

donde $P = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n\pi}\right)^2 \text{sen}^2 \left(\frac{n\pi S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta}\right)$

b) Curvatura promedio de la interface laminar ; Se puede obtener una expresión explícita de la curvatura promedio de la interface, la cual depende del espaciado laminar y de los ángulos en el límite entre fases

Estos valores promedios pueden usarse junto con las composiciones promedio frente a cada fase para obtener el sobreenfriamiento promedio. Tomando el origen de coordenadas en el centro de la lámina, fig. 15, de modo que la pendiente es nula para $x = 0$, la curvatura promedio es :

$$\left\langle \frac{1}{r(x)} \right\rangle = \frac{1}{S} \int_0^S \frac{dx}{r(x)} = \frac{1}{S} \int_0^S \frac{-d^2z/dx^2}{\left[1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right]^{3/2}} dx$$

$$= -\frac{1}{S} \operatorname{sen}^{-1} \left(\frac{dz}{dx} \right) \Big|_0^S = \frac{1}{S} \operatorname{sen} \theta \quad (15)$$

Lo mismo que se ha hecho en a) y b) para estructura laminar puede ser hecho para estructura de fibras, pero no será incluida aquí.

c) Temperatura de la interface - El sobreenfriamiento de la interface estará dado por ec. (1)

$$\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_n$$

$$= m [C_E - C(x)] + \frac{\sigma T_E}{L r(x)}$$

donde se ha despreciado el término cinético ΔT_k frente a los demás.

Aunque ΔT_c y ΔT_r pueden variar de punto a punto de la interface, la suma de ellos es constante. El sobreenfriamiento promedio de la interface se obtiene colocando valores promedios para $C(x)$ y $1/r(x)$ con lo cual :

$$\Delta T_\alpha = m_\alpha \left[C_\infty + B_0 + \frac{2V}{D} C_0 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\alpha} P \right] + \frac{\sigma_{\alpha L} T_E}{L_\alpha S_\alpha} \operatorname{sen} \theta_\alpha^L \quad (16-a)$$

$$\Delta T_\beta = m_\beta \left[-C_\infty - B_0 + \frac{2V}{D} C_0 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\beta} P \right] + \frac{\sigma_{\beta L} T_E}{L_\beta S_\beta} \operatorname{sen} \theta_\beta^L \quad (16-b)$$

donde m_α y m_β están definidas ambas como positivas.

Como $\Delta T_\alpha = \Delta T_\beta$ las ecuaciones (16) pueden ser combinadas para eliminar $B_0 + C_\infty$.

Definiendo $\lambda = 2(S_\alpha + S_\beta)$ y $\xi = S_\beta/S_\alpha$ resulta :

$$\frac{\Delta T}{m} = V \lambda Q^L + a^L/\lambda \quad (17)$$

donde $\frac{1}{m} = \frac{1}{m_\alpha} + \frac{1}{m_\beta}$ (18-a)

$$Q^L = \frac{P(1+\xi)^2 C_0}{\xi D} \quad (18-b)$$

$$a^L = 2(1+\xi) \left(\frac{a_{\alpha L}}{m_\alpha} + \frac{a_{\beta L}}{m_\beta} \right) \quad (18-c)$$

$$a_{\alpha L} = \frac{T_E \sigma_{\alpha L}}{L_\alpha} \operatorname{sen} \theta_\alpha^L$$

$$a_{\beta L} = \frac{T_E \sigma_{\beta L}}{L_\beta} \operatorname{sen} \theta_\beta^L$$

Similarmente, para estructura de barras se halla

$$\frac{\Delta T}{m} = VRQ^R + a^R/R \quad (19)$$

donde $R = \text{espaciado de barras} = r_\alpha + r_\beta$ (ver fig. 16)

y Q^R y A^R son constantes que dependen del sistema, de forma análoga a Q^L y A^L

En fig. 17 se observa un esquema de la variación del sobreenfriamiento de la interface con el espaciado laminar λ o espaciado de barras R, para una dada velocidad V. Para que se satisfaga la ec. (17) λ puede ser ajustada arbitrariamente. Luego, se necesita una condición adicional para solucionar el problema. La condición más simple es la usada por Tiller que supone que el crecimiento ocurre para el mínimo ΔT a una dada V, con lo cual se obtiene :

$$\lambda^2 v = a^L / Q^L \quad (20-a)$$

$$\frac{\Delta T^2}{V} = 4 m^2 a^L Q^L \quad (20-b)$$

$$\Delta T \cdot \lambda = 2 m a^L \quad (20-c)$$

y este mínimo también corresponde al máximo de V vs. λ a ΔT constante.

Esta condición así impuesta no es satisfactoria pues no está basada en ningún mecanismo que pueda producir cambios en el espaciado laminar.

Anteriormente, Jackson y Chalmers ((15)) propusieron que el espaciado laminar está determinado por la estabilidad de una falla laminar, fig. 4.

Cuando la falla se mueve hacia abajo el espaciado disminuye y aumenta si se mueve hacia arriba. Luego, la condición de crecimiento laminar estable ocurre cuando la falla permanece estacionaria.

La falla laminar puede tratarse como parte de una barra. Como la terminación puede tomar cualquier forma, o tener cualquier radio efectivo R no importando cual sea el espaciado laminar, Jackson y Hunt suponen que probablemente la falla crezca con el mínimo sobreenfriamiento correspondiente a barras (punto C en fig. 17) y que este ΔT para el crecimiento de barras define la condición para el crecimiento laminar estable. Eso significa que la estructura laminar crecerá con sobreenfriamiento cerca de la línea punteada en fig. 17. Pero además hay otras consideraciones acerca de la estabilidad de las láminas. Si se consideran las condiciones de crecimiento a la izquierda del mínimo, fig. 17, se vé que son inherentemente inestables. Esto se ilustra en fig. 18. Si ocurre un decrecimiento local del espaciado, hay una disminución en ΔT a la derecha del mínimo y un aumento a la izquierda. En el primer caso se estabiliza pero no así en el segundo pues las láminas en el fondo de la depresión se hacen progresivamente más finas. Lo mismo puede decirse respecto a una fluctuación que aumente el espaciado laminar.

El análisis anterior hace que el espaciado promedio se halle entre el punto B y el espaciado para el mínimo de la curva, fig. 17.

Todo el análisis anterior no está libre de dudas, pues recientemente Moore y Elliott ((16)) midieron ΔT en el sistema Sn-Zn, el cual tiene transición de láminas a barras al aumentar la velocidad de crecimiento.

Esos autores hallaron que ΔT aumenta con V en la forma predicha por ec (20-b), pero en la transición de láminas a barras ΔT baja de improviso a menores valores y luego sigue aumentando con V según ley semejante. Esto se ilustra en fig. 19.

Extrapolando las partes lineales aparecería que a un dado V la interface de fibras se sobreenfría menos que la interface laminar, mientras que ello es imposible en el análisis de Jackson y Hunt pues el mínimo de la curva para barras, fig. 17, se halla por encima del rango de ΔT de crecimiento laminar estable.

Es posible que la diferencia provenga del hecho de considerar a la terminación como geoméricamente idéntica a la mitad de una fibra, lo cual está lejos de ser verdad en la mayoría de los casos. Otra posibilidad es que la terminación, en vez de tener cualquier radio no importando cual sea el espaciado laminar, tenga su curvatura determinada por λ .

Un resultado interesante que además se desprende de la teoría de Jackson y Hunt es la existencia de una capa límite, excepto para el caso del eutéctico ideal con 50% en volumen de cada fase. En los eutécticos asimétricos la capa límite está enriquecida con el componente de menor proporción, o sea que tiende hacia la composición 50%-50%. La capa límite se parece a la capa de soluto delante de un material monofásico. Decece exponencialmente al alejarse de la interface, siendo importante hasta una distancia del orden de $D/V \approx 10^{-5}/10^{-3} = 10^{-2}$ cm.

Se puede ver que en estado estacionario el cambio en la composición del líquido frente de la interface es muy pequeño aún con grandes cambios en la concentración media de la muestra; por lo tanto la composición media en la interface será siempre próxima a la composición eutéctica. Esto permite que crezcan aleaciones cercanas al eutéctico, con interface plana aún en gradientes de temperatura nulos. Esto se verá en la próxima sección.

CRECIMIENTO COOPERATIVO EN ALEACIONES NO EUTECTICAS

Recientemente, Mollard y Flemings ((17)) demostraron que se puede obtener crecimiento cooperativo con interface plana en aleaciones de composición dentro de los límites fijados por las composiciones de las fases del eutéctico, o sea, en fig. (1), entre C_{α} y C_{β} . La estructura que resulta es laminar o de barras y similar a la estructura del eutéctico.

Una explicación cualitativa puede darse como sigue: para obtener interface plana con aleaciones de esa composición, hay que evitar que se produzca el crecimiento dendrítico de una de las fases. Para ello se necesita un gradiente de temperatura lo suficientemente alto como para prevenir que el líquido frente a la interface se sobreenfríe constitucionalmente. Al igual que en el caso de aleaciones binarias diluidas se llega a condición de estado estacionario y la interface que avanza es plana. Si se evitan las corrientes de convección en el líquido (por ej. por medio de campo magnético) se pueden aplicar argumentos de sobreenfriamiento constitucional y se llega a una ecuación que establece las condiciones en que se producirá crecimiento estable con interface plana.

Esa condición es

$$(21) \quad \begin{array}{l} \text{interface plana estable} \\ \text{" " " inestable} \end{array} \quad \frac{G}{R} \begin{array}{l} \gg \\ < \end{array} - \frac{m(C_E - C_0)}{D}$$

donde m es la pendiente de la línea liquidus en el punto eutéctico, C_E la composición del eutéctico, C_0 la composición de la aleación y D el coeficiente de difusión en el líquido. En sus experimentos en Sn-Pb, Mollard y Flemings hallaron que la interface plana era más

estable de lo que la ec. (21) establece y que la estabilidad era mayor del lado del diagrama rico en Sn que del lado rico en Pb.

La estabilidad de la interface en aleaciones eutécticas puede también analizarse como en el caso de aleaciones binarias diluídas.

El caso más simple es introducir una perturbación senoidal, como en el análisis de Mullins y Sekerka ((18)) y considerar el caso en que la perturbación permanece estacionaria, lo cual fué hecho por Cline ((19)).

Cline usa las ecuaciones de estado estacionario, de Jackson y Hunt ((14)), para relacionar la composición y temperatura promedios del líquido en la interface. Luego introduce una perturbación senoidal en la forma de la interface y estudia la estabilidad de dicha perturbación. Supone que la longitud de onda de la perturbación más importante es mucho mayor que el espaciado laminar y supone además que la perturbación no cambia a λ .

Usando las ecuaciones de difusión para la concentración y temperatura con cantidades promedio, determina cuando la perturbación crece o decrece con el tiempo. El criterio de estabilidad lo halla considerando el caso en que la perturbación es estacionaria. Si la amplitud de la perturbación es pequeña, se puede relacionar la variación en composición con la variación en temperatura de la interface por medio de un desarrollo en serie de Taylor alrededor del caso plano :

$$(T'_i - T_i) = \left(\frac{\partial T_i}{\partial C_i} \right)_{\lambda} (C'_i - C_i) \quad (22)$$

i significa interface

donde las cantidades primadas se refieren al caso perturbado y la derivada se efectúa manteniendo constante el espaciado laminar λ . Por analogía con aleaciones binarias diluídas se llama pendiente efectiva de la línea liquidus a

$$m^* = \left(\frac{\partial T_i}{\partial C_i} \right)_{\lambda} \quad (23)$$

se puede ver que m^* varía desde $-m_{\alpha}$ a m_{β} al cambiar la composición C_0 desde C_{α} a C_{β} y es $m^* = 0$ para un valor intermedio dado por

$$C_0 = \frac{C_{\alpha} + C_{\beta} \sqrt{\frac{a_{\alpha L} m_{\alpha}}{a_{\beta L} m_{\beta}}}}{1 + \sqrt{\frac{a_{\alpha L} m_{\alpha}}{a_{\beta L} m_{\beta}}}}$$

introduciendo los valores adecuados en (22), usando (23) halla que las condiciones necesarias para producir perturbación estacionaria es :

$$\frac{2 K_L G + VL}{K_S + K_L} = (C_0 - C_i) \frac{V}{D} m^* \quad (24)$$

donde : G = gradiente térmico en el líquido

K_L = conductividad térmica del líquido

K_S = " " sólido

L = calor de fusión por unidad de volumen

V = velocidad avance de la interfase

C_0 = concentración promedio de la muestra

C_i = " del líquido frente a la interface

Con gradientes térmicos mayores que los dados por (24), el crecimiento con interface plana es estable.

Dentro de los límites de error, $C_i \approx C_E$ y si se puede despreciar VL frente a $2K_L G$, el criterio de estabilidad está dado aproximadamente por

$$\frac{G}{V} = \frac{1}{2} \left(\frac{K_S}{K_L} + 1 \right) \frac{C_0 - C_E}{D} m^* \quad (25)$$

En fig. 20 se compara ec. (25) con los datos experimentales de Mollard y Flemings para Sn-Pb. Se puede ver que existe un rango de composiciones, entre C_E y la composición para la cual es $m^* = 0$, dentro de la cual el crecimiento con interface plana es estable aún con gradiente térmico nulo, de acuerdo a los experimentos. Además se observa que la estabilidad es mayor del lado rico en Sn que en el lado rico en Pb, también de acuerdo a lo observado.

CAMBIOS ESTRUCTURALES EN EUTECTICOS LAMINARES

Transición de estructura laminar a estructura de barras : Experimentalmente se halla que los eutécticos en los cuales una de las fases posee una fracción volumétrica pequeña, crecen con estructura de barras, mientras que los eutécticos laminares aparecen en sistemas cuyas fases tienen fracción volumétrica apreciable. Esto no es una ley completamente general pues se encuentran algunas notorias excepciones.

Hunt y Chilton ((20)) hallaron que cuando un eutéctico laminar es obligado a crecer en una dirección tal que forma un ángulo pronunciado con el plano laminar, la estructura laminar es reemplazada por estructura de barras. Esto puede explicarse de la siguiente manera : se formarán barras siempre que su energía de formación sea menor que para láminas, en cuyo caso éstas serán inestables. Esto ocurrirá cuando la fracción volumétrica de una de las fases sea pequeña, pues el sistema tenderá a disminuir su energía disminuyendo el área límite entre fases, o cuando las láminas sean obligadas a crecer en dirección tal que la energía de formación del límite entre fases sea alta, lo cual ocurrirá si la dirección de crecimiento no es la dirección preferencial del sistema.

Chadwick ((21)) también ha sugerido que la transición de láminas a barras puede ocurrir por efecto del S.C. producido por una impureza cuyos coeficientes de partición con respecto a cada una de las fases, sean distintos. En estas condiciones, una de las fases, por ejemplo β , segregará más átomos de impurezas que la otra (α), con lo cual la temperatura de equilibrio del líquido frente a β será menor que frente a α y β crecerá detrás de α . Si el gradiente de temperatura impuesto es tal que se produce S.C. frente a una de las fases (la β en este caso) la interface de esa fase será inestable y si cualquier porción de lámina β se adelanta por azar, esta protuberancia se estabilizará de la misma manera que lo hace la estructura celular en aleaciones binarias diluidas. De esta protuberancia, la segregación de impurezas es radial lo cual hace que la zona adyacente de fase β se retrase aún más y se puede producir que α rodee a la protuberancia. Lo mismo ocurrirá con otras inestabilidades que hayan aparecido en la fase β y eventualmente toda la fase β será en forma de barras embebidas en matriz de fase alfa.

Otros Cambios Estructurales; Formación de Colonias :

En general, la estructura laminar puede ser alterada al cambiar las variables exter-

nas de crecimiento : velocidad de crecimiento, gradiente térmico en el líquido y adición de impurezas al eutéctico puro.

En Al-Cu crecido unidireccionalmente a muy bajas velocidades, por debajo de 0.8 cm/h, se halló que la estructura laminar característica de esta aleación era alterada y se transformaba en una estructura irregular o degenerada, fig. 21. Se observó que dentro de un grano de eutéctico la estructura era semejante en todas sus zonas pero variaba de grano a grano. La estructura es muy semejante a la que se obtiene después de prolongados recocidos a temperaturas cercanas a la de fusión.

La estructura degenerada ha sido observada en muchas aleaciones eutécticas crecidas a baja velocidad. Una excepción aparente es el caso del Sn-Zn, el cual tiene estructura laminar aún a las más bajas velocidades obtenibles. La causa por la cual a bajas velocidades se favorece la formación de estructura degenerada, todavía no es conocida.

El cambio estructural más conocido es el desarrollo de la estructura de colonias, que está asociado con cambios que incluyen las tres variables externas mencionadas.

Las fig. 22 y 23 indican secciones longitudinal y transversal de colonias típicas en Al-Cu. Esta estructura es completamente similar a la estructura celular en aleaciones binarias diluidas y también depende de la existencia de una capa de líquido sobreenfriada constitucionalmente frente a la interface.

Esta capa está asociada a la presencia de una impureza de modo que lo que se tiene es una aleación ternaria. Desarrollando la teoría del S.C. para este caso, se llega a una expresión formalmente idéntica a la del caso de aleaciones binarias diluidas :

$$\frac{G}{R} \leq - \frac{m_E C_0}{D} \frac{(1 - k_E)}{k_E} \quad (26)$$

donde m_E es la pendiente de la línea liquidus del diagrama ternario al tender a cero la concentración de la impureza y k_E es el coeficiente de partición promedio de la impureza en las dos fases del eutéctico.

Como generalmente se desconocen estos factores, el criterio anterior no puede verificarse cuantitativamente con precisión. Kraft y Albright ((22)) hallaron que la transición de interfase plana a celular tenía la dependencia funcional expresada en ec. (26).

A menudo, asociado con la formación de colonias, se halla también que la estructura laminar se transforma en barras, lo cual ocurre en los límites de colonias, como se muestra en fig. 24. Dos teorías se han formulado tendientes a explicar esta transformación. Una debida a Chadwick ((21)) atribuye el cambio de estructura a la presencia de la impureza, basándose en argumentos de S.C. localizado preferencialmente frente a una de las fases, como en la transición de láminas a barras comentada anteriormente. En este caso es necesario que los coeficientes de partición de la impureza en las dos fases, sean iguales a baja concentración de impurezas y distintos al aumentar la misma. Mientras la concentración está por debajo de cierto límite las dos fases pueden tener S.C. semejante y se obtiene la estructura de colonias sin barras en los límites entre ellas. Pero como es precisamente allí donde se va acumulando la impureza, al subir la concentración los coeficientes de partición ya no son iguales y en este caso puede ocurrir que en los límites de colonias aparezca una de las fases con estructura de barras.

La otra explicación es debida a Hunt y Chilton ((20)) y se basa en consideraciones geométricas acerca del crecimiento no unidireccional de la interface durante la formación de células. Al ser curva la interface sólido-líquido durante el crecimiento celular y como las láminas tienden a ser normales a la interface, hay en los límites zonas en que las láminas crecen en dirección que no es la preferencial, dando origen de ese modo a que se transformen en barras pues resultarían la estructura con menor energía de formación.

Es probable que ambos efectos sean responsables del cambio estructural en mayor o menor grado según el sistema de que se trate.

EUTECTICOS FACETADO - NO FACETADO :

Como se dijo al comienzo, las estructuras de las aleaciones de este grupo son irregulares o de regularidad complejas, ejemplificadas en la fig. 25 y 26.

En el caso de materiales que crecen con facetas ya no es posible despreciar el sobreenfriamiento cinético de la interface. Luego, para que en una aleación eutéctica en la cual una de las fases es facetada se tenga interface isoterma, sobre una faceta se tendrá que equilibrar el S.C. con el sobreenfriamiento cinético y no por efecto de curvatura.

Parece probable que no haya un solo factor responsable de la formación de todas las estructuras irregulares, pero todos parecen estar relacionados con el modo de crecimiento de una faceta.

La presencia de una faceta en la unión α - β -líquido hace que la movilidad lateral de la zona sea difícil pues lo es el crecimiento del material facetado. Esto da lugar a que pequeñas variaciones locales de concentración se vean amplificadas en sus efectos y lleguen a dar lugar a una discontinuidad.

En el caso de los eutécticos laminares se ha dicho que las fallas laminares tienen papel preponderante en estabilizar la estructura ante cambios en el espaciado laminar. Si en la falla existe una faceta, el mecanismo de ajuste de la distancia interlaminar se ve muy limitado en sus efectos, por lo cual esto sería causa suficiente para que una estructura laminar se transformara en irregular, pues la distancia interlaminar se podría hacer lo suficientemente grande como para que la interface no fuese más isoterma.

En las estructuras regulares complejas aparecen pirámides de caras planas, fig.26. Las caras de las pirámides son los planos de las facetas del material que crece con interface facetada. El tamaño de las pirámides es del orden de D/V por lo que se sugiere un origen análogo a las colonias en eutécticos laminares, aunque las pirámides aparecen en eutécticos puros. De todos modos, la formación de estas pirámides no está aclarada y hay interés en averiguar porqué la estructura regular aparece sobre la cara de las pirámides.

EUTECTICOS FACETADO -FACETADO

En este caso se encuentran facetas en las dos fases, lo cual significa que tenderán a crecer en forma aislada y no por un acoplamiento estrecho, como en los otros casos. En consecuencia, la estructura que resulta es de finos agregados de cristales independientes de las dos fases pues ellas no necesariamente crecen en contacto.

BIBLIOGRAFIA

- 1 -- E. SCHEIL : Z. Metallkunde, 45 (1954) 298
- 2 - G.A. CHADWICK : Joint Conference on the Solidification of Metals, Brighton 1967
- 3 - G.A. CHADWICK : Progr. in Mat. Science, 12 (1963) 97
- 4 - J.D. HUNT y K.A. JACKSON : Trans. AIME, 236 (1966) 843
- 5 - K.A. JACKSON : Liquid. Metals and Solidification, ASM, Cleveland, Ohio, 1958, pag.174
- 6 - W.A. MILLER y G.A. CHADWICK : a ser publicado; citado por G.A.CHADWICK, J.C.S.M., Brighton, 1967.
- 7 - R.W. KRAFT : Trans. AIME, 221 (1961) 704
- 8 - W.A. TILLER : Liquid Metals and Solidification, pag. 276, ASM, Cleveland, Ohio, 1958
- 9 - B.E. SUNDQUIST y L.F. MONDOLFO : Trans.AIME, 221 (1961) 157
- 10 - G. TAMMANN: A text book of Metallography (1925), Traducción al inglés, the Chem.Cat. Co., New York
- 11 - R. VOGEL : Z. Anorg. Chem , 76 (1912) 425
- 12 - F.E.E. LAMPLOUGH y J.T. SCOTT : Proc. Roy. Soc. 90 A (1914) 600
- 13 - W. STRAUMANIS y N. BRAKSS : Z. Phys. Chem. 38B (1937) 140
- 14 - K.A. JACKSON y J.D. HUNT : Trans. AIME, 236 (1966) 1129
- 15 - K.A. JACKSON y B. CHALMERS : No publicado, citado en ref. 3
- 16 - A. MOORE y R. ELLIOTT : Joint Conference on the solidification of Metals, Brighton 1967
- 17 - F.R. MOLLARD y M.C. FLEMINGS: Trans.AIME, 239 (1967) 1535
- 18 - W.W. MULLINS y R.F. SEKERKA : J. Appl. Phys. 35 (1964) 444
- 19 - H.E. CLINE : Trans. AIME, 242 (1968) 1613
- 20 - J.D. HUNT y J.P. CHILTON : J. Inst. Metals, 91 (1962-63) 338
- 21 - G.A. CHADWICK : J. Inst. Metals, 91 (1962-63) 298
- 22 - R.W. KRAFT y D.L. ALBRIGHT : Trans. AIME, 221 (1961) 95

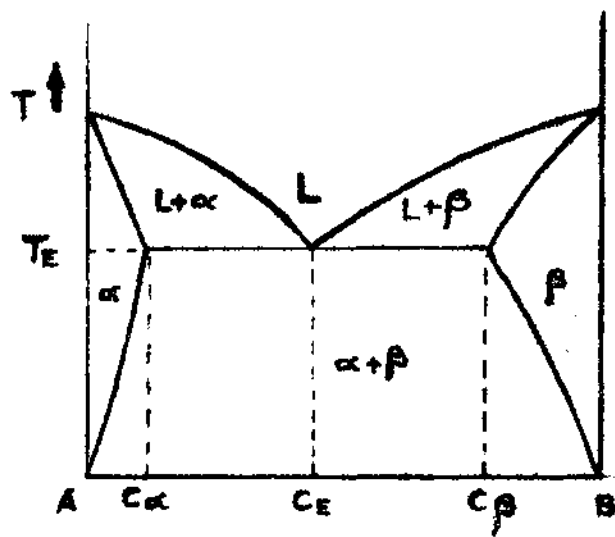


Figura 1

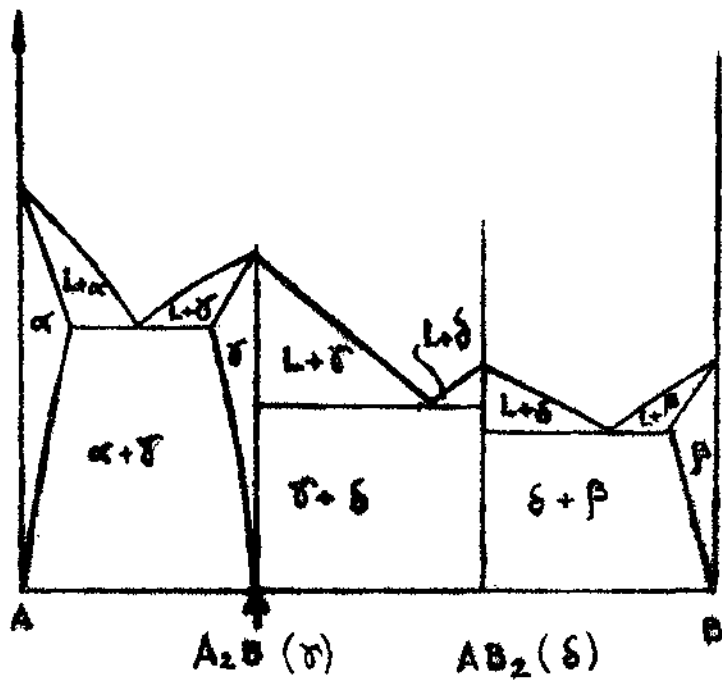


Figura 2

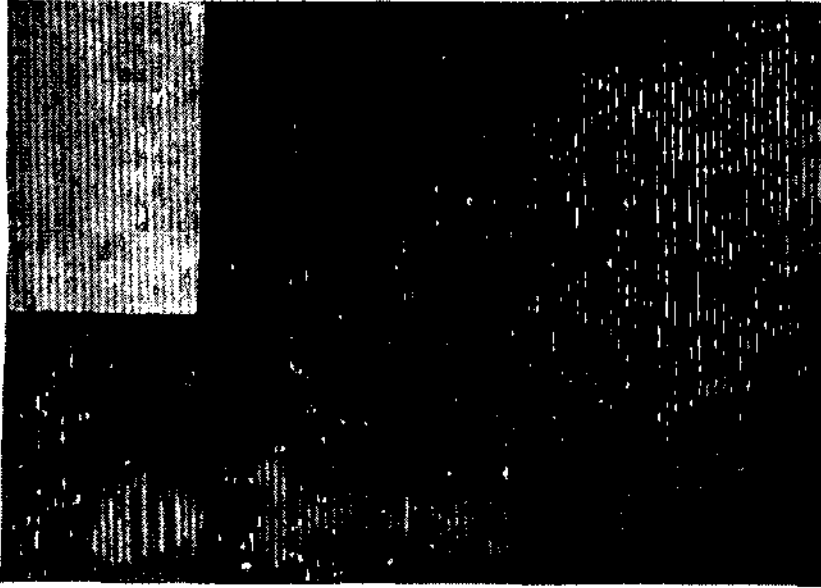


figura 3a : Micrograffa de Sn-Cd eutéctico, corte longitudinal ; estructura laminar. Fase oscura: Cd ; fase clara : Sn 500 x

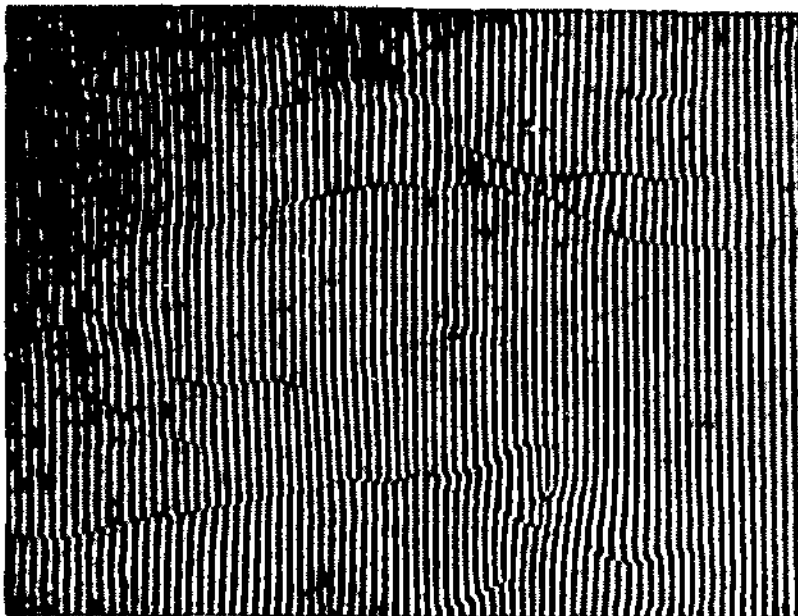


figura 3b : Micrograffa de Al-Cu eutéctico; corte transversal, estructura laminar; indicado con flechas : líneas de falla x 300

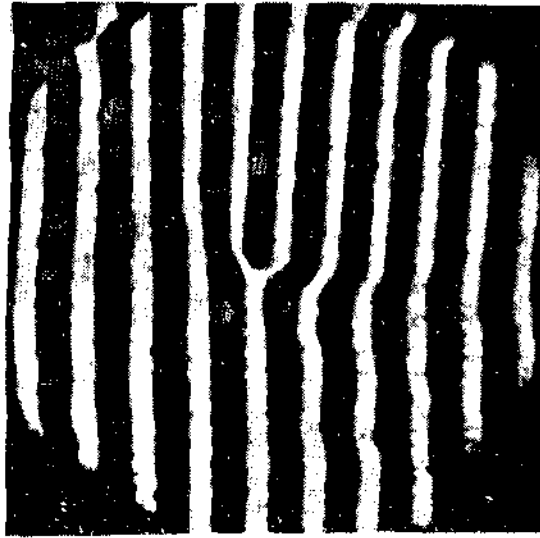


figura 4 : falla laminar en Al-Cu ; 1.500 x

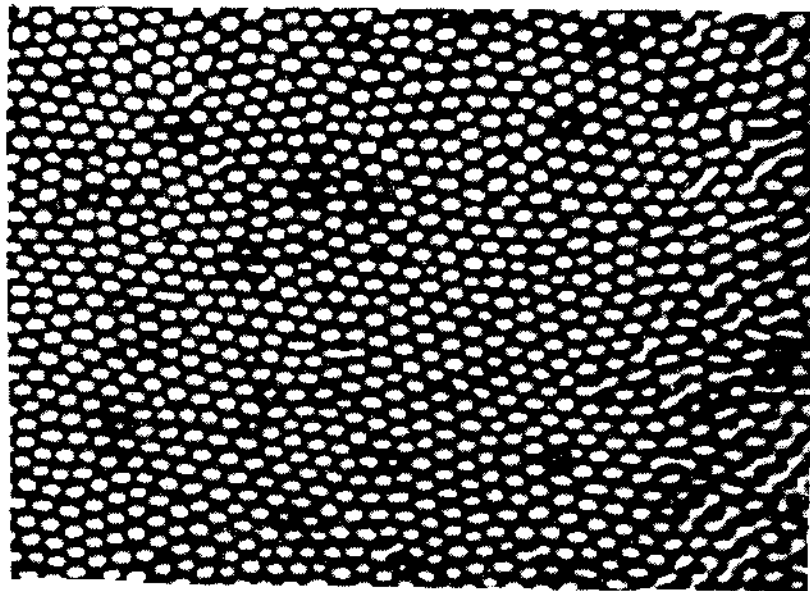


figura 5 : Estructura de barras en Al-Cu :
fase clara : Al, fase oscura Al₂ Cu
500 x

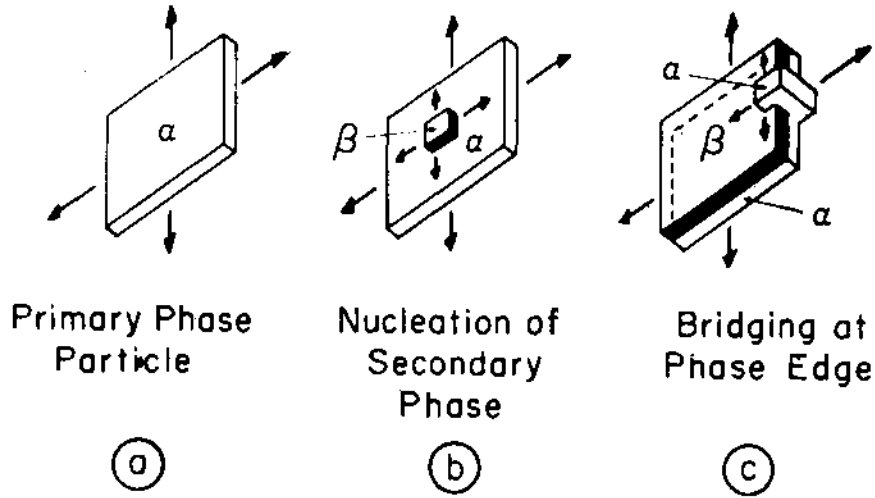


figura 6 : Mecanismo de Tiller para la formación de láminas alternadas. -

(De Tiller, Liquid Metals and Solidif.ASM, Cleveland , Ohio, 1958)

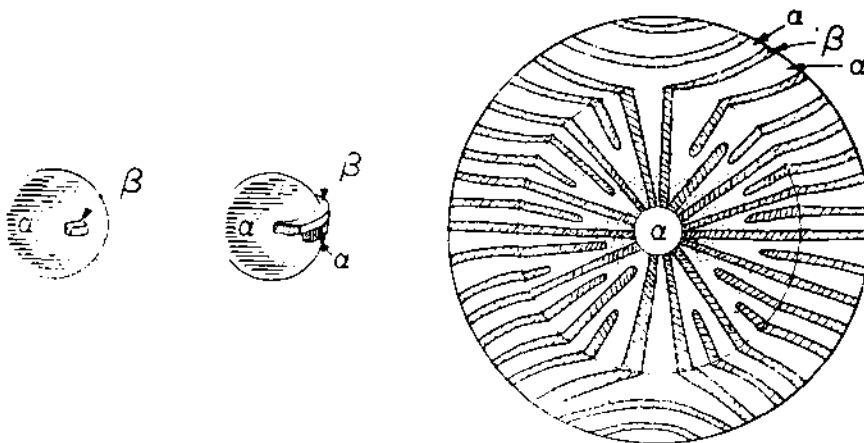


figura 7 : Mecanismo de Chadwick para la nucleación y crecimiento en eutécticos laminares. -

(de Chadwick, Progr. in Mat. Science 12 (1963) 97)

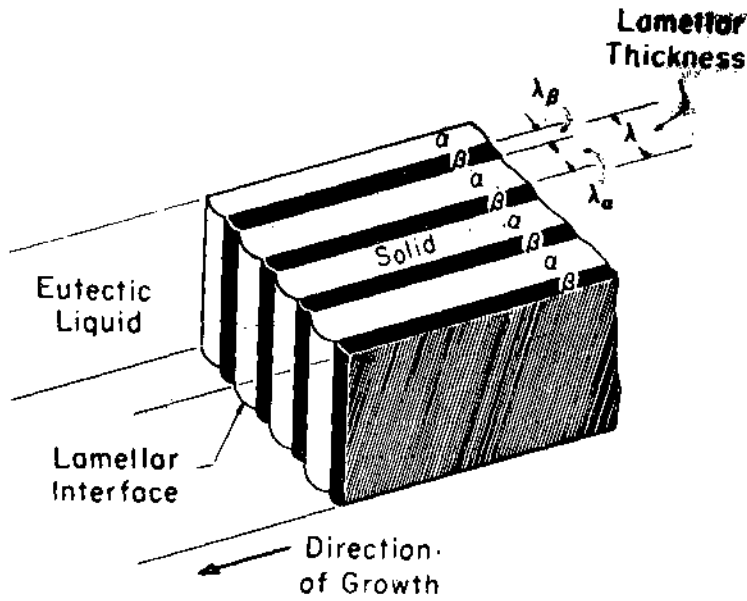


figura 8 : Representación del crecimiento en estado estacionario de un eutéctico laminar.

(De Tiller, Liquid Metals and Solidif. ASM, Cleveland, Ohio, 1958)

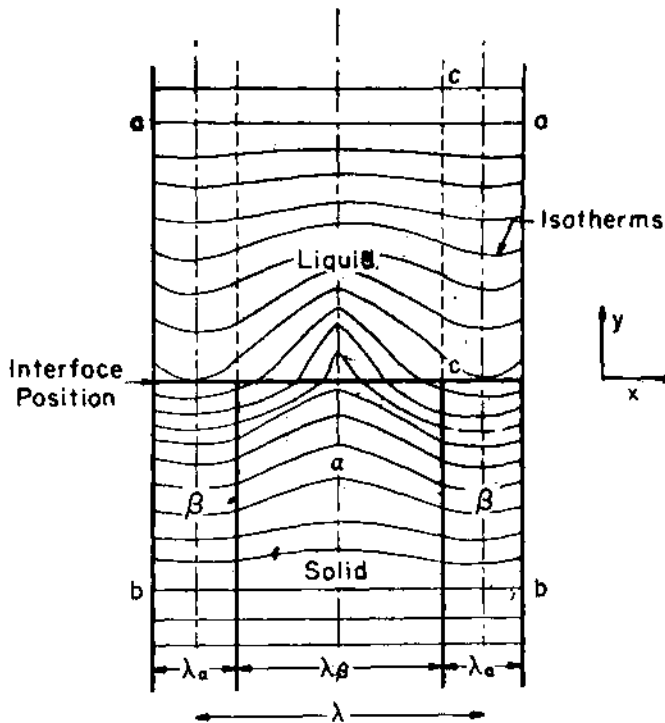


figura 9 :

Distorsión de las isoterms en el líquido y sólido en la vecindad de la interfase durante el crecimiento de eutéctico laminar. -

(De Tiller, Liquid Metals and Solidif. ASM, Cleveland, Ohio 1958)

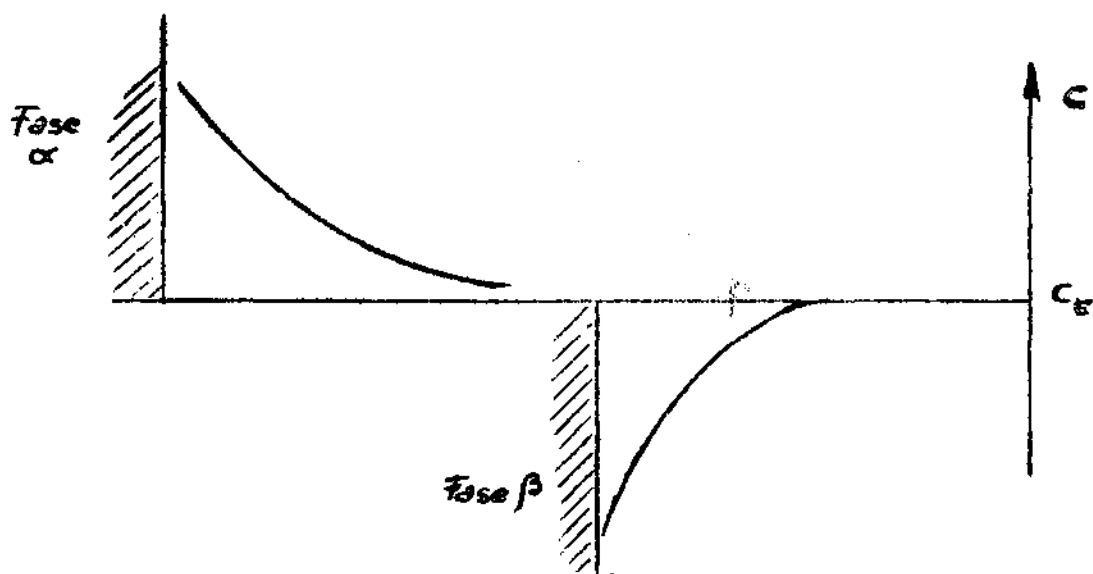


Figura 10

Distribución del elemento B frente a las fases y al colocar membranas para evitar difusión lateral

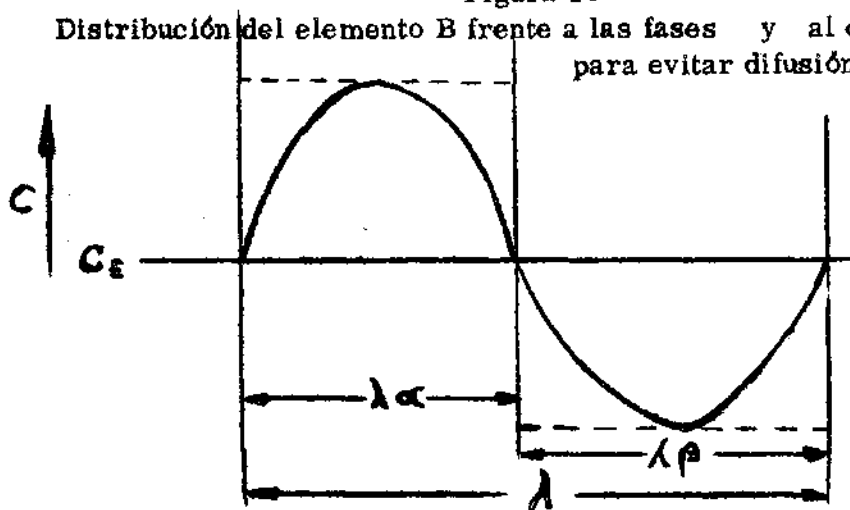


Figura 11

Distribución del elemento B frente a la interfase sólido-líquido.

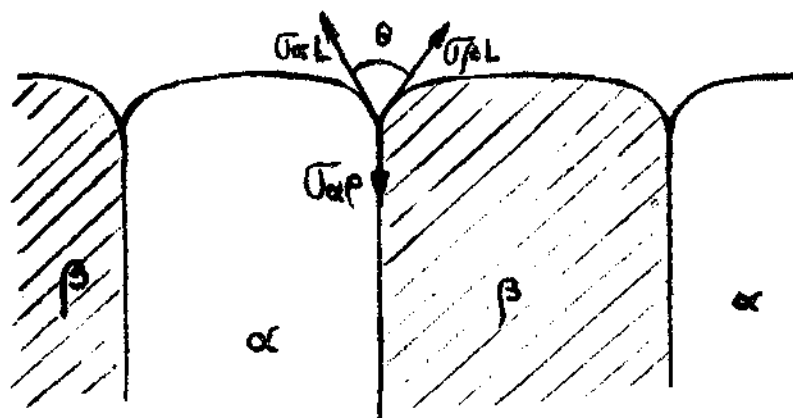


Figura 12

Forma de la interfase sólido-líquido

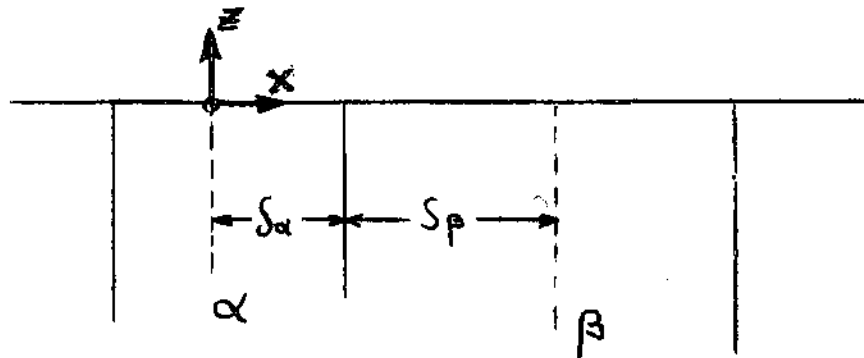


Figura 13
Interfase plana en eutectico laminar. Se muestra definición de S_α , S_β y sistema de eooordenadas

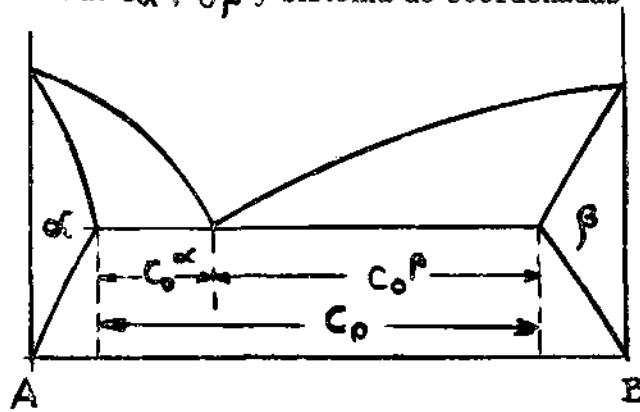


Figura 14
Diagrama de fases mostrando definición de C_0 , C_0^α , C_0^β

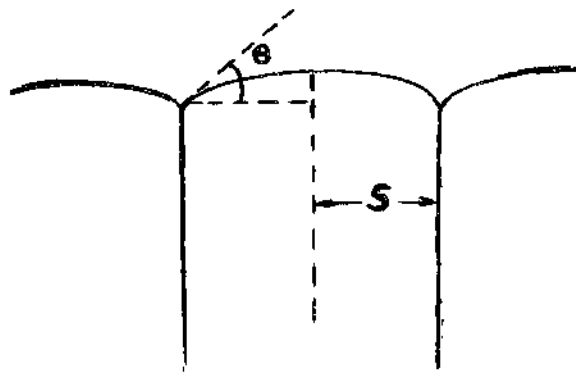


Figura 15
Dibujo de interfase laminar mostrando definición de S y θ

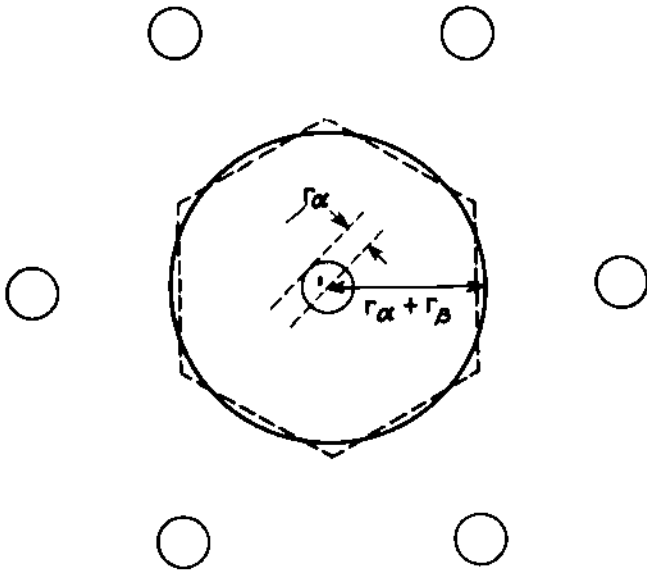


figura 16 ;

Dibujo de estructura de barras, normal a la interfase mostrando definición de r_α y $r_\alpha + r_\beta$

(de K.A. Jackson y J.D. Hunt :

Trans AIME . 236 (1966) 1129)

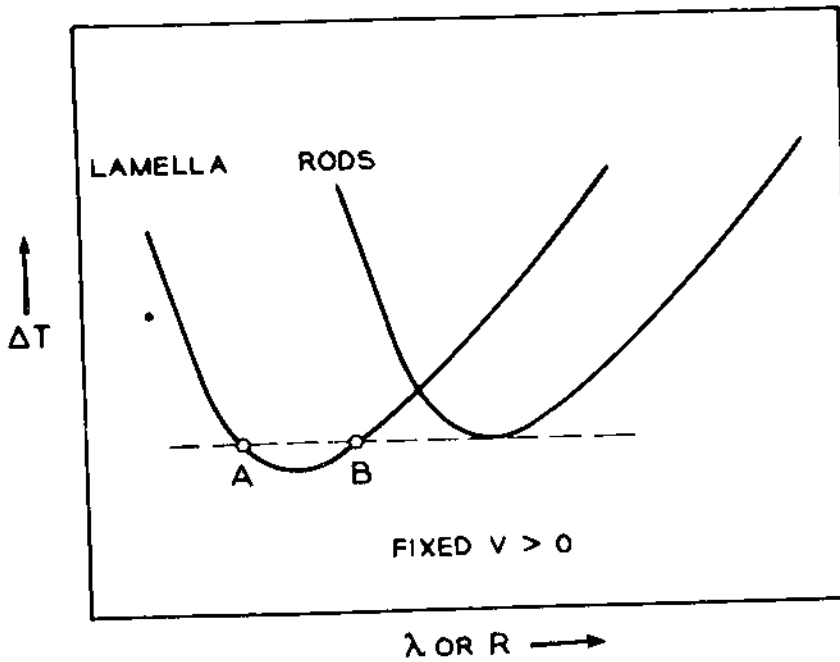


figura 17 : Variación del sobreenfriamiento de la interfase con R para una dada velocidad de crecimiento V .

(de K.A. Jackson y J.D. Hunt ; Trans AIME, 236 (1966) 1129)

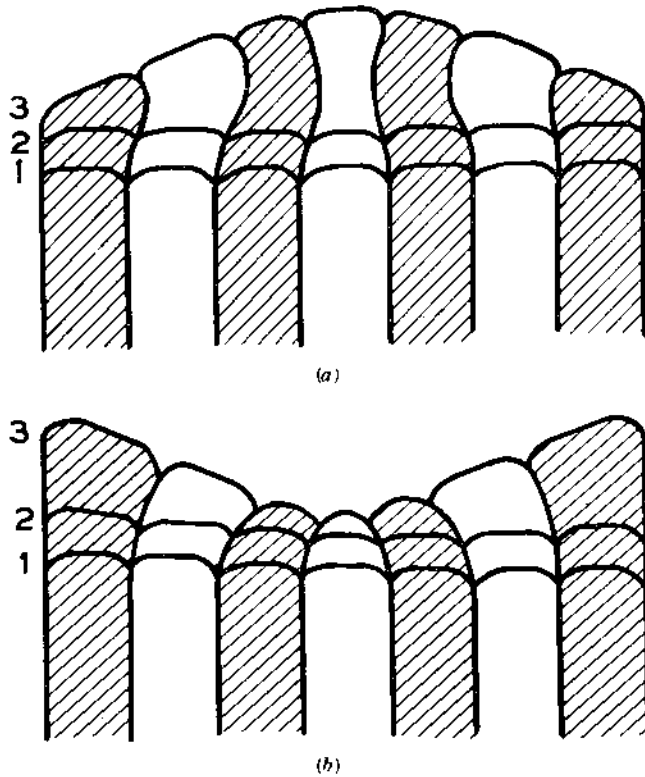


figura 18 :

Las láminas son en a) más anchas que el espaciado del mínimo y en b) más delgadas. La posición de la interfase 1 muestra la interfase original, la posición 2 la formación de láminas más delgadas al centro, la posición 3 el cambio de la forma de la interfase debido a un cambio local en el sobreenfriamiento. En a) la estructura se estabiliza por el cambio de forma de la interfase; eso no ocurre en b). En este último caso desaparece una lámina.

(de K.A. Jackson y J.D. Hunt, Trans. AIME 236 (1966) 1129)

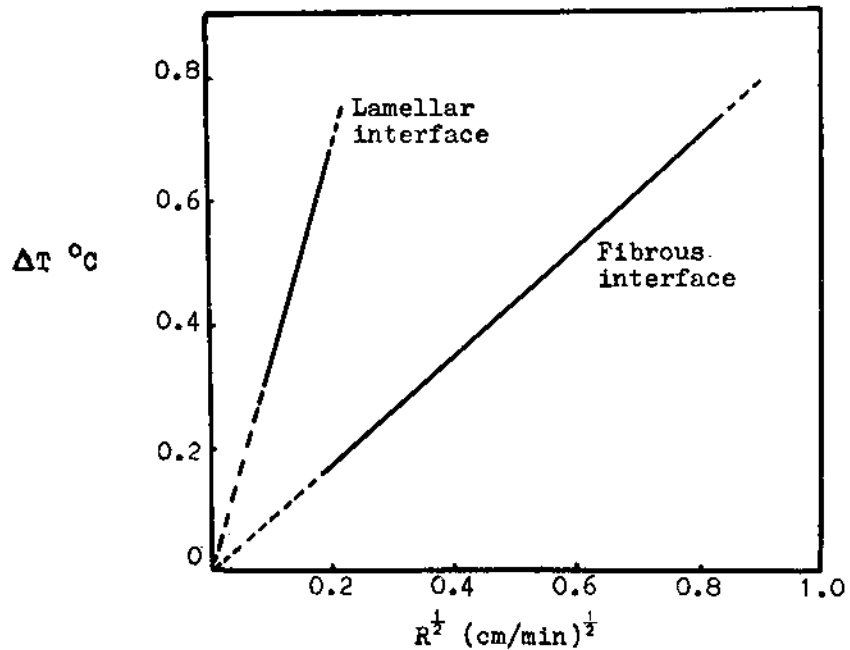


figura 19 : Sobreenfriamiento interfacial en función de la velocidad de crecimiento en Sn- Zn

(de G.A. Chadwick : Joint Conference on the Solidif. of Metals, Brighton 1967)

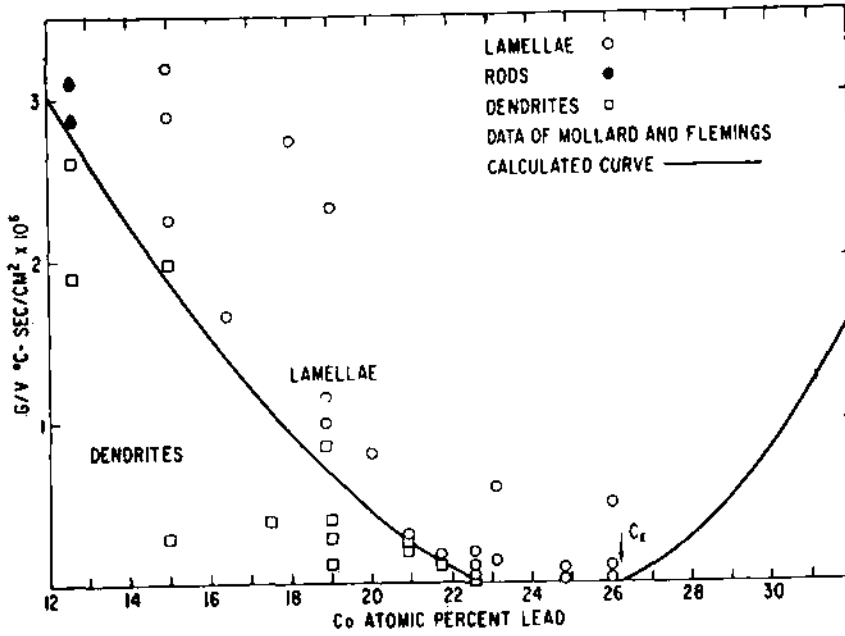


figura 20 : Curva calculada para crecimiento laminar estable para el caso de Sn-Ph, junto con los puntos experimentales de Mollard y Flemings.

(de H.E. Cline, Trans AIME, 242 (1968) 1613)

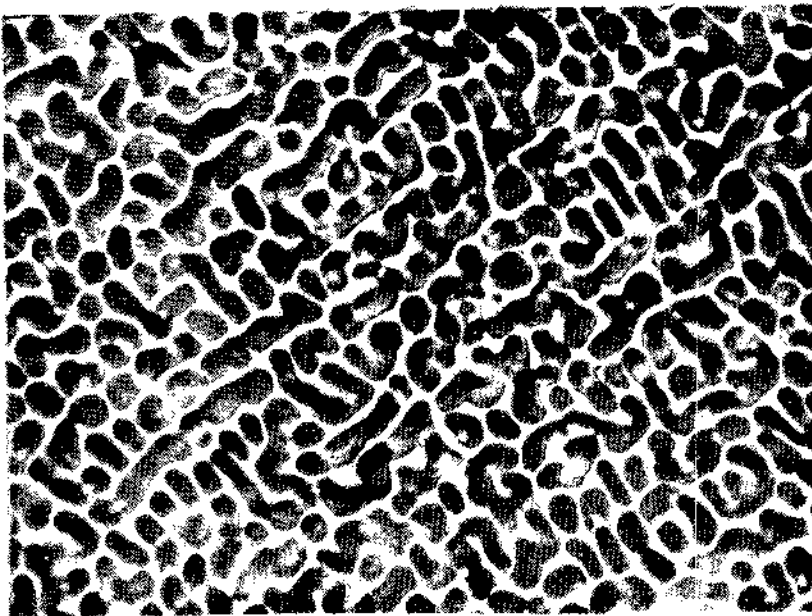


figura 21 : Estructura degenerada en Al-Cu, $R = 0.8 \text{ cm/h}$

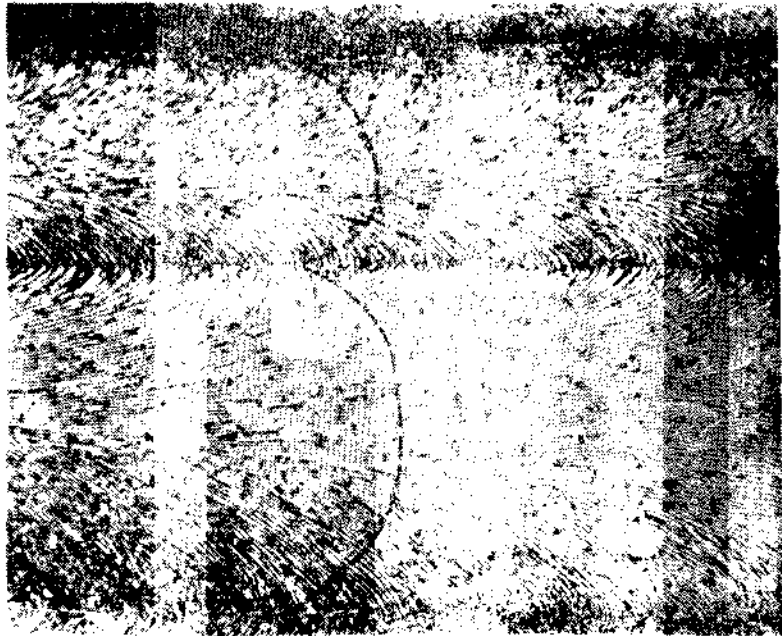


figura 22 : punteado : forma de la interfase sólido-líquido.
Corte longitudinal - estructura de colonias
(de Chadwick, Progr. in Mat. Science 12 (1963) 97)



figura 23 : corte transversal a estructura de colonias

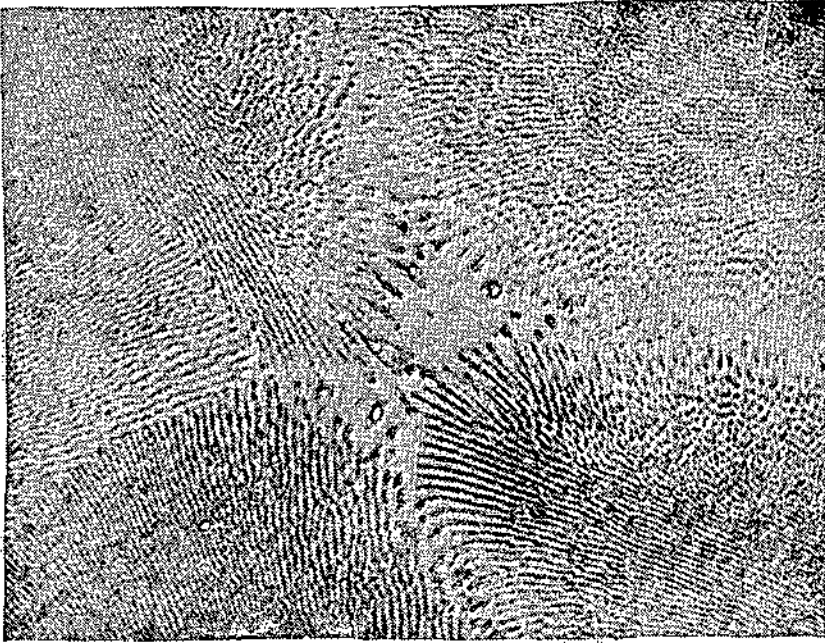


figura 24 :

Estructura de colonias
con estructura de barras
en sus límites.

(de G.A. Chadwick : Progr.
in Mat. Science 12 (1963) 97)

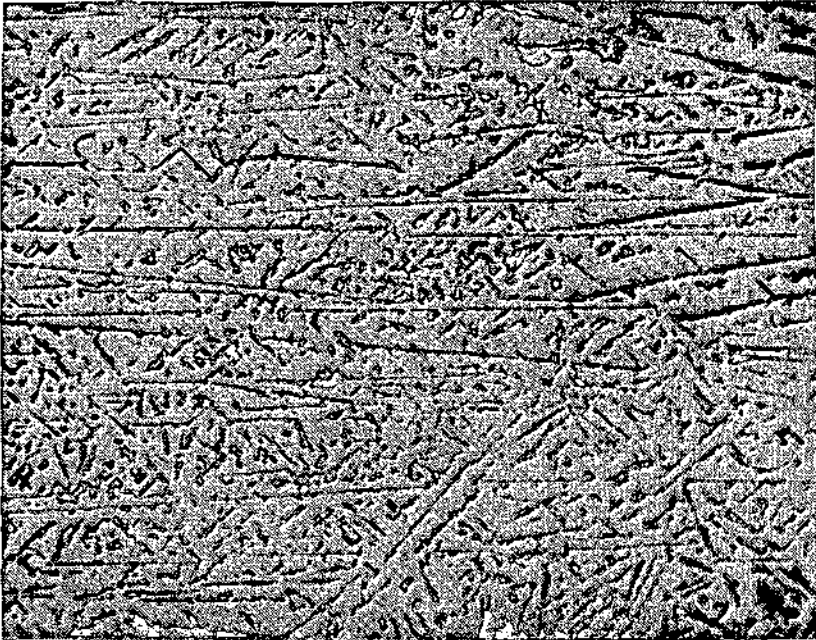


figura 25 :

Eutético Al-Si; estructura
irregular:

(de J.D. Hunt y K.A. Jackson :
Trans AIME , 236 (1966) 843)

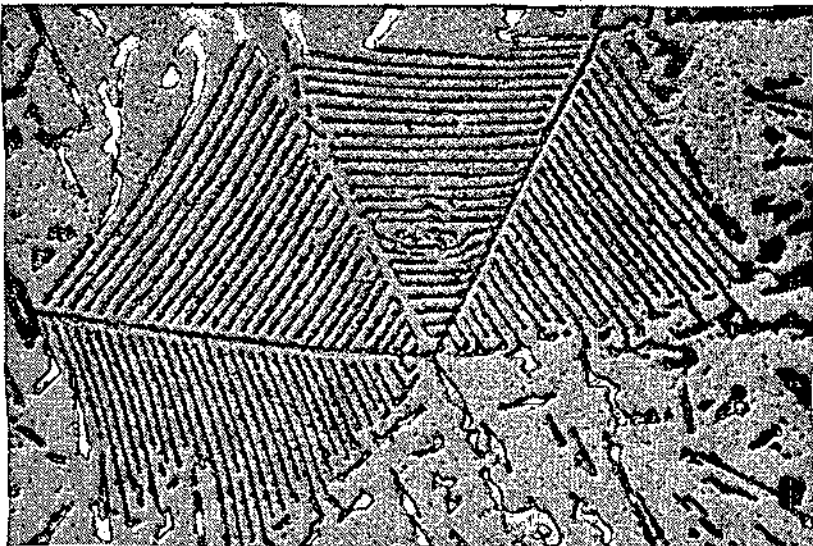


figura 26 :

Eutético Al-Si; región de
estructura regular compleja.

(de J.D. Hunt y K.A. Jackson :
Trans AIME , 236 (1966) 843)