

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 43	AÑO 1985

CNEA-NT 7/85

PMTM/R-17

01.85.09
04.85.00

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación
GERENCIA DE DESARROLLO

DISTRIBUCION DE SOLUTO DURANTE LA SOLIDIFICACION

Heraldo BILONI

Buenos Aires
1985

PREFACIO

Una de las responsabilidades del científico es la de difundir su conocimiento. El presente trabajo de revisión corresponde a una de las áreas en las que el autor ha estado más vinculado durante los últimos tres lustros. Corresponde en realidad al tema a través del cual comenzó su vinculación con la solidificación de metales y aleaciones a partir de 1957. Considera pues, su deber tratar de reflejar el estado del conocimiento en la distribución del soluto en aleaciones crecidas bajo condiciones controlables, siempre claro está, desde su particular óptica. Numerosas personas o instituciones han colaborado con él en los trabajos relacionados con este tema. Entre las primeras Jorge A. Sabato, Paul Lacombe, Bruce Chalmers, Fred Bolling, Genry Cole, H.A. Domian, Dora Fainstein, Francisco J. Kiss, Miguel A. Audero, C. Calvo, Esther Barros, José Abboud, Rino Morando, R. Di Bella y Mauricio Prates. Entre las segundas la Comisión Nacional de Energía Atómica dentro de la cual el autor se honra de pertenecer al grupo fundador del Departamento de Metalurgia, la Universidad de Harvard los Laboratorios Ford en Dearborn, Estados Unidos, el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina y el Servicio Naval de Investigación y Desarrollo dependiente de la Armada Nacional. El Proyecto Multinacional de Metalurgia OEA-CNEA en el cual el autor tiene la responsabilidad de dirigir el área de Solidificación y Fundición, es el que ha permitido concretar el presente trabajo que tiene la modesta pretensión de ser un aporte al conocimiento científico-técnico, para beneficio de los investigadores latinoamericanos que actúan en la tarea común de dar un sitio en el Mundo a la Ciencia de nuestro Continente.

A todos muchas gracias.

H. Biloni
Febrero de 1974

INDICE

	Pag.
I. INTRODUCCION	1
Ia) Coeficiente de partición	2
II. REDISTRIBUCION DEL SOLUTO EN PRESENCIA DE UNA INTERFAZ PLANA.....	3
IIa) Distintas hipótesis de distribución del soluto	4
IIa ₁) Equilibrio mantenido en todo momento	4
IIa ₂) Mezcla total del líquido	5
IIa ₃) Mezcla en el líquido solamente por difusión	6
Distribución del soluto en el estadio estacionario	10
Transiente inicial	12
Transiente final	13
Cambio en la velocidad de solidificación	15
IIa ₄) Mezcla parcial en el líquido	18
IIa ₅) Manipulación de la distribución del soluto en presencia de una interfaz plana	23
1) Mezcla solo por difusión	23
2) Mezcla parcial	23
IIb) Fusión zonal	25
i) Un solo pasaje de la zona fundida	26
ii) Pasajes multiples de la zona fundida	27
iii) Fusión zonal a traves de gradientes de temperatura ..	30

	Pag.
III. DISTRIBUCION DEL SOLUTO EN PRESENCIA DE UNA INTERFAZ INESTABLE	32
IIIa) Sobreenfriamiento Constitucional	33
IIIb) Inestabilidad de la interfaz S-L	45
i) Criterio de inestabilidad	46
origen de los nodos	56
IIIc) Evolución de la interfaz inestable - Formación de la subestructura celular	60
a) Nodos - células bidimensionales	69
b) Formación de la subestructura exagonal ,	70
c) Características de la subestructura celular	90
i) Estabilización de la subestructura ..	90
ii) Reversibilidad de la subestructura	91
iii) Tamaño y forma de las células	91
geometría de las células	94
IIIc ₁) Segregación asociada a las subestructuras celulares	106
a) Subestructura bidimensional	106
b) Subestructura celular exagonal	107
IIIc ₂) Implicancias prácticas de la segregación asociada a las subestructuras celulares	107
a) Determinación de la segregación de Cu	108
b) Análisis cuantitativo de la segregación en Aluminio de diferente pureza	108
observaciones visuales	112
Resultados de la microsonda	112
c) Circunstancias a considerar	114
IIId) Evolución de la interfaz desde celular a dendrítica	122
a) Nodos y depresiones en células exagonales	125
b) Células irregulares	127
INTERACCION ENTRE LA SUBESTRUCTURA DE SEGREGACION Y LA ESTRIADA	134

	Pag.
i) Tensiones térmicas	134
ii) Tensiones mecánicas	134
iii) Tensiones constitucionales	135
iv) Supersaturación de vacancias	135
v) Otros sistemas de producción de dislocaciones	135
c) células dendríticas y dendritas	136
c ₁) Aleaciones cúbicas	136
c ₂) Aleaciones tetragonales	138
c ₃) Aleaciones exagonales	144
IIIe) Crecimiento cooperativo de dendritas	158
III f) Superdendritas	159
III g) Segregación asociada al crecimiento dendrítico cooperativo ...	162
IV. TERMODINAMICA DE LA SOLIDIFICACION	174
IV a Solidificación predendrítica	175

DISTRIBUCION DE SOLUTO DURANTE LA SOLIDIFICACION

H. Biloni*

I. INTRODUCCION

En un metal idealmente puro, en el estado de equilibrio la separación entre la fase sólida y la líquida puede ser representada por un punto, el que corresponde al punto de fusión. En la práctica la existencia de un metal completamente puro constituye una abstracción aún en los casos extremos de metales purificados a través de métodos tales como la fusión zonal, cuyos principios serán especificados en este trabajo. Aún en esos casos existen partes por millón de impurezas las que constituyen con el metal de que se trata, aleaciones de muy alta dilución. Por consiguiente un tratamiento realista de los procesos de solidificación corresponde al caso de las aleaciones. Las aleaciones pueden ser binarias o multicomponentes. Es para las primeras que el estado de la teoría es satisfactorio sobre todo cuando se consideran aleaciones binarias diluidas. Corresponde al investigador y al metalurgista lograr extrapolaciones lúcidas para poder aplicarlas al caso de las aleaciones de aplicación tecnológica, las que son cada día más complejas.

En el caso de una aleación binaria el equilibrio entre el Sólido y el líquido queda convenientemente determinado, en el diagrama de equilibrio por dos líneas. La línea líquida por encima de la cual la fase líquida es la estable y la línea sólida por debajo de la cual es la fase sólida la estable. De la observación de los diagramas binarios existentes (1) puede concluirse que con la excepción de los casos poco frecuentes de puntos de fusión congruentes las líneas líquida y sólida no coinciden. La consecuencia de este hecho es muy importante toda vez que aunque la composición promedio de la aleación no cambie durante el proceso de solidificación, el sólido y el líquido que coexisten en cada momento van cambiando sus composiciones. Si las condiciones de equilibrio no se cumplen durante todo el proceso de solidificación, lo que constituye la regla en los casos prácticos, la composición del sólido resultante no ha de ser homogénea.

* Jefe de la División Solidificación y Fundición de la Comisión Energía Atómica - Buenos Aires - Argentina

La metodología introducida por la escuela de Chalmers al estudio de la redistribución del soluto (2) permite, a través del control de las variables que intervienen en el proceso de solidificación, determinar cual será la composición del sólido en función de la forma en que se lleva a cabo el proceso de solidificación. A esos fines se ha de considerar: i) las aleaciones como binarias de alta dilución, lo que presupone que las curvas líquidas y sólidas sean rectas; ii) el proceso de solidificación es unidireccional y ello puede ser visualizado por un cilindro que solidifica paulatinamente desde un extremo hasta el otro a medida que se desplaza un gradiente positivo de temperatura. Cuando esta condición no sea considerada, ello será taxativamente puesto de manifiesto.

I a) Coefficiente de partición

Las Figs. 1 a) y b) corresponden a los dos tipos de diagramas de fases posibles cuando un soluto B es agregado a un solvente A. El caso a) es el más común y corresponde al caso en que el elemento aleante disminuye la temperatura de fusión del solvente puro. Todo el análisis en este trabajo será realizado para este caso. Es posible probar, en forma inmediata, que puede ser extendido al caso menos frecuente de la Fig. 1 b) en que el agregado de soluto se traduce en un aumento de la temperatura líquida de la aleación.

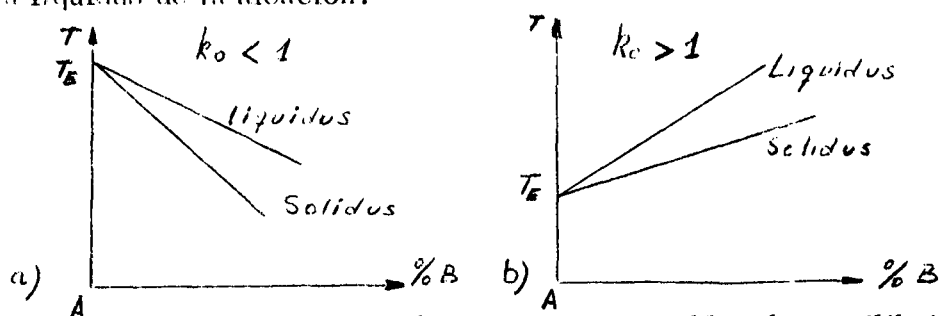


Fig. 1 - Diagramas posibles de equilibrio entre dos elementos A y B a) $k_0 < 1$ b) $k_0 > 1$

La Figura 2 que corresponde al caso de la Fig. 1 a) define los valores de concentración correspondientes al Sólido y al Líquido que coexisten a diversas temperaturas, según el diagrama de equilibrio

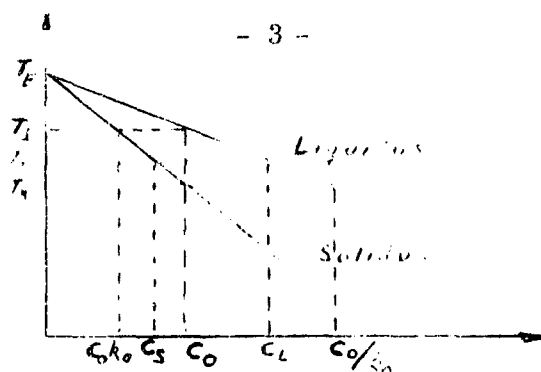


Fig. 2

Diagrama binario para $k_0 < 1$ en el que se consideran los valores que toman el Sólido y el Líquido en equilibrio para diferentes temperaturas

Del diagrama se puede determinar el coeficiente de partición de equilibrio que corresponde a la relación existente entre la concentración del sólido y la del líquido en equilibrio con él

$$k_0 = C_S / C_L \quad (1)$$

Toda vez que se ha postulado que las líneas Líquidos y Sólidos son rectas, este coeficiente es constante para el diagrama considerado y constituye una característica del mismo. En el caso de la Fig. 1a) $k_0 < 1$ mientras que en el caso b) es $k_0 > 1$. Por otra parte se suele definir como coeficiente efectivo de partición k_e a la relación

$$k_e = C_S / C_{\infty} \quad (2)$$

es decir la relación existente entre la concentración del sólido que se forma y la del líquido de concentración promedio, expresada por la concentración que posee a una distancia infinita de la interfaz S-L. Tal como se ha de ver a través de los análisis de este Capítulo el valor de k_e no es una constante que depende del diagrama de equilibrio, como k_0 , sino que ha de variar en función de las condiciones en las cuales se realiza el proceso de solidificación.

II. REDISTRIBUCION DEL SOLUTO EN PRESENCIA DE UNA INTERFAZ PLANA

A las condiciones i) y ii) impuestas al cilindro que solidifica unidireccionalmente de izquierda a derecha, Fig. 3, imponemos otras dos condiciones: iii) La interfaz S-L permanece macroscopicamente y microscopicamente plana. Esto no implica la existencia de planaridad perfecta en escala atómica, toda vez que la topografía de la interfaz puede ser "lisa" o "rugosa" (2-9) iv) La interfaz S-L se desplaza a una velocidad constante durante todo el proceso. En estas condiciones se trata de determinar cual es la composición química de la aleación a lo largo del eje longitudinal, es decir a lo largo de L

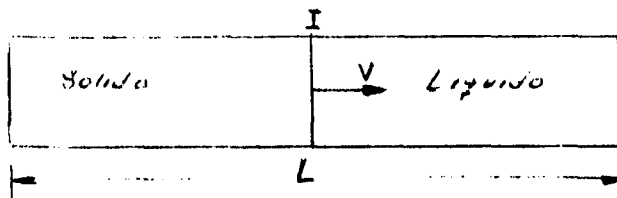


Fig. 3

Geometría correspondiente a la solidificación unidireccional. La solidificación avanza en el sentido de la flecha con una velocidad V constante, permaneciendo la interfaz I macro y microscópicamente plana.

II a) Distintas hipótesis de distribución del soluto

En función de las condiciones impuestas al sistema de solidificación unidireccional existen fundamentalmente cuatro posibilidades de distribución del soluto, según sean las hipótesis que se formulen sobre la marcha del proceso:

- 1) Equilibrio mantenido en todo momento;
- 2) Mezcla total del líquido;
- 3) Mezcla del líquido solamente por difusión ; 4) mezcla parcial del líquido. En los últimos tres casos se considera que la difusión en el sólido es nula.

II a₁) Equilibrio mantenido en todo momento

Considerando el diagrama de la Fig. 2 tengase en cuenta la aleación de composición nominal C_0 . Al comenzar la solidificación, el primer sólido que se forma lo hace con la composición $C_0 k_0$; a medida que el proceso se desarrolla la composición del líquido se desplaza sobre la línea sólido, mientras que la del líquido que coexiste con él lo hace sobre la línea líquido. Cuando la temperatura de la interfaz es T_2 y no se considera el sobreenfriamiento cinético necesario para impulsar el proceso, la composición del líquido será C_S mientras que la del líquido será C_L . Toda vez que la hipótesis formulada es que el equilibrio se mantiene en todo el sistema, estas composiciones corresponden a todo el sólido y el líquido respectivamente. Al llegar la interfaz a la temperatura T_3 todo el sólido posee la composición C_0 , mientras que el líquido remanente tiene la composición C_0/k_0 . Por debajo de la línea sólido todo el material solidificado posee una composición homogénea que es la que corresponde a la aleación, C_0 . Por consiguiente según esta hipótesis la composición medida a lo largo de la distancia L será homogénea e igual a C_0 . Para que este proceso se cumpla el avance de la interfaz debe ser infini-

tamente lento de manera que en cada instante los procesos de difusión en estado sólido y los de difusión y flujo de masas en el líquido logren igualar las composiciones fijadas por el diagrama de equilibrio. En los procesos tecnológicos ello no ocurre por lo que puede considerarse esta hipótesis como una idealización. En escala de laboratorio al construirse los diagramas de equilibrio se trata de estar lo más cerca posible de esta hipótesis, pero para ello se hace necesario usar tiempos muy largos. Se hace evidente, pues, que la solidificación constituye en la realidad un proceso de no equilibrio, hecho que debe tenerse en cuenta para poder prever las estructuras y subestructuras a que el proceso da lugar y por ende las propiedades físicas, químicas y mecánicas del material resultante.

En la hipótesis que se ha considerado, toda vez que se cumple perfectamente el diagrama de equilibrio los valores de k_e coinciden con los de k_0 durante todo el proceso.

II a₂) Mezcla total en el líquido

Esta hipótesis formulada primeramente por Scheil (10) recibe también el nombre de hipótesis de Pfann (11) quien la reformuló y aplicó extensamente en sus estudios y trabajos sobre fusión zonal (12). Las hipótesis sobre la cual se basa la repartición de soluto resultante son las siguientes:

- i) La difusión en el estado sólido es despreciable
- ii) La mezcla en el líquido es completa por lo que la concentración será uniforme en cada momento
- iii) $k_0 = \text{cte.}$
- iv) En la interfaz Sólido-Líquido hay equilibrio termodinámico, es decir que las concentraciones en el sólido y en el líquido pueden ser determinadas a partir del diagrama de estado. Es decir $C_S(i) = k_0 C_L(i)$

Para el tratamiento formal deben tenerse en cuenta los siguientes términos (13)

S_0 = Cantidad de soluto en el líquido inicial por unidad de volumen total

S^0 = Cantidad de soluto que permanece en el líquido para un estado dado de la solidificación, por unidad de volumen total.

g = Fracción de volumen que ha solidificado

C_S = Concentración de soluto en la interfaz S-L

C_L = Concentración de soluto en el líquido

k_0 = Coeficiente de partición de equilibrio

Por definición:

$$C_S/C_L = k_0 \text{ por lo que } C_S = k_0 C_L \quad (3)$$

Por otra parte

$$C_L = \frac{S}{1-g} \quad (4)$$

es decir

$$C_S = \frac{k_0 S}{1-g} \quad (5)$$

Si a partir de una fracción solidificada g se considera una cantidad infinitesimal dg adicional que solidifica, la concentración de esa capa será

$$C_S = - \frac{dS}{dg} \quad (6)$$

Si se considera (5)

$$\frac{-dS}{dg} = \frac{k_0 S}{1-g} \quad (7)$$

Integrando entre S_0 y S :

$$\int_{S_0}^S \frac{dS}{S} = -k_0 \int_0^g \frac{dg}{1-g} \quad (8)$$

$$S = S_0 (1-g)^{k_0} \quad (9)$$

Considerando (6)

$$C_S = \frac{-dS}{dg} = k_0 S_0 (1-g)^{k_0-1} \quad (10)$$

Como $S_0 = C_0$ (Concentración inicial del líquido) la expresión (10) queda:

$$C_S = k_0 C_0 (1-g)^{k_0-1} \quad (12)$$

En el modelo unidireccional de crecimiento que se está considerando la representación C_S vs g puede ser sustituida por C_S vs L obteniéndose el gráfico de la Fig. 4

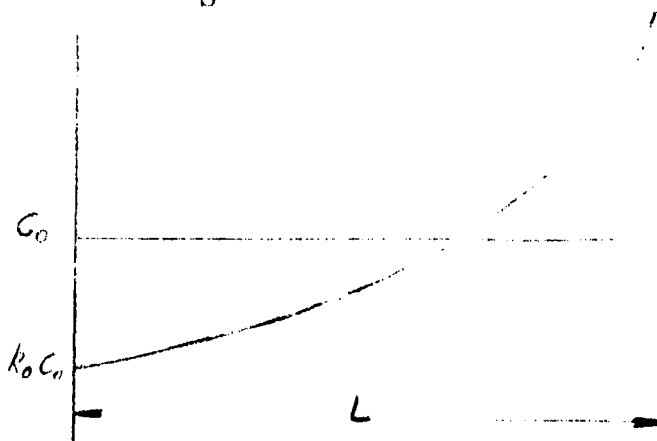


Fig. 4

Distribución del soluto en el sólido a lo largo de L según la hipótesis que considera mezcla completa

Puede observarse que según esta hipótesis la primer parte que solidifica es mucho más pura que la última existiendo una transferencia de soluto desde la cabeza a la cola del cristal solidificado unidireccionalmente. Por supuesto que por razones de conservación de soluto ambas áreas situadas con respecto a la línea de composición nominal C_0 , en la Fig. 4, deben ser iguales. En la fórmula (11) cuando $g=0$ la composición se hace infinita, lo que carece de significado físico. Sin embargo desde el punto de vista práctico debiera corresponder al hecho que la composición alcance el mayor valor de concentración compatible con el diagrama, por ejemplo la composición de un eutéctico o del componente que actúa de soluto en la aleación, cuando se trata de una solución sólida total en todo el rango de composiciones. Puede observarse que la distribución de soluto no presenta ningún estado estacionario. Ello se debe a que la concentración del líquido cambia constantemente de valor durante el proceso de solidificación. En esta hipótesis de distribución de soluto $k_0 = k_0^c$ toda vez que la composición del líquido es uniforme durante todo el proceso y corresponderá a un valor de C_L dado por el diagrama de equilibrio. Como en la interfaz se cumplen las condiciones de equilibrio

$$k_0 = \frac{C_S(i)}{C_L(i)} = k_e = \frac{C_L(i)}{C_0}$$

pues $C_{L_i}(i) = C_{\infty}$ debido a la condición de mezcla completa y por ende de uniformidad de la composición impuesta al sistema.

La forma de acercarse en forma práctica a este tipo de distribución es a través de un vigoroso mezclado del líquido, ya sea por medios mecánicos o electromagnéticos. Sin embargo, tal como se ha de ver más adelante resulta muy difícil de evitar la formación de una capa enriquecida de soluto enfrente de dicha interfaz, lo que ha de influir en la distribución del soluto en el sólido.

II a3) Mezcla en el líquido solamente por difusión

Esta hipótesis de distribución de soluto ha sido formalizada por Tiller y coautores (14) quienes imponen al sistema de solidificación unidireccional las siguientes condiciones:

- i) La difusión en el sólido es despreciable
- ii) El mezclado del soluto en el líquido solamente se realiza por difusión lo que implica considerar que la convección es nula
- iii) $k_0 = \text{Cte}$
- iv) Hay equilibrio termodinámico en la interfaz por lo que en ella se puede aplicar el diagrama de estado.

Si nuevamente se considera la Fig. 2 el líquido original correspondiente a la aleación considerada tiene una concentración C_0 . Por consiguiente la primera capa de sólido que se forma tiene una composición $k_0 C_0$. A medida que la solidificación progresa se produce una reyección de soluto enfrente de la interfaz S-L. Toda vez que las condiciones impuestas al sistema indican que el mezclado de dicho soluto solamente puede realizarse por difusión, es este proceso el que controla la composición del líquido. El coeficiente de difusión del soluto en el líquido es del orden de los $5 \text{ cm}^2/\text{dia}$ mientras que la reyección del soluto en la interfaz está condicionada por la velocidad de avance de la interfaz. En crecimiento cristalino normal este avance es del orden de $1-10 \text{ cm/min}$. Se hace evidente que esta diferencia se traduce en la formación de una capa enriquecida en soluto enfrente de la interfaz. Toda vez que en la interfaz existe equilibrio termodinámico, $C_S(l) = k_0 C_L(i)$ por lo que el enriquecimiento del líquido se traduce en un aumento de soluto en el sólido. Este aumento progresivo de líquido y sólido seguirá hasta alcanzar un estadio estacionario el que corresponde al momento en que la concentración del líquido en la interfaz alcanza el valor C_0/k_0 . El sólido que se forma a partir de este líquido tendrá una composición C_0 . La fig. 5 indica el aumento de concentración del líquido y sólido durante el transiente hasta llegar al estadio estacionario. Por

su parte la Fig. 6 detalla esquemáticamente la distribución de soluto en el líquido y en el sólido para diferentes posiciones de la interfaz S-L durante el transiente inicial de la solidificación hasta alcanzar el estadio estacionario. Cuando dicho estadio se alcanza, Fig. 6, III, a partir de ese momento la cantidad de soluto segregado en la interfaz por unidad de tiempo será igual a la cantidad de soluto que difunde más allá de la interfaz en el mismo lapso, por lo que la distribución C_L permanecerá inalterable para una dada velocidad V de avance de la interfaz.

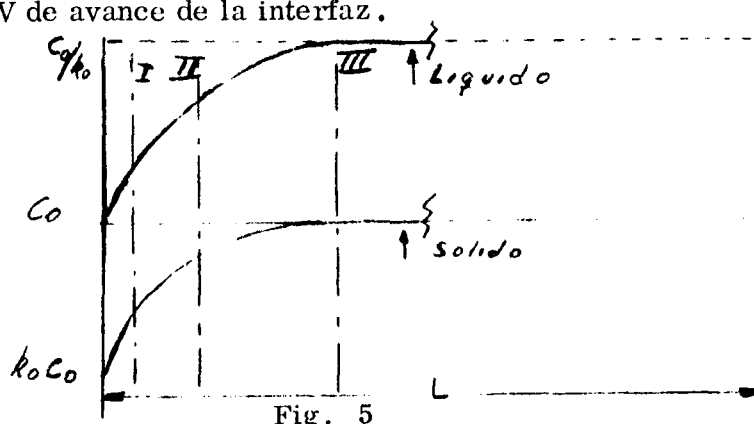


Fig. 5
Distribución del soluto en el líquido y en el sólido a ambos lados de la interfaz S-L en un cristal con interfaz plana, hasta que se alcanza el estadio estacionario

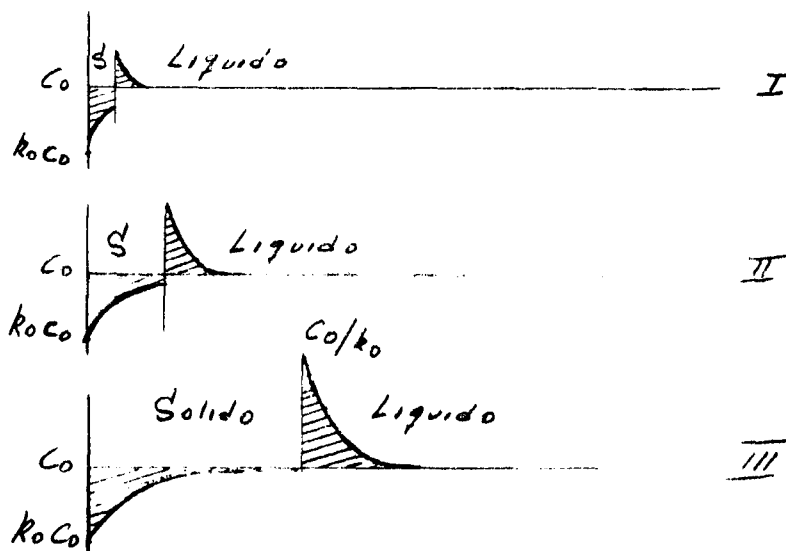


Fig. 6 Según referencia (2)
Distribución del soluto en el sólido y en el líquido para las posiciones I, II y III de la Fig. 5

De la observación de la Fig. 6 surge claro que el líquido situado a una distancia apreciable de la interfaz S-L no cambia su composición nominal, es decir C_0 , debido a que el proceso de mezcla del soluto segregado en la interfaz solamente se cumple por difusión. Como consecuencia durante el transiente inicial el valor de k_e va variando desde k_0 hasta obtener el valor 1 en el momento que se alcanza el estadio estacionario. Durante todo este estadio este valor permanece inalterable por lo que se obtiene un sólido de composición igual al líquido de composición nominal.

Distribución del soluto en el estadio estacionario

En la Fig. 6-III se puede observar que al alcanzarse el estadio estacionario existe enfrente de la interfaz S-L una distribución de soluto, la que ha sido llamada C_L . El cálculo de esta distribución puede realizarse sobre las siguientes bases (14).

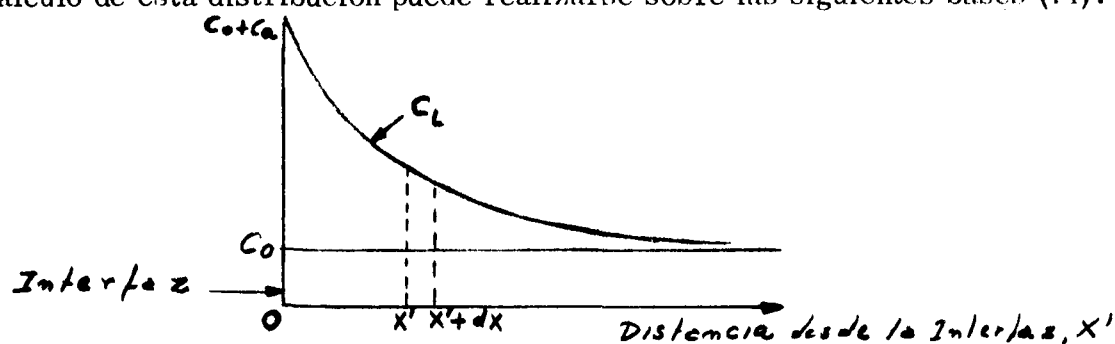


Fig. 7

Distribución de soluto enfrente de la interfaz S-L para el estadio estacionario

Toda vez que el crecimiento está siendo tratado en forma unidireccional el problema puede ser tratado en forma unidimensional. En la Fig. 7 la cantidad de soluto que difunde a través de un plano de área unitaria perpendicular a Ox' , siendo x' la distancia medida a partir de la interfaz, por unidad de tiempo es $D (dC/dx)_{x'}$. El que sale a través de la sección en $x' + dx$ es $D(dC/dx)_{x'+dx}$. El flujo neto en el volumen elemental será $D(d^2C/dx^2) dx$ por unidad de volumen. Por otra parte si al sistema de coordenadas se lo considera solidario a la interfaz, la solidificación puede ser representada moviendo la distribución de soluto en el líquido C_L , a una velocidad V (cm/seg). En esas condiciones el flujo neto de soluto por unidad de volumen será $V (dC/dx)$. Como en el estadio estacionario ambas cantidades deben ser iguales puede ser obtenida la siguiente ecuación diferencial

$$D \frac{d^2 C}{dx'^2} + V \frac{dC}{dx'} = 0 \quad (12)$$

La distribución de soluto enfrente de la interfaz, esto es la determinación de $C_L = f(x')$ estará dada por la solución de la ecuación diferencial (12) para las condiciones de borde impuestas al sistema por Tiller y coautores (14):

$$\begin{array}{ll} \text{para } x' = \infty & ; \quad C_L = C_0 \\ \text{para } x' = 0 & ; \quad C_L = C_0/k_0 \end{array}$$

La solución general de la ecuación diferencial es:

$$C_L = C_a \exp\left(-\frac{Vx'}{D}\right) + C_0 \quad (13)$$

En la Fig. 7

$$C_a = C_0/k_0 - C_0$$

por lo que la ecuación (13) queda:

$$C_L = C_0 \cdot \left[1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{Vx'}{D}\right) \right] \quad (14)$$

Esta ecuación determina la distribución de soluto enfrente de la interfaz para el estado estacionario. Toda vez que se trata de una ecuación de tipo exponencial puede ser definida una distancia característica $x' = D/V$ en la que el exceso de concentración existente frente a la interfaz disminuye a un valor 1/e de su valor inicial.

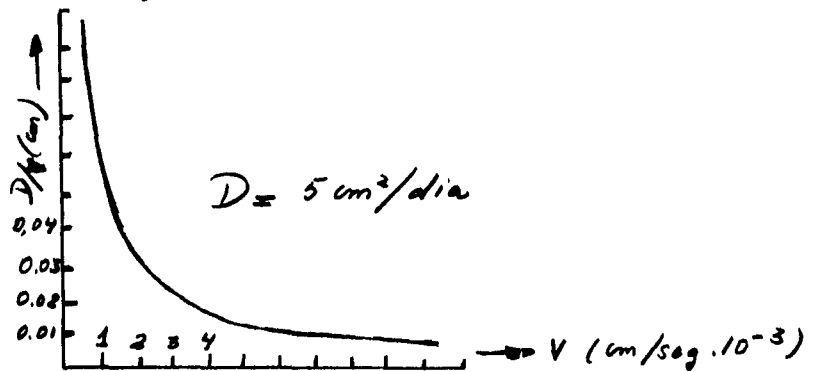


Fig. 8 Según referencia (2) (14)

Variación de la distancia característica con la velocidad de solidificación para un coeficiente de difusión dado

La Fig. 8 indica la variación de la distancia D/V en función de la velocidad de avance de la interfaz V para un coeficiente de difusión en el líquido de $5 \text{ cm}^2/\text{dia}$ que corresponde al orden de magnitud de los coeficientes de difusión del soluto en el líquido. Desde el punto de vista físico, la Fig. 8 refleja que a medida que la velocidad de avance de la interfaz es mayor, el tiempo de difusión del soluto en el líquido será menor por lo que la curva C_L se hace más empinada a medida que V es mayor.

Transiente inicial

Las Figuras 5 y 6 indican la existencia de un transiente inicial en la distribución del soluto. Puede observarse que al alcanzar el estado estacionario, y por razones de conservación del soluto, el déficit existente en el sólido con respecto a C_0 es igual a la cantidad acumulada enfrente a la interfaz, es decir al área delimitada por la curva C_L analizada anteriormente. El tratamiento del transiente inicial ha sido realizado por Tiller y coautores (14) y posteriormente por Smith y coautores (15). Las condiciones que debe satisfacer C_S en el transiente inicial son (13):

- i) Debe aumentar desde $k_0 C_0$, valor que posee la primer capa que solidifica
- ii) Debe acercarse asintóticamente a C_0 a medida que progresa la solidificación
- iii) Debe aumentar continuamente desde $k_0 C_0$ a C_0
- iv) Por conservación del soluto el área situada entre C_0 y C_S en el sólido debe ser igual a la situada entre C_L y C_0 en el estado líquido.

La expresión a la que llegan Tiller y coautores sobre la variación de C_S en función de x , en la que x es la distancia medida a partir del origen del sólido, es decir el extremo inicial del cristal en la solidificación unidireccional (14) es:

$$C_S = C_0 \left[1 - (1 - k_0) \exp \left(- \frac{k_0 V}{D} x \right) \right] \quad (15)$$

Por su parte Smith y coautores (15) determinaron la siguiente expresión:

$$C_S(x) = \frac{C_0}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{V}{2D}} x \right) + (2k_0 - 1) \exp \left[-k_0 (1 - k_0) \frac{V}{D} x \right] \operatorname{erf} \frac{(2k_0 - 1) \sqrt{\frac{V}{D}} x}{2} \right\} \quad (16)$$

La máxima diferencia que se obtiene entre los valores dados por ambas expresiones no supera el 20 % mientras que la diferencia de los valores promedio es el de unos pocos porcientos. En consecuencia, pese a que la expresión (15) es menos exacta es mucho más conveniente por su simplicidad. Esta ecuación tiene una distancia característica dada por la expresión $D/k_0 V$ por lo que su forma no depende solamente de la velocidad sino del coeficiente de partición k_0 . La Fig. 9 indica la relación existente entre $C_S(x)/C_0$ y Vx/D para diferentes valores de k_0

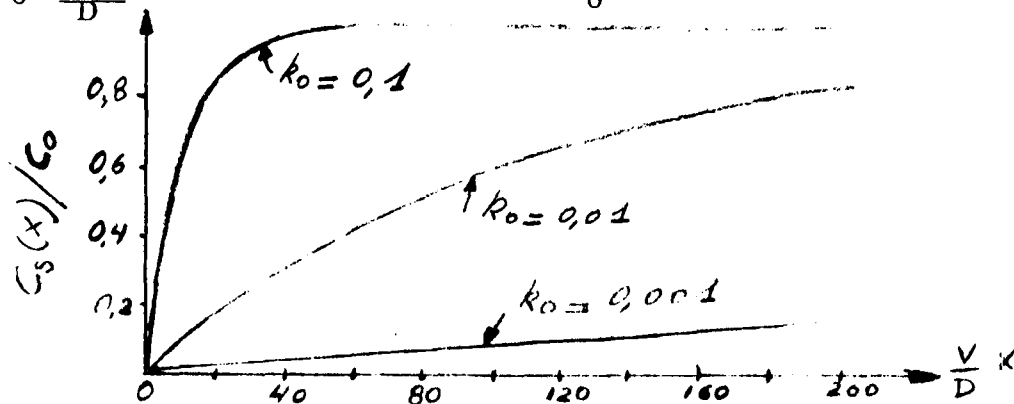


Fig. 9 Según referencia (15)

Distribuciones de soluto en el transiente inicial en función de diferentes valores del coeficiente de partición k_0

Desde el punto de vista físico las curvas de la Fig.9 tienen el siguiente significado: toda vez que el área de déficit de soluto en el transiente inicial debe ser igual al de exceso de soluto en el líquido, para una relación D/V determinada la distancia característica en el transiente inicial es inversamente proporcional a k_0 , el que a su vez determina el valor máximo C_0/k_0 existente frente a la interfaz S-L. Luego, para valores pequeños del coeficiente de partición k_0 el transiente inicial será mas largo debido a la mayor acumulación de soluto enfrente de la interfaz necesaria para alcanzar el estadio estacionario. Una aleación con un coeficiente de partición cercano a la unidad alcanzará rápidamente su estadio estacionario en donde el sólido posee la composición nominal de la aleación.

Transiente final

El estadio estacionario se ha de mantener mientras haya suficiente líquido enfrente de la interfaz que permita la difusión del soluto según la ley explicitada anteriormente. Cuando la distancia entre la interfaz S-L y el final de la navicilla, en la que se desarrolla la solidificación unidireccional, se hace muy pequeña la concentración del líquido aumenta por encima del valor C_0/k_0 existente en la interfaz durante el estadio estacionario y por consiguiente la concentración en el sólido comienza a aumentar. Este progresivo aumento en la parte final del cristal corresponde al transiente final. Por razones de conservación del

soluto el exceso el transiente final será igual al defecto en soluto existente en el transiente inicial, Fig. 10.

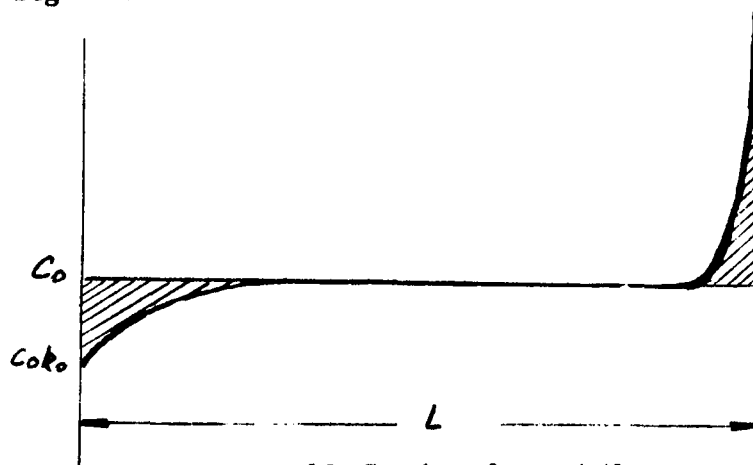


Fig. 10 Según referencia(2)

Distribución final en el sólido luego de completada la solidificación para el caso de mezcla solo por difusión.

Toda vez que la distancia característica en el transiente inicial es $D/k_0 V$ y el soluto que aparece en el transiente final corresponde al acumulado enfrente a la interfaz durante el estadio transitorio, cuya distancia característica es D/V , surge de inmediato que la concentración de soluto en el transiente final ocupa una distancia afectada de un factor k_0 con respecto al transiente inicial. Este hecho puede tener singular importancia cuando se analizan fenómenos de segregación en lingotes y/o piezas fundidas, lo que será analizado en un futuro trabajo. El cálculo matemático del transiente final ha sido realizado por Smith y coautores (15) quienes obtuvieron una solución para C_S , como una función de x_2 , la distancia medida desde el extremo final de la muestra que solidifica. Dicho resultado está dado por la siguiente expresión:

$$\frac{C_S(x_2)}{C_0} = 1 + 3 \left(\frac{1 - k_0}{1 + k_0} \right) \exp \left(- 2 \frac{V}{D} x_2 \right) + 5 \frac{(1 - k_0)(2 - k_0)}{(1 + k_0)(2 + k_0)} \exp \left(- 6 \frac{V}{D} x_2 \right) + \dots + \frac{(2n + 1)(1 - k_0)(2 - k_0) \dots (n - k_0)}{(1 + k_0)(2 + k_0) \dots (n + k_0)} \exp \left[- n(n + 1) \frac{V}{D} x_2 \right] + \dots \quad (17)$$

Para k_0 menor que 1 la serie es divergente cuando $x_2 = 0$. Para cualquier otro valor de x_2 la serie converge por lo que puede ser aplicada. La Fig. 11 indica los diferentes transientes finales emergentes de diferentes valores de k_0 . La Figura corresponde a la relación $\frac{C_s(x_2)}{C_0} = f(Vx_2/D)$.

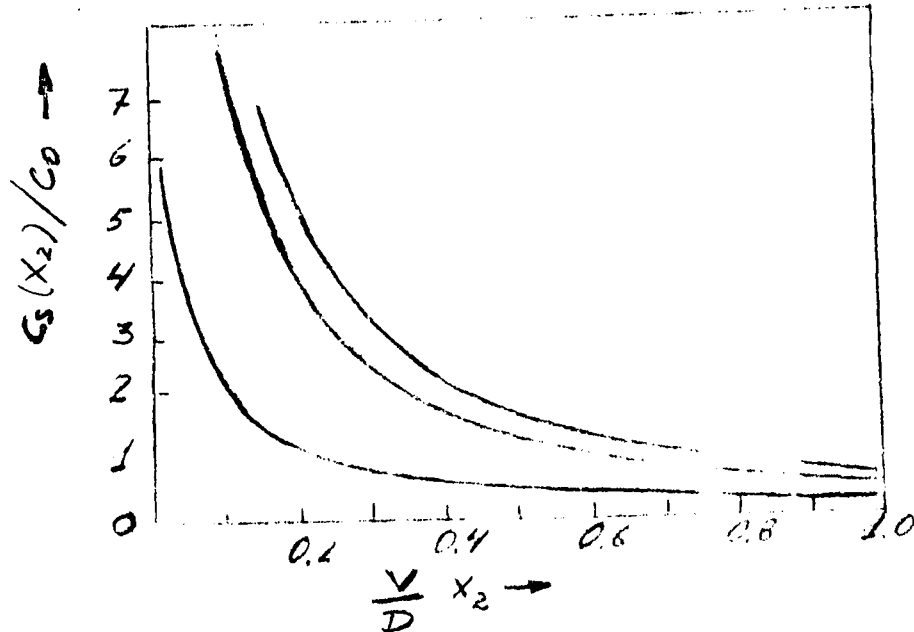


Fig. 11 Según referencia (15)
Distribución del soluto en el transiente terminal obtenido a partir de la ecuación (17). x_2 representa la distancia medida a partir del final de la muestra.

Cambio en la velocidad de solidificación

Hasta este momento se ha considerado que la velocidad de solidificación es constante durante todo el proceso de solidificación. Se ha de suponer a continuación que ocurre un cambio en la velocidad V durante el proceso de solidificación y se ha de ver como influye la distribución de soluto en el sólido. Este problema ha sido

resuelto para el estadio estacionario una vez que ha sido alcanzado por una velocidad dada V . Si entonces ocurre un súbito cambio de velocidad $V_1 > V$, una vez reestablecido el estadio estacionario la cantidad de soluto existente enfrente de la interfaz será menor, tal cual ha sido analizado anteriormente. Para alcanzar este nuevo estadio estacionario se produce un "transiente intermedio" el que ocurre en el líquido enfrente de la interfaz y consecuentemente en el sólido formado a partir de dicho líquido. Cuando C_L vuelve a tener nuevamente su nueva distribución estacionaria correspondiente a la nueva velocidad V_1 , el valor de C_L (i) volverá a ser C_0/k_0 . Durante el tiempo que ello ha ocurrido se ha depositado en el sólido una banda enriquecida en soluto cuyo valor debe ser exactamente igual a la diferencia existente en la interfaz entre el nuevo estadio estacionario y el anterior al cambio de velocidad. Si el cambio de velocidad hubiera consistido en una disminución de la misma, es decir $V_1 < V$ se hubiera producido en el sólido una banda empobrecida en soluto. Por razones de conservación de soluto la zona empobrecida en el transiente inicial la banda enriquecida (o empobrecida) + la distribución enfrente de la interfaz debe ser igual a cero. Luego, si la velocidad de solidificación fluctuara entre V y V_1 la distribución de soluto en el sólido deberá fluctuar alrededor de C_0 en bandas alternadas enriquecidas y empobrecidas en el soluto con la misma periodicidad de la fluctuación. El cálculo de los transientes resultantes en el sólido durante los cambios de velocidades han sido realizados por Smith y coautores (15) y la Fig. 12 lo ilustra para un dado valor de k_0 y distintas relaciones de cambio de velocidad V/V_1 .

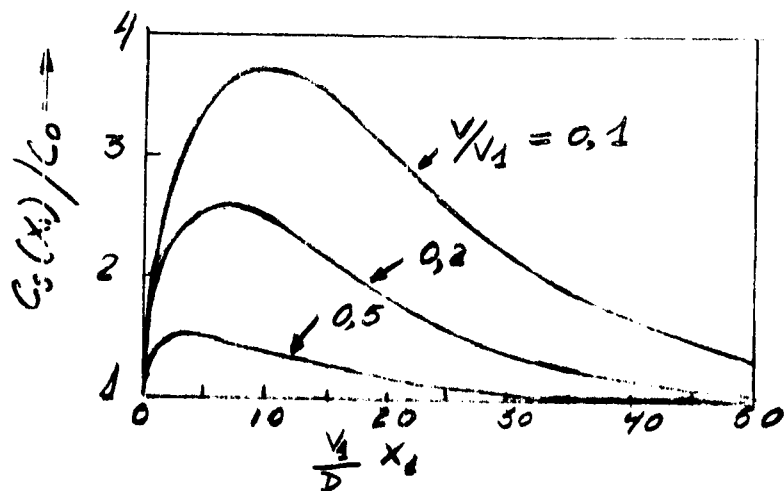


Fig. 12, Según referencia (15)

Transiente intermedio correspondiente a la distribución del soluto, $C_S(x_1)/C_0$ para el caso de mezclado nulo en función del parámetro Vx_1/D para $k_0 = 10^{-1}$ y $V/V_1 = 0,1; 0,2$ y $0,5$

En la solución analítica presentada por Smith y coautores la variable natural es $(V_1/D)x_1$ donde x_1 es la medida tomada a partir del momento en que cambia la velocidad de V a V_1 . La Fig. 12 da el exceso de soluto depositado en el transiente, dado por la relación $C_2(x_1)/C_0$ versus dicha variable $(V_1/D)x_1$. Por último en la Fig. 13 se indica esquemáticamente los cambios en la distribución de soluto en la interfaz y en el sólido luego de un cambio de velocidad de solidificación en el estado estacionario.

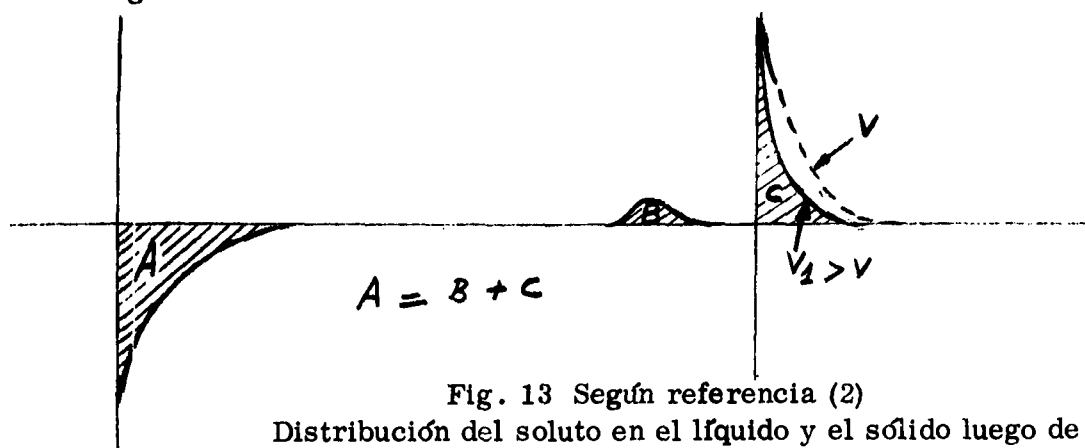


Fig. 13 Según referencia (2)
Distribución del soluto en el líquido y el sólido luego de un cambio de velocidad para $V_1 > V$. La línea de puntos enfrente de la interfaz indica la distribución del soluto en el líquido para el estado estacionario y la velocidad original V . La suma de las tres áreas rayadas debe ser igual a cero.

El efecto estudiado puede tener significación práctica muy importante toda vez que da lugar al fenómeno de bandeado en el que la variación periódica del soluto puede traducirse en importantes variaciones en propiedades físicas, químicas o mecánicas.

La obtención de las condiciones correspondientes a la mezcla solamente por difusión solamente puede realizarse si se toman en cuenta algunas medidas. En el tratamiento realizado se ha considerado la convección nula. Tal como se ha de ver en un trabajo posterior (16) la acción de la convección natural es importante tanto en el caso del crecimiento cristalino en navetas de escala de laboratorio como en el caso de piezas y lingotes de fundición. Tal como se verá en detalle en dicho trabajo la minimización de la convección en el líquido se logra a través del crecimiento unidireccional de abajo hacia arriba. El método de Chalmers da lugar a corrientes convectivas en el líquido situado horizontalmente que pueden alejar la obtención del modelo de mezcla solo a través de difusión. Cuando este modelo se lo logra acercarlo a las condiciones experimentales; puede verse en la Fig. 10 que da como resultado la obtención de un largo estado estacionario que ocupa prácticamente toda la muestra en que la concentración del sólido corresponde a la nominal de la aleación. Para que ello ocurra es fundamental que la interfaz permanezca plana y la velocidad constante.

Esto impide distribuciones laterales de soluto en la interfaz y el fenómeno de bandeo

II a₄ Mezcla paralela en el líquido

Los tres casos tratados anteriormente son en realidad casos extremos cuya obtención es raramente alcanzada plenamente en la práctica. Se ha visto que en estos casos, según sean las condiciones de solidificación, los valores del k_e pueden variar entre k_0 y 1. Burton, Prim y Slichter (17) analizaron los valores que puede tomar el coeficiente de partición efectiva k_e para condiciones intermedias de solidificación en la que el líquido sufre una mezcla parcial durante el proceso. La Fig. 14 indica los principios en los cuales se basan estos autores para tratar el problema.

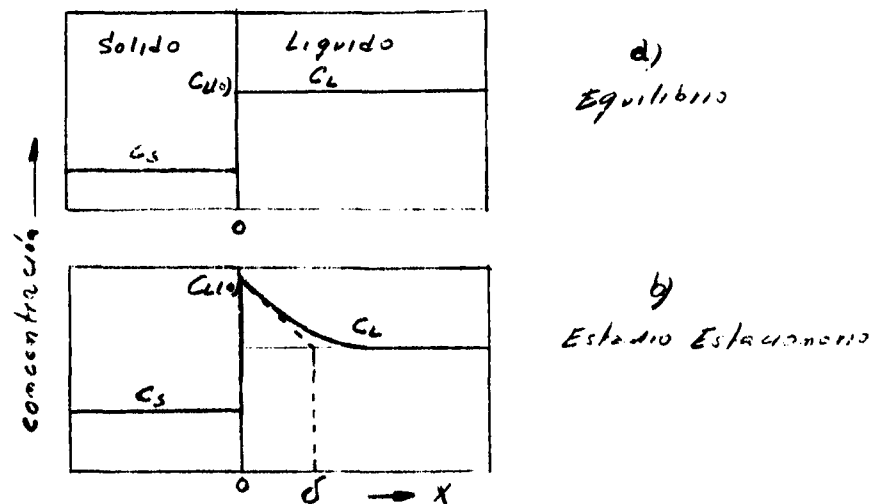


Fig. 14 Según referencia (11)
Concentración de soluto en las inmediaciones de una interfaz Sólido-Líquido que avanza, para diferentes condiciones de crecimiento cristalino

Se considera a la interfaz como estacionaria en $x = 0$ y el crecimiento cristalino corresponde entonces a un flujo de líquido hacia la interfaz, en la dirección negativa del eje x . Tal como se ha visto anteriormente si el transporte de soluto se realiza por difusión se produce un estado estacionario donde $k_e = 1$. Sin embargo en general existe algún flujo de masas en el líquido ya sea debido a convección térmica (18) o simplemente a mezclado mecánico del líquido situado enfrente de la

interfaz. Como consecuencia la situación será intermedia entre una mezcla completa, la que corresponde a la Fig. 14 a) y la mezcla solo por difusión cuyo perfil de soluto correspondería al de la Fig. 7. La Fig. 14 b) indica la situación intermedia, lo que a su vez se traduce en un valor de k_e situado entre k_0 y 1. Para cualquier tipo de flujo del líquido la velocidad del mismo se acerca a cero en la interfaz, excepto para el flujo normal a la misma que es el responsable del crecimiento cristalino. Aunque en el seno de la masa del líquido el flujo sea laminar o turbulento habrá una región cercana a la interfaz donde el movimiento será tan pequeño que el principal medio de transporte de soluto lo constituye la difusión. Más allá de esta región, que recibe el nombre de capa difusiva y cuyo espesor puede ser denominado δ , el proceso dominante es el transporte de soluto a través del movimiento del líquido. La Fig. 14 b) indica esquemáticamente la distribución de soluto en el líquido. El espesor de la capa difusiva puede variar entre 10^{-3} cm para el caso de un vigoroso agitado del líquido y 10^{-1} cm para agitado suave (11). Los valores que toma esta capa se encuentran determinados por las condiciones en que se realiza el flujo del líquido, la difusividad del soluto y la viscosidad del líquido y, en menor medida, por la velocidad de crecimiento cristalino (17). Los citados autores llegan a la expresión siguiente en lo que se refiere al valor de k_e :

$$k_e = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) e^{-V\delta/D}} \quad (18)$$

De esta expresión surge claramente que k_e tiende a k_0 a medida que V disminuye, δ disminuye y D aumenta. En la Fig. 15 se encuentra graficados los valores que toma k_e en función del parámetro $V\delta/D$ el que recibe el nombre de velocidad de crecimiento normalizada (11)

Luego, si la relación δ/V permanece constante el valor de k_e se desarrolla rápidamente y permanece constante a lo largo del proceso de solidificación por lo que la distribución del soluto C_S puede ser dada como una función de la fracción solidificada según la expresión

$$C_S = k_e C_0 (1 - g)^{k_e - 1} \quad (19)$$

La Fig. 16 corresponde a la distribución de soluto $C_S(x)/C_0$ a lo largo de la fracción solidificada para diferentes valores (mayores y menores que 1) de k_e

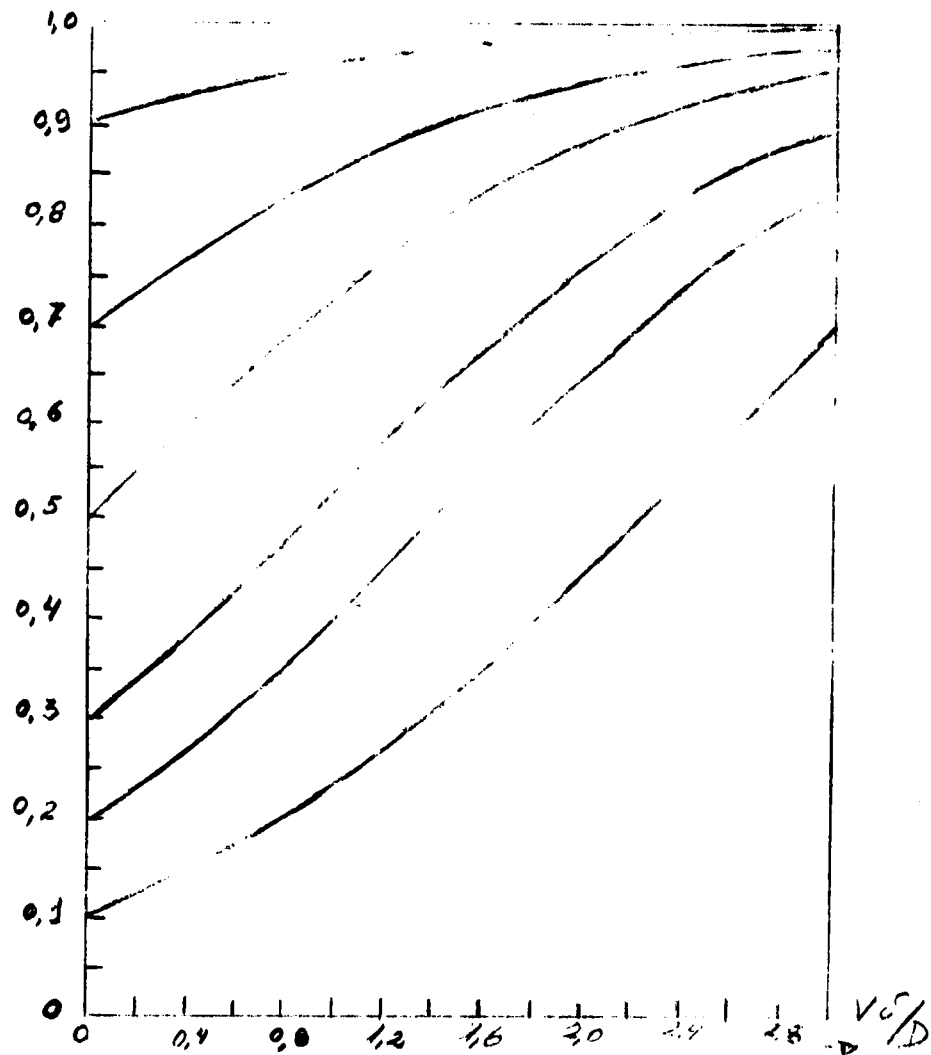


Fig. 15 Según referencia (11)
Dependencia del coeficiente efectivo de distribución k_e con respecto a la velocidad de crecimiento normalizada para diferentes valores de k_0 (< 1)

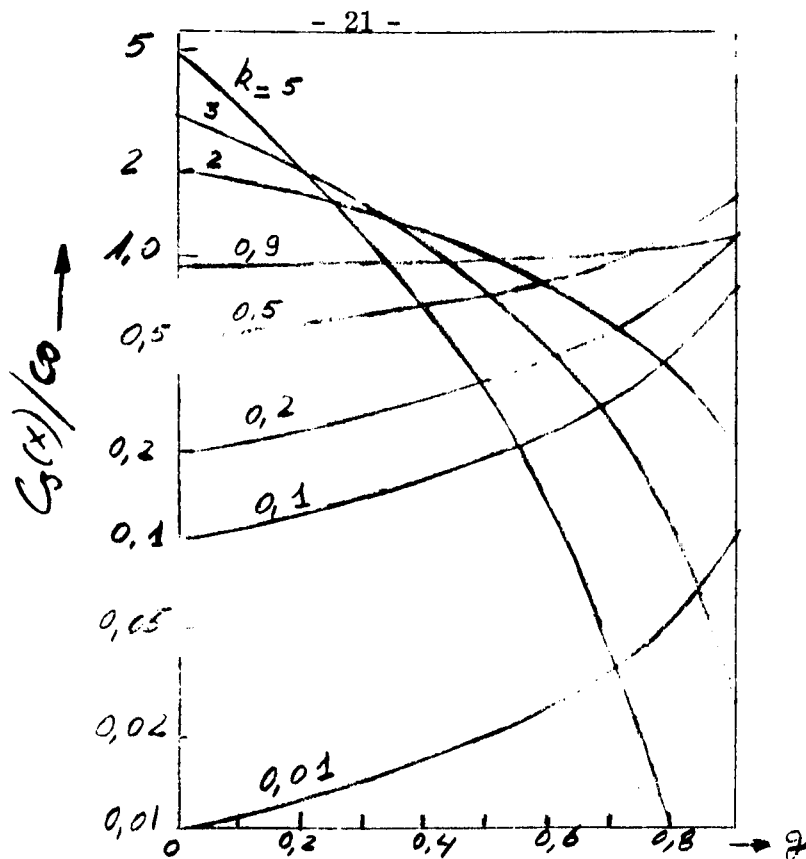


Fig. 16 Según referencia (11)

Concentración relativa en el sólido, $C_S(x)/C_0$, como una función de la fracción solidificada g a lo largo de la barra, para el caso de solidificación con mezclado parcial y diferentes valores de k_0 .

La expresión dada por la fórmula (19) que corresponde al mezclado parcial de soluto en el líquido también recibe en la literatura el nombre de solidificación "normal", sin duda por el hecho que es la condición que ocurre generalmente en la práctica. Es necesario tener en cuenta, sin embargo, que en cada caso se hace necesario conocer el valor que toma k_e el que depende fuertemente del valor de la velocidad normalizada ($V\delta/D$).

La Figura 17 indica esquemáticamente las cuatro posibilidades de distribución de soluto discutidas en las cuales se ha incluido, de acuerdo a Chalmers (2) y para el caso de k_e un valor de este coeficiente igual a $(1 + k_0/2)$

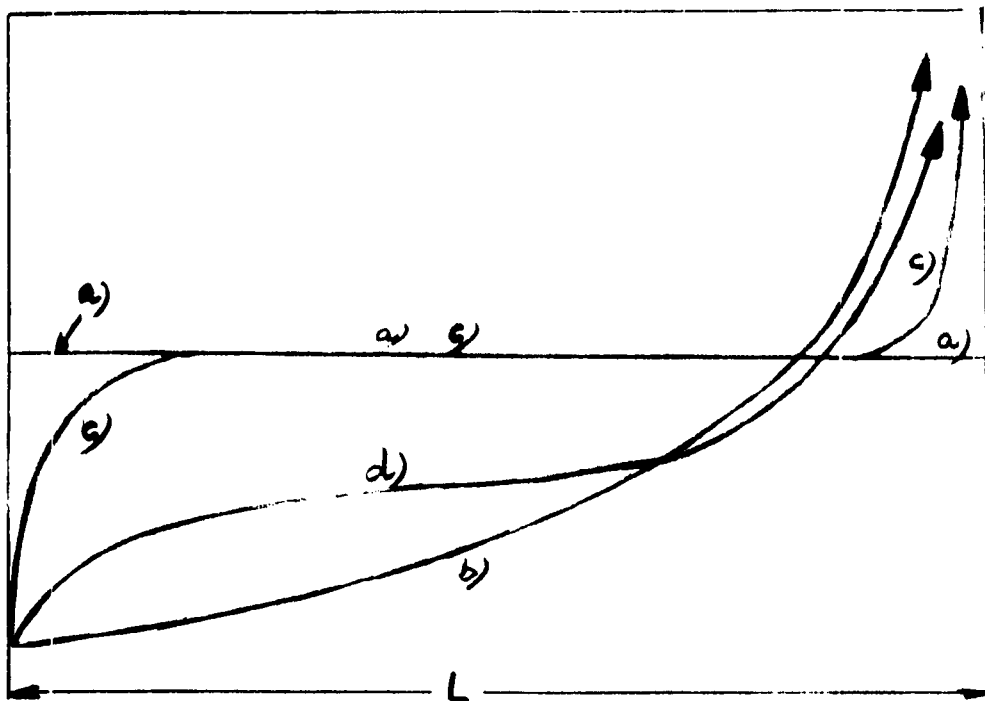


Fig. 17 Según referencia (2)
Distribución del soluto luego de completada la solidificación unidireccional según las diferentes hipótesis: (a) Equilibrio en todo momento. (b) Mezcla completa en el líquido; (c) Mezcla solo por difusión (d) Mezcla parcial en el líquido. Se ha considerado $k_e = 1 + k_0/2$

II a₅) Manipulación de la distribución del soluto en presencia de un interfaz plana

En todos los tratamientos anteriores se ha considerado que $V = \text{Cte}$ y que tanto los valores de k_0 ó k_e permanecían constantes durante todo el proceso de solidificación. Asimismo se dio por sentado que el sistema es en todo momento conservativo, es decir la cantidad de soluto permanece invariable. Tiller (19) presenta una serie de posibilidades de manera de poder manipular la distribución de soluto a lo largo de la barra a través de la variación de los parámetros considerados constantes hasta el momento.

1) Mezcla solo por difusión

Tiller considera que durante el proceso $V = B t^{-1/2}$ siendo B una constante y t el tiempo (19). Predice que a través de la solidificación a lo largo de la barra, excepto para el transiente final, una concentración constante en la interfaz S-L.

2) Mezcla parcial

Para este caso de distribución de soluto Tiller y coautores (19-20) presentan dos posibilidades:

a) $k_e = \text{variable}$, sistema conservativo

En este caso se supone que k_e varia con la fracción solidificada g mientras que la cantidad de soluto permanece constante. En la fórmula (18) que determina el valor que toma el coeficiente de partición k_e la variación del mismo se puede realizar a través del parámetro $(V\delta/D)$, el que recibe el nombre de velocidad normalizada. Toda vez que D es constante los resultados más importantes se obtienen haciendo que δ y V sean funciones de g , es decir funciones de la posición de la interfaz. Por medio de aplicación de campos magnéticos en el caso de aleaciones Pb-Sn se han logrado obtener distribuciones lineales y sinusoidales del soluto, Fig 18.

b) $k_e = \text{constante}$, sistema no conservativo

En este caso se considera que el sistema no es conservativo por lo que debe calcularse $C_S(g)$ para el caso de k_e constante. Ello se produce debido al cambio de concentración en el seno del líquido en función de g , como resultado del hecho que una parte del soluto entra a formar parte de una fase gaseosa.

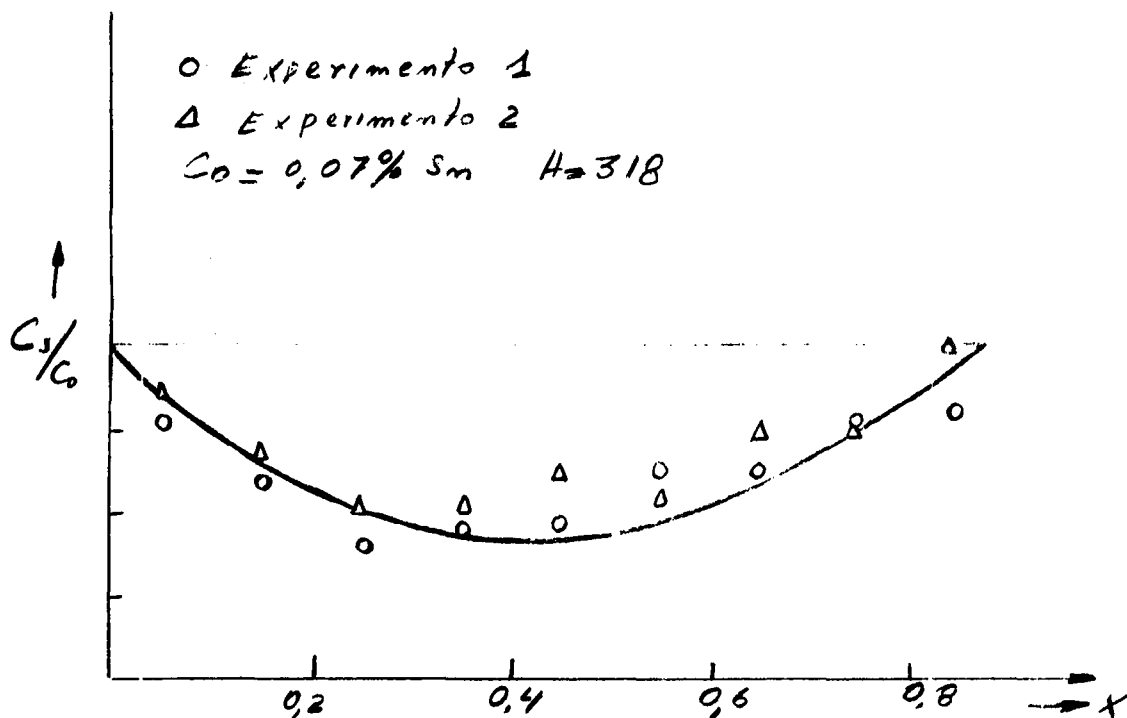
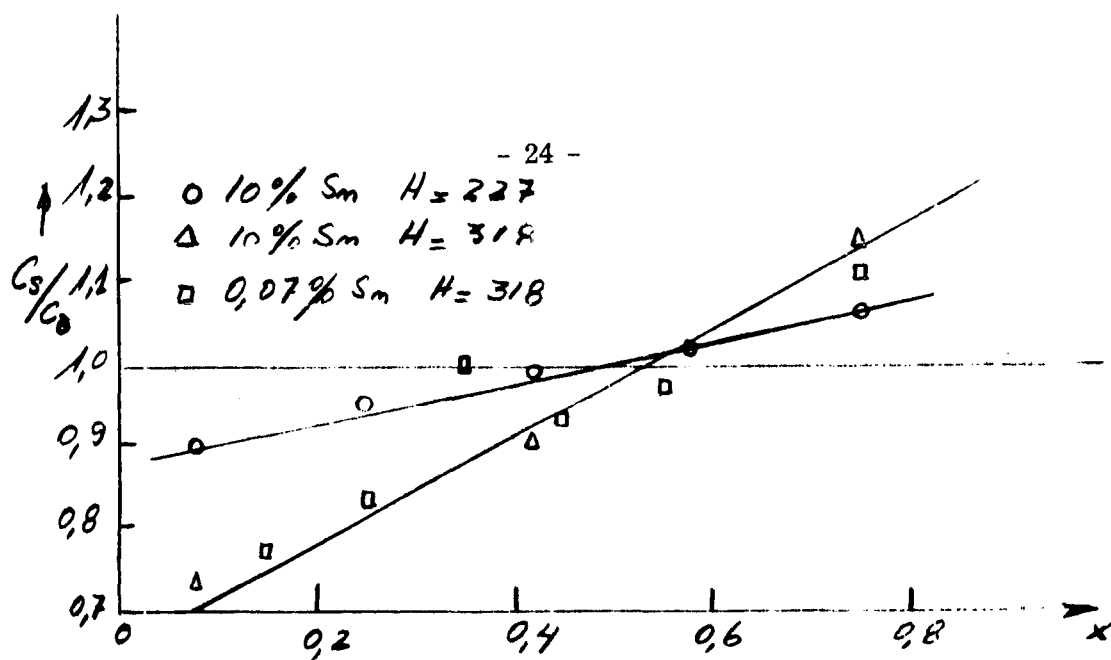


Fig. 18 Según referencia (19)

Test experimental correspondiente a una distribución programada lineal y cosinoidal (C_S/C_0) como una función de la distancia x para el caso de una barra de longitud unitaria y dos aleaciones Pb Sn. Los valores de H corresponden a la intensidad del campo magnético utilizado en la agitación del líquido (oersted).

II b) Fusión zonal

Al estudiar los diferentes tipos de distribución de soluto en la solidificación unidireccional pudo verse que con la excepción del caso de equilibrio completo en todo momento, la primera parte que solidifica es k_0 veces más pura que el promedio de la muestra. Se hace evidente que el seccionamiento de dichas partes seguidas de repetidas solidificaciones podrían producir metales de muy alta pureza. Pfann ha sido el inventor del método (11) de fusión zonal que obvia el poco práctico método esbozado. La Fig. 19 indica esquemáticamente en que consiste el mismo

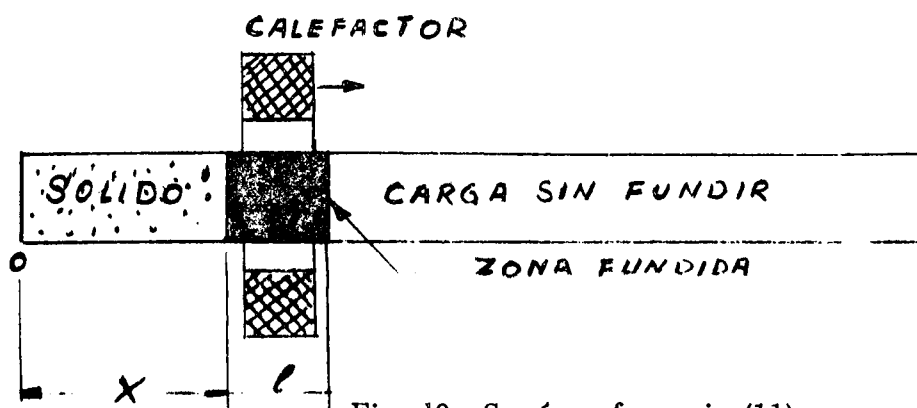


Fig. 19 Según referencia (11)
Esquema del dispositivo de fusión zonal

Según este procedimiento, solamente parte de la muestra es fundida al mismo tiempo que dicha zona avanza de manera que tanto la fusión como la solidificación se desarrollan en forma progresiva. Tal como lo apunta Tiller (19) las variables del proceso son las siguientes:

- Largo de la zona fundida;
- Largo de la barra a purificar;
- Distribución inicial del soluto en la barra a purificar;
- Presión de vapor;
- Condiciones de mezcla del soluto en el líquido
- Velocidad de avance de la zona fundida.

La variación programada de todas estas variables se puede traducir en toda una serie de distribuciones de soluto en el sólido, desde la purificación hasta una dada distribución volitiva. Nos hemos de referir solamente a tres casos a partir de una distribución C_0 constante a lo largo de la barra.

1) Un solo pasaje de la zona fundida

Cuando una zona fundida de ancho l es pasada a lo largo de una barra de composición C_0 y k_e constante, la distribución de soluto que se obtiene corresponde a la Fig. 20.

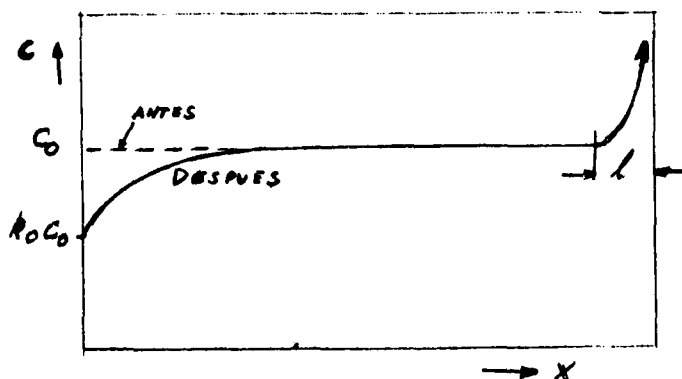


Fig. 20 Según referencia (11)
Concentración del soluto a lo largo de la barra luego de un pasaje de la zona fundida

La distribución de soluto corresponde a mezcla parcial (2) aunque se aproxima a la de mezcla de solo por difusión. Tiene tres zonas, un transiente inicial, un estadio estacionario de composición cercana a la promedio, es decir C_0 y un transiente final cuyo ancho corresponde al ancho de la zona fundida. Por razones de conservación de soluto, las áreas comprendidas por la primera y la última zona son iguales. Las dos primeras zonas de la distribución del soluto, las que se extienden a lo largo de $x = L-l$, siendo L el largo total de la barra, pueden ser representadas por una única ecuación:

$$C_S(x)/C_0 = 1 - (1 - k_e) e^{-k_e x/l} \quad (20)$$

Por su parte la última parte de la distribución de soluto puede ser expresada por la ecuación de solidificación normal, es decir

$$C_S = k_e C_0 (1 - g)^{k_e - 1}$$

La Fig. 21 corresponde a la relación existente entre $C_S(x)/C_0$ como una función del número de largos de zona x/l , para diferentes valores de k_e y el caso de una barra de 10 largos de zona. De la Figura 21 y la ecuación (20) surge claramente:

a) a medida que k_e aumenta, C_S/C_0 se acerca la unidad para valores menores

de la relación x/l . Para un dado k_e el porcentaje de material con composición uniforme puede ser aumentado ya sea aumentando la longitud de la barra o reduciendo el ancho de la zona. 1.b). La diferencia entre la concentración promedio y la concentración inicial es proporcional a $1-k_e$

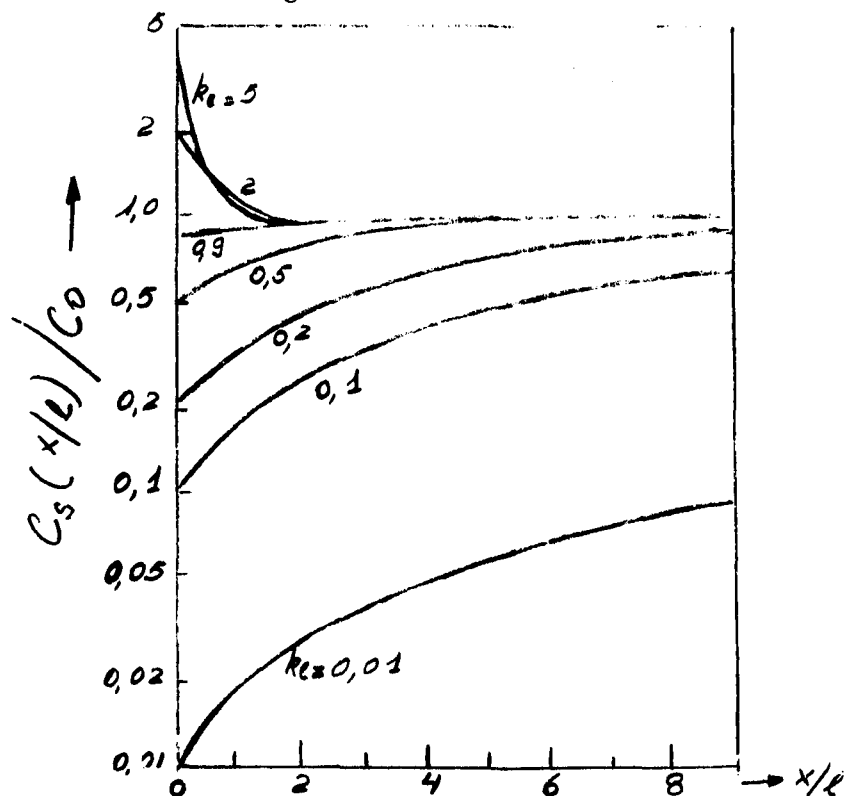


Fig. 21 Según referencia (11)
Distribución de soluto en el sólido versus distancia en largos de zona medidas a partir del comienzo de la barra, para diferentes valores de k_e .

ii) Pasajes múltiples de la zona fundida

La Fig. 20 corresponde a la distribución del soluto en la barra luego del primer pasaje. Consideremos el caso en que $k_e < 1$ y supongamos el paso de una segunda zona a través de la primera distribución. La zona acumula soluto a medida que pasa a través de la zona inicial, por lo que deja en el sólido una menor concentración de soluto y de alguna manera una zona inicial más larga. Cuando el frente de la zona fundida alcanza el borde de la última zona la pendiente de la distribución

de soluto comienza a aumentar rápidamente. Luego, la acumulación de soluto en el final de la barra progresa una zona hacia atrás durante este segundo paso y una zona adicional para cada paso sucesivo de la zona fundida. Por consiguiente el efecto de pasajes múltiples se reflejará en un disminución del transiente inicial, un aumento del transiente final y un decrecimiento del largo de la zona intermedia (11) (2) (19).

La ecuación básica utilizada en todos los métodos matemáticos que tratan el problema y que relacionan el cambio de concentración en soluto en la zona que se desplaza con la diferencia entre los flujos de soluto que entran y salen de la zona ha sido derivada independientemente por Reiss (21) y por Lord (22). Pfann (11) detalla en su libro estos cálculos. En la Fig. 22 $C_n(a)/C_0$ es graficada a partir del tratamiento analítico de Lord (22) para el caso de una barra semi-infinita versus el número de largos de zona, a , para el caso de los primeros 8 pasajes con valores de $k_e = 0,25$. En el caso de una barra finita cuyas dimensiones son $a+8$ largos de zona, los resultados son idénticos, por lo que en la Fig. 22 se ha graficado $C_s(x)/C_0$ versus x/l para 8 largos de zona

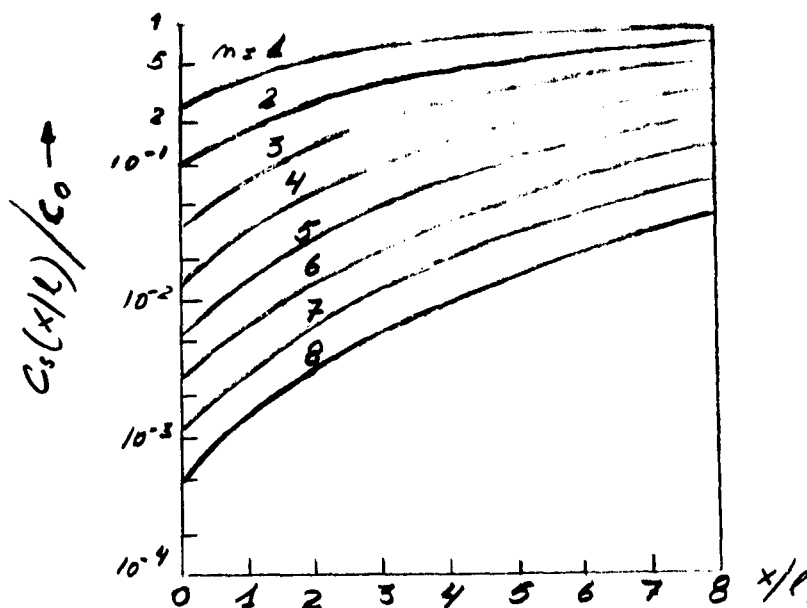


Fig. 22 Según referencia (1)
Distribución de soluto en un sólido semi-infinito
como una función del número de largos de
zona para $k_e = 0,25$ y luego de 8 pasajes

Luego de muchos pasajes, la distribución de soluto en el lingote alcanza un estado estacionario el que representa la máxima purificación posible dentro de las condiciones utilizadas. En este estado, el flujo de soluto que acompaña al proceso de solidificación es contrabalanceado, para cada valor de x , por un flujo similar debido a la acción de la zona en el transiente terminal. Para un largo de barra L , una concentración inicial C_0 y un largo de zona l , la distribución última C_S , estará dada, luego de un infinito número de pasos por la expresión (11)

$$C_S = A e^{Bx} \quad (21)$$

Las constantes A y B son calculadas a partir de las siguientes expresiones:

$$k_e = \frac{Bl}{e^{Bl} - 1} \quad (22)$$

$$A = \frac{C_0 \cdot B \cdot L}{e^{BL} - 1} \quad (23)$$

Las distribuciones últimas han sido graficadas en la Fig. 23 a partir de la ecuación (21) para el caso de $l=1$ y $L=10$. Puede observarse que la distribución última es muy empinada en el caso de valores pequeños de k_e . Por ejemplo si $k_e=0,10$ la concentración última C_S para $x=0$ es aproximadamente $10^{-14} C_0$. Toda vez que la concentración en $x=0$ decrece en un factor k_e luego de cada paso, se hace evidente que son necesarios por lo menos 14 pasajes para acercarse a la concentración última, es decir lograr la máxima purificación. Se hace obvio de lo discutido anteriormente que múltiples pasos de una zona fundida dan lugar a una considerable purificación de una parte de la barra. Este procedimiento denominado fusión zonal ha adquirido singular importancia tecnológica pues es una poderosa herramienta en la purificación de metales. El libro de Pfann (12) da gran cantidad de datos respecto a cálculos, procedimientos y equipos utilizados ya en escala industrial.

Tal como Tiller lo puntualiza (19), es de máximo interés minimizar los tiempos y las inversiones necesarias para obtener un material de determinada pureza. El problema de diseño consiste en optimizar los parámetros que afectan el grado y el tiempo de separación así como la selección de los tipos de recipientes utilizados para la carga, el tipo de calentamiento, los métodos de agitado del líquido en la zona y el mecanismo que la mueve a través de la carga a purificar. Los parámetros son: Número de pasajes, n , largo de zona, l ; espacio entre zonas, i , cuando se

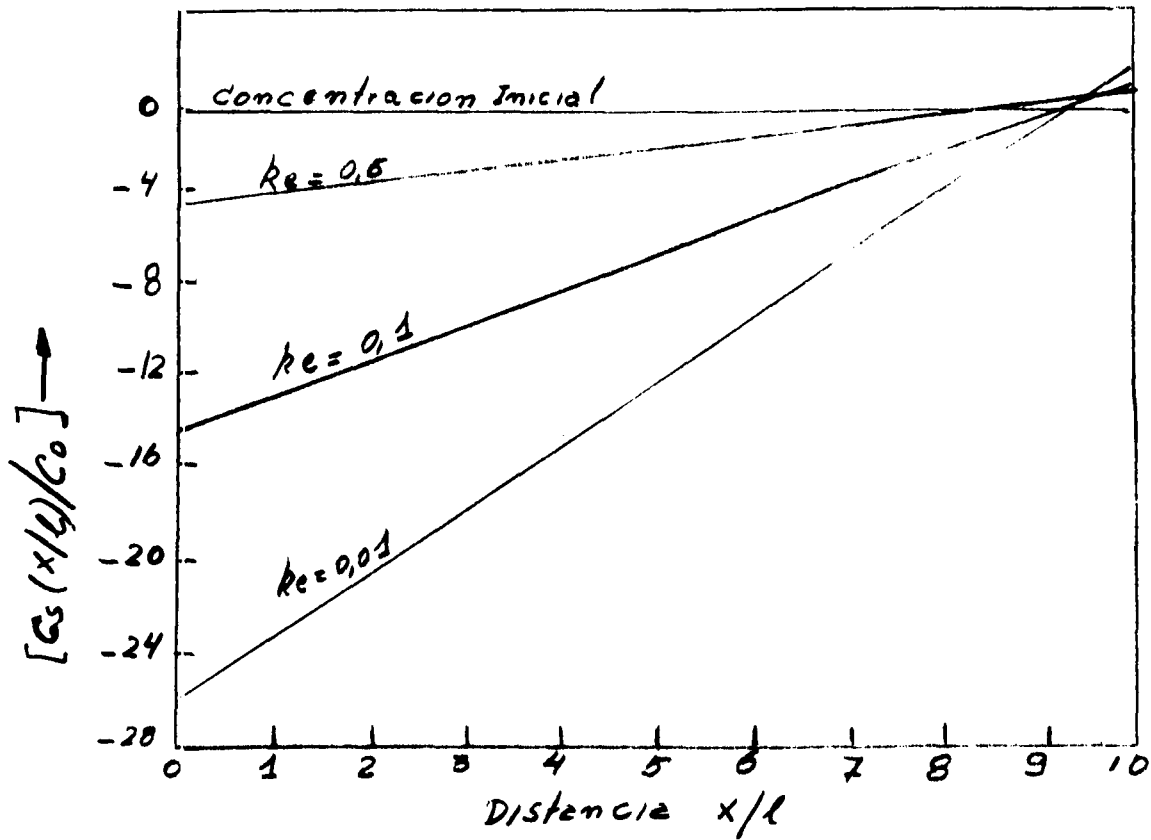


Fig. 23 Según referencia (11)

Distribución ultima de soluto en el caso de un solido semi-infinito, $C_s(x)/C_0$ como una función del número de largos de zona

utilizan equipos que consisten en varias zonas situadas unas a continuación de otras de manera de acelerar el proceso; velocidad de pasaje de la zona, V ; espesor de la capa de difusión, δ . En general se hace deseable tener un valor de $\frac{V}{\delta}$ pequeño toda vez que se logra una mejor separación, por lo menos en el caso de un número grande de pasajes. Valores pequeño de $\frac{V}{\delta}$ e $\frac{1}{\delta}$ disminuyen el tiempo por pasaje. También valores altos de $\frac{V}{\delta}$ se traducen en menores tiempos por pasaje; sin embargo es necesario tener en cuenta que altos valores de V tienden a obtener valores de k_e cercanos a 1. Este problema puede ser obviado a través de un agitado del líquido, lo que reduce δ y consecuentemente k_e . Harrison y Tiller (23) han demostrado que la máxima eficiencia del método se obtiene cuando la velocidad normalizada $(V\delta/D) \approx 1$

iii) Fusión zonal a través de gradientes de temperatura

Consideramos interesante

detallar este método el que difiere de los vistos anteriormente en tres aspectos:

- a) El tamaño de las zonas fundidas;
- b) la forma en que se mueven las zonas;
- c) en general la cantidad de soluto presente en las zonas. Las zonas son, en general muy pequeñas y poseen un alto tenor de soluto de manera que son líquidas a temperaturas bien por debajo de la temperatura del sólido a través del cual se desplazan. Se mueven más que por una fuente de calor que se desplaza, como en los casos detallados anteriormente, por la imposición de un gradiente de temperatura estacionario a lo largo de la carga que se ha de purificar. La Fig. 24 lo indica esquemáticamente

Se considera la porción del diagrama dado por la Fig. 24 y se coloca una delgada capa de soluto entre dos bloques del solvente. Cuando el conjunto es situado en un gradiente de temperatura de manera tal que la temperatura de la capa se encuentre por encima del punto de menor punto de fusión del sistema y la máxima temperatura del sistema, T_h , se encuentra por debajo de la temperatura de fusión del solvente el sistema ha de operar de la siguiente manera: rodeado por solvente, la capa de soluto ha de fundir y ha de disolver algo de solvente, por lo que se ha de expandir. A medida que la solución del solvente en ambas interfaces de la capa continua, la concentración de soluto en la capa ha de disminuir hasta que, a temperatura T_1 , la interfaz más fría alcanza el líquido de concentración C_1 . En ese momento la solución del solvente cesa en dicha interfaz pero continua en la interfaz más caliente hasta que el líquido alcanza la concentración C_2 . Un gradiente de concentración de soluto se establece en esa zona y la combinación de la reacción de solución en T_2 , difusión en la zona y solidificación en T_1 obliga la migración de la zona fundida a través del bloque dejando una distribución de soluto dada por la expresión

$$C_S(x) = - m_s (T_M - T_S(x)) \quad (24)$$

en donde m_s es la pendiente de la línea solidus del diagrama, la que se considera constante, T_M es la temperatura de fusión del solvente puro y $T_S(x)$ es la distribución de temperatura en la carga.

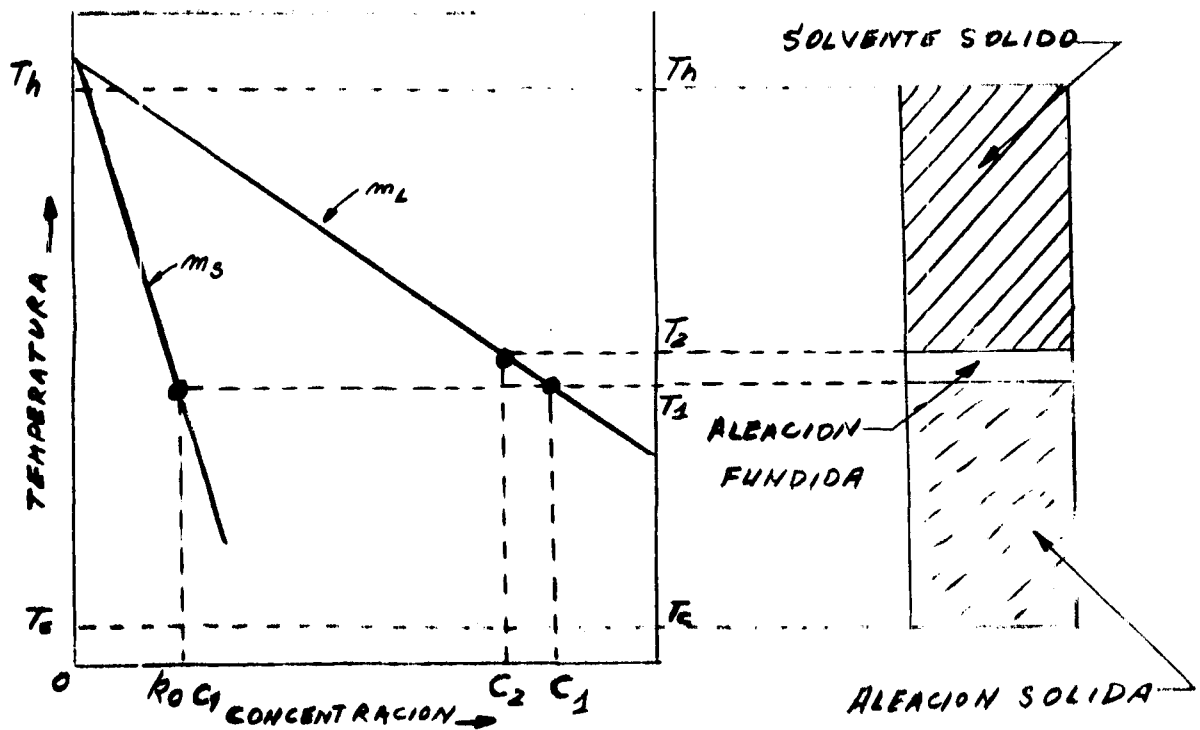


Fig. 24 Según referencia (19)

Porción del diagrama de fase así como la carga sólida y líquida utilizada en la fusión zonal por gradiente de temperatura

III. DISTRIBUCION DEL SOLUTO EN PRESENCIA DE UNA INTERFAZ INESTABLE

El análisis de la distribución de soluto en una muestra que crece unidireccionalmente y cuya interfaz S-L permanece plana demostró que en condiciones normales de crecimiento se forma una capa de soluto enfrente de la interfaz. Un caso extremo es aquel en que la mezcla del soluto en el líquido se realiza solamente por difusión. También se demostró que el espesor de dicha capa depende de la efectividad del mezclado del líquido. Las consecuencias de la existencia de esta capa son muy importantes en relación a la estabilidad de la interfaz, así como a la distribución del soluto en el sólido. En el análisis que se ha de detallar a continuación se ha de considerar el caso extremo en que la mezcla por convección es cero, caso en que es válido el análisis de Tiller y coautores (14), y para el cual la teoría tiene un desarrollo satisfactorio. Sin embargo, tal cual podrá ser extrapolado de la misma la concentración de soluto enfrente de la interfaz emergente de mezcla parcial dará lugar a fenómenos cualitativamente semejantes. En lo que sigue, pues, se considera que el crecimiento cristalino a través de los métodos de Bridgman o Chalmers se realizarán con convección cero, lo que no es enteramente cierto, especialmente en el segundo caso, tal cual se verá en detalle en un próximo trabajo (16).

En el estadio estacionario del modelo de distribución de soluto presentado por Tiller y coautores (14) la distribución de soluto y temperaturas enfrente a la interfaz es, para el régimen estacionario la que indica la Fig. 25.

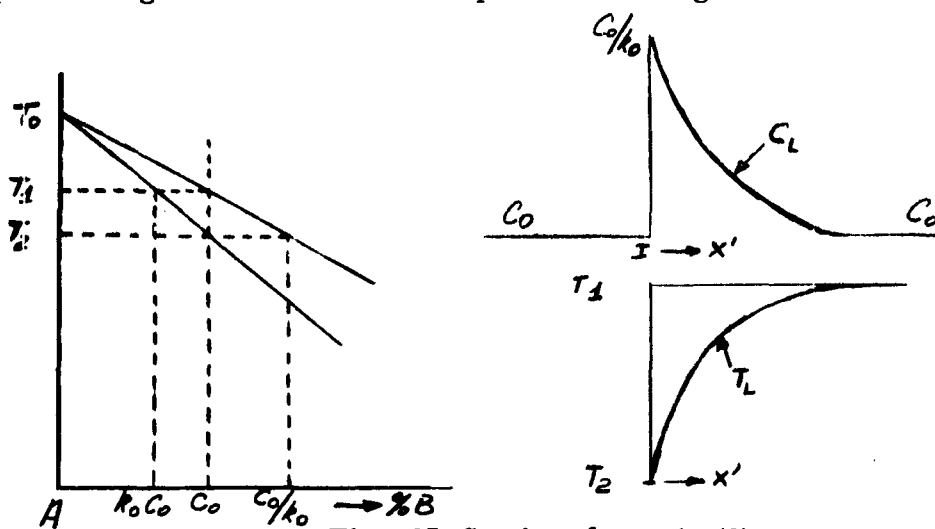


Fig. 25 Según referencia (2)

Distribución de soluto y temperaturas de equilibrio enfrente de la interfaz S-L para el caso de una aleación de composición C_0 que crece unidireccionalmente, según el modelo de Tiller y coautores (14) para el estadio estacionario

Considerando una aleación de composición nominal C_0 , en el estado estacionario habrá, según se ha visto anteriormente, una acumulación de soluto enfrente de la interfaz que varía en forma exponencial desde el valor C_0/k_0 hasta C_0 desde la interfaz hacia el líquido. Cada uno de los puntos de esa distribución de soluto tendrá una temperatura de equilibrio dada por el diagrama de equilibrio. Como consecuencia la distribución de temperaturas de equilibrio enfrente de la interfaz S-L estará dada por la variación, también exponencial, entre T_2 , que corresponde a la concentración C_0/k_0 existente en la interfaz, y la temperatura T_1 correspondiente a la composición C_0 situada más allá de la interfaz. Lo importante es que la temperatura a la cual avanza la interfaz S-L es T_2 —el sobreenfriamiento cinético necesario para conducir el proceso. De acuerdo al valor del coeficiente de partición que posea la aleación bajo estudio la temperatura de la interfaz será menor en varios o muchos grados respecto a la nominal que indica el diagrama. Este hecho es significativo y deberá tenerse en cuenta en el análisis que sigue.

III-a) Sobreenfriamiento Constitucional

Este concepto es probablemente el más importante e ingenioso introducido en el estudio de la solidificación y las consecuencias de su aplicación han sido decisivas en la interpretación de los mecanismos de segregación. De acuerdo a lo visto en la Fig. 25 la distribución de la temperatura de equilibrio varía en forma exponencial desde T_2 , que es la temperatura de la interfaz (considerando despreciable el sobreenfriamiento cinético) a T_1 , la que corresponde a la temperatura de equilibrio del seno del líquido. Al mismo tiempo el sistema posee una temperatura real, que en el caso del crecimiento unidireccional corresponde a un gradiente de temperatura positivo en el líquido cuyo origen será el de la temperatura de la interfaz, esto es T_2 . Este gradiente puede tener distintos valores según sean las condiciones térmicas bajo las cuales se realiza la solidificación. En la Fig. 26 se han marcado los posibles gradientes G_1 a G_4

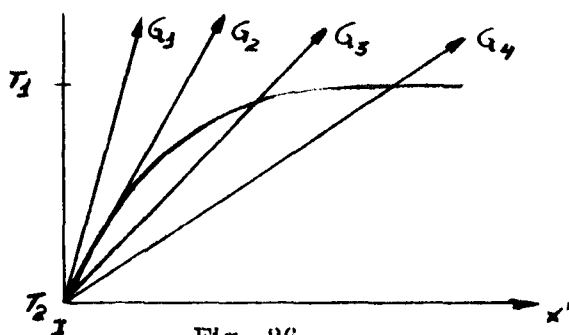


Fig. 26

Distribución de temperaturas de equilibrio (T_L) y reales posibles ($G_1 \dots G_4$) existentes en el líquido frente a la interfaz S-L

Mientras que en el caso del gradiente G_1 la temperatura real es superior a la de equilibrio, a partir de G_2 , en que el gradiente de temperatura es tangente en la interfaz a la distribución de temperaturas de equilibrio, la temperatura real es inferior a la de equilibrio. Por consiguiente la zona situada entre T_L y G_3 y G_4 se encuentra sobreenfriada. Este sobreenfriamiento tiene como particularidad la posibilidad de existir en presencia de un gradiente positivo de temperatura. Como es la resultante de la acumulación de soluto enfrente de la interfaz recibe el nombre de "Sobreenfriamiento Constitucional". Este concepto fue introducido casi simultaneamente y en forma independiente por Ivantsov (24) y Chalmers (25) pero ha sido este último quien ha acuñado el nombre del concepto y quien lo ha desarrollado en forma amplia de manera de poder explicar los fenómenos a que da lugar.

Cuando se trató el estudio estacionario en la distribución de soluto enfrente de una interfaz plana para el caso de mezcla solo por difusión se determinó la expresión (14)

$$C_L = C_0 \left[1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp \left(- \frac{V}{D} x' \right) \right] \quad (14)$$

Por su parte la temperatura de equilibrio del líquido puede determinarse a partir del diagrama de fases toda vez que se considera $k_0 = \text{Cte.}$

$$T_L = T_0 - m C_L \quad (25)$$

Siendo T_0 el punto de fusión del solvente y m la pendiente de la línea líquida.

Sustituyendo (14) en (25) se obtiene

$$T_L = T_0 - m C_0 \left[1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp \left(- \frac{V}{D} x' \right) \right] \quad (26)$$

Por otra parte la temperatura real existente en el líquido será

$$T = T_2 + G x' = T_0 - m \frac{C_0}{k_0} + G x' \quad (27)$$

en donde $T_0 - m C_0/k_0 =$ temperatura de la interfaz para un sobreenfriamiento cinético considerado nulo y $G =$ Gradiente de temperatura en el líquido.

A partir de (26) y (27) puede calcularse el valor de la diferencia entre T_L y T como una función de x' . Es decir, puede calcularse la extensión del S.C. .Corresponderá a un valor de $x' > 0$ donde $T_L = T$. Igualando ambas expresiones se obtiene

$$\exp \left(- \frac{V}{D} x' \right) = 1 - \frac{k_0 G}{m C_0 (1 - k_0)} \cdot x' \quad (28)$$

Por otra parte la condición de existencia de S.C. corresponderá a la tangencia de la temperatura real T con T_L en la interfaz y corresponde al caso del gradiente G_2 en la Fig. 26. Para los gradientes menores a G_2 , por ejemplo G_3 y G_4 en la misma figura habrá S.C. La obtención de dicha condición se obtiene haciendo:

$$\frac{dT}{dx'} \leq \left(\frac{dT_L}{dx'} \right)_{x'} = 0 \quad (29)$$

La expresión (29) indica que la diferenciación de las ecuaciones (26) y (27) respecto a x' dan para $x' \leq 0$ la condición de existencia de S.C.

$$\frac{G}{V} \leq \frac{m C_0 (1 - k_0)}{k_0 D} \quad (30)$$

Esta expresión corresponde a un criterio de inestabilidad de la interfaz toda vez que su existencia es una condición para que la interfaz plana se haga inestable. Es el primer criterio de inestabilidad enunciado (14). Posteriormente el problema de la inestabilidad de la interfaz plana, es decir la determinación de bajo que condiciones de solidificación se pasa de una interfaz plana a una inestable ha sido motivo de diversos trabajos de carácter teórico (29-30). Aunque es posible afirmar que los resultados que se obtienen en todos ellos, desde los más sencillos a los más sofisticados, están dentro de la franja de errores de las comprobaciones experimentales consideramos importantes extendernos sobre el trabajo de Mullins y Sekerka (28). Para ello seguiremos esencialmente lo resumido por Audero (31). Dichos autores desarrollaron una teoría más rigurosa que la de Tiller y colaboradores (14). Introducen en una interfaz plana una perturbación infinitesimal y analizan la dependencia temporal de su amplitud, en función de las condiciones de solidificación y de las constantes del material. En el desarrollo de la teoría tienen en cuenta el efecto de la curvatura de la interfaz sobre la temperatura de equilibrio de la misma (2). Si la amplitud de la perturbación aumenta con el tiempo, la interfaz será inestable. Si disminuye significa que se está en presencia de una interfaz estable. Toda vez 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 armónicos. Por consiguiente, solamente 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.

El tratamiento considera el estado estacionario en la solidificación unidireccional de una aleación binaria diluida de composición C_0 que avanza con una interfaz plana. Se consideran las mismas suposiciones que Tiller y coautores (14) considerando al material isotrópico e ignorando las diferencias de densidades entre líquido y sólido. Se considera un sistema de coordenadas solidario a la interfaz S-L, la que se mueve con una velocidad constante V . El tratamiento se lleva a cabo 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 y descripta por la ecuación:

$$x = \delta(z, t) = \delta(t) \sin w z \quad (31)$$

Lo que se desea obtener es una expresión $\dot{\delta} = \frac{d\delta}{dt}$ a fin de analizar si la amplitud crece o no con el tiempo. Si la variación relativa $\frac{\dot{\delta}}{\delta} > 0$ para algún valor de w la interfaz será inestable. Si para cualquier valor de w $\frac{\dot{\delta}}{\delta} < 0$, será estable. Ello requiere el cálculo de la velocidad $v(z)$ para cada elemento de la interfaz en función de su posición z , en términos de los valores locales de los gradientes térmicos y de soluto. A esos fines se determinan los campos térmicos y de soluto que satisfagan las correspondientes ecuaciones de difusión en el líquido y el sólido. En éste solamente se considera el campo térmico, toda vez que se considera la difusión en el sólido despreciable. Estos campos deben coincidir con los campos térmico y de soluto correspondientes a la interfaz sin perturbar ($\delta = 0$), a partir de una distancia de varias longitudes de onda desde la interfaz. Las condiciones de contorno que deben cumplir en la interfaz perturbada $x = \delta(z, t)$ son dos:

- i) Continuidad de los flujos térmico y de soluto en escala diferencial
- ii) De acuerdo al diagrama de equilibrio se debe cumplir

$$T_\delta = m C_\delta + T_N \quad (32)$$

donde

- T_δ = Temperatura de equilibrio de la interfaz
 - C_δ = Concentración de soluto en la interfaz
 - m = Pendiente de la línea "liquidus", incluyendo el signo
 - T_N = Temperatura de equilibrio de la interfaz curva, en ausencia de soluto
- La temperatura de equilibrio de una interfaz curva difiere de la temperatura de equilibrio de una plana y la relación entre ambas es (2)

$$T_N = T_F + T_F \frac{\gamma}{L} K(z) \quad (33)$$

donde:

T_F : Temperatura de fusión del solvente para una interfaz plana

γ : 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 el cálculo de $v(z)$ se utiliza la ecuación de transferencia calórica correspondiente al avance de la interfaz S-L.

$$K_S G_S = K_L G_L + V L \rho \quad (34)$$

donde los sufijos S y L denotan al sólido y al líquido respectivamente y

K = Conductividad térmica

G = Gradiente de temperatura

V = Velocidad de avance de la interfaz S-L

L = Calor latente de solidificación

ρ = Densidad del material

De la ecuación (34)

$$v(z) = V + \text{sen } wz = \frac{1}{T_L} \left[K_S \left(\frac{\partial T_S}{\partial x} \right)_{\phi} - K_L \left\{ -\frac{T_L}{x} \right\}_{\phi} \right] \quad (35)$$

A partir de (35) se obtiene una expresión para $\dot{\phi}/\phi$ en función de las constantes del material, de las condiciones de solidificación y de la frecuencia de la perturbación. Dicha expresión indica:

$$\text{signo} \left[\frac{\dot{\phi}}{\phi} \right] = \text{signo} \left[-2 T_F \frac{\gamma}{L} w^2 \left(w^* - \frac{V}{D} P \right) - \left(q_s + q_l \right) \left(w^* - \frac{V}{D} P \right) + 2m G_c \left(w^* - \frac{V}{D} \right) \right] \quad (36)$$

donde:

$$P = 1 - k_0$$

$$G_c = \frac{C_0 V^0 (k_0 - 1)}{D k_0}$$

D = Coeficiente de difusión del soluto en el líquido

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

$$q_s = \frac{K_s G_s}{\bar{K}}, \quad q_L = \frac{K_L G_L}{\bar{K}}$$

G_s y G_L = gradientes en el sólido y el líquido

$$\bar{K} = \left(\frac{K_s + K_L}{2} \right)$$

El análisis de la inestabilidad de la interfaz se hace a partir de la expresión (36). El primer término corresponde al efecto de la curvatura sobre la temperatura de equilibrio.

(γ/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. Como siempre es negativo también favorece la estabilidad. El tercer término representa el efecto de la presencia de soluto sobre la temperatura de equilibrio. Siempre es positivo por lo que promueve la inestabilidad. Por consiguiente la interfaz será inestable si el tercer término es mayor que la suma de los otros dos.

En la relación (36) se puede observar que una vez fijadas las condiciones de solidificación, cuanto mayor sea γ mayor será la barrera que se opone a la inestabilidad. Es decir, aquellos materiales que presentan una anisotropía en los valores de γ , las condiciones de transición estable - inestable dependerán de la orientación cristalográfica de la interfaz S-L. Las interfaces que coinciden con superficies de valores bajos de γ , por ejemplo el plano basal en el Zn, se harán inestables más fácilmente que las de los altos valores de γ .

Para analizar el signo de la expresión (36) en función de la frecuencia w es conveniente separar los términos independientes de w . Se obtiene la siguiente relación:

$$f(w) = \frac{1}{2} (g_s + g_L) + m G_c \begin{matrix} > 0 & \text{inestable} \\ < 0 & \text{estable} \end{matrix} \quad (37)$$

donde

$$f(w) = -T_F \cdot \frac{\gamma}{L} w^2 + m G_c g(w) \quad (38)$$

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

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

- i) $f(w) < 0$ para todo $w > 0$
- ii) $f(0) = -m G_c$, implica estabilidad ($w=0$)
- iii) $f(\infty) = -\infty$
- iv) $0 \leq \max. f(w) \leq m G_c$ (donde $m G_c > 0$)
- v) Para $A \gg 1$, $f(w)$ decrece monótonicamente desde un valor igual a $(-m G_c)$.
A es un parámetro adimensional dado por la siguiente expresión:

$$A \equiv \frac{(k_0 T_F V^2 \gamma)}{m G_c D^2 L} = \frac{(k_0^2 V T_F \gamma)}{[(1-k_0) D m C_0 L]} \quad (39)$$

Esta propiedad significa, observando la relación (37), que cuando $A \gg 1$ la interfaz será siempre estable, independiente del valor de G_L .

- vi) Para $A < 1$, $f(w)$ tiene solamente un máximo para algún valor de w .
La variación de $f(w)$ en función de w está representada en la Fig. 27.

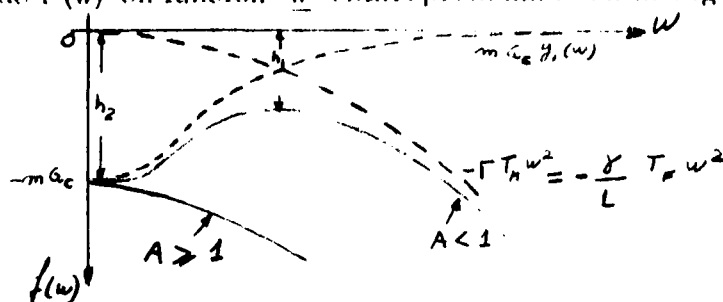


Fig. 27 Según referencia (26)
Variación de $f(w)$ en función de w para $A < 1$ y $A \gg 1$

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. Es decir se genera una contradicción entre ambas condiciones. En efecto, la condición de S.C. establece que la condición será inestable cuando se cumple la expresión (30) o sea

$$G_L < \frac{-m C_0 V (1-k_0)}{k_0 D} = m G_c \quad (40)$$

El tratamiento de Mullins y Sekerka (M-S) establece que la interfaz será estable, independientemente del valor de G_L , siempre que

$$A \equiv \frac{k_0 T_F V^2 \gamma}{m G_c D^2 L} \gg 1 \text{ o sea}$$

$$m G_c \leq k_0 T_F \left(\frac{V}{D}\right)^2 \frac{\gamma}{L} \quad (41)$$

Puede darse el caso en que (40) y (41) tengan validez simultáneamente, es decir

$$G_L < \frac{-m C_0 V (1-k_0)}{k_0 D} \leq k_0 T_F \left(\frac{V}{D}\right)^2 \frac{\gamma}{L} \quad (42)$$

↑

inestabilidad
(criterio S.C.)

↑

Estabilidad absoluta
(criterio M-S)

En la práctica, esta contradicción puede aparecer en casos muy especiales en que una aleación diluida (C_0 muy bajo), de alto punto de fusión, con un k_0 grande y $\underline{m}$ pequeño solidifica a alta velocidad. Por ejemplo:

Aleación Cu-Zn

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

$$k_0 \approx 0,7$$

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

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

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

$$\gamma = 10^{-8} \text{ cm}$$

$$V =$$

$$D = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg.}$$

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

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

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

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

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

Es decir que para $G_L < 23^\circ \text{C/cm}$ la condición de S.C. predice inestabilidad y, simultáneamente, la condición de M-S predice estabilidad absoluta. Esta contradicción, fruto de especulaciones teóricas, hasta el momento no ha sido comprobada experimentalmente. Ella aparece al considerar el efecto de la curvatura de la interfaz, ecuación (33), lo que está representado por el factor γ/L en la desigualdad (41). Si este efecto de curvatura no se considera ($\gamma/L = 0$) la contradicción desaparece.

De acuerdo a este tratamiento de M-S, cuando $A < 1$ la interfaz puede hacerse inestable. Veamos en que condiciones ello ocurre: el hecho que $f(w)$ sea negativo (propiedad i) significa que favorece la estabilidad. Evidentemente, ofrece la menor barrera a la inestabilidad para aquellas frecuencias en que alcanza un mayor valor (valor de menor magnitud), ver Fig. 27. Se define h a la magnitud de máximo valor de $f(w)$

$$h = |\text{máx } f(w)| \quad (43)$$

h se encuentra representado en la Fig. 27

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

$$0 < h < m G_c \quad (44)$$

Con esta definición el criterio fundamental de estabilidad, desigualdad (37), queda

$$\frac{-(g_s + g_L)}{2} + m G_c \begin{matrix} > h & \text{inestable} \\ < h & \text{estable} \end{matrix} \quad (45)$$

El calculo de $\bar{h}$ involucra la solución de una ecuación cúbica en w . Como ello es engorroso, se dificultó la aplicación práctica de este criterio. Para salvar este inconveniente Sekerka (27) definió una función $S(A, k_0)$ relacionada a $\bar{h}$ y tabuló sus valores en función de los parámetros adimensionales A y k_0 . Esta función se define de la siguiente manera:

$$S(A, k_0) \equiv 1 - \left(\frac{\bar{h}}{m G_c} \right) \quad (46)$$

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

$$0 \leq S \leq 1 \quad (47)$$

Con la introducción de esta función $S(A, k_0)$ el criterio de estabilidad de M-S expresado por la desigualdad (45) se convierte en:

$$\frac{g_s + g_L}{2 m G_c} \begin{cases} < S(A, k_0) & \text{Inestable} \\ > S(A, k_0) & \text{Estable} \end{cases} \quad (48)$$

En algunos casos muy especiales, como el mencionado anteriormente para el caso de una aleación Cu-Zn en que T_F y k_0 son grandes y se utilizan altas velocidades de crecimiento ($\sim 10^{-2}$ cm/seg) con bajas concentraciones de soluto (~ 200 p.p.m) resulta $A \approx 0,1$ y $S(A, k_0) \approx 0,33$. En ese caso tiene sentido utilizar el criterio expresado por la desigualdad (48). Sin embargo en los casos comunes de Solidificación unidireccional controlado $V \leq 10^{-3}$ cm/seg lo que resulta en $A \approx 0$ y $S \approx 1$. En la ecuación (46) el efecto que $S \approx 1$ significa que $\bar{h} \approx 0$.

De la Fig. 28 surge que considerar $h = 0$ equivale o despreciar el efecto de curvatura de la interfaz ($\Gamma = \frac{\sigma}{L} = 0$). Luego, cuando se considera $h = 0$ la condición (48) queda

$$\frac{(g_s + g_L)}{2 m G_c} \begin{matrix} < 1 & \text{Inestable} \\ > 1 & \text{Estable} \end{matrix} \quad (49)$$

Esta condición ha sido llamado por Mullins y Sekerka. "Criterio de S.C. modificado" puesto que la única diferencia con el criterio original de Tiller y coautores (14) 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:

$$\frac{(g_s + g_L)}{2}$$

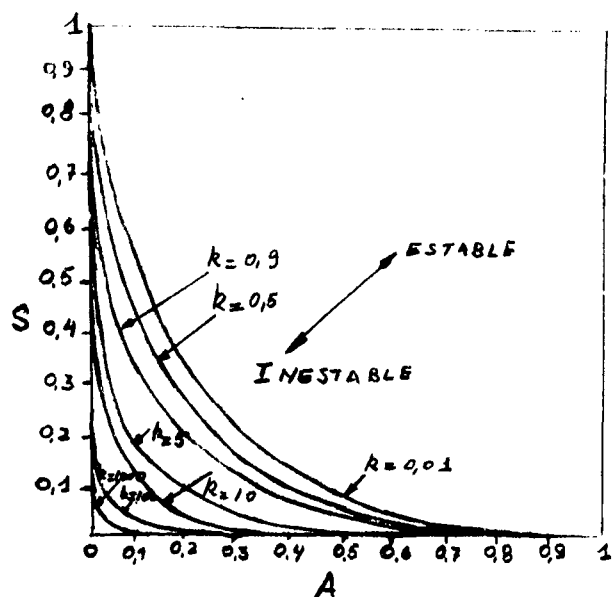


Fig. 28 Según referencia (27)
variación de $S(A, k_0)$ en función de A para diferentes
valores de k_0

III b) Inestabilidad de la interfaz S-L

Como resultado de las consideraciones del apartado anterior surge claramente que la evolución de la inestabilidad de la interfaz puede seguirse, desde el punto de vista práctico, a través de la aplicación del concepto de Sobreenfriamiento Constitucional desarrollado por Tiller y colaboradores (14). La ecuación (30) indica el criterio de inestabilidad y ella puede ser reagrupada de la siguiente forma:

$$\frac{G}{VC_0} \leq \frac{m (1 - k_0)}{D k_0} \quad (50)$$

La variación del parámetro (G/VC_0) dará la pauta de la cantidad de S.C. existente enfrente de la interfaz, si esta permaneciera plana. A medida que este parámetro disminuye aumentará la cantidad de S.C. y por consiguiente la posibilidad de aparición de una morfología cada vez más inestable. Se ha de tener en cuenta que la existencia de un gradiente de S.C. cada vez mayor enfrente de la interfaz ha de posibilitar el crecimiento de protuberancias en esa zona.

La mayoría de los trabajos realizados por Chalmers y sus colaboradores en la década del 50 (2) (13) (25) (32-36) comprendió la utilización de aleaciones de bajo punto de fusión principalmente a base de Sn. La metodología utilizada para el estudio de la morfología de la interfaz fue el decantado del líquido coexistente con el sólido, en el momento considerado oportuno. A esos fines se utilizaron dispositivos mecánicos o electromagnéticos. Esta metodología ha dado importantes resultados en la interpretación del evolución de la interfaz pero es necesario tener en cuenta que la operación de decantado deja siempre en contacto con el sólido una capa de 5-10 micrones que al solidificar en condiciones diferentes al proceso en desarrollo hasta el momento de la decantación puede dar lugar a morfologías que oscurecen la realidad. Este efecto, probado separadamente por Weinberg (37) y por Chadwick (38) llevó a comprobar que la llamada subestructura de "plateletas" que Tiller (39) tomó como prueba experimental del crecimiento cristalino por escalones de la interfaz es solamente un artificio experimental proveniente de la capa de líquido que queda adherida a la interfaz durante el decantado. Los trabajos de Biloni y coautores (40-44) comprenden la utilización de esta técnica pero combinada con técnicas metalográficas refinadas capaces de revelar las subestructuras detrás de la interfaz, lo que ha permitido completar y ampliar el conocimiento respecto a la evolución de la morfología interfacial.

i) Criterio de inestabilidad

En la literatura correspondiente a los trabajos realizados, utilizando los dispositivos de decantación y observación metalográfica posterior sin ninguna preparación metalográfica, pueden encontrarse datos experimentales respecto a cuales son los primeros signos de inestabilidad de la interfaz en presencia de la condición dada por la ecuación (30). Mientras que algunos autores hablan de proyecciones de tipo desordenado (32)(45) otros lo hacen sobre proyecciones que guardan un ordenamiento compacto (33)(46). En ambos casos es posible determinar, dentro de los errores experimentales que la ecuación (30), que determina la condición de inestabilidad, es correcta toda vez que es posible trazar una recta en un diagrama G/V versus C_0 que separe interfaces sin signos de inestabilidad de aquellas que los posean, Fig. 29.

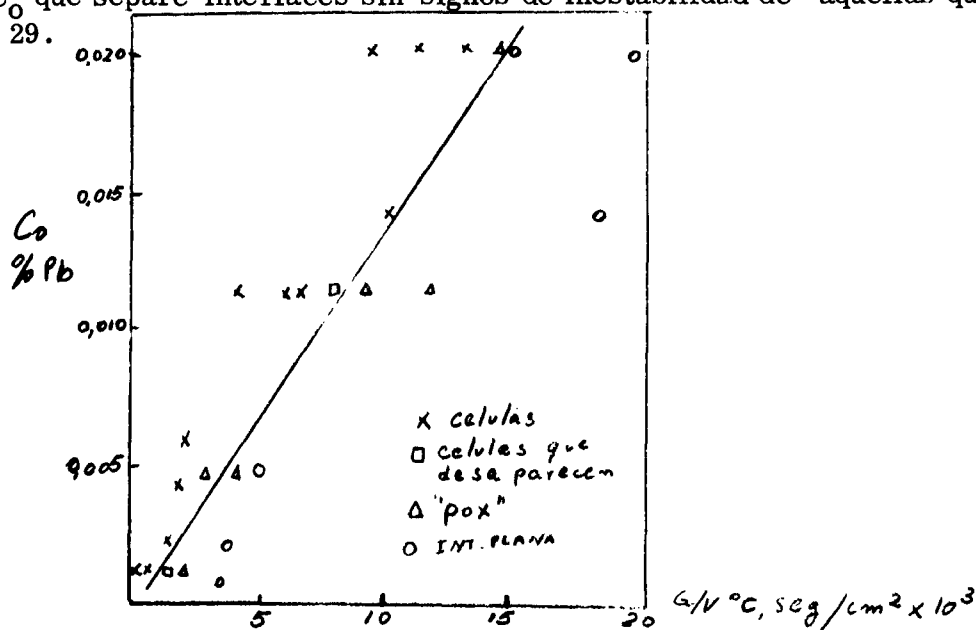


Fig. 29 Según referencia (32)

Dependencia lineal entre G/V y C_0 en la producción de inestabilidades en la interfaz.

Estos signos de inestabilidad recibieron el nombre de "pox", ya sean ordenados o desordenados y fueron en general aceptados por los investigadores sobre la base que parece natural que los primeros signos de inestabilidad correspondan a proyecciones que al generarse en una zona sobreenfriada constitucionalmente persistieran y se desarrollaran. Así es que Chalmers (2) considera que el primer signo de inestabilidad es una proyección y su tratamiento elástico es formalmente correcto.

Este tratamiento considera (47) para el caso de un soluto y despreciando el sobreenfriamiento cinético en la interfaz, que la temperatura de la misma es igual a:

$$T_i = T_M + m C_L (i) - \frac{\gamma \bar{K}}{\Delta S} \quad (51)$$

donde $\bar{K}$ es la curvatura, ΔS la entropía de fusión y γ la energía interfacial. Para una interfaz plana $\bar{K}$ es cero.

Si no hay S.C. se cumple que

$$\frac{G}{VC_o} \gg - \frac{m (1 - k_o)}{D k_o} \quad (52)$$

Si se produce una proyección a través de una fluctuación de la interfaz, la energía libre del sistema aumenta en:

$$K + \Delta S (T - T_L) \quad (53)$$

donde: T = Temperatura real del líquido = $T_i + Gz$, siendo G = Gradiente del líquido

T_L = Temperatura de equilibrio = Temperatura del líquido

z = eje perpendicular a la interfaz

Debido a la condición (52) $T - T_L$ es positivo lo mismo que $\gamma \bar{K}$. Como consecuencia la proyección es energeticamente inestable y tiende a desaparecer.

Cuando existe S.C. se cumple

$$\frac{G}{VC_o} \leq \frac{-m (1 - k_o)}{D k_o} \quad (50)$$

Tal cual se ha visto anteriormente en este caso $T_i > T$ por lo que el término $\Delta S (T - T_L)$ es negativo. La proyección será de curvatura estable para

$$| \Delta S (T - T_L) | = | \gamma \bar{K} | \quad (54)$$

Cuando $\Delta S (T - T_L) / \gamma K > 1$ La proyección se hará mas aguda hasta que se estabilice según la igualdad anterior.

Pese a esta justificación teórica de las observaciones experimentales Spittle y coautores (48) consideraron que ambos tipos de proyecciones, observadas por los diferentes investigadores, se debían sustancialmente a artefactos de decantado del tipo determinados por Weinberg (37) y Chadwick (38). Trabajos posteriores de Biloni y coautores (43) fueron los que fehacientemente lograron determinar que los primeros signos de inestabilidad ligados a la evolución de la interfaz en forma orgánica y continuada están constituidos por depresiones en la interfaz y no protuberancias. La aplicación de métodos metalográficos elaborados permitió obtener esas conclusiones. La Fig. 30 corresponde a lo observado por Cole y Winogard en una interfaz decantada, subestructura que recibió el nombre de "poxes" ordenados.

Por su parte la Fig. 31 a) corresponde a un interferograma de la interfaz decantada con subestructura similar a la de la Fig. 30. La marca testigo en un costado de la figura permite concluir sobre el sentido de las líneas de interferencia. Ello permite asegurar que todas las zonas que aparecen en la Fig. 31 corresponden a depresiones en la interfaz. La Fig. 31 b), por su parte aclara esquemáticamente lo determinado por la interferometría. Por otra parte el pulido y ataque progresivo detrás de la interfaz determinó que en el caso de la distribución ordenada de la Fig. 30 las zonas aparecen continuamente asociadas a regiones atacadas de la superficie, las que contrastan con el resto de la superficie, Fig. 32. Además, las proyecciones o "pox" desordenados desaparecen inmediatamente luego del primer pulido y ataque. Este hecho demuestra nuevamente que la distribución ordenada corresponde a depresiones en la interfaz S-L. El examen de esas zonas por medio de la sonda electrónica demostró (43) que para el caso de las aleaciones Sn-Pb, con un coeficiente menor que 1, las zonas aparecían ricas en Pb mientras que en el caso de Sn-Sb, en que el coeficiente de partición es mayor que 1, se encontraban empobrecidas en Sb. Esta es una prueba adicional en el sentido que los puntos de ataque corresponden a depresiones en la interfaz, hacia las cuales difundió el soluto o el solvente, según el valor del coeficiente de partición. Biloni y coautores (43) dan el nombre de nodos a las depresiones asociadas a la interfaz así como al enriquecimiento localizado en soluto o solvente. Mas adelante hemos de ver que los nodos juegan un papel preponderante en toda la evolución de la interfaz en función del gradiente de S.C. existente enfrente de ella. Tal como veremos, la distribución ordenada de nodos es uno de los primeros signos de inestabilidad de la interfaz asociado al desarrollo posterior de la subestructura, por lo menos en el caso de las aleaciones diluidas tetragonales y cúbicas (43). Por consiguiente, si no tenemos en cuenta las proyecciones llamadas "poxes" en la literatura sobre la base que no se

encuentran asociadas a ninguna evolución de la subestructura, los primeros signos de inestabilidad proveniente de la existencia de S.C. enfrente de la interfaz siempre se ha de encontrar relacionada a depresiones. Estas depresiones o nodos pueden ser detectadas por la segregación asociada a los mismos, tal cual ha sido detallado en el caso del coeficiente de partición menor que 1. Los datos existentes en la literatura indican que la primera manifestación de los nodos no es una distribución ordenada de los mismos, tal cual aparece en el caso de la Fig. 30, para el caso de las aleaciones tetragonales, sino que, aún en este caso existe un estado anterior de distribución desordenada de los nodos. La Fig. 33 corresponde al caso de una aleación diluida de Sn-Pb en la que la observación se ha hecho en la interfaz decantada. La distribución de los nodos aún no ha alcanzado un ordenamiento del tipo de la Fig. 30. Por su parte la Fig. 34 corresponde a los primeros signos de inestabilidad en el caso de aleaciones exagonales Zn-Sn (49) para el caso en que el plano basal es perpendicular a la interfaz.

Según referencia (43)

Fig. 30 Aspecto de la interfaz decantada de un cristal de Sn-20 ppm Pb observado con iluminación oblicua

Fig. 31 a) Según referencia (43)
Interferograma correspondiente a una interfaz Sólido-Líquido decantada de un cristal de Sn-20 ppm Pb. Superficie sin preparación metalográfica. Obsérvese la rayadura practicada en la superficie

Fig. 31 b) Según referencia (43)
Perfil esquemático aclaratorio de la Figura anterior

Fig. 32 Según referencia (43)
Segregación asociada a los nodos de la Fig. 30. Muestra pulida electrolíticamente detrás de la interfaz.

Fig. 33 Según referencia (50)
Interfaz decantada en un cristal Sn-0,08 %Pb. Se observa una distribución de nodos de tipo desordenado.

Fig. 34 Según referencia (49)
Nodos desordenados dispersos en el caso de una aleación diluida de Zn-Sn. En este caso el plano basal es perpendicular a la interfaz S-L. La detección de los nodos se ha realizado a través de la segregación asociada a los mismos.



Fig. 30



Fig. 31 a)

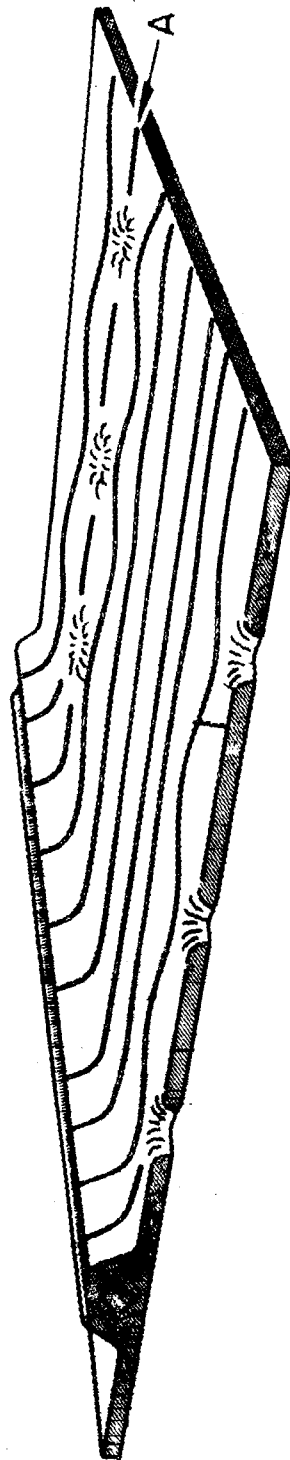


Fig. 31b)

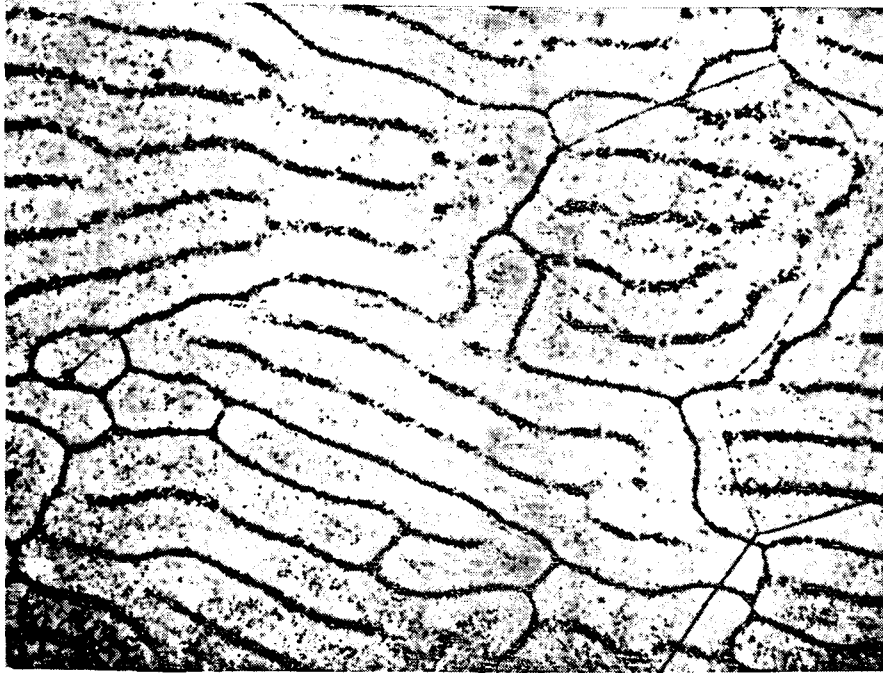


Fig. 15

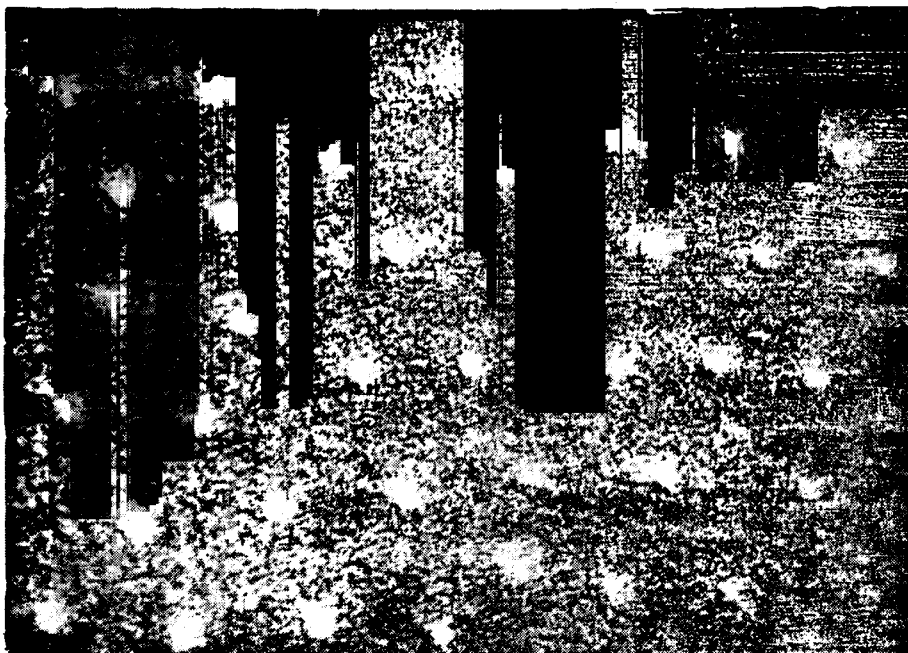


Fig. 16

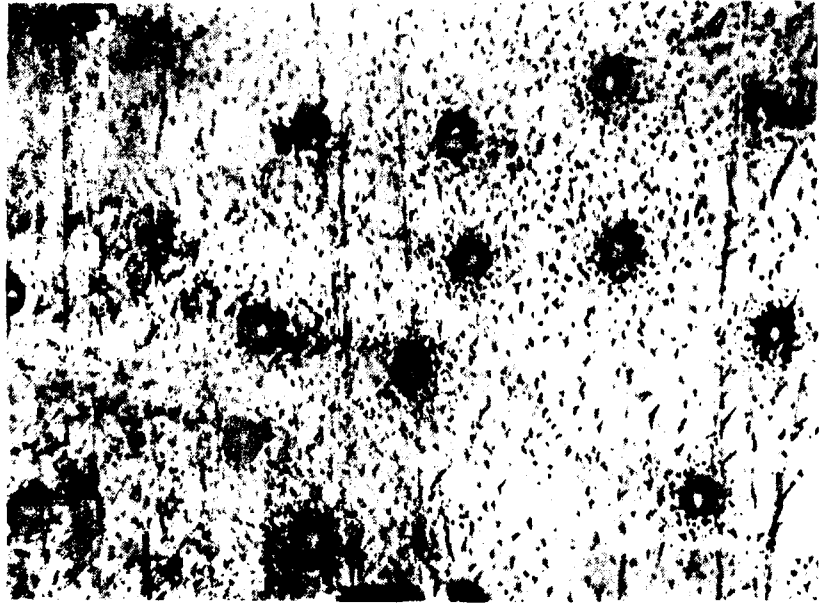


Fig. 33



Fig. 49

Origen de los nodos

Biloni, Bolling y Cole (43) consideran como probable origen de las depresiones en la interfaz S-L la intersección de dislocaciones con dicha interfaz. Para considerar la formación de las depresiones aisladas se considera a la interfaz S-L isotrópica y la forma que ella toma. Ello se hace en base a una analogía para el caso de un metal puro con respecto al problema de la intersección de una dislocación con una interfaz Sólido-Vapor, problema resuelto por Frank (51). Este autor considera que la forma más simple de interpretar la forma de equilibrio de la interfaz consiste en considerar la energía existente alrededor de la dislocación como una presión hacia el interior del material. Esta tensión balancea la tensión superficial, la que es interpretada en el sentido que se aplica en el caso de los fluidos. La superficie ha de ser, pues, cóncava y la concavidad ha de disminuir según $1/r^2$ a partir de la dislocación (r = distancia medida a partir del eje de la dislocación). Si $E(r)$ es la densidad energética, el equilibrio se cumplirá cuando

$$\gamma \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) = E(r) = \frac{\gamma}{r^2} \quad (55)$$

γ = Energía interfacial

R_1 y R_2 son los principales radios de curvatura que aparecen en la Fig. 35

r_0 = radio de la dislocación

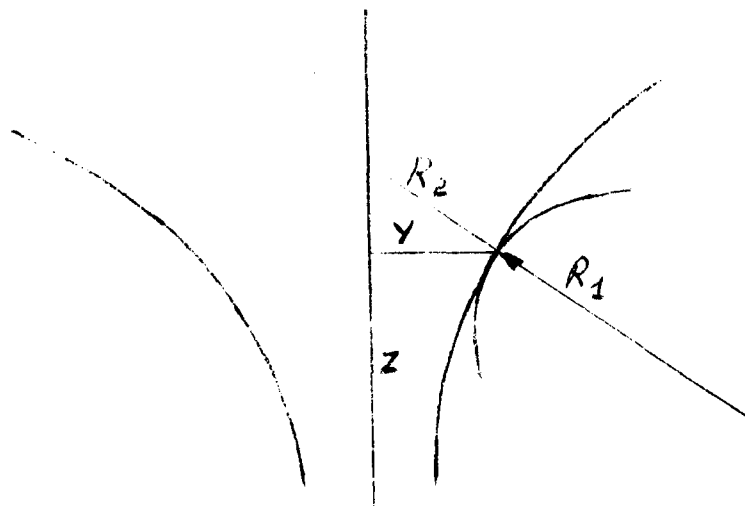


Fig. 35 Según referencia (43) (50)
Coordenadas y radios de curvaturas principales para el caso de una depresión superficial

Toda vez que:

$$r_o = \frac{b^2 \mu}{8 \pi^2}$$

μ = modulo de corte, b = vector de Burger

El equilibrio existirá cuando se cumpla la relación

$$\gamma \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) - \frac{\mu b^2}{8 \pi^2 r^2} = 0, \text{ para } r > r_o \quad (56)$$

Si se considera ahora el crecimiento unidireccional de un metal puro y la existencia de un gradiente de temperatura lineal, la temperatura de la interfaz estará dada por:

$$T_i = T_m + GZ \quad (57)$$

donde T_m es la temperatura de fusión del metal. Para el caso de una depresión, en el sistema de coordenadas de la Fig. 35, $Z < 0$. Si se considera la forma de equilibrio análoga a la expresada por la ecuación (56) pero para el caso específico de un metal se tendrá:

$$T_i = T_m + \frac{\gamma}{\Delta S} \left(-\frac{1}{R_r} - \frac{1}{R_p} - \frac{\mu b^2}{8 \pi^2 r^2 S} \right) \quad (58)$$

en donde R_p es el radio de curvatura en dos dimensiones y R_r el radio de curvatura alrededor del eje de simetría $Z = 0$. Luego, la ecuación (58) corresponde específicamente a una depresión de la interfaz S-L. Una combinación de las ecuaciones (57) y (58) da por resultado:

$$G Z \Delta S + \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \frac{\mu b^2}{8 \pi^2 r^2} = 0, \text{ } r > r_o \quad (59)$$

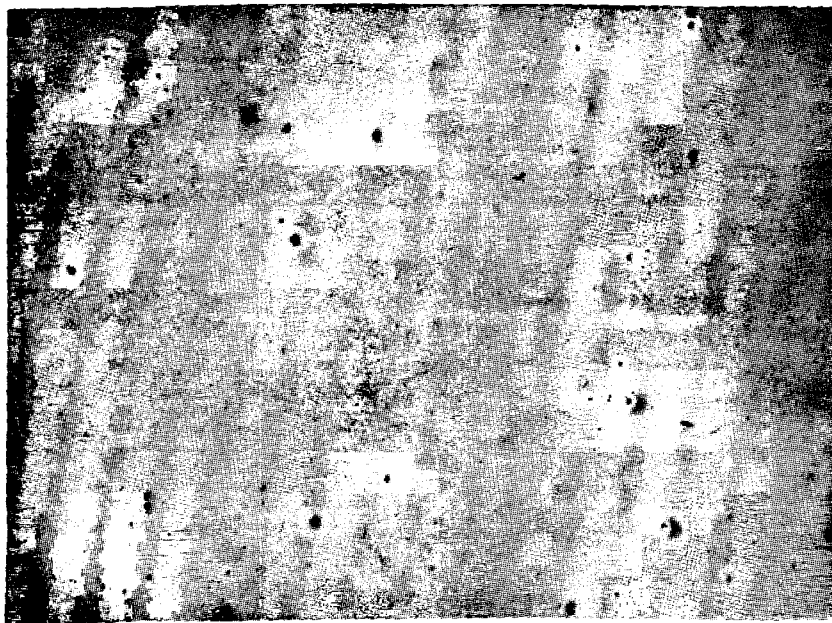


FIGURA 34

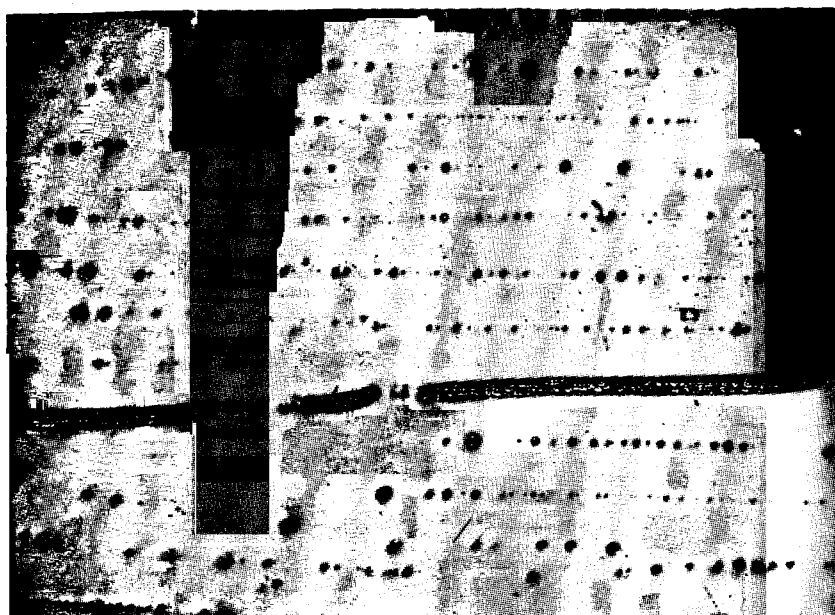


FIGURA 46

Los términos corresponden a las coordenadas indicadas en la Fig. 35; las cantidades en unidades cgs corresponden a la misma notación usada por Frank (51) excepto en lo que atañe a la energía libre de la superficie S-I, γ , a la introducción de la entropía de fusión, ΔS , y al gradiente de temperatura lineal G . Para mayor simplicidad se ha ignorado el pequeño término adicional que tiene en cuenta la ley de crecimiento (52). Por otra parte, implícitamente se ha considerado que las conductividades en el líquido y en el sólido son iguales. Aunque la solución exacta de la ecuación (59) no puede obtenerse, se puede proponer la forma que la misma puede tener. En la ecuación (59) el primer término corresponde a la energía necesaria para mantener el líquido sobreenfriado en la depresión; el segundo término contribuye con una curvatura que favorece la depresión y una que tiende a inhibirla, esto es $R_1 \gtrless 0 \gtrless R_2$. El tercer término es la energía correspondiente a la dislocación fuera de la región central de la misma, esto es para $r > r_0$. La analogía entre la solución de Frank (51) para una interfaz Sólido-Vapor y la propuesta lleva a la conclusión que la emergencia de la dislocación ha de producir una pequeña depresión. Para las condiciones correspondientes a la formación de la subestructura de segregación debe tenerse en cuenta la existencia de soluto por lo que se obtiene la siguiente ecuación modificada:

$$G \cdot z \cdot \Delta S + \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \frac{\mu b^2}{8 \pi^2 r^2} - m C_i \Delta S = 0; r > r_0 \quad (60)$$

C_i es la concentración de soluto en un punto de la interfaz de coordenadas r, z , para el caso de una aleación binaria en la que la pendiente de la línea líquida es m . Cuando no existe Sobreenfriamiento Constitucional habrá un flujo de soluto hacia la depresión provocada por la emergencia de la dislocación, de manera que podemos concluir (14) (52-53), que

$$C_i > C_\infty / k_0 \quad (61)$$

donde C_∞ es la concentración en el seno del líquido lejos de la interfaz y corresponde a C_0 , composición nominal de la aleación para el caso de mezcla en el líquido solo por difusión. En este caso la depresión permanecerá de tamaño pequeño.

En el caso que exista S.C. sabemos que la condición de inestabilidad corresponde a la relación

$$\frac{G}{V} \leq - \frac{m \cdot C_\infty (1-k_0)}{D k_0} \quad (30)$$

Si se considera que para el caso de $k_0 < 1$ pueden combinarse (61) y (30), teniendo en cuenta que

$$\frac{C_{\infty} (1-k_0)}{k_0} < \frac{C_{\infty}}{k_0}$$

resulta

$$\frac{G}{V} \leq - \frac{m \cdot C_i}{D} \quad (62)$$

o también, si definimos un parámetro $\Theta > D/V$

$$G \cdot \Theta = - m \cdot C_i \quad (63)$$

la ecuación (60) puede ser reescrita en una forma en donde

$$G (z + \Theta) > 0 \quad \text{para } |z| < \Theta \quad (64)$$

por lo que se ha de tener la siguiente ecuación

$$G (z + \Theta) \Delta S + \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \frac{\mu b^2}{8\pi^2 r^2} = 0; r > r_0 \quad (65)$$

La forma en que aparece la ecuación (65), correspondiente a la existencia de S.C., indica que en este caso el primer término favorece la formación de la depresión, siempre que la condición (64) se cumpla, mientras que en la ecuación (59) dicho término tendía a anularla pues $G \cdot z \Delta S < 0$. Además si pudiera ser obtenida una ecuación que contemple el flujo cerca de la depresión, del tipo similar a la ecuación (30), que corresponde a la inestabilidad de una interfaz plana, en todas las condiciones habría de producirse un flujo hacia la depresión. Ello ha sido puntualizado anteriormente por Tiller (54) quien predijo la existencia de depresiones estables, bordes de grano o subgrano y depresiones cónicas, antes de la condición crítica de S.C. dada por la fórmula (30). El aumento de flujo debería de tener como consecuencia de aumento de un parámetro de distancia comparable a Θ y extender el rango de una ecuación del tipo de la (64), esta predicción solo aparece como posibilidad en la Fig. 36

El mecanismo propuesto por Biloni y coautores debería ser discutido sobre la base de considerar cual es el área de influencia de cada dislocación en la interfaz. Primeramente se hace necesario tener en cuenta la existencia de un gran número de

dislocaciones, por lo que aparece lógica la interacción entre ellas dentro de los límites contenidos en las condiciones de borde en que la ecuación (65) ha de aplicarse. Luego, a medida que el crecimiento cristalino ocurre la energía total su perfcial de la interfaz S-L puede reducirse, si existe una convergencia de dislocaciones de manera de formar depresiones comunes. Cualquier solución a este problema, que figura como posibilidad en la Fig. 36 debe tener en cuenta la disminución de la energía de deformación en cada dislocación, debido a la segregación, la atracción o repulsión de dislocaciones, los valores relativos de los cambios de energía libre en la transformación de fase y el reordenamiento de la superficie y las dislocaciones, etc. Este es un problema muy difícil de formalizar por lo que queda la idea conjetural del fenómeno (43). Sin embargo se puede afirmar que cualquier tipo de ordenamiento de depresiones en la interfaz debiera ser un problema controlado por difusión. Puede observarse que en las figuras 30 y 32 existe una distribución exagonal de los nodos. Para condiciones más severas de S.C. es posible una distribución bidimensional de los nodos, tal cual ha sido observado experimentalmente y se verá en detalle más adelante. También se ha de ver que el mecanismo de nodos es determinante en toda la evolución de la subestructura. Los trabajos de Malmejac (55) han dado algún soporte experimental a la teoría de formación de nodos arriba esbozada. En efecto, dicho autor desarrolló un equipo de crecimiento de monocristales muy sofisticado capaz de variar al mismo tiempo la velocidad de crecimiento y el gradiente térmico. Esto unido a la utilización de microexplosivos para lograr una buena decantación le permitió afirmar sobre la existencia de una subestructura formada por pequeñas depresiones, observables por microscopio scanning, a las cuales denominó "micronodos". Según Malmejac (55), estas depresiones cuyo número es del orden de $10^8/\text{cm}^2$ solamente aparecen cuando la interfaz es plana y cerca de las condiciones de inestabilidad. El posterior desarrollo de la subestructura, nodos, células bidimensionales etc, no aparece superpuesta con estos micronodos. Esta circunstancia unida a la densidad de micronodos, del orden de las dislocaciones existentes según Tiller (56) en un cristal solidificado pareciera probar que los micronodos no forman parte de un artefacto de decantación. Sin embargo Malmejac no detalla la evolución de los micronodos hasta la formación de nodos en distribución exagonal, que debiera de constituir la prueba fehaciente del mecanismo propuesto por Biloni y coautores (43). Es nuestra opinión que se hace necesario un trabajo de ese tipo combinado con microscopía de láminas delgadas, capaz de presentar evidencias de dislocaciones. Por supuesto que las dificultades experimentales son muy elevadas. La Fig. 37 indica la existencia de los "micronodos" tal cual fueron observados por Malmejac en la interfaz decantada y utilizando el electroescan.

Generalmente la existencia de nodos se encuentra acompañada por la existencia de otras depresiones continuas observables tanto en la interfaz decantada como detras de ella al ser reveladas por medio de pulido y ataque metalográfico. Estas depresiones llamadas "células irregulares" por algunos autores (45) son en

realidad las paredes de la subestructura de macromosaico. La Fig. 38 ilustra la coexistencia de nodos y paredes de macromosaico para el caso de aleaciones diluidas de Pb-Sb (57)

La existencia de estas paredes de dislocaciones es la única competencia importante que puede aparecer en la formación de nodos. Tiller ha demostrado que la existencia de un mínimo de S.C. da lugar a segregación en bordes de grano o subgrano, que es el caso discutido en las actuales circunstancias. Morris y Winegard (57) estudiaron el desarrollo de la subestructura a partir de una interfaz S-L plana en aleaciones diluidas de Pb-Sb. Comprobaron que la segregación se produce en los defectos en primer término, esto es en los bordes de grano y subgrano, tal cual ha sido tratado anteriormente. Para que el soluto se segregue hacia un defecto debe existir en el líquido adyacente un flujo lateral del soluto hacia el defecto. Luego debido a la menor concentración en soluto la interfaz adyacente al defecto tenderá a proyectarse en el líquido por delante de la interfaz plana. A medida que la velocidad de crecimiento aumenta y la interfaz plana se acerca a la inestabilidad, la amplitud de la proyección-depresión aumenta y la difusión lateral de soluto ha de inducir nuevas ondas en la interfaz. La Fig. 39 indica en forma esquemática el mecanismo propuesto. Estas ondas en expansión a partir de los defectos del tipo borde de grano o subgrano han sido observados en similares transparentes durante la solidificación (58)

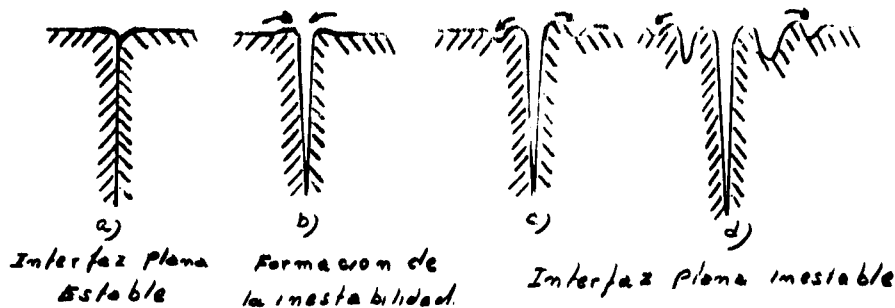


Fig. 39 Según referencia (57)
Representación esquemática del comienzo de la inestabilidad en una zona adyacente a un borde de grano (o subgrano). Las flechas indican la segregación lateral del soluto.

Los mismos autores observaron la existencia de nodos en las estriaciones, los que exhibían el mismo espaciado en las estriaciones que en el interior del grano (véase Fig. 38). Al mismo tiempo determinaron en sus experiencias, que la distancia entre nodos adyacentes decrecía a medida que la velocidad de crecimiento aumentaba. Estas observaciones los llevaron a afirmar que el espaciado de los nodos lo mismo que su localización está gobernado por difusión del soluto en el líquido más que por la localización de las dislocaciones. Se puede afirmar, sin embargo, que la variación del espaciado no se contradice con el mecanismo de dislocaciones propuesto. Por otra parte la igualdad de distancias entre nodos en estriaciones y fuera de ellas no es argumento suficiente para rechazar ese mecanismo. Este hecho puede explicarse consistentemente con la descripción dado por Biloni y coautores considerando que los nodos se forman primero en las estriaciones y en una etapa ulterior del crecimiento también en el interior de los subgranos. Otra objeción propuesta por Morris y Winegard (57) en el sentido que la orientación cristalográfica de la interfaz es determinante en la formación de nodos ordenados o células bidimensionales como primer signo de inestabilidad, quizás no sea valedera pues se ha demostrado que etapas de nodos desordenados o dispersos pueden aparecer para variaciones muy pequeñas del parámetro G/VC_0 según sea la orientación cristalina (49). De todas maneras la responsabilidad de los bordes de grano y subgrano en el comienzo de la inestabilidad, así como del mecanismo propuesto esquemáticamente en la Fig. 39 es innegable. Recientemente Sekerka (59) ha tratado teóricamente el problema. Es interesante tener en cuenta los trabajos de Schaefer (60) sobre la inestabilidad de la interfaz S-L en materiales orgánicos. La Fig. 40 corresponde a los trabajos realizados con succinonitrilo donde aparecen bordes de subgranos y partículas coloidales en suspensión capaces de inducir perturbaciones aisladas en la interfaz S-L. La solidificación del material adyacente a esas partículas desarrolla pequeñas depresiones en la interfaz, lo que permite alguna difusión lateral del soluto y la formación de un mecanismo de inestabilidad análogo al ya explicado para el borde de grano y subgrano. Sin embargo superpuestas a estas perturbaciones aparecen otras, en aquellas regiones que no se encuentran influenciadas por bordes de subgranos o inclusiones. Schaefer dice desconocer su origen aunque considera razonable sospechar que se encuentran en relación con la estructura de dislocaciones de los cristales.

Volviendo al criterio de inestabilidad de la interfaz S-L en presencia de S.C. se hace evidente que las depresiones en la interfaz son los primeros signos y pese a que el mecanismo de formación de las depresiones pueda

estar sujeto a discusión en lo referente a la responsabilidad de las dislocaciones en su formación, el criterio formulado por Biloni y coautores para determinar la inestabilidad aparece como el más correcto (43): La segregación en bordes de macromosaico (o bordes de grano, por supuesto) así como en una distribución de nodos, es el primer signo de inestabilidad ligado al posterior desarrollo de una subestructura de segregación. Las evidencias experimentales parecen probar que los primeros nodos guardan una distribución desordenada (44) (49) 61-62).

- Fig. 36** Según referencia (43)
Sistema general de coordenadas; R_1 y R_2 son los radios de curvatura de la depresión; z y r son las coordenadas cilíndricas. En (b) se muestra la depresión cuando no existe S.C. mientras que en (c) aparece la configuración de la depresión debido a la condición $G(z + \Theta) > 0$ para $|z| < 0$. En (d) se hace la hipótesis de una posible combinación de depresiones.
- Fig. 37** Según referencia (55)
Micronodos en la interfaz decantada de un cristal
- Fig. 38** Según referencia (57)
Nodos y paredes de estriaciones segregadas en el caso de una aleación de Pb-Sb.
- Fig. 40** Según referencia (6)
Crecimiento de inestabilidades en succinonitrilo en puntos aislados de la interfaz S-L. La existencia de partículas en suspensión perturban el crecimiento de la interfaz en forma localizada.
- a) Formación de protuberancias en forma de anillo lo mismo que ondas satélites más débiles en forma de anillos.
 - b) A medida que la solidificación procede los anillos individuales desarrollan inestabilidades azimutales irregulares.
 - c) Las estructuras de anillos han degenerado en grupos irregulares de protuberancias en la interfaz.
 - d) Estadío en que dendritas individuales comienzan a crecer en forma de mayores inestabilidades. Observamos que en los bordes de subgrano se repite la secuencia en forma parecida, pero que aparece otra inestabilidad formada por irregularidades situadas entre los subgranos y las partículas aisladas la que se hace más notable a medida que la solidificación procede. Esto es la que Schaefer considera como posiblemente relacionada con las dislocaciones.

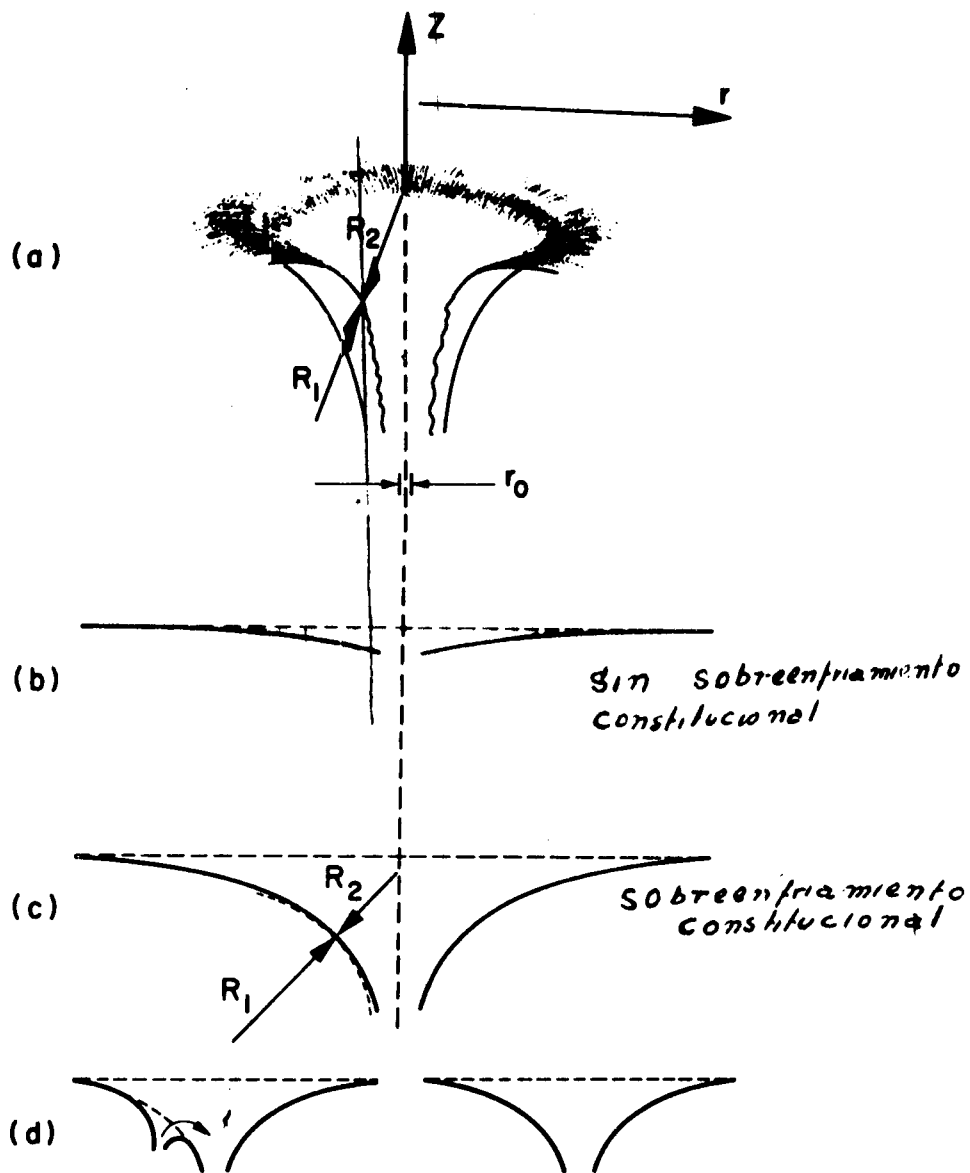


Fig. 156

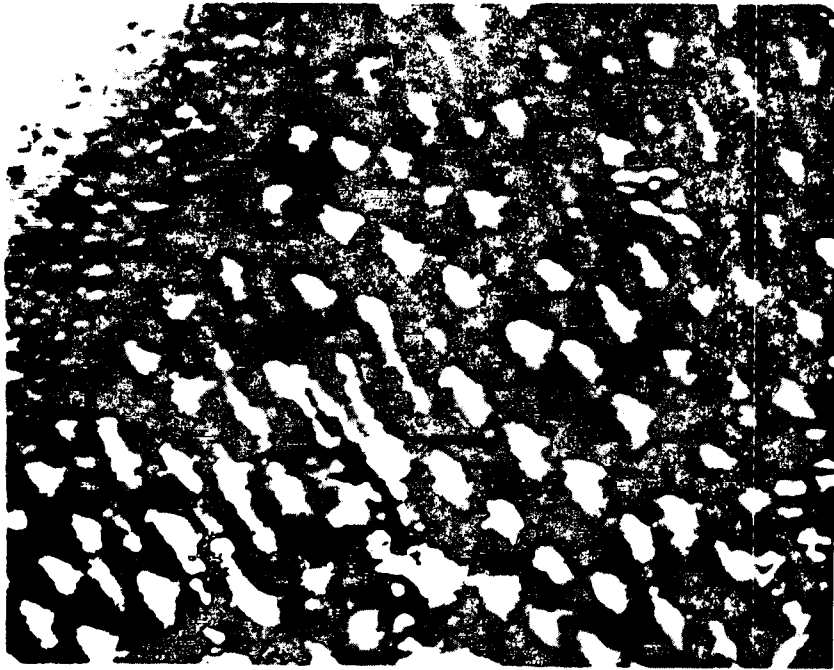


Fig. 37

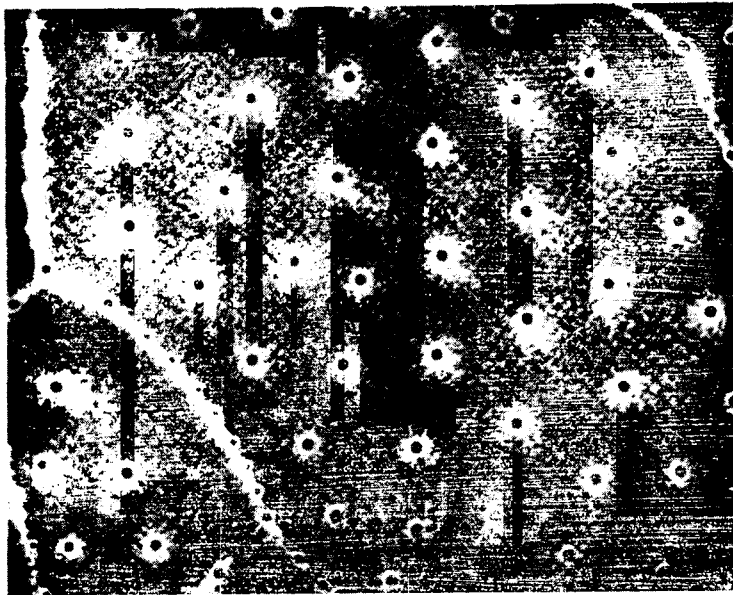


Fig . 38

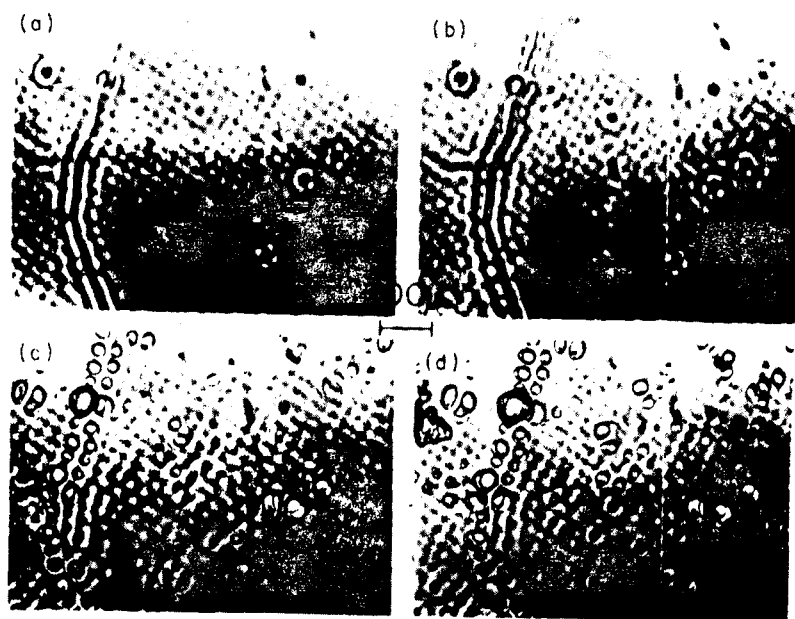


Fig . 40

III.c) Evolución de la interfaz inestable - Formación de la subestructura celular

El aumento del S.C. enfrente de la interfaz S-L que avanza hace evolucionar la inestabilidad de la interfaz que intenta eliminar la causa que produce dicha inestabilidad. Ello lo hace a través de depresiones capaces de almacenar el soluto existente en el líquido, que es el causante del fenómeno de S.C. Hasta hace relativamente poco tiempo se creía que la evolución de la interfaz era prácticamente independiente de la cristalográfica de la aleación, y dentro de una misma aleación de la orientación cristalográfica de la interfaz S-L. Actualmente se reconoce la influencia de ambas variables, las que pueden alterar la secuencia morfológica de la subestructura resultante cuando un gradiente de S.C. cada vez más pronunciado se va desarrollando. De lo visto anteriormente se hace evidente que la formación de nodos ya sea desordenados u ordenados es el primer signo de inestabilidad de una interfaz S-L frente a un mínimo de S.C. Solamente en el caso de las aleaciones eutécticas, específicamente Pb-Sb, Morita y Winegard (57) afirman que para determinada orientación cristalográfica de la interfaz, aquella en que la dirección de crecimiento coincide con la $\{110\}$ los primeros signos de inestabilidad corresponden a células bidimensionales. Sin embargo puede haber ocurrido que la transición entre interfaz plana y bidimensional pase a través de un estadio intermedio de nodos aislados pero para valores del parámetro G/VC_0 muy estrechos lo que podría haber impedido su detección. Esta posibilidad es, por supuesto, especulativa. Lo que sin duda es un fenómeno general, tal cual ha de ser visto a continuación, es el hecho que la evolución de la subestructura, cualquiera sea su característica particular, está basada en el mecanismo de formación de nodos, pivote sobre el cual gira todo el desarrollo de la subestructura de segregación. Este concepto es importante toda vez que los nodos son depresiones más pronunciadas de la interfaz y en ellos se ha de acumular el soluto, lo que luego ha de tener influencia sobre las propiedades físicas, químicas y aún mecánicas de la aleación.

a) Nodos - células bidimensionales

A medida que los valores del parámetro G/VC_0 se hacen menores la subestructura de nodos va evolucionando. En el caso de las aleaciones tetragonales, del tipo Sn-Pb, las Figs. 41 y 42 indican la evolución de los nodos. Puede observarse como una pared de célula alargada se forma por la conexión de depresiones alargadas. La Fig. 43 indica un desarrollo posterior de la subestructura. Esta micrografía es interesante por dos razones: provee una clara visión de las llamadas proyecciones desordenadas o "poxes", cuyo tamaño es del orden de 10^{-5} - 10^{-4} cm, y muestra la existencia de dos tipos de depresiones: una que es más profunda, continua y de mayor tamaño que corresponde a los bordes de la subestructura estriada o de macromosaico. El segundo tipo de depresiones está formado por células alargadas que corresponden a las de la Fig. 41 pero más desarrolladas toda vez que aparecen como más profundas y continuas.

Un pulido y ataque detras de la interfaz indica claramente, tal como se indica en la Fig. 44 que los nodos subsistenten en las paredes de esta subestructura. Ello se ve perfectamente tambien en la aleación ternaria Sn-Pb-Sb, Fig. 45, la que crecida en condiciones tales de formar una subestructura bidimensional permite determinar los nodos en las paredes de las células bidimensionales al mismo tiempo que el desplazamiento de los bordes estriados desde su posición inicial, detectable por la segregación asociada a la primitiva posición, a posiciones de energía libre menor. En las Figs. 43 y 45 tambien puede observarse una característica de la interacción entre ambos tipos de subestructuras, la celular y la estriada, ya puntualizada por Spittle y coautores (48). El hecho que el borde estriado sea mas profundo que los de las células hace que en las adyacencias del mismo, como consecuencia de la segregación en el borde de subgrano, la cantidad de soluto sea menor por lo que el valor local del parámetro G/VC_0 sea mayor al disminuir el valor de C_0 . Por consiguiente localmente el S.C. es menor y en lugar de existir una subestructura celular alargada la interfaz es plana. La evolución nodos- células bidimensionales en el caso de aleaciones cúbicas puede considerarse similar al detallado anteriormente aunque no se conocen trabajos tan detallados. Cuando se consideran aleaciones exagonales, trabajos recientes de Aucero y Biloni (49) indican que existe una transición entre nodos desordenados y células alargadas o bidimensionales a traves de un mecanismo de nodos cuando el plano basal es perpendicular a la interfaz S-L. En la Fig. 34 se ilustró la distribución de nodos desordenados cuando se produce la inestabilidad de la interfaz plana ante un mínimo de S.C. Las Figuras 46, 47 y 48 indican la evolución posterior a medida que aumenta el S.C. Finalmente en la Fig. 48 aparece la subestructura bidimensional que en el caso específico analizado, Zn-Sn, está delineada por surcos ricos en una segunda fase toda vez que la solubilidad del Sn en el Zn es muy pequeña.

b) Formación de la subestructura exagonal

La evolución de la subestructura de segregación a partir de la subestructura bidimensional cuya morfología aparece en las Figs. 45 y 48 se realiza a traves del mecanismo de nodos. En el caso de aleaciones diluidas de Sn-Pb ello puede verse claramente en las Figuras 49, 50 y 51 en que la evolución de la subestructura es observada en la interfaz decantada y detras de la interfaz a traves de pulido y ataque electrolítico. Las flechas de la Fig. 41 indican los nodos que van configurando la morfología exagonal y la línea de puntos de la Fig. 50 señala la pared que se ha de formar de manera de completar el exágono ya configurado por los vérticos nodales. Por su parte la Fig. 51 indica sobre una misma zona diversos estadios de desarrollo entre células bidimensionales y exagonales. Puede observarse claramente la responsabilidad de los nodos (detectados por la segregación preferencial asociados a los mismos) en la evolución de la subestructura.

La evolución de la subestructura hacia la formación de una subestructura exagonal regular puede depender de la cristalografía. Este hecho se puede observar claramente en el caso de las aleaciones exagonales donde la anisotropía es muy marcada. Trabajos recientes de Audero y Biloni (49) en aleaciones diluidas de Zn-Sn así lo atestiguan. En el caso en que el plano basal es perpendicular a la interfaz la transición hacia la subestructura de tipo exagonal se realiza en forma análoga a lo visto en las aleaciones diluidas de Sn. La subestructura bidimensional evoluciona a través del mecanismo de nodos hacia los exágonos. Las figuras 52 y 53 lo indican claramente.

En el caso en que el plano basal no es perpendicular sino paralelo a la interfaz, la evolución de la interfaz es completamente diferente a lo visto hasta el momento y la evolución entre la interfaz plana y la exagonal no pasa a través de las células bidimensionales. Luego de un estadio de nodos desordenados, el que persiste a lo largo de una variación importante del parámetro G/VC_0 en lo que únicamente ocurre un aumento de la densidad de nodos, se produce una ordenación de los mismos, los que tienden a configurar ya la subestructura exagonal. Las Figuras 54 a 57 indican esta evolución. Los nodos se van reordenando según una subestructura exagonal y luego a través de pequeños nodos alineados van marcando las paredes de los exágonos al mismo tiempo que surcos fuertemente segregados en una forma continua van completando la subestructura de tipo exagonal. La Figura 58 resume esquemáticamente para valores decrecientes del parámetro G/VC_0 la diferencia entre ambas orientaciones en lo que se refiere a la evolución de la subestructura desde una interfaz plana a una celular exagonal. La Figura 58 indica entre que valores de dicho parámetro coexisten las diversas subestructuras analizadas.

Lo que se ha visto en cristales diferentes en los ejemplos dados anteriormente puede ser determinado para el caso de un bicristal en que uno de los granos presenta su interfaz perpendicular al plano basal y el otro la interfaz paralelo al plano basal. Ello aparece en las Figuras 59 y 60 que indican claramente la influencia de la orientación cristalina sobre la morfología de la subestructura.

El efecto de la cristalografía no solamente tiene influencia sobre la morfología de la subestructura sino también, en el caso de las aleaciones exagonales, sobre la forma de los nodos. En efecto, la Fig. 61 a) y b) indica claramente que en el caso en que el plano basal es perpendicular a la interfaz la forma de los nodos es lenticular. Por otra parte cuando el plano basal es paralelo a la interfaz la forma de los nodos es exagonal. Fig. 62. La influencia de la orientación cristalográfica sobre la evolución de la subestructura y la forma de los nodos puede interpretarse sobre la base de la anisotropía de la energía libre interfacial Sólido-Líquido (45) (49) (57). En el caso de las estructuras exagonales compactas ésta tiene un valor

mínimo en las superficies 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 superficial. Cuando el plano basal es perpendicular a la interfaz tendrá 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. 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 exagonal. 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 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 planos coincidirán con los seis planos disponibles de igual energía superficial. Es interesante señalar que estos resultados obtenidos por Audero y Biloni (49) son consistentes con las observaciones realizadas por Miller y Chadwick (63), sobre las formas de equilibrio de pequeñas zonas líquidas en una mezcla de fases sólido-líquido. El hecho que estos autores observaran formas circulares y no exagonales en los cortes paralelos al plano basal puede ser debido al pulido químico utilizado el que, tal como Audero le ha comprobado (31), puede enmascarar la verdadera morfología.

El estadio a que se llega en la evolución desde la interfaz plana corresponde para condiciones determinadas del parámetro G/VC_0 (específicas para cada cristalográfica y a través de las diferentes morfologías detalladas anteriormente) al de la subestructura exagonal. La Fig. 63 corresponde a lo observable en la interfaz decantada de un cristal de Sn-Pb mientras que la Fig. 64 corresponde a lo observable detrás de la misma luego de pulido y atacado electrolíticamente. Se puede observar que los vértices de los exágonos, esto es la zona nodales, aparecen con una segregación preferencial. Al mismo tiempo pueden ser observadas zonas nodales también en las paredes de las células, lo que indica la formación de inestabilidades también en esas zonas para un estadio de la evolución un poco más avanzado. Mas adelante volveremos sobre ello aunque por el momento haremos notar que la observación de estas zonas nodales solamente es posible a través de la aplicación de precisas técnicas metalográficas. En la interfaz decantada la capa de líquido remanente enmascara los detalles más finos.

- Fig. 41 - Según referencia (43) Interfaz S-L en el caso de una aleación Sn-30 ppm Pb. Superficie sin preparación metalográfica. Obsérvese el alargamiento de los nodos que tienden a formar la subestructura celular alargada o bidimensional. x 150
- Fig. 42 - Según referencia (43) Interferograma de una interfaz S-L decantada que presenta nodos alargados que tienden a formar la subestructura bidimensional x 200
- Fig. 43 - Según referencia (43) Interfaz S-L decantada correspondiente a un cristal Sn-Pb. Interacción de la subestructura estriada y la celular bidimensional. En la Figura aparecen los "poxes" x 150
- Fig. 44 Según referencia (50) Sección situada inmediatamente detrás de la interfaz decantada de un cristal Sn-Sb. La muestra ha sido pulida y atacada electroquímicamente. Se observa la segregación asociada a los bordes de estrías, así como a nodos aislados o conectados entre sí, los que se encuentran dentro de los límites de las estrías. Comparese esta Figura con la figura anterior.
- Fig. 45 Según referencia (42) Cristal de Sn-0,01% Sb-0,08 % Pb, 2,5 cm detrás de la interfaz. La muestra ha sido pulida y atacada electrolíticamente. Se observa la segregación asociada a los bordes de estrías en cuyas proximidades desaparece la segregación celular. Obsérvese la migración de los bordes de estrías las que se han reordenado. Las células bidimensionales presentan segregación nodal . ver pag. 53
- Fig. 46 Según referencia (49)(31) Monocristal de Zn-0,058% Sn crecido con el plano basal perpendicular a la interfaz. Nodos alineados en dirección paralela a la traza del plano basal con la interfaz. Nótese la aparición de los primeros surcos que han de delinear la subestructura celular bidimensional x 48 ver pag. 55

- Fig. 47 Según referencia (49) (31) Misma muestra anterior. La subestructura ha evolucionado al aumentar el S.C. x 48
- Fig. 48 Según referencia (49) (31) Misma muestra anterior. Subestructura de células bidimensionales delineadas por surcos fuertemente segregados. x 48
- Fig. 49 Según referencia (50) Interfaz decantada en un cristal de Sn-0,08% Pb. Transición entre la subestructura bidimensional y la exagonal. Las flechas indican los nodos que, debido al líquido remanente atrapado durante el proceso de decantación no son fácilmente visibles. x 200 Ver Pag. 54
- Fig. 50 Según referencia (50) Zona situada algunos micrones detrás de la interfaz luego de pulida y atacada electrolíticamente. Las flechas indican los nodos, que pueden ser fácilmente visualizados. Es también observable que los nodos que han de formar los vértices de los exágonos ya aparecen más segregados. La línea de puntos que se ha dibujado indica la célula exagonal en formación. x 200
- Fig. 51 Según referencia (50) Transición entre la subestructura bidimensional y exagonal detrás de la interfaz, tal cual es revelada luego del pulido y ataque electrolítico. Se advierten distintos estadios en la transición. x 130
- Fig. 52 Según referencia (49) (31) Monocristal de Zn-Sn en que el plano basal es perpendicular a la interfaz. Obsérvese la evolución de las células bidimensionales que evolucionan hacia exágonos. Los nodos que aparecen entre las células bidimensionales van configurando los vértices que han de completar los exágonos. x 48
- Fig. 53 Según referencia (49) (31) Mismo cristal de la figura anterior pero con un estadio de la evolución más desarrollado. La formación de surcos transversales va completando las células exagonales. x 48

- Fig. 54 Según referencia (49) (31)** Monocrystal de Zn-Sn con el plano basal paralelo a la interfaz. Densidad alta de nodos desordenados. x 48
- Fig. 55 Según referencia (49) (31)** Mismo cristal de la Figura anterior. Nodos desordenados según una distribución exagonal. x 48
- Fig. 56 Según referencia (49) (31)** Mismo cristal de las Figuras anteriores. Nodos ordenados en forma exagonal. Aparición de los primeros surcos que han de delinear definitivamente la subestructura exagonal. x 48
- Fig. 57 Según referencia (49) (31)** Mismo cristal que las Figuras anteriores. Comienzo de formación de la subestructura exagonal que se va delineando por medio de hileras de pequeños nodos. x 48
- Fig. 58 Según referencia (49) (31)** Rango de valores del parámetro G/VC_0 en los que aparecen las diferentes subestructuras encontradas en los cristales donde el plano basal es perpendicular a la interfaz y donde es paralelo a la misma.
- Fig. 59 Según referencia (49)(31)** Bicristal de Zn-Sn. En el cristal de la izquierda se observan los surcos segregados y nodos alineados en una subestructura bidimensional. En el de la derecha se aprecia la formación de los primeros surcos segregados en la subestructura de nodos ordenados en exágonos. x 48
- Fig. 60 Según referencia (49) (31)** Bicristal de Zn-Sn. A la izquierda se observan células alargadas o bidimensionales y a la derecha la proliferación de surcos segregados que daran forma a la subestructura final de células exagonales. Notense las hileras de pequeños nodos que preceden a la formación definitiva de las células exagonales. x 48

Fig. 61 Según referencia (49) (31)

Forma de nodos pertenecientes a un monocristal de Zn-Sn que el plano basal es perpendicular a la interfaz. Pulido mecánicamente con pasta de diamante a) 1000x; b) 15000 x

Fig. 62 Según referencia (49) (31)

Nodo de forma exagonal en el caso de un monocristal de Zn-Sn en que el plano basal es paralelo al plano basal. Pulido con pasta de diamante. x 2000

Fig. 63 Según referencia (50)

Subestructura exagonal en la interfaz decantada de un cristal de Sn-Pb. x 50

Fig. 64 Según referencia (50) (44)

Subestructura celular exagonal tal cual es observada detras de la interfaz decantada luego de pulida y atacada electrolíticamente. x 200

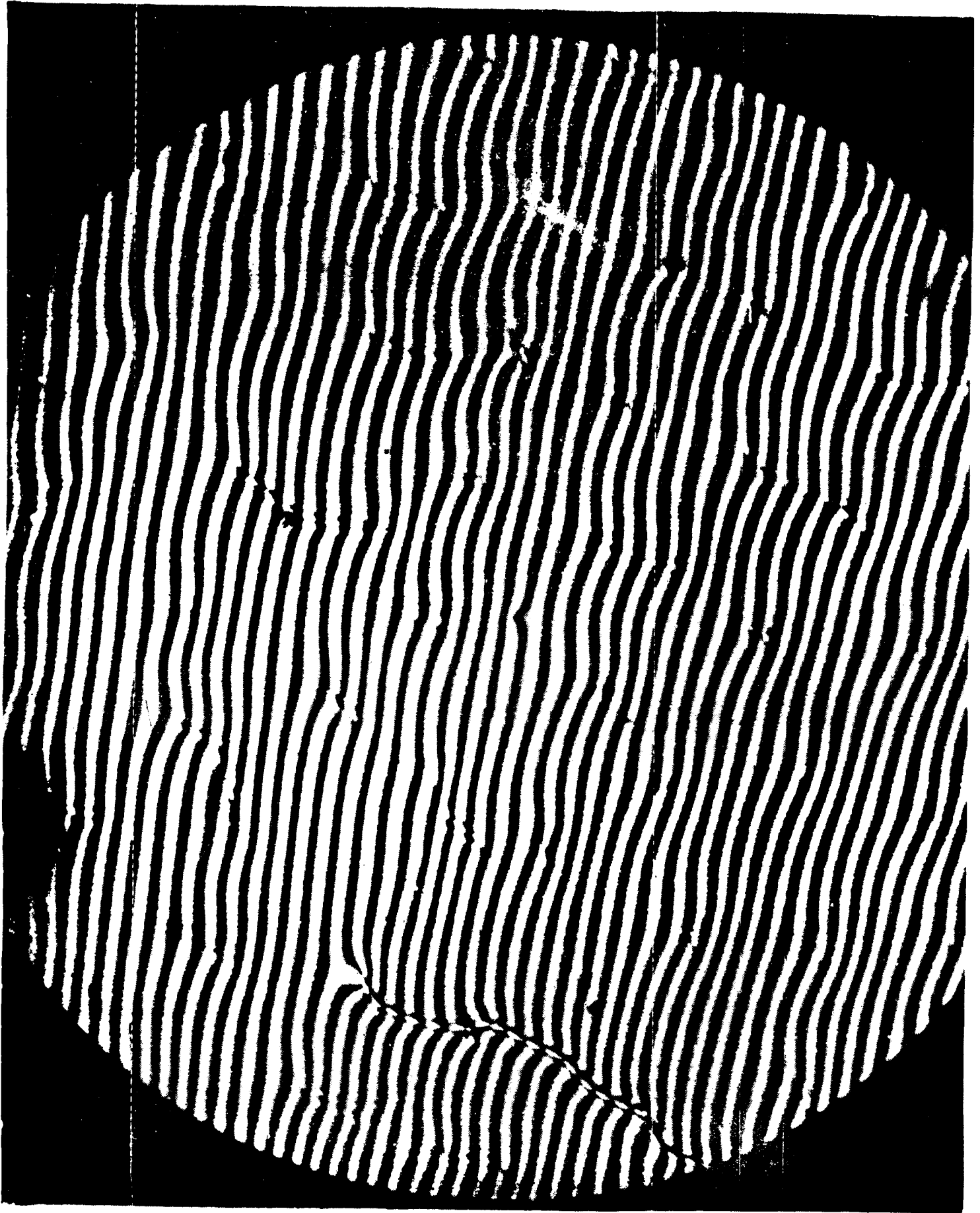


Fig. 42

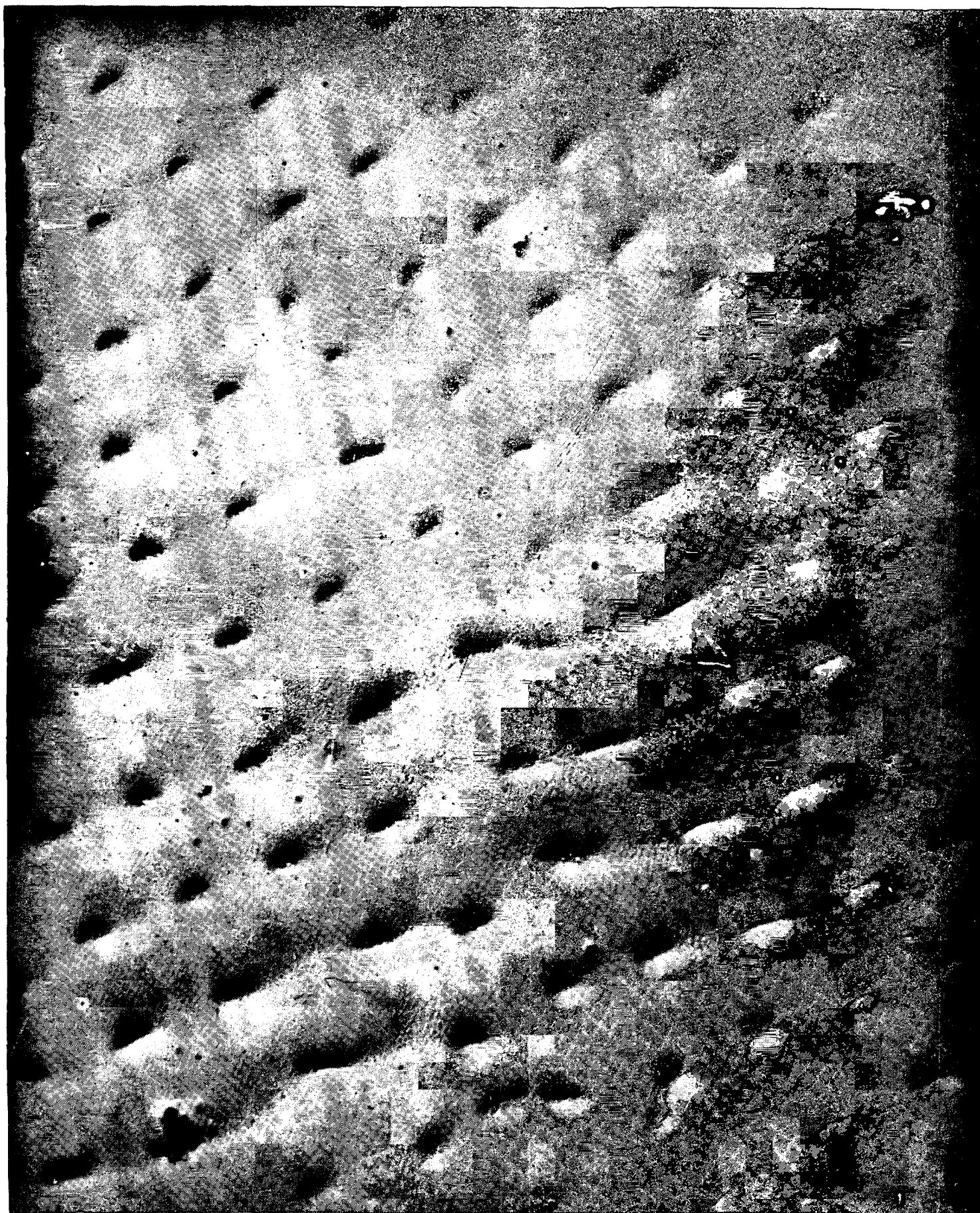


Fig. 141



Fig. 149



Fig. 44



FIGURA 47



FIGURA 48



Fig. 50

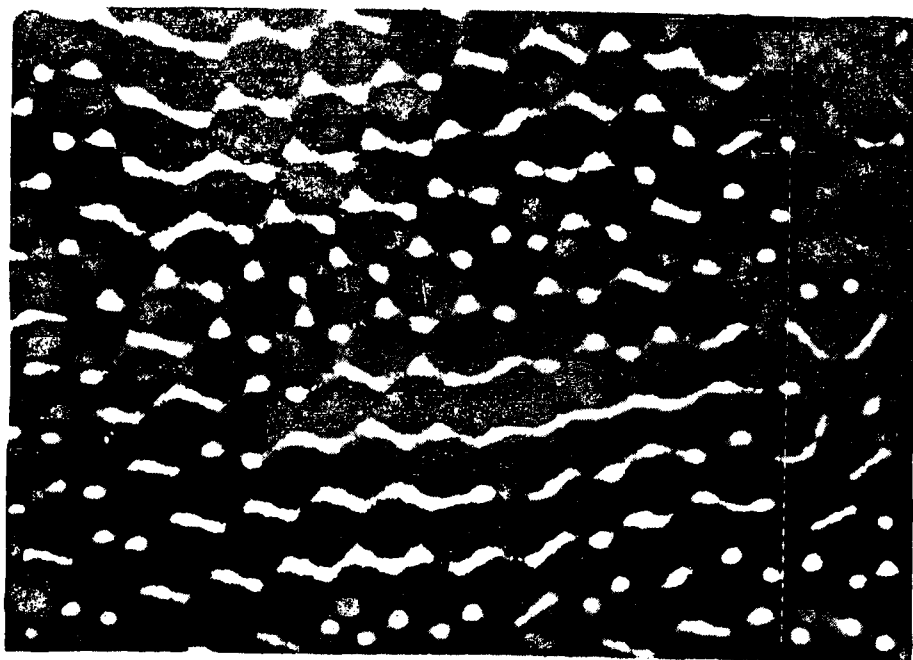


Fig. 51

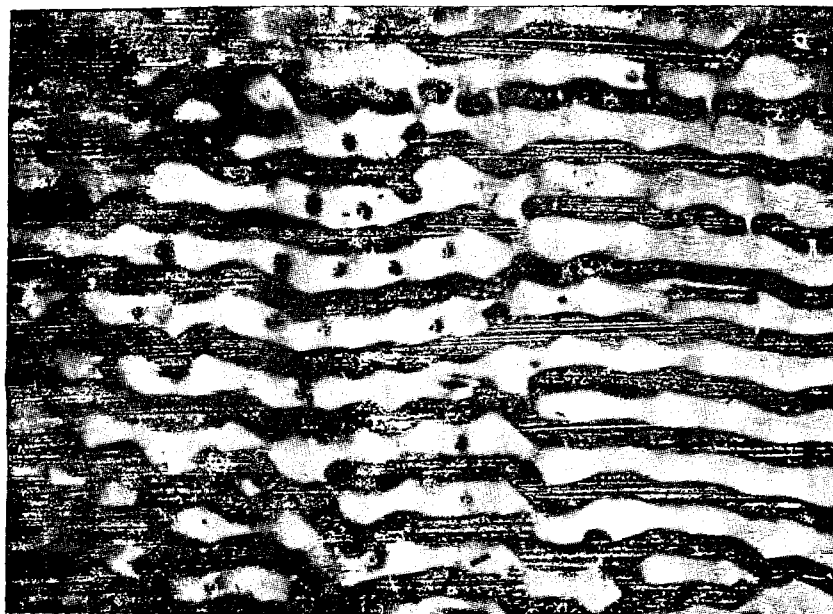


FIGURA 52

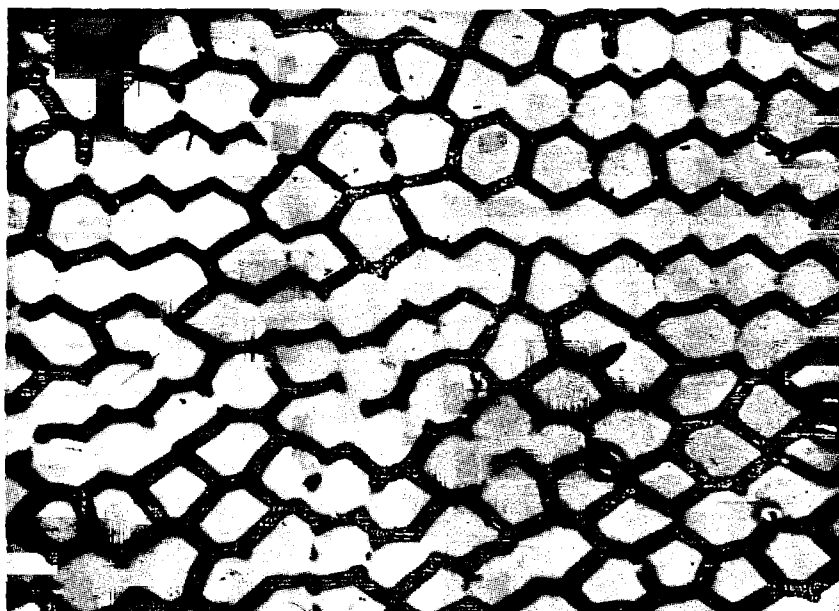


FIGURA 53

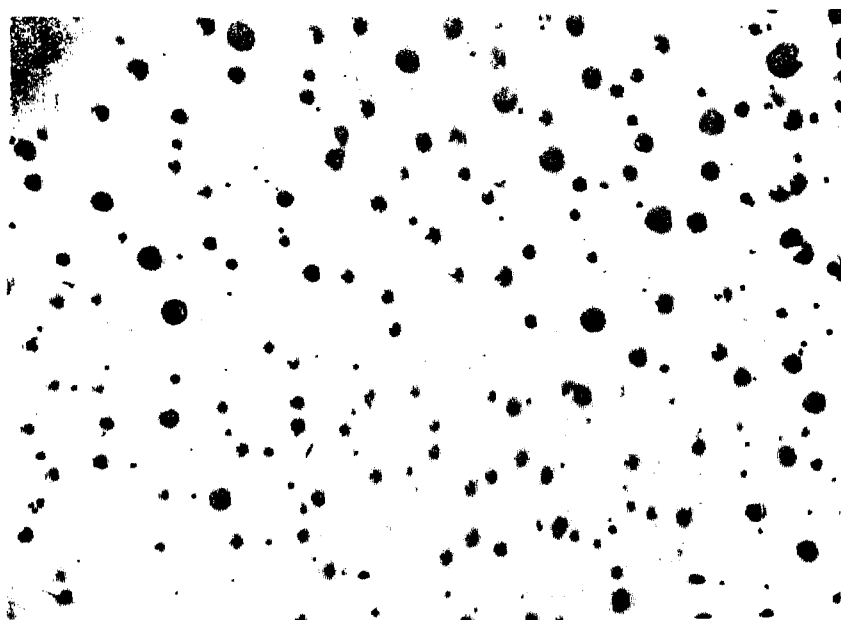


FIGURA 54

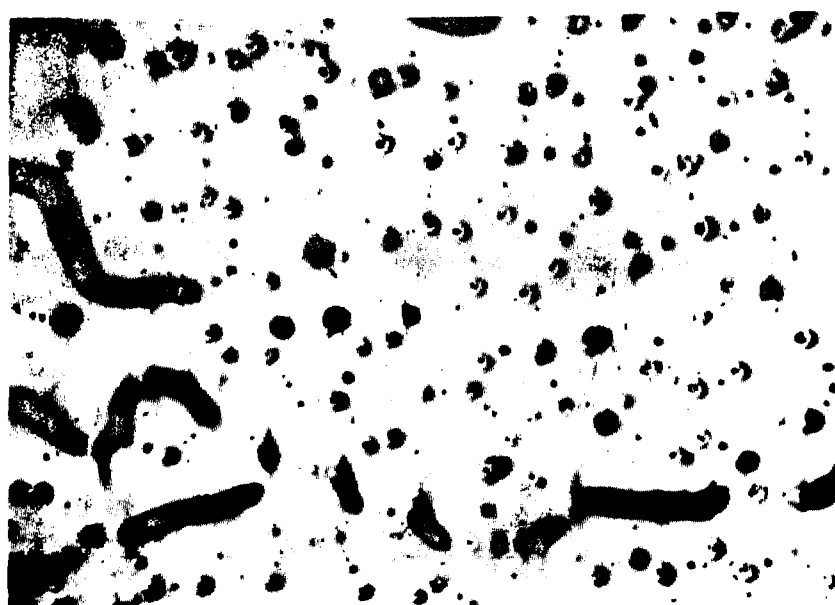


FIGURA 55



FIGURA 56

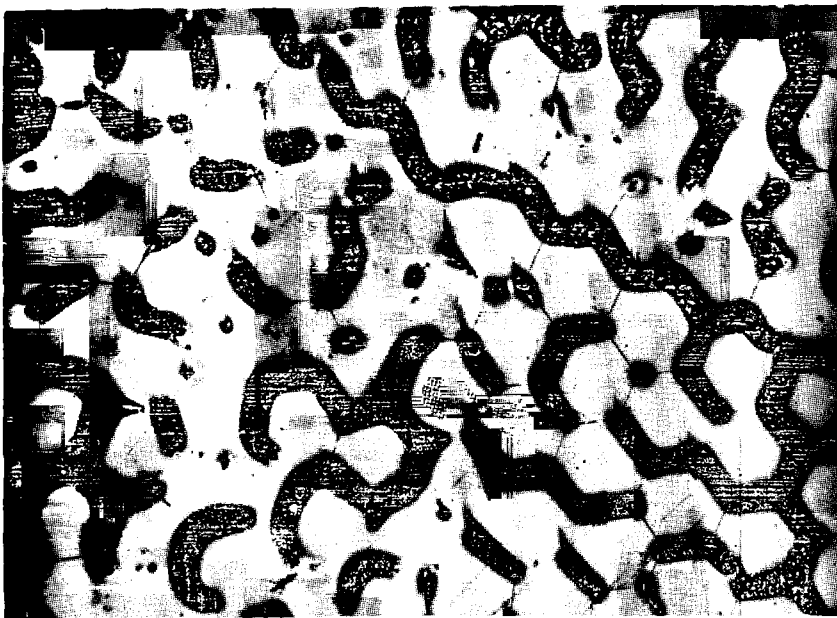


FIGURA 57

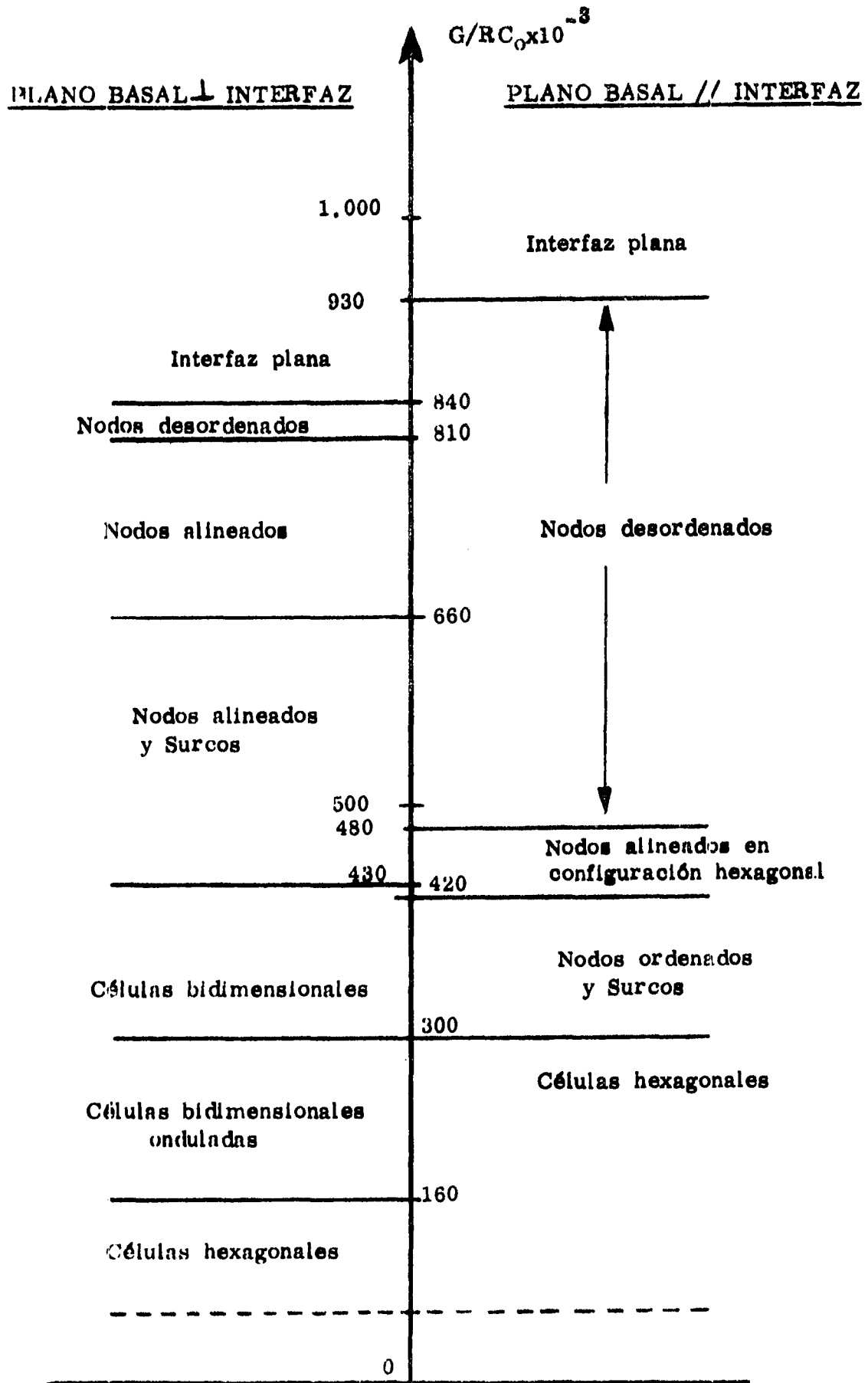


FIGURA 58



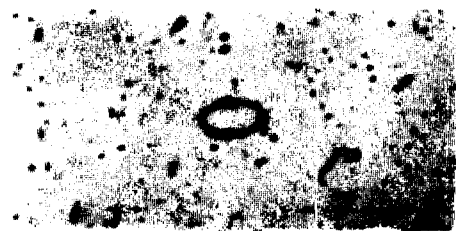
FIGURA 19 59



FIGURA 20 60



(a)



(b)

FIGURA 61



FIGURA 62

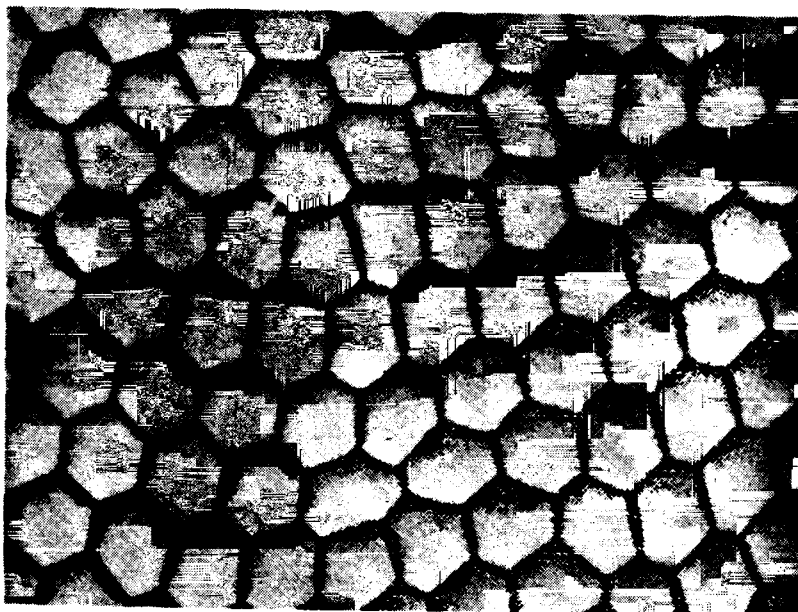


Fig. 163

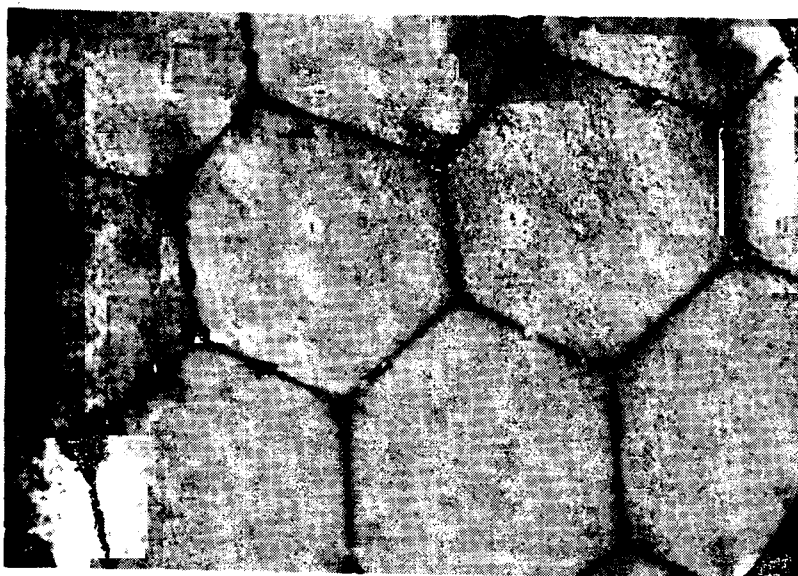


Fig. 164

c) Características de la subestructura celular

La subestructura celular ha sido observada desde hace 40 años primeramente por Buerger (64) siendo posteriormente Smialowski (65) quien consideró su posible conexión con la segregación de impurezas del metal. Sin embargo, tal cual lo vimos anteriormente fue la escuela de Chalmers quien estableció firmemente los mecanismos de formación de la misma. Dada la importancia de esta subestructura en la evolución de la interfaz en función de la cantidad de S.C. consideramos conveniente analizar en esta sección, con algún detalle, las características de la subestructura. Sin embargo queremos hacer notar que la subestructura celular, bidimensional o exagonal es solo un estadio en la continua evolución de la interfaz a partir de la planaridad. Por razones metodológicas es conveniente el análisis detallado de la misma. Asimismo debe hacerse notar que este tipo de subestructura es común en el caso de cristales crecidos a partir de fase líquida, en que el material utilizado es de relativamente alta pureza. Ello es debido a que los valores que toma el parámetro G/VC_0 para las condiciones térmicas comunes a ese tipo de crecimiento coincide aproximadamente con las necesarias para la formación de dicho tipo de subestructura. También la subestructura puede ser observable en el caso de aleaciones de tipo comercial, especialmente en aquellas que los valores de C_0 no son muy altos.

i) Estabilización de la subestructura

Si el parámetro G/VC_0 queda lugar a la subestructura celular permanece fijo la subestructura se estabiliza. Esto no es privativo de la celular sino general para cualquier tipo de subestructura presente. En el caso de la subestructura exagonal la Fig. 65 esquematiza lo que físicamente ocurre. El centro de las células se encuentra proyectado hacia el líquido y la punta de la proyección, punto B, segregará soluto en forma similar a otros puntos de la interfaz. Ello dará lugar a un gradiente de concentración entre la punta de la proyección y las regiones cercanas a la base. Como consecuencia se producirá un flujo de soluto entre ambas zonas. El resultado será que la punta se encuentra en una zona del líquido en que la concentración es menor y por consiguiente será mayor la temperatura de equilibrio. Ello le permitirá crecer pese a estar en una zona del líquido donde la temperatura real es mayor que en la base, como resultado del gradiente de temperatura positivo existente en el líquido. En la base de la proyección, es decir en el espacio intercelular, la concentración aumenta, por lo que la temperatura de fusión será menor. Esta diferencia de concentración entre los puntos A y B hace que pese a la existencia de un gradiente de temperatura positivo, que se traduce en una temperatura real en B mayor que en A, la velocidad de crecimiento en ambos puntos sea la misma. Las dos limitaciones del largo de la proyección son: i) el crecimiento en un gradiente positivo de temperatura hace que no pueda extenderse más allá del plano definido por la temperatura de equilibrio del solvente puro. ii) La segunda limitación es la velocidad con la cual el soluto puede difundir desde la punta que crece.

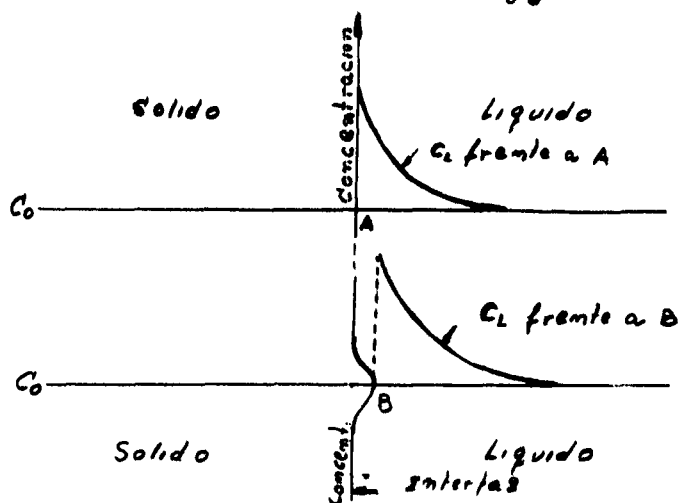


Fig. 65 Según referencia (13)
Interfaz Sólido-Líquido en la cual existe una proyección

ii) Reversibilidad de la subestructura

Morris y Winegard (57) demostraron que la evolución de la subestructura desde la interfaz plana a la celular es reversible, sin que exista prácticamente histéresis. Esta reversibilidad en la subestructura es una de las pruebas en el sentido que, cuando se utilizan las técnicas metalográficas adecuadas, lo que se observa es realmente el resultado de la inestabilidad interfacial y no el resultado de fenómenos de coalescencia como erróneamente lo afirman Sharp y Hellawell (66). Morris y Winegard determinaron en el caso de aleaciones Pb-100ppm Sb que para el caso de un gradiente $G = 11^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ la transición plana-celular ocurre para una velocidad $V_1 = 0,095 \text{ cm}/\text{min}$ mientras que la transformación reversible, es decir celular-plana ocurre para $V_2 = 0,092 \text{ cm}/\text{min}$. Teniendo en cuenta los errores experimentales la coincidencia es excelente.

iii) Tamaño y forma de las células

El análisis de tamaño y forma se ha de referir a células bidimensionales o exagonales según sea el estado del conocimiento en uno u otro tipo de subestructura. La Fig. 66 indica esquemáticamente un modelo de la subestructura celular bastante cercano a la realidad y generalmente aceptado y utilizado en los tratamientos teóricos de la misma (53) (67). En la vista transversal a la dirección de crecimiento se muestra la forma exagonal o alargada de las células, según correspondan a células regulares o bidimensionales; 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 cuando $k_0 < 1$. Cuando $k_0 > 1$ la región es mas rica en solvente que el centro de la célula.

Por su parte las Figuras 67 y 68 corresponden a secciones transversales y a la observación longitudinal de un cristal que crece unidireccionalmente. Se puede apreciar en el primer caso la morfología exagonal de las células y en el segundo las corrugaciones sobre la superficie libre del cristal que ha llevado a llamar a esta subestructura "corrugada".

Al hacer consideraciones sobre el tamaño y forma de las células es necesario hacer dos suposiciones:

- 1) La interfaz tratará de eliminar el S.C. proveyendo lugares a los cuales pueda difundir soluto
- 2) En todo momento el cristal tratará de minimizar su energía libre y con ese fin tratará de minimizar su energía interfacial, disminuyendo el área de interfaz S-L. 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. En la transición nodos-células bidimensionales 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 mas compactos, que son los de menor energía libre interfacial por unidad de superficie, que emergen en la interfaz S-L. Esto es observado experimentalmente ya que en los materiales cúbicos de caras centradas las células alargadas son paralelas a las trazas de los planos $\{111\}$ (57) y en materiales exagonales compactos son paralelas a la traza del plano basal (49) (31). En estos materiales, tal cual se ha de ver más adelante, las células exagonales se encuentran alargadas en la dirección paralela a la traza del plano basal (49) (68)

Tal cual ha sido visto al tratar la evolución de la interfaz a partir de la planaridad se encuentra que, debido a la anisotropía de la energía interfacial S-L, para cada aleación e n condiciones fijas de solidificación, la forma y tamaño de las células depende de la orientación cristalográfica de la muestra (57) (49). En cuanto a la variación del tamaño celular con las condiciones de solidificación en una misma aleación y para una dada orientación cristalográfica solo recientemente, (49) (31), se ha lo grado a clarar el panorama en base al mecanismo de nodos. Anteriormente a estos trabajos es posible encontrar en la literatura las siguientes afirmaciones extrapoladas de resultados experimentales de diferentes autores:

1) El tamaño celular aumenta cuando aumenta C_0 (25) (45) (69-71). Rutter y Chalmers (25) 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.

2) El tamaño celular disminuye cuando aumenta el gradiente de temperatura en el líquido (25) (69-72). Tiller y Rutter (45) explican este comportamiento utilizando el mismo razonamiento anterior; cuanto mas 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 en el caso anterior, produce un aumento en el tamaño celular. Es decir el tamaño de las células aumenta cuando disminuye G .

3) El tamaño celular disminuye cuando aumenta V , velocidad de avance de la interfaz (25) (45) (73-74). Rutter y Chalmers (25) explican este comportamiento de la siguiente manera; cuando el avance de la interfaz es alto, el tiempo disponible para la difusión lateral del soluto es pequeño y por lo tanto el círculo de influencia de cada proyección disminuye, disminuyendo el tamaño celular.

Asimismo se han hecho varios intentos para encontrar una relación empírica que exprese la variación del tamaño celular con las condiciones de solidificación (45) (71) (74). En particular Tiller y Rutter (45) encontraron experimentalmente que el tamaño de las células exagonales aumenta linealmente con $1/VG$ para C_0 constante. Coulthard y Elliot (71) encontraron la misma ley de variación y expresaron el tamaño celular con la expresión empírica:

$$a = A/VG + K(C_0) \quad (66)$$

donde:

a = tamaño celular

A = constante para cada aleación

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

Morris y Winegard (57) y Audero y Biloni (49) determinaron que al variar lentamente la velocidad de crecimiento, en una muestra que posee células exagonales, el tamaño de las mismas no variaba con V . Esto ocurrió para el caso de aleaciones FCC (57) y HCP (49). En este último caso Audero y Biloni determinaron que en el caso en que el

plano basal es paralelo a la interfaz a pesar que G y V varían a lo largo de la muestra, las subestructuras bidimensionales, que han de dar lugar a los exágonos según el mecanismo de nodos anteriormente detallado, mantienen su espaciado a través de toda su evolución a partir del estadio de nodos alineados (ver Figs. 46 a 48). Lo mismo ocurre con la orientación en que el plano basal es paralelo a la interfaz; las subestructuras exagonales mantienen el mismo tamaño a partir de los nodos ordenados en exágonos (Fig. 54 a Fig. 58). Esto significa que el tamaño celular queda determinado por los valores de G y V en los que se configura la subestructura mediante el correspondiente arreglo de nodos. De lo que se deduce que al hacer determinaciones de la variación de tamaño celular en función de V y G , por observación de interfaces congeladas o decanadas, se debe tener especial cuidado en comprobar que estas magnitudes sean constantes a lo largo del cristal. De lo contrario se hace necesario determinar los valores de G y V 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 (57) y Audero y Biloni (49) no están en contradicción con los de Tiller y Rutter (45) y Coulthard y Elliot (71), toda vez que estos autores tuvieron especial cuidado en mantener los valores de V y G constantes durante todo el proceso de solidificación.

De lo anterior se puede inferir la evolución de las inestabilidades de la interfaz, cuando las condiciones de 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 el soluto. El aumento de sumideros no se produce cambiando el tamaño de la subestructura, sino que se obtiene a través del mecanismo de nodos (43) 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 los nodos. Cuando la cantidad de soluto sobrepasa la capacidad de almacenamiento de los nodos aislados, estos se unen formando las paredes de la subestructura. A través del desarrollo de la subestructura para los diferentes casos y cristalografías, que han sido detallados en la páguina anterior, se llega al estadio correspondiente al de células exagonales.

Geometría de las células

El crecimiento de la interfaz celular ha sido tratado teóricamente en varios trabajos (53) (19) (67) (75-76); en general se utilizan modelos como el de la Fig. 66 con los cuales se tratan de encontrar expresiones para " a ", " d ", " δ/a " y " ΔC ", que es la diferencia de concentración entre centros y bordes celulares, en función de las condiciones de solidificación y las constantes del material. Bolling y Tiller (53) examinaron teóricamente la forma y dimensiones de la subestructura para el caso de las células bidimensionales, 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: 1) el diagrama de equilibrio en todo momento, es decir $C_S = k_0 C_L$ (1); 2) igualdad de las temperaturas del sólido y del líquido; 3) continuidad de los flujos de calor y de soluto. Es muy dificultosa la obtención de una solución particular para estas condiciones de contorno; sin embargo los citados autores obtuvieron expresiones aproximadas para la forma de equilibrio de la interfaz bastante congruentes con lo observable en la decantación, así como 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 S-L. Esto explicaría la dependencia del tamaño celular con la orientación cristalina de la muestra, que como se ha visto ha sido encontrada experimentalmente (45) (72) (77). La misma expresión predice una variación del tamaño celular con las condiciones de solidificación (G , V , C_0) que cualitativamente está de acuerdo con los resultados experimentales referidos anteriormente, en particular la variación entre "a" y "G" que concuerda bastante bien con las curvas experimentales de Bocek y co-autores (72), para velocidades bajas de crecimiento y bajos gradiente de temperatura. La Fig. 69 indica la comparación entre la teoría y la práctica para células bidimensionales en el caso de Zinc.

Las predicciones de Bolling y Tiller tienen en cuenta un modelo simplificado observable en la interfaz S-L decantada, en donde no se observan los nodos situados en las paredes de las células bidimensionales. Su presencia implica una doble inestabilidad; del mismo sentido son las limitaciones del análisis de Kravner, Bolling y Tiller (37) quienes trataron de predecir el grado de segregación existente en los espacios intercelulares. Para ello desarrollaron una teoría descriptiva en que se define el coeficiente de distribución efectiva $k_e = C_S / C_\infty$. Considerando equilibrio termodinámico en la interfaz, $C_S = k_0 C_I$ (C_I = concentración en la interfaz) bajo las condiciones de crecimiento a que da lugar la formación de la subestructura celular, el coeficiente k_e puede ser escrito como $k_e = k_0 C_I / C_\infty$. Sin embargo, toda vez que la célula se interna en el líquido, debe existir una variación de la concentración y la temperatura a lo largo de la superficie. Como $C_I = \Delta T / m$, donde ΔT diferencia entre la temperatura de fusión del solvente y la temperatura real en el frente de la célula y m = pendiente de la línea líquida, el coeficiente de distribución efectiva k_e puede ser expresado por la siguiente expresión:

$$k_e = - \frac{k_0}{m C_\infty} \frac{T}{\Delta T} \quad (67)$$

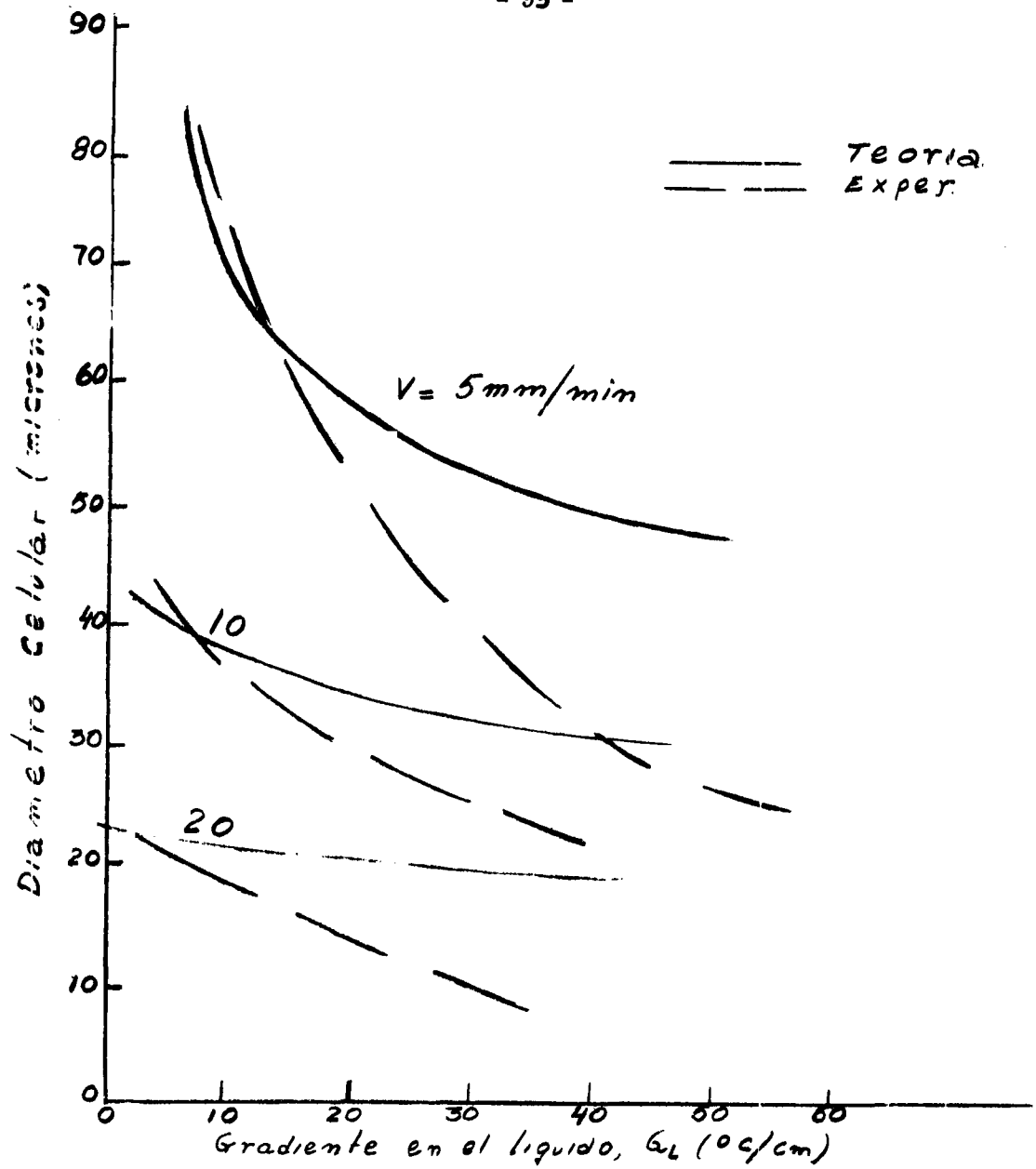


Fig. 69 Según referencia. (53)
Comparación entre la teoría de Bolling y
Tiller (53) y los resultados experimentales
de Bocek y coautores (72) para el caso de
células bidimensionales de Zinc

En la expresión (67) puede verse que una medida de ΔT , para determinadas condiciones de crecimiento puede dar el valor de k_e , lo que a su vez ha de dar información sobre el panorama de la segregación que tiene lugar. Las mediciones de ΔT fueron realizadas creciendo simultáneamente y lado a lado un cristal de solvente puro y otro de aleación Sn-Pb. La temperatura de cada interfaz fue medida simultáneamente por medio de termocuplas de gran sensibilidad. Este procedimiento fue realizado para diferentes valores del parámetro G/VC_0 indicativo de la cantidad de S.C. La teoría del crecimiento celular fue basada sobre el modelo de la Fig. 66. haciendo las siguientes consideraciones:

- i) Se considera que el frente de la célula tiene una curvatura prácticamente constante, lo que se traduce en una concentración constante o igual al valor $k_e \cdot C_{00}/k_0$
- ii) Impone condiciones de conservación de soluto en los casquetes celulares y en las ranuras de los bordes celulares sobre la base de un modelo simple propuesto anteriormente por Tiller (78).
- iii) Introducen un parámetro empírico ξ relacionado con las formas celulares. Se considera que el valor de $\xi = 1$ para el caso de las células bidimensionales y que su valor aumenta a medida que va evolucionando la subestructura. Los valores de este factor se encuentran incluidos en el denominado "factor de forma" $\xi \mathcal{J}/a$. Que tiene en cuenta la morfología interfacial. La Fig. 70 indica que si se considera $\mathcal{J}/a = 0,1$ los valores de $\xi = 2$ y $\xi = 4$ se superponen. El primero considera las células exagonales, mientras que el segundo un estadio mas avanzado de la evolución en que aparece algún tipo de ramificación, que luego analizaremos.

Kramer y coautores (67) determinan expresiones con las cuales se pueden predecir los valores de k_e , la diferencia de concentración entre los centros y los bordes celulares, esto es ΔC , y la profundidad de las ranuras de las paredes celulares. Mediante una adecuada elección del parámetro ξ encuentran una buena concordancia entre los valores teóricos de k_e y los medidos experimentalmente. Los valores de "d" calculados por estos autores son del orden de 1 a 3 cm, dependiendo de las condiciones de solidificación y de la aleación bajo tratamiento. Por otra parte el cálculo de la diferencia de concentración entre los centros y bordes celulares, ΔC , demuestra que en algunos casos esta diferencia de concentración puede ser lo suficientemente grande como para obtener concentración eutéctica en los bordes celulares.

Es de hacer notar, nuevamente, que el análisis de Kramer y coautores (67) considera el cálculo de la segregación (resultado de la geometría celular) la morfología observable en forma aproximada en la interfaz decantada, la que no considera la existencia de nodos en paredes de células bidimensionales y exagonales, lo que es observable a través de la aplicación de técnicas metalográficas especiales. La existencia de los nodos complica la geometría interfacial reduciendo la aproximación del modelo con la realidad. Sin embargo, tal cual veremos más adelante, en algunas circunstancias el modelo puede ser utilizado con suficiente aproximación

- | | |
|------------------------------------|--|
| Fig. 66 Según referencia (67) | Modelo de células bidimensionales y exagonales |
| Fig. 67 Según referencia (50) | Células exagonales en una aleación Sn-Pb. Observe los nodos en vértices y paredes. x 100 |
| Fig. 68 Según referencia (2) | Corrugaciones longitudinales en un cristal de Sn impuro cuya interfaz presenta células exagonales. x 30 |
| Fig. 70 Según referencia (41) | Se han graficado los coeficientes de distribución efectivo k_e versus el parámetro G/VC_0 según el trabajo de Kramer y coautores (67) Asimismo se indican los cristales analizados metalográficamente por Biloni y Bolling (41). La curva llena corresponde a la ecuación determinada por Biloni y Bolling (41). |
| Fig. 71 Según referencia (42) (50) | Sn-0,04 % Pb, 0,1 cm ² detras de la interfaz decantada. El ataque metalográfico utilizado delinea las células bidimensionales. Las líneas mas oscuras corresponden a bordes de estricciones. Pueden tambien observarse los nodos de las paredes de las células. x 70 |

Fig. 72 Según referencia (42)(50)

Misma zona que la figura anterior. Se observa con mayor aumento la segregación asociada a un nodo. Obsérvese la segunda fase. x 1000

Fig. 73 Según referencia (42)(50)

Cristal de Sn-0,04% Pb-0,04% Bi, pulido 0,25 cm detrás de la interfaz decantada. Se observan claramente los nodos existentes en las paredes de la subestructura bidimensional. Ello es especialmente visible en el nodo del centro de la foto. x 150

Fig. 74 Según referencia (41)(50)

Sn-0,2% Pb; 0,2 cm detrás de la interfaz decantada. Oxidación anódica, aparecen gradaciones de color especialmente cerca de los nodos. x 350

Fig. 75 Según referencia (41)(50)

Sn-0,2% Pb; 1,5 cm detrás de la interfaz decantada en sección transversal: superficie pulida sin ataque posterior. Segunda fase de forma anular. x 220. Detalle x 1150

Fig. 76 Según referencia (41)(50)

Sn-0,2% Pb; 0,3 cm detrás de la interfaz. Sección longitudinal. Superficie pulida electrolíticamente sin ataque posterior. La segunda fase es discontinua y esferoidal. x 220

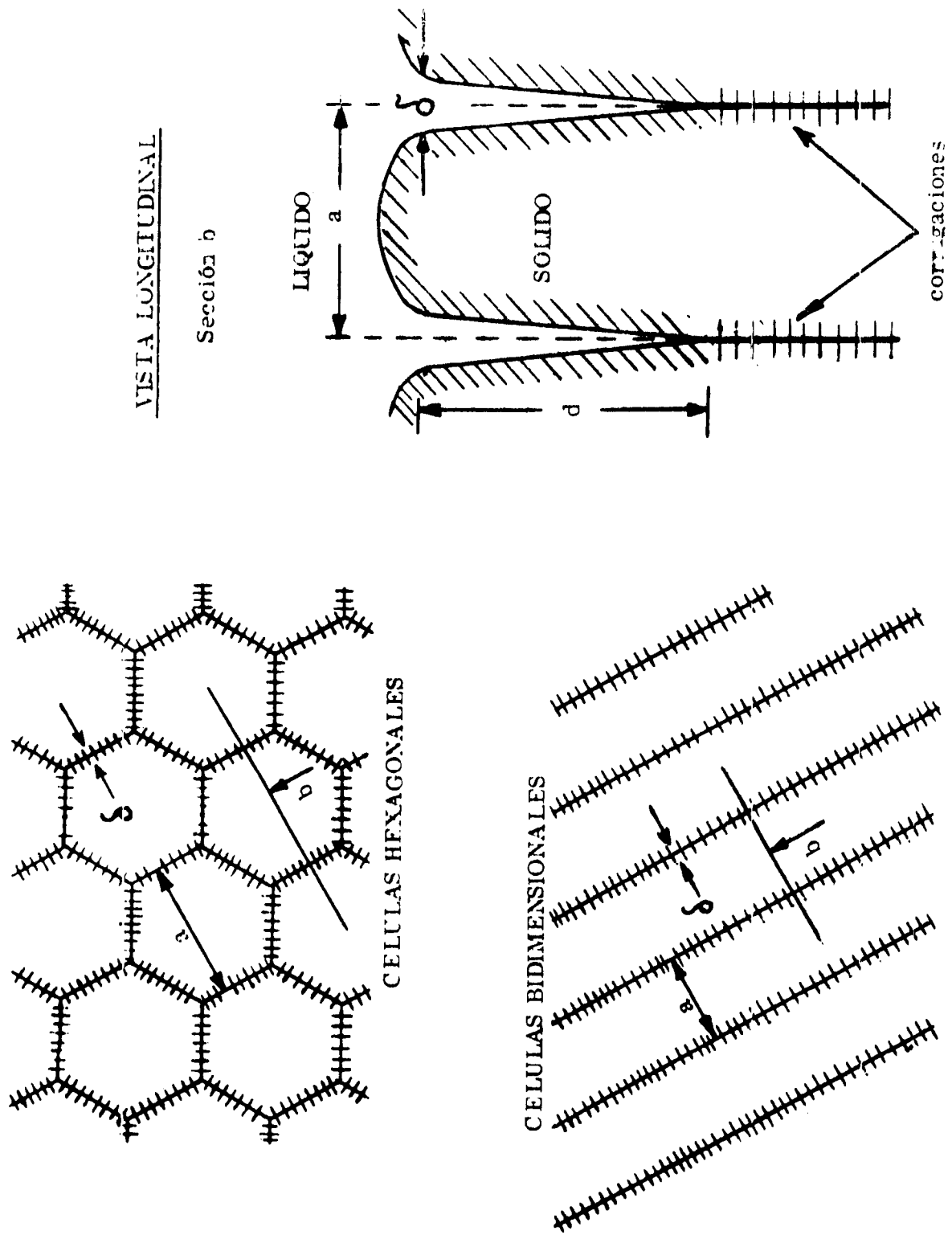


FIGURA 66



FIGURA 62

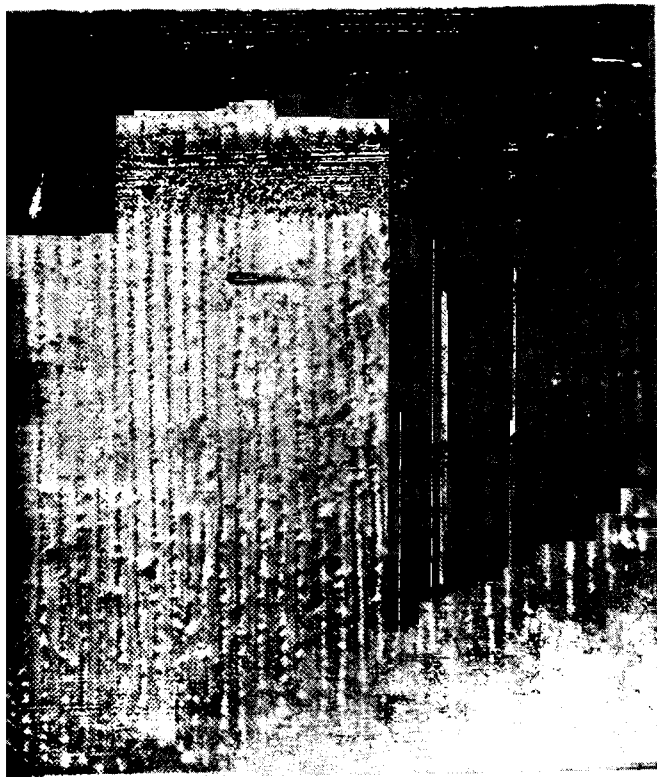


FIGURA 63

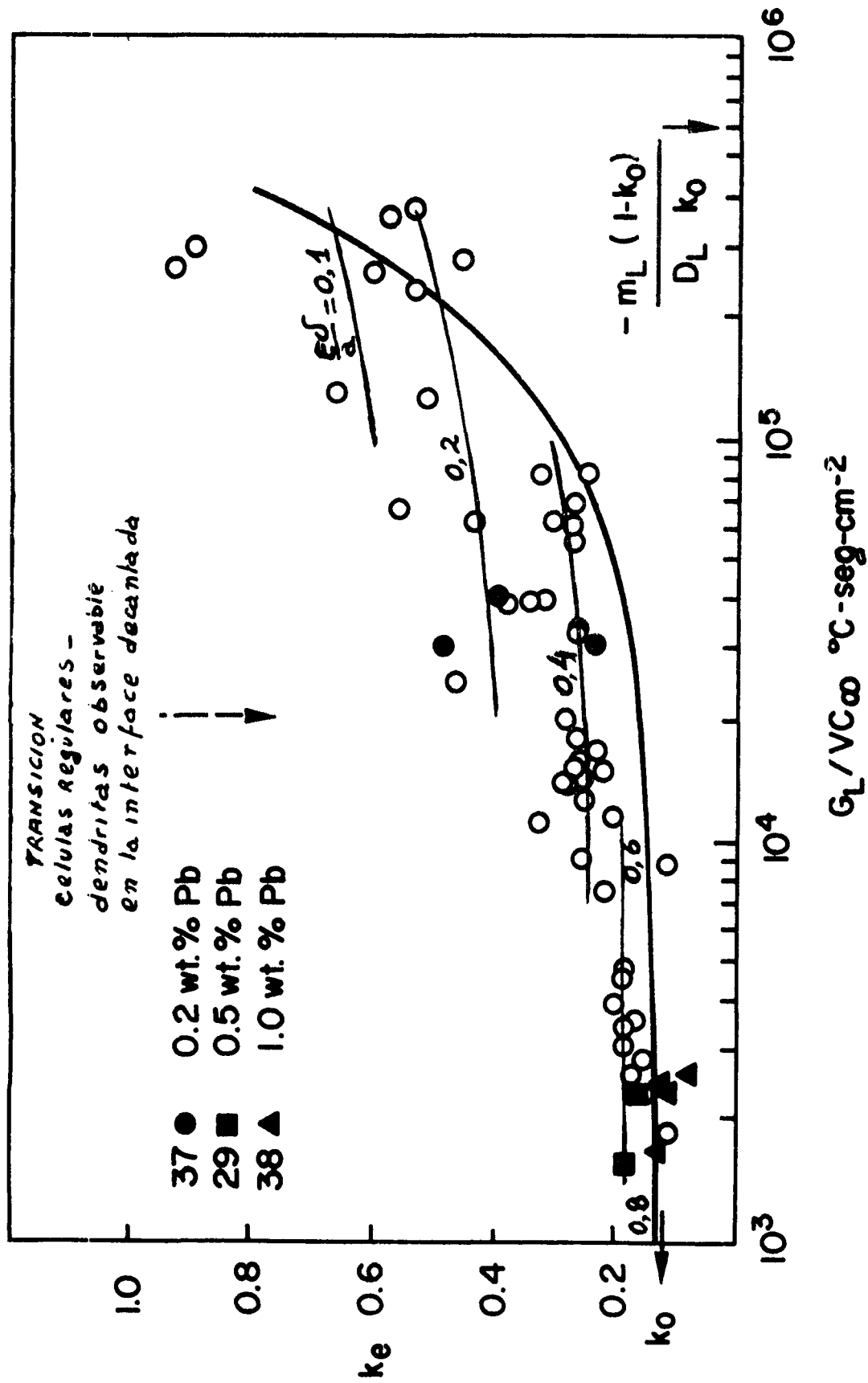


Fig. 10 :

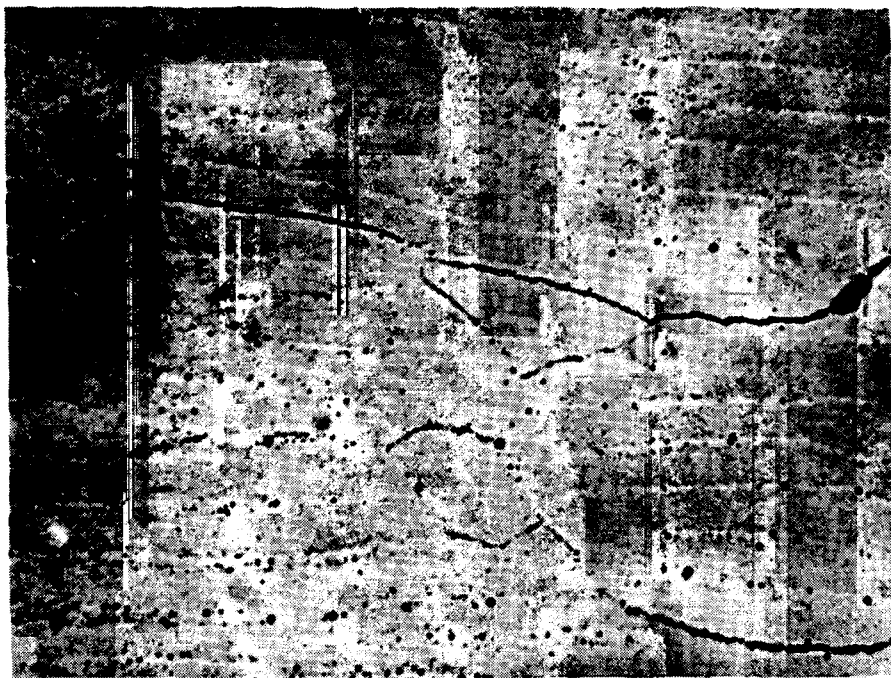


Fig. V7-1

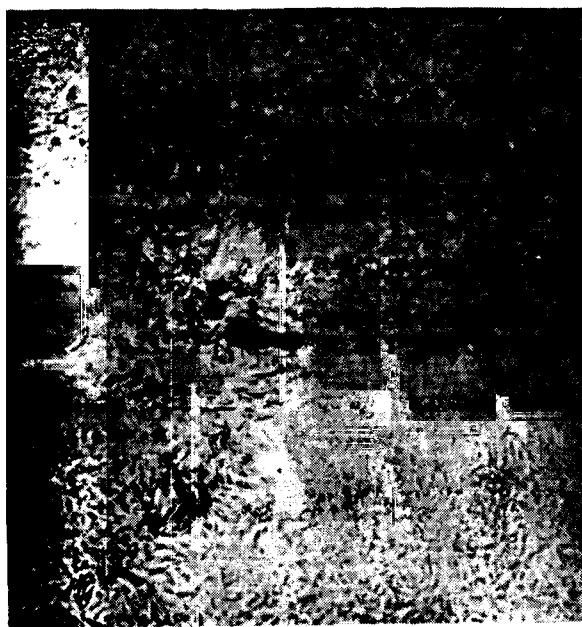


Fig. V7-2

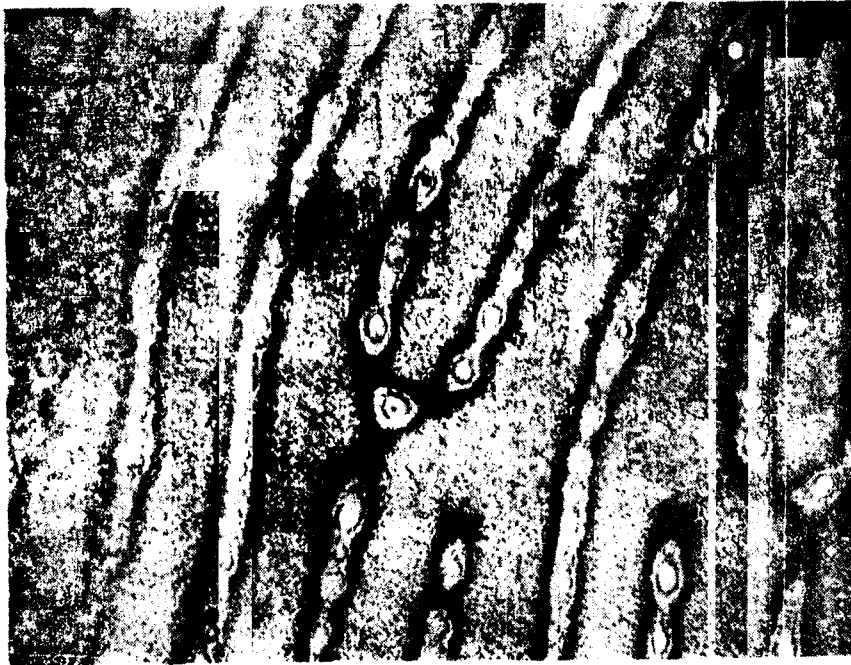


Fig. 73

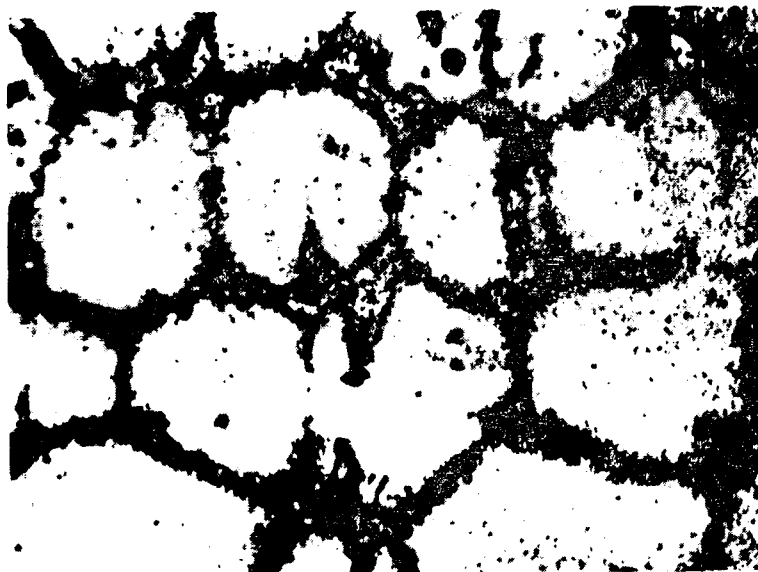


Fig. 74

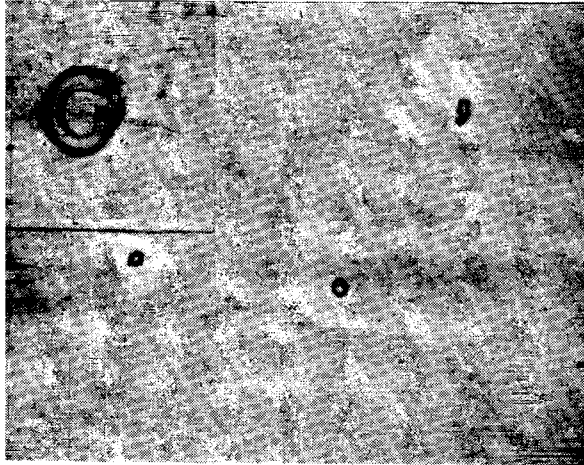


Fig. 750

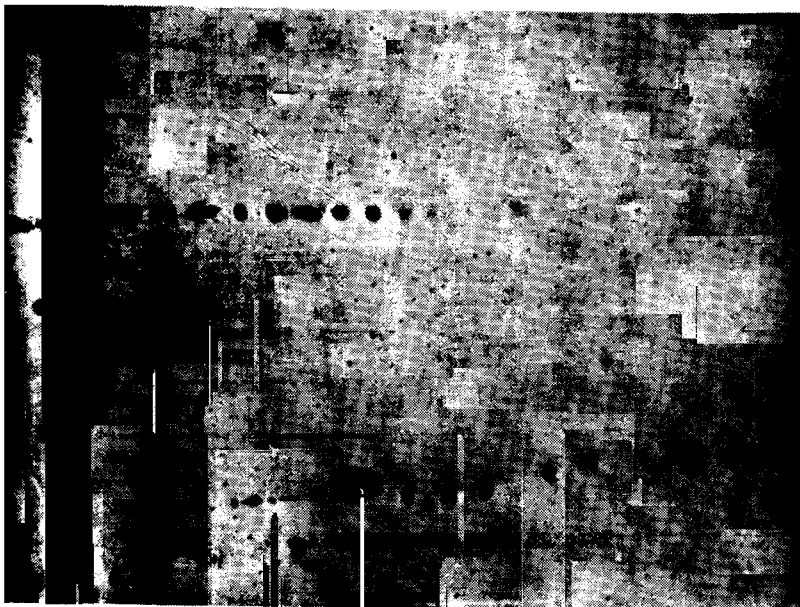


Fig. 761

III - C₁ Segregación asociada a las subestructuras celulares

La evolución de la interfaz desde la planaridad produce necesariamente una segregación de soluto por acumulación de líquido enriquecido en las depresiones de la interfaz. A lo largo de la sección anterior se ha podido ver que los nodos y paredes de las células son necesariamente las zonas de segregación preferencial. La interfaz, por otra parte, presenta también hendiduras asociadas a bordes y subbordes de granos, límites de la subestructura estriada, en donde también habrá segregación preferencial. En lo que se refiere a la subestructura celular las zonas preferenciales de segregación han de ser los nodos, toda vez que su profundidad es mayor que las paredes de las células. El hecho que las subestructuras a que da lugar la inestabilidad de la interfaz se traduzca en microsegregación ha hecho que reciban el nombre de "subestructuras de segregación", nombre que se extiende a toda la morfología de la interfaz resultante de la existencia de algún grado de S. C.

a) Subestructura bidimensional: La Fig. 71 corresponde a una aleación de Sn-0,04 % Pb pulida 0,1 cm detrás de la interfaz. Puede observarse la subestructura celular bidimensional así como los nodos asociados a la misma. La Fig. 72, por su parte, corresponde a un nodo observado con gran aumento, donde se puede observar una segunda fase, rica en Pb. Esto revela que el índice de segregación, dado por la relación existente entre la composición del área segregada y la composición nominal de la aleación, es muy alto en la zona nodal. En el caso específico que nos estamos ocupando el diagrama de estado indica que la solubilidad del Pb en el Sn es de 2,5 % Pb. El hecho que aparezca una segunda fase en los nodos para una composición del 0,04 % Pb está indicando que el índice de segregación es superior a 60. Las características generales de la segregación en el caso de las células bidimensionales indican: 1) la concentración de soluto es mayor en las paredes de las células que en el interior de las células. 2) Tal como se ha indicado anteriormente los nodos de las células poseen índices de segregación mucho más altos que las paredes en las cuales yacen. Este indica la existencia de una doble inestabilidad de la interfaz S-L: una en el sentido que da lugar a la subestructura, la otra en las paredes mismas de la subestructura. Todo tratamiento teórico que intente un análisis de la formación y desarrollo de la subestructura debe tener en cuenta este hecho experimental. Tiller y coautores (75) han hecho un análisis demasiado simplificado, sin duda considerando la morfología observable en la interfaz decantada donde la segunda inestabilidad, asociada a los nodos, es muy dificultosamente observable debido a la capa de líquido remanente luego del proceso de decantación (37) (38). Ello los ha conducido a prever índices de segregación muy inferiores a los observables experimentalmente. 3) Los lugares en que las células se encuentran la segregación aumenta. La Fig. 73 corresponde a una aleación ternaria diluida Sn-Pb-Bi y lo indica claramente. 4) La subestructura estriada o de macromosaico posee una alta segregación, comparable a la nodal, Fig. 71.

b) Subestructura celular exagonal

En el caso de la subestructura celular exagonal, análogamente al caso de las células bidimensionales las características de la segregación se encuentran relacionadas con los nodos, situados en los vértices de las células y eventualmente en las paredes de la subestructura. En estas zonas es donde la segregación es mayor, siguiéndole en importancia las paredes celulares. La Fig. 74 indica la segregación nodal tal cual es detectada con la utilización de las capas epitaxiales. En el caso de esta figura los distintos tonos de grises ilustran en la fotografía en blanco y negro la diferencia en concentración del soluto, Pb en Sn en este caso, que no ha alcanzado a formar una segunda fase. La Fig. 75 por su parte, corresponde al tipo de segregación que aparece en los nodos de la subestructura celular, en especial en sus vértices. La figura corresponde en este caso a una muestra de Sn-0,2 % Pb pulida electrolíticamente sin ninguna preparación posterior. Por su parte la Fig. 76 corresponde a una sección longitudinal de un cristal, también de Sn-0,2 % Pb y muestra el carácter discontinuo de la segregación asociada a los nodos, lo cual constituye una de sus características más importantes, lo que debe tenerse en cuenta en todo estudio de segregación en una aleación, así como en toda investigación que intente estudiar la homogeneización de la misma.

III - C₂ Implicancias prácticas de la segregación asociada a las subestructuras celulares

En general los trabajos sistemáticos realizados para conocer la microsegregación asociada a las subestructuras celulares se ha realizado con aleaciones binarias formadas por elementos de extremada pureza, en general mayor que 99,999%. Este tratamiento del problema asegura una adecuada comprensión de los mecanismos que producen las subestructuras y las microsegregaciones asociadas a los mismos. Las técnicas utilizadas son metalográficas de alta sensibilidad como las utilizadas por Biloni y coautores (40-44) o técnicas radioactivas (37). Sin embargo este tratamiento no tiene en cuenta el problema que se presenta en la práctica en que la mayoría de los metales considerados "puros", con excepción de aquellos muy purificados a través del método de fusión zonal, tienen la suficiente cantidad de impurezas como para que se produzca una subestructura celular. Así por ejemplo los trabajos de Biloni (40) en Aluminio de pureza 99,99% fueron los primeros en revelar, a través de la aplicación de las capas epitaxiales delgadas, la segregación asociada a bordes de grano, nodos y paredes de células. La ecuación (30) indica que la inestabilidad de la interfaz plana ocurre cuando se cumple la relación

$$\frac{G}{V} < \frac{-m(1-k_0) C_0}{Dk_0}$$

Tal cual se ha sido visto anteriormente esta ecuación ha sido desarrollada para el

caso de aleaciones binarias diluidas. En el caso de metales de relativamente alta pureza existen impurezas residuales que conforman con el metal una aleación diluida pero compleja. Una de las formas de tratar el problema es considerar que cada impureza actúa en forma independiente en el sistema, lo cual constituye una simplificación pero que no se encuentra demasiado alejado de la realidad. Biloni y coautores (79) (80) han desarrollado algunos trabajos que permiten la determinación de la segregación asociada a Aluminio de pureza 99,99% y 99,999%, los que han permitido tener una idea clara de los índices de segregación asociados a las subestructuras de segregación de tipo celular que se presentan en los mismos, al mismo tiempo que han logrado cuantificar dicha segregación por el uso combinado de técnicas metalográficas de figuras de corrosión, capas epitaxiales y la microsonda electrónica. Fundamentalmente dichos trabajos corresponden a: a) determinación de la segregación de cobre utilizando microfiguras de corrosión (79). b) determinación cuantitativa de la segregación de impurezas residuales en Aluminios de alta pureza (80)

a) Determinación de la segregación de Cu:

Las Figuras 77 y 78 indican en sección transversal y longitudinal la segregación asociada a las zonas nodales de Aluminio de pureza 99,99% cuyas condiciones de crecimiento hacen que la interfaz se haga inestable dando lugar a una subestructura de tipo celular. El pulido electrolítico seguido por electroataque de manera de producir microfiguras de corrosión da por resultado que las microfiguras cambien su morfología en la zona segregada. Estudios de difusión de diferentes elementos que se encuentran como impurezas residuales en el Aluminio indica al Cobre como el responsable de dicho cambio morfológico, Fig. 79 y 80.

b) Análisis cuantitativo de la segregación en Aluminio de diferente pureza:

Biloni, Bolling y Domian (80) realizaron un exhaustivo estudio de la segregación asociada a las subestructuras celulares producidas por las impurezas residuales, en dos tipos de Aluminio de alta pureza: 99,993% y 99,9993%. Estos tenores indican que para el primer caso la totalidad de impurezas no excedía las 70 ppm. En el segundo caso solamente 7 ppm. Las Tablas I, II y III indican respectivamente: las impurezas asociadas a cada tipo de Aluminio; el valor que toma el factor " β " correspondiente a la desigualdad (30). Cuanto mayor sea dicho factor mayor será la segregación toda vez que mide de alguna manera la cantidad de S.C. existente enfrente de la interfaz y por consiguiente la inestabilidad que la misma desarrolla. La Tabla III indica bajo que condiciones de crecimiento en cm/hora dado por el sufixo $\frac{1}{2}$ (1 cm/hora) 10 o 60 aparecen las subestructuras celulares.

Fig. 77 Según referencia (79) (50)

Sección transversal de un cristal de Al 99,99 % de pureza. La existencia de una impureza específica en el nodo queda revelada por el cambio de forma de las microfiguras . x 550

Fig. 78 Según referencia (79) (50)

Sección longitudinal correspondiente a la Fig. 77 x 50

Fig. 79 Según referencia (79) (50)

Muestra de Al 99,999% en la que se ha hecho difundir Cobre en los bordes de grano. El cambio morfológico de las microfiguras de corrosión es del mismo tipo observado en las zonas nodales . x 380

Fig. 80 Según referencia (79) (50)

Muestra análoga a la anterior vista con mayor aumento. Obsérvese como una cantidad crítica de Cobre da lugar a un cambio morfológico de las microfiguras . x 1200



Fig. V77 1

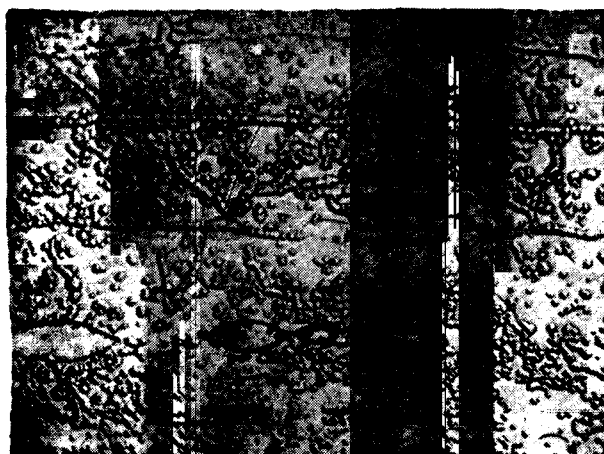


Fig. V78



Fig. V79 3

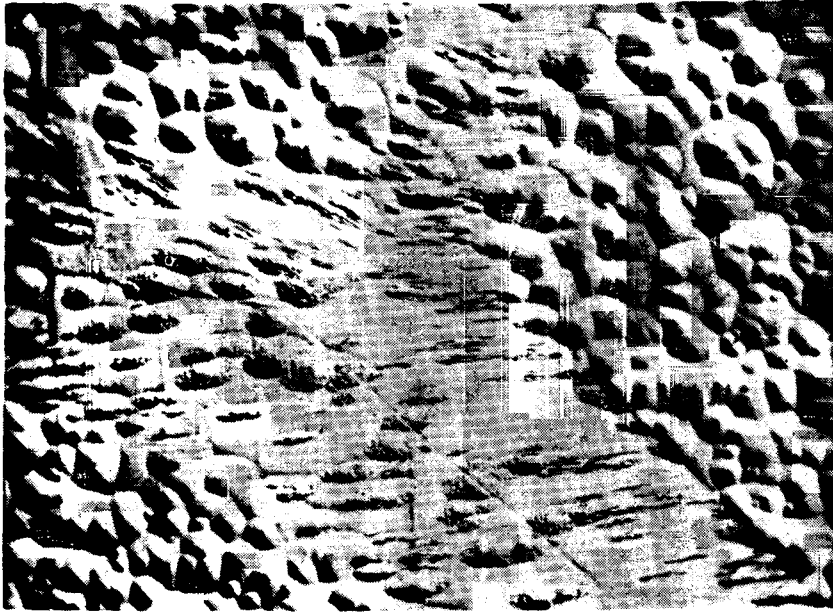


Fig. 160



Fig. 162

Observaciones visuales:

Comprenden los resultados obtenidos a través de la utilización de las capas epitáxicas delgadas que dan colores de interferencia en función de la orientación cristalina y de la concentración local. La Fig. 81 corresponde al caso de la sección de un Al algo mas impuro, 99,99% o Al 49. Se puede observar claramente la segregación asociada a los nodos y a los bordes de las células. La Fig. 82 corresponde a una zona similar analizada por el método de barrido electrónico de la sonda, lo que permite una visualización de las impurezas asociadas a los ~~empaques~~ ~~intercolulares~~. En el caso de metales de mayor pureza (Al 493 y 503) quedó demostrado que esta técnica no era efectiva y solamente un uso adecuado de capas epitáxicas y análisis puntual en la sonda podía dar resultados efectivos. En la Fig. 83 aparece la subestructura correspondiente a un cristal Al 493-60 donde se observa que la segregación es mas intensa en las zonas nodales de las células.

Resultados de la microsonda:

La tabla II indica que los elementos de mayor segregación corresponden por orden de importancia al Fe, Cu y Si. Tal como ocurrió en la experiencia, los bajos valores de " β " en el caso del Zn y Mg determinan la casi imposibilidad de detectar segregación de estos elementos. Los resultados obtenidos por medio de la sonda electrónica solo tuvieron significancia cuantitativa en el caso de la segregación asociada a los nodos. Cuando las paredes celulares fueron detectadas por medio de las capas epitáxicas los resultados de la sonda carecieron de significación. Esto demuestra claramente la importancia de la técnica metalográfica, sin duda mucho mas sensible.

Uno de los resultados más importantes del trabajo de Biloni y coautores (80) dentro del análisis estadístico realizado en las zonas segregadas, fundamentalmente los nodos de las células, lo constituye la determinación de los índices de segregación para los diferentes elementos que actúan como impurezas asociadas a dichos nodos. Los resultados que aparecen graficados en la Fig. 85. corresponden a 10 nodos de la muestra Al-493-60 tomados al azar y a otros tantos de la muestra Al 493-10 que presenta una estructura mixta formada por una zona plana y otra celular cuyos nodos han sido detectados. El hecho que aparezca una zona de nodos coexistiendo con una donde hay segregación resultante de una interfaz inestable puede ser explicado por los efectos convectivos presentes en la interfaz S-L durante el crecimiento (18); lo será especificado en un proximo trabajo (16). La Fig. 84 presenta la zona mixta correspondiente al cristal Al-493-10. En todos los casos los análisis se realizaron por medio de un haz de 2 micrones de diámetro. Luego, en la Fig. 85 los datos que aparecen graficados a intervalos de 2 micrones representan 20 lecturas cada una toda vez que la media de las lecturas de todos los análisis a través de los nodos y cada análisis transversal fue normalizado respecto a esa media.

La Fig. 85 indica claramente que la segregación de Cu y Si en los Aluminios investigados es mucho menor que la correspondiente al caso del Fe. Esto es comprensible cuando se tiene en cuenta el factor " β ", el que de alguna manera tiene en cuenta la cantidad de S.C. y justifica la aplicación de la teoría simplificada desarrollada por Kramer y coautores (67) y aplicada con buen éxito por Biloni y coautores al caso de estos aluminios (80). Según la misma, las ranuras de los nodos deben extenderse a distancias del orden de 1 cm durante la solidificación con un ancho del orden de los 10 micrones. Estos largos y estrechos canales debieran ser susceptibles a fluctuaciones por lo que es probable la aparición de un efecto periódico tipo "collar de cuentas", del tipo observado en la Fig. 76. Por consiguiente, cualquier plano arbitrario que pase en forma perpendicular a la dirección de crecimiento solamente ha de intersectar un cierto porcentaje de las zonas ricas en Fe. Esto explica la necesidad de un análisis estadístico como el realizado (80) y la existencia de una población que ha de variar según la pureza del material utilizado. Por otra parte el hecho que la solubilidad del Fe en el Aluminio disminuya rápidamente a temperaturas por debajo del eutéctico, en donde la concentración del Fe en el Al no es mayor de unas 500 ppm hace muy improbable, y quizás imposible la eliminación por recocido de la segregación de Fe. Por consiguiente, muchas de las propiedades del Aluminio "puro" pueden no siempre ser propiedades de este metal sino de su estado segregado. En este sentido son importantes los resultados de Bond y coautores (81) quienes demostraron a través de la utilización de muestras del tipo utilizadas por Biloni y coautores (80) que la segregación localizada (pitting) del Aluminio en soluciones de $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ se debe a la segregación localizada de Fe en los nodos de la subestructura, probándose que la distribución mas que la cantidad total de impurezas, es la determinante en el grado y tipo de corrosión. La Fig. 86 indica los resultados de la polarización catódica de diferentes muestras con y sin subestructuras de segregación. Se observa perfectamente que las muestras que presentan subestructura celular son las que poseen el menor sobrevoltaje para todas las densidades de corrientes mientras que las muestras de Aluminio de fusión zonal son las que presentan el mayor sobrevoltaje

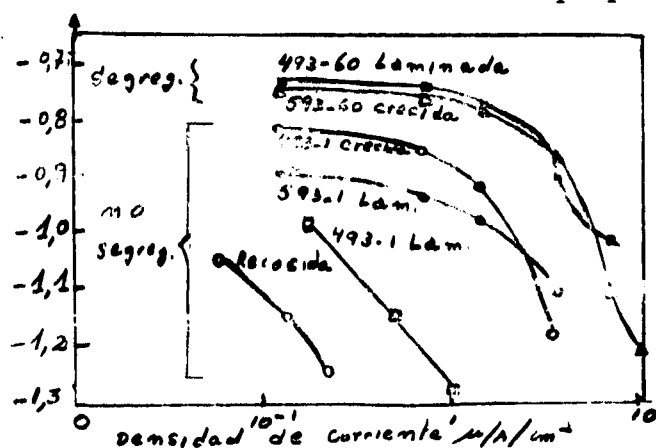


Fig 86 Según referencia (81)

Polarización catódica en 0,5 M $\text{NaCl} + 0,3\% \text{H}_2\text{O}_2$ para diferentes muestras de Aluminio con y sin subestructuras de segregación

- | | |
|------------------------------------|---|
| Fig. 81 Según referencia (80) (50) | Fotomicrografía correspondiente a la subestructura celular existente en una muestra de Al 99,99 % de pureza. Las diferencias grises corresponden en el original a diferentes colores y tonos. x 100 |
| Fig. 82 Según referencia (80)(50) | Nodos observables por barrido electrónico. Ver pag. 111 |
| Fig. 83 Según referencia (80) (50) | Subestructura de segregación correspondiente a un cristal Al-493-60. x 160 |
| Fig. 84 Según referencia (80) (50) | Area de una sección del cristal Al-493-10 que indica la coexistencia de nodos de segregación con zonas en la cual estos no existen |
| Fig. 85 Según referencia (80) (50) | Perfiles de concentración en cristales Al 403-10 y Al-493-60 obtenidos por medio de un haz de 2 micrones de diámetro. |

C) Circunstancias a considerar

Creemos muy importante hacer resaltar el hecho que las condiciones de crecimiento en metales de alta pureza pueden provocar la aparición de subestructuras celulares y por ende de altos índices de segregación. Esto, ya se ha visto, puede tener importancia práctica desde el punto de vista tecnológico. Se lo ha detallado en el caso de la resistencia a la corrosión. Su efecto no es menos importante sobre otras propiedades, por ejemplo las eléctricas cuando se trata de materiales para transistores. Desde el punto de vista académico con el movimiento de dislocaciones cuando existen zonas segregadas como las que se han analizado. Es evidente que se hace necesario establecer condiciones de crecimiento de la interfaz S-L y valores del gradiente térmico en la fase líquida que impidan la formación de S.C. capaces de dar lugar a una interfaz inestable. Una vez que dicha inestabilidad se ha desarrollado la segregación asociada a los nodos, tal cual se ha visto, es tan grande que con muy poca cantidad de soluto nominal en la aleación deludida puede aparecer una segunda fase. El no tener en cuenta estos efectos puede dar lugar a serios errores de interpretación. Así por ejemplo Doherty y Davies (82) (83) llegan a conclusiones erróneas cuando aplican las técnicas de ataque térmico para el estudio de las subestructuras de solidificación (84). En el caso de las estriaciones la delineación de la subestructura se produce por la ausencia de microfiguras térmicas luego del templado; ello es debido a que las dislocaciones que constituyen las estriaciones son sumideros

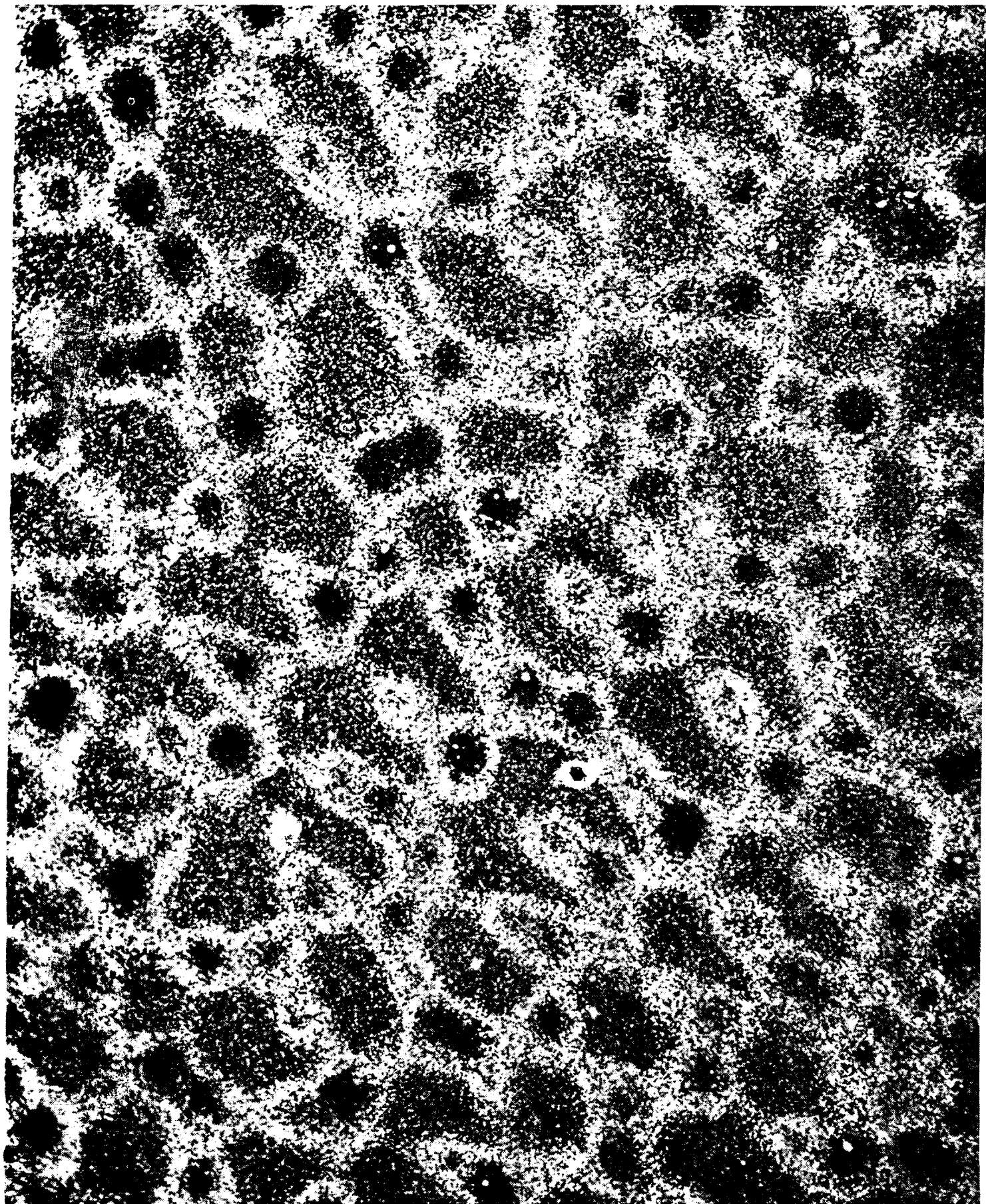


Fig. 6.1

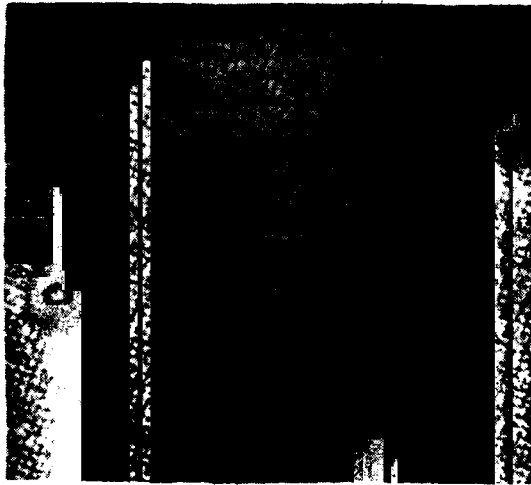


Fig. 63

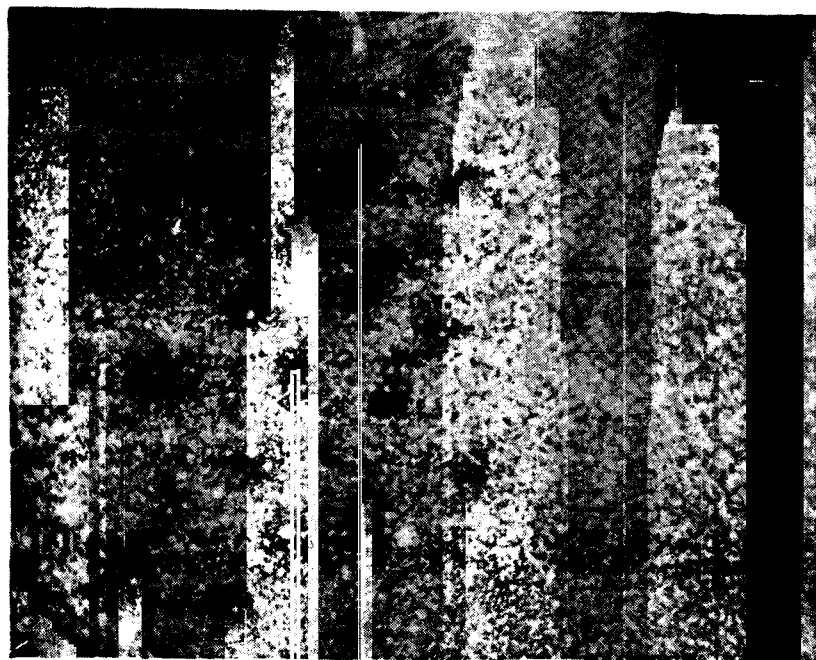


Fig. 64

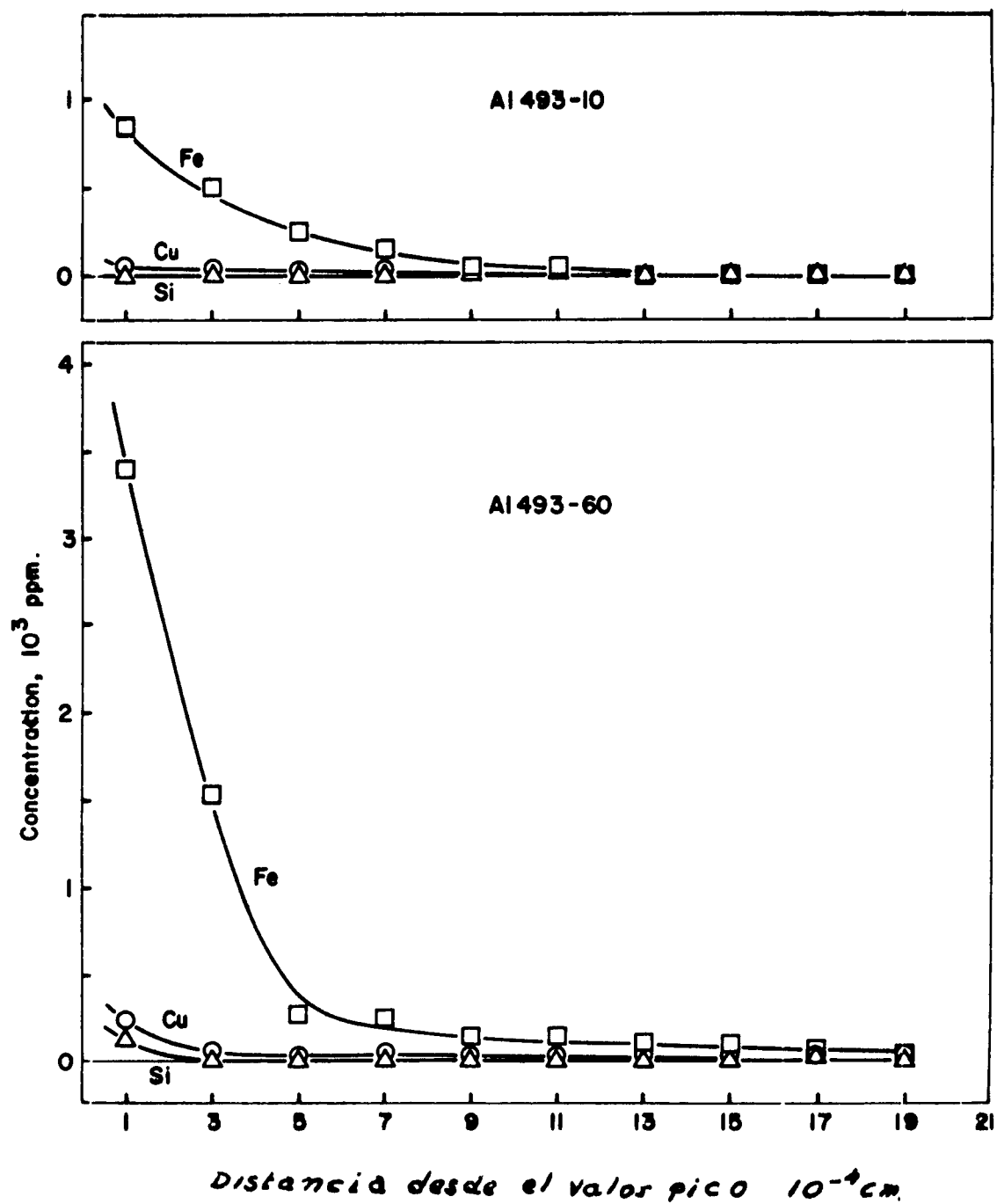


Fig. 85

de vacancias. Como consecuencia, las inmediaciones de las paredes de dislocaciones aparecen libres de figuras térmicas. En el caso de la subestructura de segregación la observaciones experimentales son las mismas. Para este caso Doherty y Davis (82) sugieren que microporos asociados a la subestructura celular actúan como sumideros de vacancias. Sobre la base de los conceptos de segregación nodal discutidos anteriormente, Biloni (85) demuestra que: i) los "poros" observados por Doherty y Davis (82) y citados por Piwonka y Flemings (86) a través de observaciones en campo oscuro corresponden en realidad a segregaciones nodales de una segunda fase existente en el Al 99,993% utilizado por aquellos autores, posiblemente Al_3Fe , ver Figs 87 y 88: Ello es generalizado para el caso de observaciones en Sn de pureza 99,92 % de pureza, Fig. 89 a) y b).

ii) Sugieren que la severa segregación asociada a los nodos da como resultado, aún en el caso de metales de alta pureza, a la formación de una segunda fase. Ello daría lugar a una distribución de dislocaciones de manera de eliminar las tensiones producidas en la matriz, tal como lo han sugerido Friedel (87) y Tiller (88). Aunque estas dislocaciones no dan lugar a desorientaciones del tipo producidas en las paredes de la subestructura estriada actuarían como sumideros de vacancias y explicarían la formación de las zonas libres de microfiguras térmicas en las paredes de la subestructura de segregación, sin necesidad de invocar la existencia de los "microporos"

Este ejemplo es significativo en lo referente a la necesidad de aplicar cuidadosamente los conocimientos acumulados sobre la formación y desarrollo de la subestructuras de segregación así como de la segregación asociada a las mismas. Es de vital importancia tanto para los estudios de física del estado sólido como para aquellos de mayores implicancias tecnológicas donde la segregación nodal pueda dar como resultado variaciones fundamentales en las propiedades que se buscan.

Fig. 87 Según referencia. (85)

Subestructura corrugada de Al 99,993% luego de aplicada la técnica de ataque térmico de Doherty y Davis (84). Observación con campo oscuro. Las corrugaciones aparecen libres de microfiguras térmicas y en ellas los puntos brillantes corresponden a los denominados "poros" por Doherty y Davis (82). x 110

Fig. 88 Según referencia (85)

La misma región de la Fig. anterior pero tomada con campo claro y gran aumento. La segunda fase que aparece corresponde a un punto brillante de la Fig. 87. x600

Fig. 89 Según referencia (85)
interfaz celular en Sn 99,99% de pureza luego del decantado
y pulido electrolítico 0,1 cm detras de la interfaz
a) observación con campo claro
b) observación con campo oscuro
Notese que el tipo de distribución de "poros" observables
con campo oscuro corresponde en realidad a la segregación
nodal x 190



Fig. 67 5

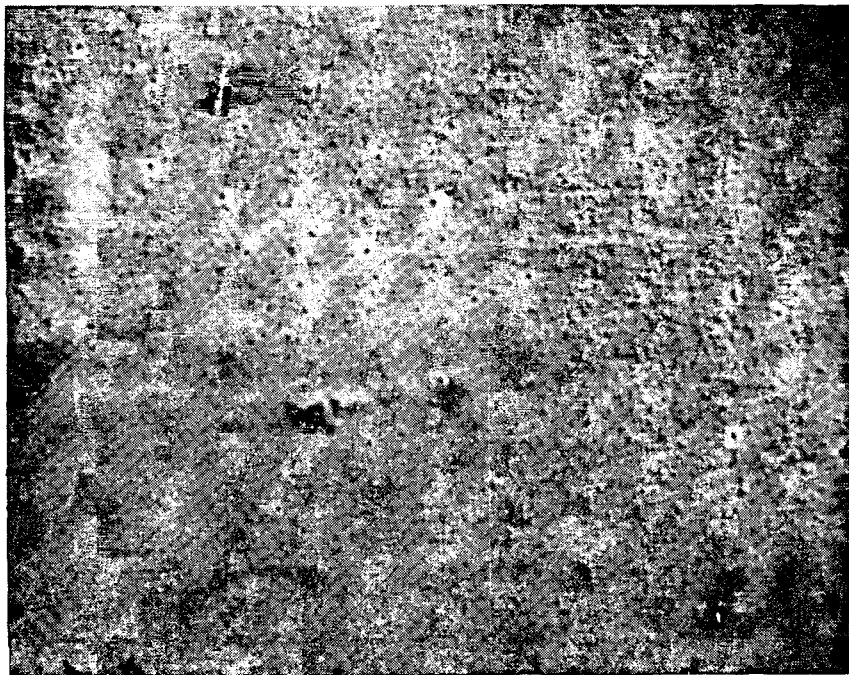


Fig. 188



Fig. V 89 a)

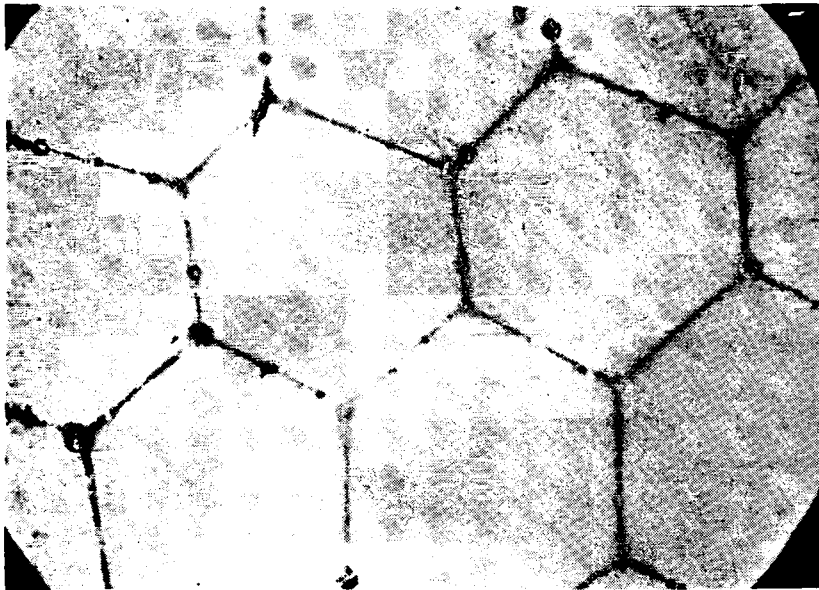


Fig. V 89 b)

III d Evolución de la interfaz desde celular a dendrítica

Al encontrarse la interfaz sólido-líquido con gradientes cada vez mayores de sobreenfriamiento constitucional va evolucionando a partir de su morfología celular exagonal hasta tomar características netamente dendríticas. Antes de referirnos a la evolución de la interfaz hacia formas dendríticas hemos de resumir brevemente los conceptos correspondientes a que es lo que se entiende por crecimiento dendrítico siguiendo esencialmente para ello el resumen presentado por Audero (31):

La característica principal de la solidificación dendrítica es la morfología ramificada que presenta. Esta morfología es la más común en el crecimiento de metales y aleaciones y tal es así que Kondic ha afirmado (89). "El crecimiento dendrítico es tan frecuentemente observado bajo condiciones normales de crecimiento en el caso de metales y aleaciones, que no solamente ha sido el primero en ser observado sino que hasta hace muy poco tiempo se pensaba que era el único tipo de morfología de crecimiento, tanto en escala microscópica como macroscópica". Siguiendo a Chalmers (2) creemos necesario indicar que la característica principal de la estructura dendrítica es que el cuerpo principal y las ramas de orden superior son paralelas a determinadas direcciones cristalográficas equivalentes entre sí, es decir que pertenecen a una "forma" (90). Es por ello que se habla de una "dirección de crecimiento dendrítico".

En el caso de metales puros Weinberg y Chalmers (91-92) determinaron que la condición necesaria para que exista crecimiento dendrítico es que el líquido esté sobreenfriado, es decir que exista una inversión de temperatura, o gradiente negativo enfrente de la interfaz. Esto se traduce en que el calor latente generado durante el crecimiento en la interfaz sea conducido hacia el líquido. En estas condiciones la proporción de material que solidifica dendríticamente será en general reducido pues cuando el calor latente generado anule el sobreenfriamiento del líquido, cesará este tipo de crecimiento y de allí en adelante el resto del líquido solidificará con interfaz plana. El fenómeno de crecimiento dendrítico puede ser explicado cualitativamente sobre la base del modelo de protuberancias que se generan en una interfaz que fuera explicado al tratar la inestabilidad de la interfaz plana, pero considerando que existe enfrente de la interfaz una inversión de temperatura. Fig. 90

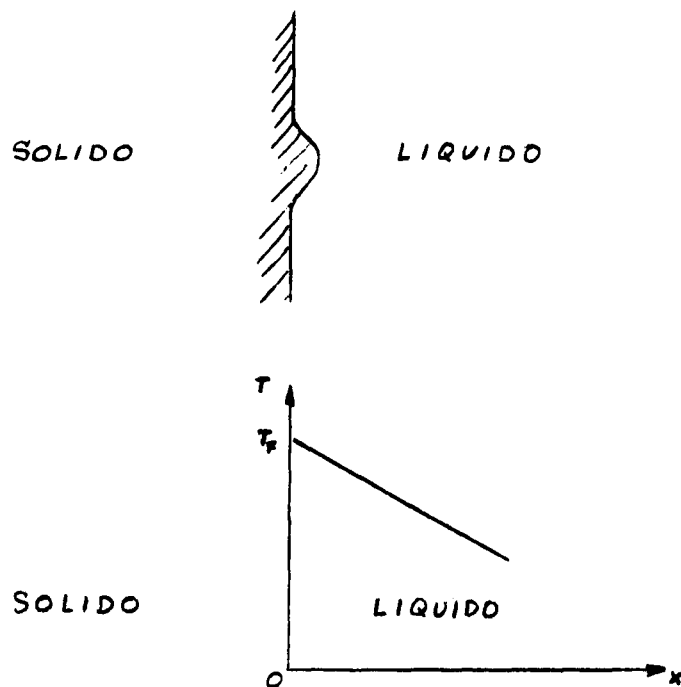


Fig 90. Según referencia (31)
Situación térmica enfrente de una protuberancia de la interfaz S-L en un metal puro necesaria para que se desarrolle un crecimiento dendrítico.

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 del radio de influencia, se podrán desarrollar simultáneamente otras ramas primarias. Para sobreenfriamientos mayores la velocidad de crecimiento será mayor, pues aumenta en forma cuadrática con el sobreenfriamiento (2), 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 del 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 como para permitir que las protuberancias se desarrollen formando ramas.

Weinberg y Chalmers (91-92) creciendo bicristales orientados con semillas, determinaron que la dirección de crecimiento dendrítico está definida únicamente por la orientación cristalográfica de la muestra y es independiente de la dirección de extracción calórica. La Tabla V (93) indica las direcciones de crecimiento cristalino para las diferentes cristalografías

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	$\langle 110 \rangle$

Tabla V Según referencia (93)
Dirección de crecimiento dendrítico según la cristalografía del metal analizado.

El predominio de los factores cristalográficos frente a la dirección de extracción calórica puede relacionarse a una anisotropía en la relación existente entre la velocidad de crecimiento y la cinética de deposición atómica en la interfaz (2). Esto hace que una vez fijada 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. Se produce así el predominio de una dirección sobre las demás. Si esta anisotropía no existiera las dendritas crecerían en una dirección controlada totalmente por las condiciones térmicas.

Varios autores han tratado teóricamente el problema de una única aguja dendrítica, sin ramas, cuya punta tiene la forma supuesta de un paraboloide de revolución que crece en un estado estacionario, esto es, con velocidad y forma constantes en un líquido seminfinito sobreenfriado (52) (94-96). En general estos trabajos formulan 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 (97). En lo que se refiere al presente trabajo el mismo corresponde al crecimiento de aleaciones y los conceptos emitidos anteriormente tienen validez para el caso de una inversión de temperatura enfrente de la interfaz. Debe sumarse al campo térmico que se genera el campo de distribución

de soluto. La diferencia fundamental para el caso de aleaciones es que la existencia de una acumulación de soluto enfrente de la interfaz hace posible la existencia de un sobreenfriamiento (sobreenfriamiento constitucional) cuando existe un gradiente positivo de temperatura. A continuación veremos como la subestructura celular evoluciona en función de valores crecientes del gradiente de sobreenfriamiento constitucional hasta que toma características dendríticas. Esta evolución es continua pero resulta conveniente separar el proceso en estadios discretos, para un análisis más racional del mismo en el que se han de tener en cuenta las características cristalográficas de las diferentes aleaciones. En la evolución de la subestructura celular exagonal a la dendrítica hemos de reconocer tres estadios: a) formación de nodos en las paredes de las células exagonales y formación de depresiones a partir de los mismos b) células irregulares y c) células dendríticas o dendritas. Volvemos a repetir que el proceso es continuo a medida que aumenta el sobreenfriamiento constitucional y que el mecanismo de nodos sigue siendo protagonista en el desarrollo de la subestructura

a) Nodos y depresiones en células exagonales

En la sección anterior hemos podido comprobar como la subestructura celular exagonal puede presentar nodos en las paredes de las células, además de los vértices. Dichos nodos solamente pueden ser detectados por pulido y ataque electrofítico detrás de la interfaz mediante la utilización de técnicas metalográficas especiales. La formación de nodos en las paredes celulares puede considerarse un paso siguiente en la evolución de la inestabilidad de la interfaz que se enfrenta con gradientes de sobreenfriamiento constitucional mayores. A partir de los nodos de las paredes surgen depresiones en la parte central de la célula que se proyecta hacia el líquido, figuras 91 y 92. Ello es debido a que la depresión que constituye el nodo se enriquece en soluto, lo que frena localmente el avance de la interfaz. Aún en este estadio del desarrollo de la inestabilidad la detección de la misma solamente puede realizarse por observación detrás de la interfaz. En las figuras 93 y 94 puede apreciarse que en la observación en la interfaz decantada solamente se detecta el borde intercelular pero no las ramificaciones o hendiduras que parten de los nodos de las paredes. Ello es debido a la capa de líquido remanente que queda en contacto con la interfaz en el momento del decantado (37-38). La Figura 94 que corresponde a la misma zona de la 93, pero pulida electrolíticamente algunos micrones y oxidada anódicamente de manera de obtener capas epitaxiales delgadas, ilustra el desarrollo de hendiduras que parten de los nodos de las paredes celulares.

Las condiciones de solidificación en que se produce la transición desde células regulares a dendríticas ha sido preocupación de numerosos autores y en general se han fijado para el caso de formación de las primeras depresiones o "ramas" observables en las células (45) (98-100). Una de las características más importantes que surge de las observaciones experimentales de los autores citados, es que las condiciones de transición dependen de la orientación cristalográfica de la muestra. Esto ha sido atribuido a la variación del tamaño celular con la orientación por lo que las interfaces que primero se hacen inestables son aquellas que tienen los índices mas altos y células más grandes. Las últimas en presentar ramificaciones son aquellas que se encuentran orientadas en la dirección dendrítica y presentan células más pequeñas (45) (31). Hay una relación empírica que tiene en cuenta esta dependencia con la orientación (74) (102).

$$\frac{G}{V^{1/2}} \leq A d Co/k_o \quad (68)$$

donde:

A = constante de proporcionalidad que depende de la orientación cristalina

d = tamaño celular en la transición (también depende de la orientación cristalina)

El hecho que la expresión (68) haya sido determinada en interfaces decantadas (45) (74) (98) en las que las depresiones son observadas para un estadio de desarrollo ulterior al de la aparición de los primeros signos de inestabilidad, solamente detectables por la utilización de una adecuada metalografía, no la invalida. Tal como Biloni y Bolling lo ponen de manifiesto (41) solamente afecta el valor de la constante A. La condición de transición expresada por la relación (68) es independiente del soluto presente (99) y de la cristalográfica del solvente (74). En un trabajo más reciente (100) Coulthard y Elliot ampliaron el rango de variación de G, V y Co y encontraron que la condición anterior deja de ser lineal para $G/V^{1/2} > 300 \text{ } ^\circ\text{C seg}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$.

b) Celulas irregulares

En la continua evolución de la subestructura celular la formación de más y más depresiones en las paredes de la misma se encuentra ligada a una deformación de las células que adoptan una forma más irregular. De acuerdo a la definición dada por diversos autores (45) (74)(98) esta etapa ya correspondería a un carácter dendrítico de las células cuyo centro tiende a proyectarse en el líquido. En el caso de las aleaciones Sn-Pb, las Figuras 93 y 94 indican el aspecto que tiene la interfaz S-L decantada con una morfología netamente irregular y el aspecto de la misma zona pulida algunos micrones detrás de la interfaz y oxidada anódicamente de manera de obtener colores de interferencia. Nuevamente se observa como una adecuada preparación metalográfica mejora notablemente la detección de las características de la subestructura oscurecida por la capa de líquido remanente (37) (38).

Audero y Biloni (102) han analizado la evolución de las subestructuras a partir de las células hexagonales en el caso de las aleaciones Zn-Cd que poseen una cristalografía hexagonal. También en este caso, la subestructura evoluciona a través del mecanismo de nodos formando células irregulares que tienden a una morfología francamente dendrítica. Las Figs. 95-98 así lo atestiguan en el caso en que el plano de la interfaz es el (1010)

- Fig. 91 Según referencia (50) Nodos en las paredes de la subestructura exagonal en una aleación Sn-Pb. Muestra pulida y atacada electrolíticamente detrás de la interfaz. x 200
- Fig. 92 Según referencia (41) (50) Formación de ramas a partir de los nodos de vértices y paredes de las células exagonales. x 180. Oxidación anódica. Los valores resultantes del ataque aparecen como diferentes tonos de grises.
- Fig. 93 Según referencia (41)(50) Sn-0,2 % Pb Interfaz decantada. Células "bien desarrolladas" en las cuales no se observan rastros de ramas. x 140.
- Fig. 94 Según referencia (41)(50) Misma muestra anterior pero pulida y atacada electrolíticamente de manera de formar capas epitáxicas luego de una oxidación anódica. La sección corresponde a algunos micrones detrás de la interfaz decantada. Se observan ramas y nodos corroídos debido a la presencia de una segunda fase que es atacada durante la oxidación anódica. Las diferencias de grises corresponden a diferencias de color. x 140.
- Fig. 95 Según referencia (102) Subestructura de células exagonales en Zn-Cd. Para la evolución de la subestructura se considera el grano de la izquierda. Notese en ambos granos el alargamiento de las células en direcciones paralelas al plano basal. Campo oscuro. x 60.
- Fig. 96 Según referencia (102) Células irregulares con ramas. Campo oscuro. x 60
- Fig. 97 Según referencia (102) Subestructura romboédrica alargada en dirección paralela al plano basal. Observe como las ramas tienen su origen en los nodos de las paredes celulares. Campo oscuro x 60.

Fig 98 Según referencia (102)

Subestructura completamente alargada en dirección paralela al plano basal con la mayor segregación dispuesta en bandas paralelas a dicho plano. Observe que las células adoptan una morfología cuasi cruciforme de tipo dendrítico. Campo oscuro x 60

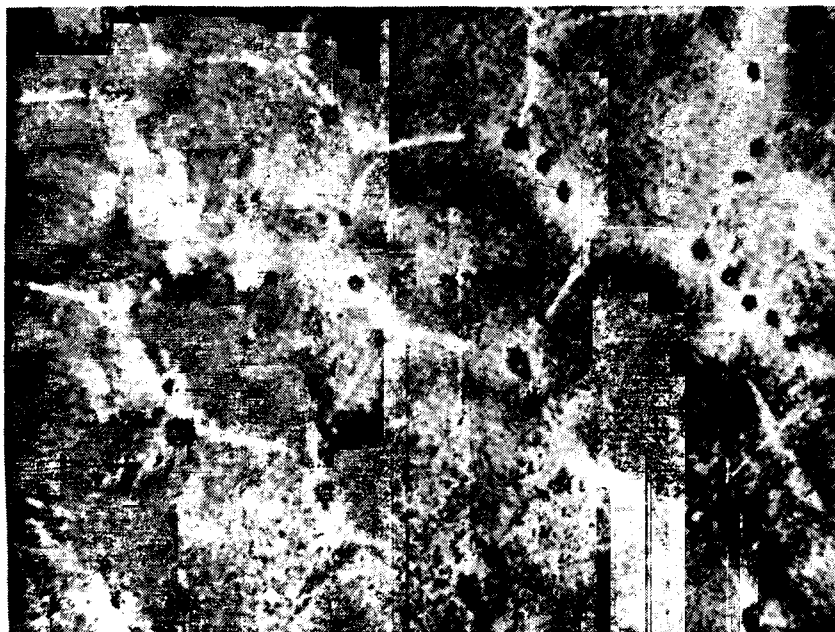


Fig. 191



Fig. 192

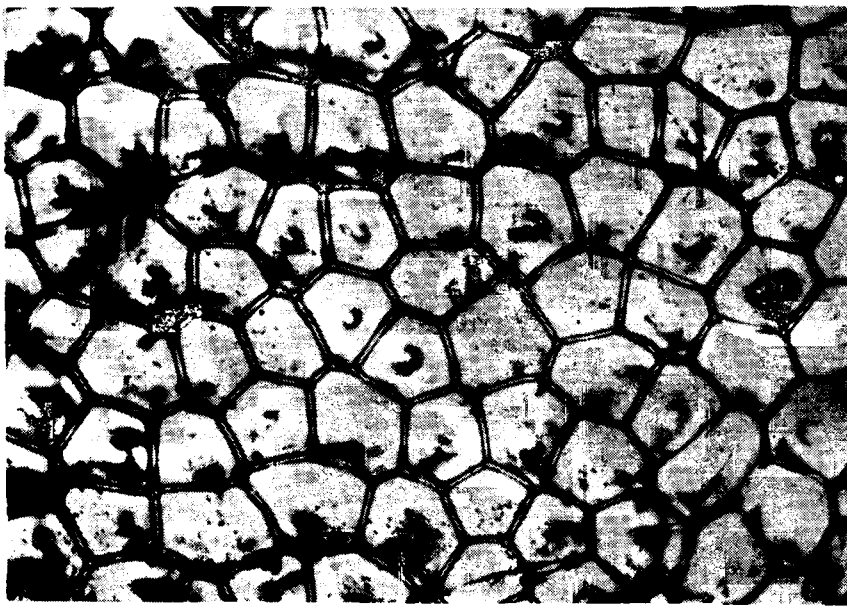


Fig. 193



Fig. 194

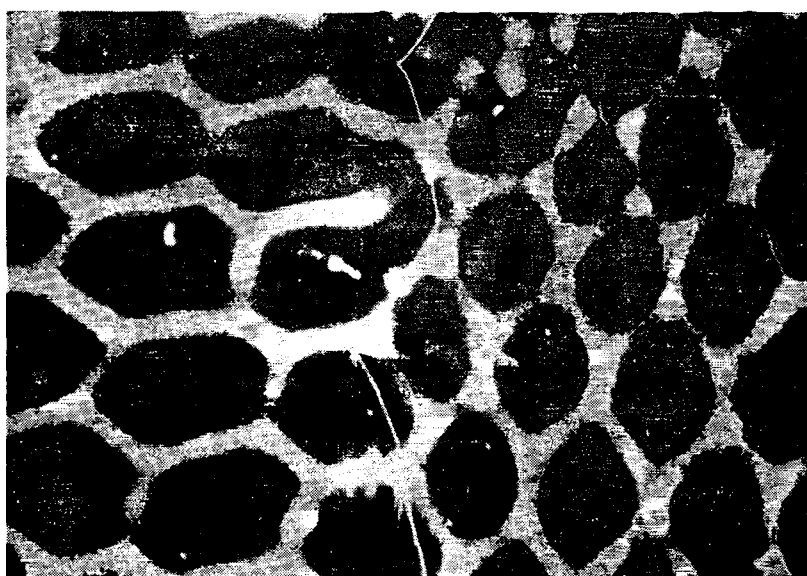


Figura 95

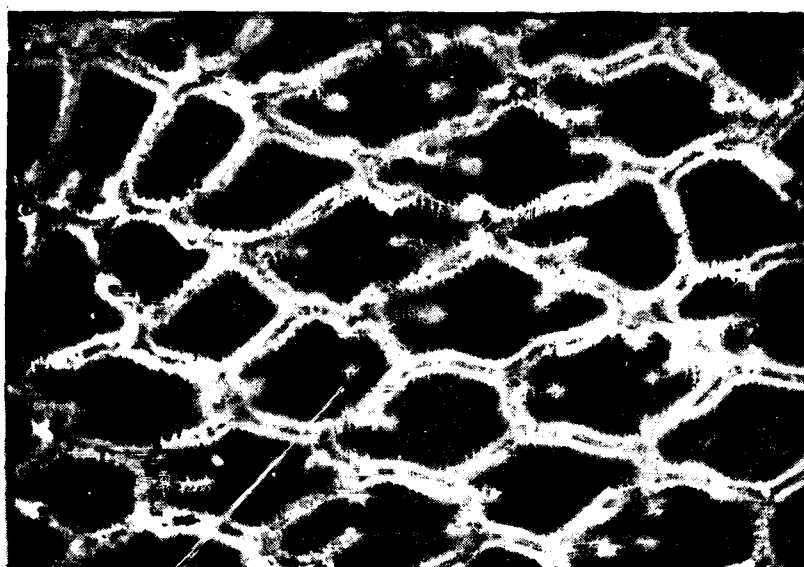


Figura 96

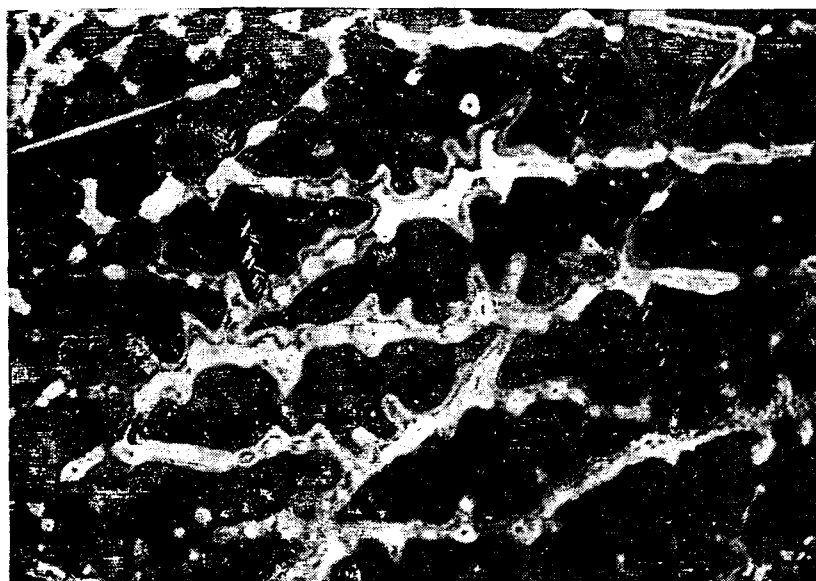


Figura 57



Figura 58

INTERACCION ENTRE LA SUBESTRUCTURA DE SEGREGACION Y LA ESTRIADA

Antes de referirnos al estadio de crecimiento en que la interfaz toma características francamente dendríticas nos hemos de referir brevemente al origen de la subestructura estriada o de macromosaico y su interacción con la subestructura de segregación en cualquiera de sus etapas, lo que por otra parte ha sido mencionado a lo largo de este trabajo y aparece determinado claramente en varias figuras. Creemos pertinente esta disgresión toda vez que en la morfología que adopta la interfaz durante el crecimiento dendrítico de aleaciones a base de Sn este tipo de subestructura tiene papel protogónico.

Un cristal crecido a partir de la fase líquida no es perfecto en lo que se refiere a la orientación cristalina toda vez que es observable una subestructura de macromosaico. Esta subestructura está formada por un conjunto de subgranos de tamaño del orden del milímetro separados por bordes de pequeño ángulo. Las desorientaciones entre estrilaciones adyacentes pueden variar entre pocos minutos de arco hasta unos 5° . Por lo general la desorientación es de $1 - 2^\circ$ de rotación alrededor del eje de la muestra. Los bordes de bajo ángulo entre estrilaciones se deben a conjuntos de imperfecciones y las características de los contornos dependen de la pureza; son rectos en el sentido de crecimiento del cristal en metales impuros y más irregulares a medida que la pureza aumenta. Esta subestructura fue descubierto por Buerger (84) pero no fue estudiada en detalle hasta que Teghtsoonian y Chalmers (103) analizaron sus características en cristales de plomo y estaño. El uso de métodos de figuras de corrosión (104-105) ha probado que las estrilaciones están constituidas por dislocaciones. Es aceptado que las dislocaciones pueden originarse durante el crecimiento cristalino de varias formas y las teorías al respecto son las siguientes.

i) Tensiones térmicas: Pueden aparecer durante el enfriamiento.

El exterior de un cristal será mas frío que el interior por lo que la superficie exterior ejercerá una tensión compresiva sobre el interior a medida que ocurre la contracción térmica. Si la tensión desarrollada excede la de fluencia del material aparecerá un flujo plástico con la consiguiente producción de dislocaciones. En el caso de muestras policristalinas la anisotropía de los diferentes granos dará lugar, durante el enfriamiento, a tensiones adicionales.

ii) Tensiones mecánicas: Si durante el crecimiento cristalino quedan atrapadas en el cristal partículas extrañas pueden dar lugar a tensiones que generen dislocaciones. Este mecanismo de atrapado de impurezas durante el crecimiento es esencialmente el preconizado por Jackson (106) y usado por Jaffrey y Chadwick (107) para presentar un modelo de formación de estrilaciones. Sin embargo los estudios de microscopía electrónica no presentan evidencias de la presencia de partículas atrapadas en las estrilaciones.

iii) Tensiones constitucionales: Este tipo de tensiones tiene lugar en las zonas segregadas, por ejemplo nodos y bordes de células. La tensión es del orden de

$$\sigma = \Delta c \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \quad (69)$$

siendo

Δc	=	diferencia de fracción atómica
λ	=	parámetro de la red del solvente
$\Delta \lambda$	=	diferencia en el parámetro de la red

Tiller (78) estima que en el caso de una subestructura celular el número de dislocaciones introducidas en el cristal está dado por la expresión.

$$n = \frac{8}{ba} \frac{\Delta c \Delta \lambda}{\lambda} \quad (70)$$

donde a es el ancho de la célula y b el vector de Burguer. Dependiendo de Δc , es decir el grado de segregación, n puede ser del orden de $10^6 - 10^{10}$ líneas/cm².

iv) Supersaturación de vacancias: Luego de solidificado un metal, a medida que la temperatura disminuye puede haber un exceso de vacancias con respecto a las que corresponden al equilibrio para una temperatura dada. Ese exceso tiende a aglomerarse y a eventualmente formar discos. Dichos discos cuando tienen un radio mayor de 3 a 5 vectores de Burguer entran en colapso formando anillos de dislocaciones. Una vez formado el anillo de dislocaciones comienza a crecer toda vez que actúa como sumidero de otras vacancias.

v) Otros sistemas de producción de dislocaciones: Pueden ser: accidentes de crecimiento en la interfaz o flexionamiento de dendritas debido al flujo del líquido, lo que puede dar lugar a deformación plástica y por consiguiente a dislocaciones. Las dislocaciones producidas por cualquiera de los mecanismos expuestos tienden a reordenarse de manera de disminuir la energía libre del sistema, dando lugar a la subestructura estriada. Uno de los mecanismos propuestos para la formación de este tipo de subestructura es el de Teghtsoonian y Chalmers (103) quienes pro-

pusieron que los anillos de dislocaciones producidos por colapso de agregados de vacancias podrían trepar hasta la interfaz S-L perpetuando la subestructura. Pese a que Schoeck y Tiller (108) afirmaron en un trabajo teórico que dicho mecanismo es inoperante, trabajos recientes de Bolling y Fainstein (109) demuestran que el mecanismo es operativo y constituye una de las formas más plausibles de formación de la subestructura estriada o de macromosaico. La existencia de subgranos en la interfaz se traduce en una ranura en la misma, la que en presencia de sobreenfriamiento constitucional aparece segregada debido a la difusión de soluto hacia ella. Tal como Tiller lo afirma (78) y Biloni y Bolling (41) lo han determinado, existen distribuciones de dislocaciones que forman la subestructura de macromosaico que, en el caso de interacción con subestructuras celulares, el tamaño puede variar desde el de una célula al de varias hasta llegar a los tamaños del orden de 1 mm^2 . A continuación seguiremos con la evolución de la interfaz.

c) Celulas dendríticas y dendritas

Cuando el grado de sobreenfriamiento constitucional existente enfrente de la interfaz S-L tiende a maximizarse la morfología interfacial adopta una neta característica dendrítica. Debemos hacer notar que en estos casos el gradiente de temperatura sigue siendo mayor que cero, pues cuando toma este valor aparece otro tipo de inestabilidad que será analizada mas adelante. Las características del crecimiento dendrítico, en lo que se refiere a su morfología y empaquetamiento, del crecimiento cooperativo de un gran número de dendritas varia según la cristalografía de las aleaciones. Es pues pertinente considerar las características del crecimiento cooperativo de dendritas frente a un gradiente positivo de temperatura para diferentes cristalografías.

d) Aleaciones cúbicas

La Figura 99 corresponde a una aleación cúbica, Pb-Sn en este caso, que ha sido crecida en condiciones extremas de S.C. y que ha sido decantada. Puede observarse que cada célula de la subestructura se proyecta hacia el líquido en forma independiente (44) (50). Micrografías similares pueden ser observadas en los trabajos de Tiller y Rutter (45) y Herbert y Hellawell (110). Por su parte la Fig. 100 muestra a la subestructura observable detrás de la interfaz. La subestructura presenta características cruciformes emergentes de las ramas secundarias que surgen del tronco primario de la dendrita. Chalmers (2) ha acuñado el nombre de "células dendríticas" sobre la base que cada célula se transforma, en su evolución, en una dendrita. Creemos que en este caso, aleaciones cúbicas, esta denominación es pertinente pero no puede generalizarse a otras cristalografías tal como lo veremos más adelante. La morfología tridimensional de la subestructura celular dendrítica de este tipo de aleaciones se encuentra en disputa. Recientemente Audero (31) ha resumido los diferentes criterios de interpretación existentes en la literatura:

i) Northcott (101) determinó en aleaciones Al-Cu, mediante cortes longitudinales y transversales de cristales solidificados unidireccionalmente, que estos consisten en columnas de sección transversal cruciforme paralelas a la dirección de crecimiento. En ningún momento hace mención a ramas secundarias de morfología cilíndrica.

ii) Flemings y colaboradores (112-114) realizaron un estudio en planos ortogonales en aleaciones Al-Cu y los correlacionaron con medidas de superficies de isoconcentración en este tipo de aleación y aceros. Estos autores coinciden con la interpretación anterior y consideran que los brazos de las cruces, que se observan en cortes transversales, son placas que se extienden a lo largo del cristal. Según estos autores las placas son el resultado de un mecanismo de coalescencia de ramas secundarias que ocurre durante el proceso de solidificación. En sus orígenes la estructura tendría 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 (115). Las placas son zonas de baja concentración de soluto pero de composición no uniforme. No todas las ramas de diferente orden forman placas simultáneamente toda vez que pueden aparecer ramas de orden superior que mantienen su forma cilíndrica. En la Fig. 101 se muestra el esquema propuesto por Flemings y colaboradores así como la terminología utilizada por estos autores para describir la subestructura.

iii) Weinberg y Buhr (116) mediante cortes longitudinales paralelos a la dirección de crecimiento, en lingotes de acero solidificados unidireccionalmente, afirman haber observado cuerpos principales cilíndricos. Sumando a esto el hecho de que no podrían correlacionarlos elementos dendríticos sobre planos de observación ortogonales llegaron a la conclusión que las dendritas poseían una morfología clásica.

iv) Mas recientemente Morris y Weingard (117) afirmaron que para bajos valores de S.C. 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.

Aunque según hemos podido observar todavía hay una polémica respecto a la morfología tridimensional de las células dendríticas a nuestro juicio hay pocas dudas respecto al mecanismo de coalescencia durante el crecimiento el que tiende a formar la subestructura de placas. Ya abundaremos en detalles cuando tratemos el caso de las aleaciones exagonales y su morfología dendrítica.

c₂) Aleaciones tetragonales

La morfología del crecimiento dendrítico cooperativo de aleaciones tetragonales ha sido analizado por Biloni y coautores (44) (50). La Fig. 102 corresponde a una aleación Sn-1% Pb analizada por dichos autores para condiciones de crecimiento correspondientes a una severa cantidad de S.C. Su aspecto es similar al considerado por Rutter y Chalmers (25), Plaskett y Winegard. (36) y Hellawell y Herbert. (110). La fotomicrografía muestra claramente la existencia de una protuberancia rodeada por bordes deprimidos. La microsegregación correspondiente situada inmediatamente detrás de la interfaz aparece en la Fig. 103. Una reconstrucción de la morfología de crecimiento de la subestructura sugiere que cada una de las unidades marcadas con las letras mayúsculas A, B, C y D, en ambas figuras, corresponde a una dendrita que se interna en el líquido durante el crecimiento y queda separada de sus vecinas por bordes de subgrano. Por su parte los nodos y ramas existentes dentro de esas dendritas corresponden a la subestructura celular. Esta reconstrucción difiere de lo propuesto por Bell y Winegard (118) quienes midieron valores de tamaño de dendritas en una aleación de Sn. Estos autores concluyeron que las dendritas que crecen en la solidificación unidireccional poseen ramas como las que aparecen comunmente en el crecimiento libre. Sin embargo los resultados de Biloni y coautores (44) (50) prueban que en el crecimiento bajo gradientes positivos de temperatura, las dendritas son en realidad las estrilaciones y lo que parece ser una subestructura de ramas corresponde, en la realidad, a una subestructura celular dentro de las dendritas. Esquemáticamente la interfaz de una aleación tetragonal en presencia de condiciones extremas de S.C. corresponde a la Fig. 104

- Fig. 99 Según referencia (44) (50) Aleación de Pb-0,75 % Sn - Interfaz decantada. Obsérvese el aspecto morfológico celular dendrítico en que cada célula se interna en el líquido sobreenfriado constitucionalmente. x 70
- Fig. 100 Según referencia (44) (50) Misma zona anterior pulida y atacada algunos micrones detrás de la interfaz. Obsérvese el aspecto ~~cruziforme~~ de morfología típicamente celular dendrítica. x 70
- Fig. 101 Según referencia (91) Esquema y nomenclatura de componentes dendríticos utilizado por Flemings y coautores.
- Fig. 102 Según referencia (44) (50) Sn-1 % Pb. Interfaz decantada. En la figura se han marcado cuatro diferentes dendritas. x 110.
- Fig. 103 Según referencia (44) (50) Misma zona de la figura anterior que ha sido pulida y atacada electrolíticamente detrás de la interfaz. Los cuatro áreas marcadas en la Figura anterior se encuentran delimitadas por una alta segregación en la que aparece una segunda fase. Dentro de las dendritas aparecen las células. El conjunto es de morfología irregular. Los bordes blancos corresponden a un artificio fotográfico cuyo fin es realzar el resultado. x 55.
- Fig. 104 Según referencia (50) Aspecto esquemático de la interfaz durante el crecimiento en condiciones de S.C. extremo.

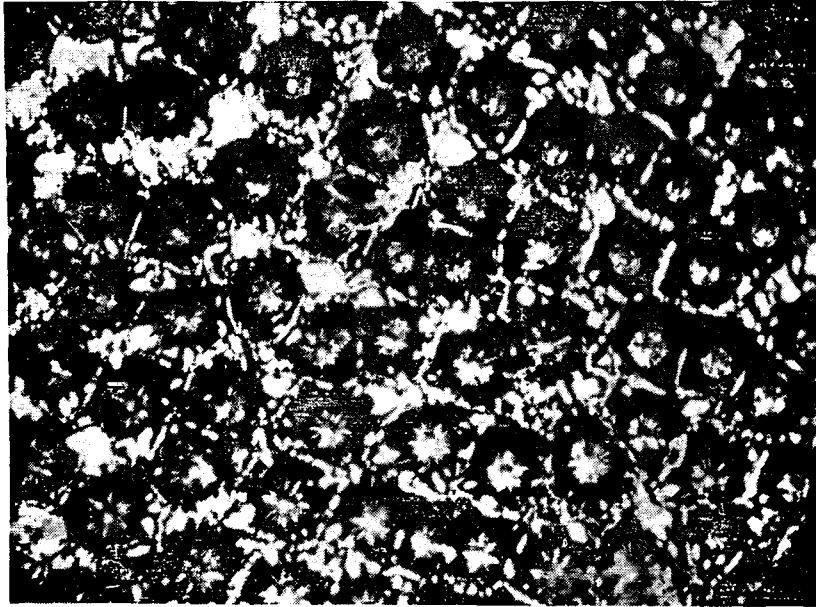


Fig. 199 17

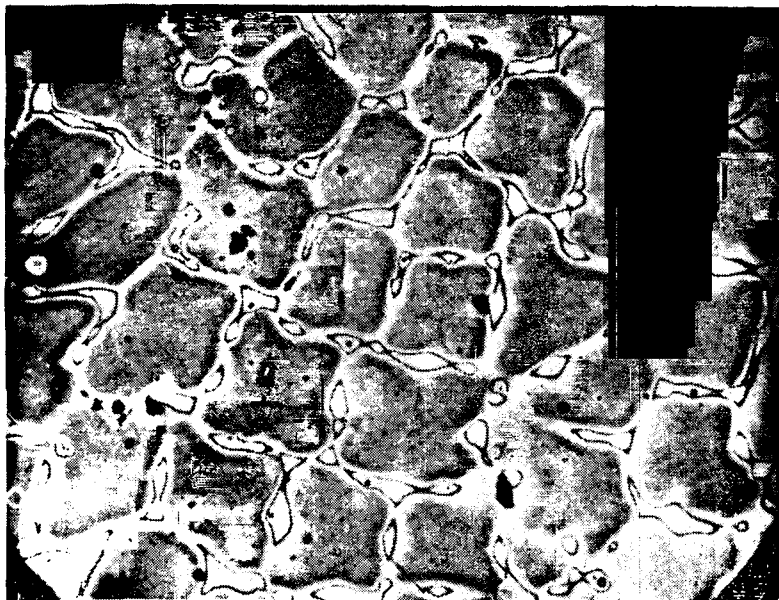


Fig. 100 20

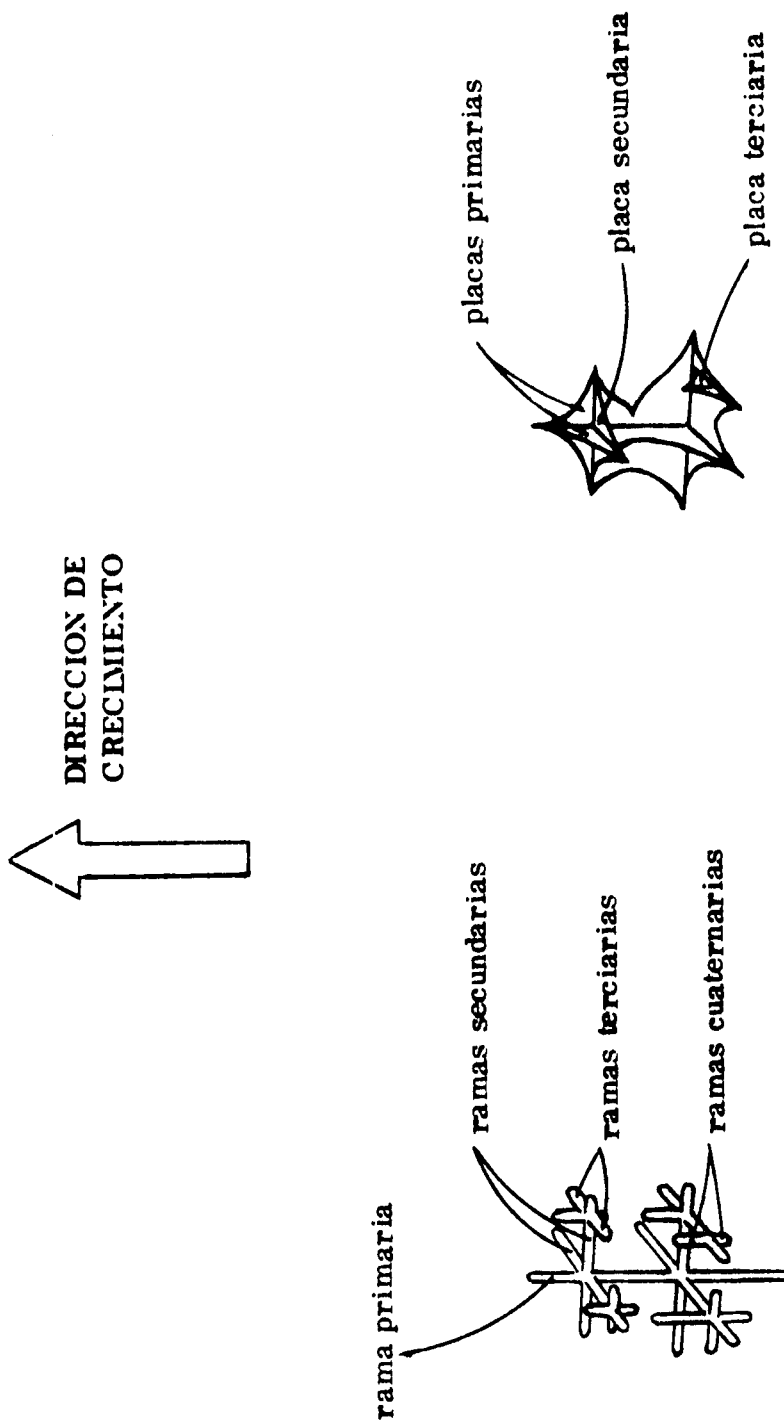


FIGURA 101



Fig. 17021



Fig. 17030

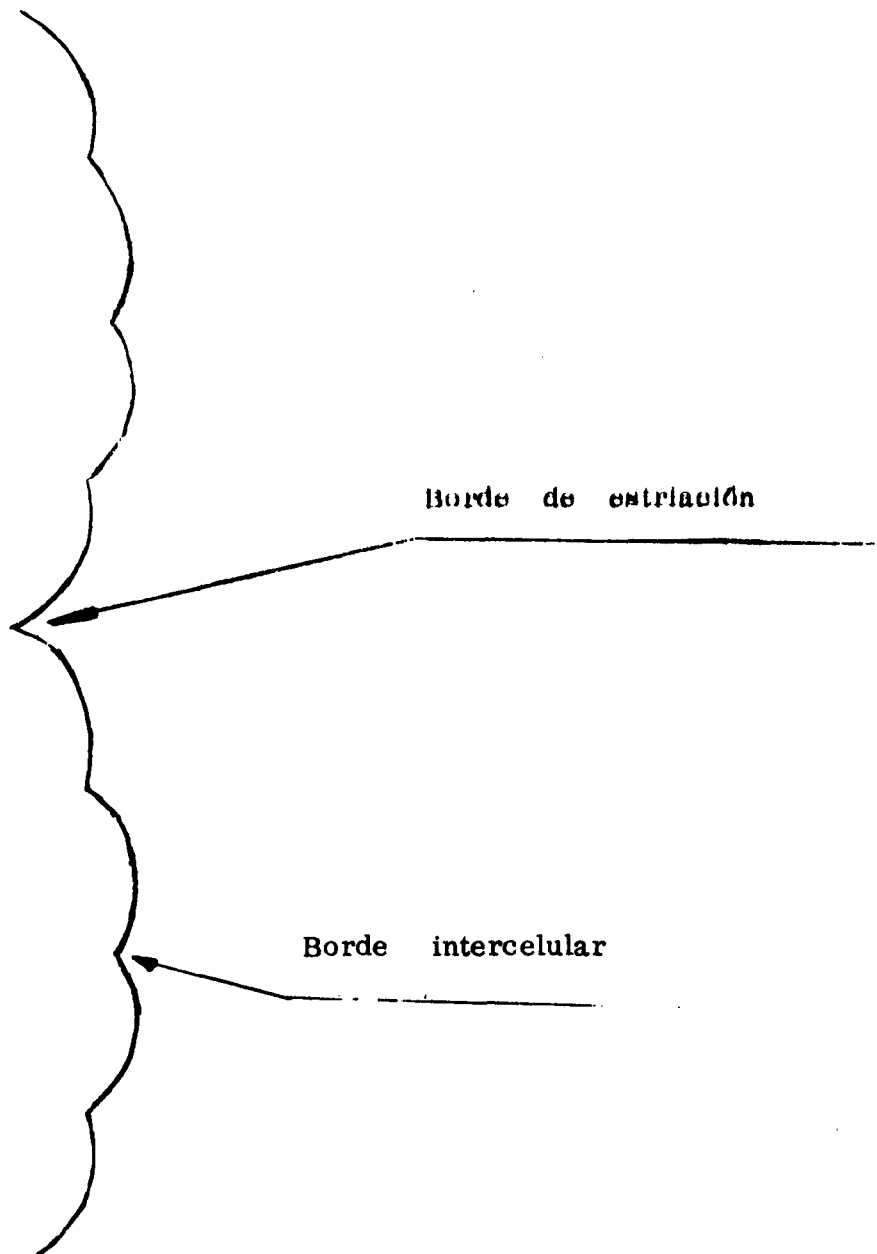


FIGURA 104

c₃) Aleaciones exagonales

Los trabajos de Audero y Biloni (102) son los que han clarificado completamente la morfología tridimensional del crecimiento cooperativo de dendritas en condiciones extremas de S.C. existiendo un gradiente positivo de temperatura frente a la interfaz sólido-líquido. La Fig. 105 ilustra esquemáticamente la muestra analizada por dichos autores quienes utilizaron la técnica de "congelar" la posición de la interfaz acelerando bruscamente el crecimiento por medio de un chorro de agua de refrigeración. A través de una metalografía muy elaborada, la utilización de capas epitaxiales que producen colores de interferencia, y múltiples cortes en los tres planos ortogonales los citados autores pudieron llegar a un acabado modelo tridimensional de crecimiento. Las Figuras 106-118 indican algunos de los múltiples análisis metalográficos realizados tanto en la zona de crecimiento correspondiente al "sólido" de la Fig. 105 como a la zona "sólido-líquido" de dicha figura. Al mismo tiempo ilustran el modelo tridimensional resultante, Fig. 114. Del conjunto de figuras resulta claro que la observación metalográfica en un solo plano no es suficiente para obtener condiciones correctas acerca de las características morfológicas de la subestructura. Por ejemplo, la observación de la fig. 109 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°. Los acoples de secciones transversales y longitudinales, como los de las Figuras 110-113, 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. 112, por ejemplo, corresponde a una sección longitudinal coincidente con el plano basal y corta a las dendritas en el medio de las placas. En ello 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. 114 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° 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 Figuras 115-118, que corresponden a la región "sólido-líquido" que aparece en la Fig. 106 provee una información muy importante acerca de la morfología y las características de crecimiento. La característica de "placas" observada en la morfología de la región "sólido" y presentada en la Fig. 114 no es una morfología de crecimiento. Las Figuras 115-118 muestran claramente que las dendritas son originalmente cuerpos cilíndricos con ramas secundarias discretas; observese, por ejemplo, las inestabilidades en las formas cilíndricas de las Figuras 115 c) y d) como así también la vista longitudinal de las Figuras 116 a 117 en dos planos perpendiculares. Estas ramas desaparecen durante el crecimiento a través de un mecanismo de engrosamiento y coalescencia de ramas vecinas (113)(115). 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 Figuras 115 a 118 se puede notar otro hecho importante; Comparando las figuras 115 a-d, correspondientes a diferentes secciones transversales paralelas a la interfaz, la fig. 116, paralela al plano basal y la fig. 118 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. 105 y está en un completo acuerdo con los resultados obtenidos en hielo por Harrison y Tiller (119). Esto puede ser explicado teniendo en cuenta las características anisotrópicas de la interfaz S-L del Zn: la energía interfacial tiene un valor mínimo cuando la interfaz coincide con el plano basal (63). Por lo tanto la interfaz desarrollará una morfología tal que la mayor cantidad de superficie esté lo más próximo posible al plano basal.

Por otra parte la dirección $\langle 0001 \rangle$ en lo que crecen algunas ramas secundarias y de orden superior coincide con la dirección de crecimiento dendrítico de segunda importancia determinada por Weinberg y Chalmers (92). El aspecto que muestra la subestructura en el plano (0001) es similar al encontrado en hielo por Harrison y Tiller (119).

- Figura 105** Según referencia (102) (31) Representación esquemática de la cristalografía de crecimiento dendrítico y los planos de observación considerados.
- Figura 106** Según referencia (102) (31) Subestructura dendrítica observada en el plano transversal $(10\bar{1}0)$, paralelo a la interfaz. Técnica de capas delgadas de óxido (CDO), campo claro 60 x
- Figura 107** Según referencia (102) (31) Igual a la figura anterior pero con mayor detalle y diferente tiempo de oxidación Técnica CDO. x 135
- Figura 108** Según referencia (102) (31) Subestructura dendrítica observada en el plano longitudinal (0001) . Las dendritas crecieron de izquierda a derecha. Técnica CDO. x 60.
- Figura 109** Según referencia (102)(31) Micrografías acopladas mostrando la subestructura dendrítica tal como se la observa en el plano basal y en el plano paralelo a la interfaz. Notense las ramas de orden superior que crecen a 60° . Técnica de CDO. x 50.
- Figura 110** Según referencia (102)(31) Micrografía similar a la figura anterior. En este caso la sección longitudinal pasa por el medio de las dendritas. Técnica de CDO. x 50.
- Figura 111** Según referencia (102)(31) Micrografías acopladas mostrando la subestructura dendrítica tal como se la observa en un plano paralelo a la interfaz y en un plano longitudinal $(\bar{1}2\bar{1}0)$. Notense en este plano las ramas de orden superior que crecen en la dirección $\langle 0001 \rangle$ Técnica CDO. x 55.
- Figura 112** Según referencia (102) (31) Micrografía similar a las de las Figs. 109 y 110 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 x 50.

Figura 113 Según referencia (102)(31)

Sección transversal de la subestructura dendrítica. Las flechas muestran los dos tipos de ramas de orden superior. Técnica CDO. x 50

**Figura 114 Según referencia (102)(31)
(a-b-c-d)**

Esta figura muestra un modelo tridimensional de la subestructura dendrítica tal como se observa en la región "sólida" de la muestra. La construcción de este modelo se basa en las fotomicrografías mostradas anteriormente. Las figuras muestran los tres planos ortogonales de observación que cortan a la subestructura en diferentes lugares.

**Figura 115 Según referencia (102) (31)
(a-b-c-d)**

Distintas secciones transversales situadas en la región "sólido-líquido" de la muestra, a diferentes distancias de las puntas de las dendritas (ver Fig. 105) a) 1,40 mm. b) 0,90 mm, c) 0,25 mm, d) 0,10 mm. Técnica CDO. x 50

Figura 116 Según referencia (102)(31)

Acople de fotomicrografías 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. 112. A la derecha, las dendritas son cortadas en la mitad, se pueden observar inestabilidades en las placas. Comparar con la Fig. 110. Técnica CDO. x 50

Figura 117 Según referencia (102)(31)

Corte longitudinal coincidente con el plano basal, que pasa por el medio de las dendritas. Notese la existencia de inestabilidades (ramas a 60°) cuando se compara con la Fig. 110. Técnica CDO. x 100.

Figura 118 Según referencia (102)(31)

Acople metalográfico entre un plano paralelo a la interfaz y un plano longitudinal coincidente

con el (1210) . Notese 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 CDO. x 50

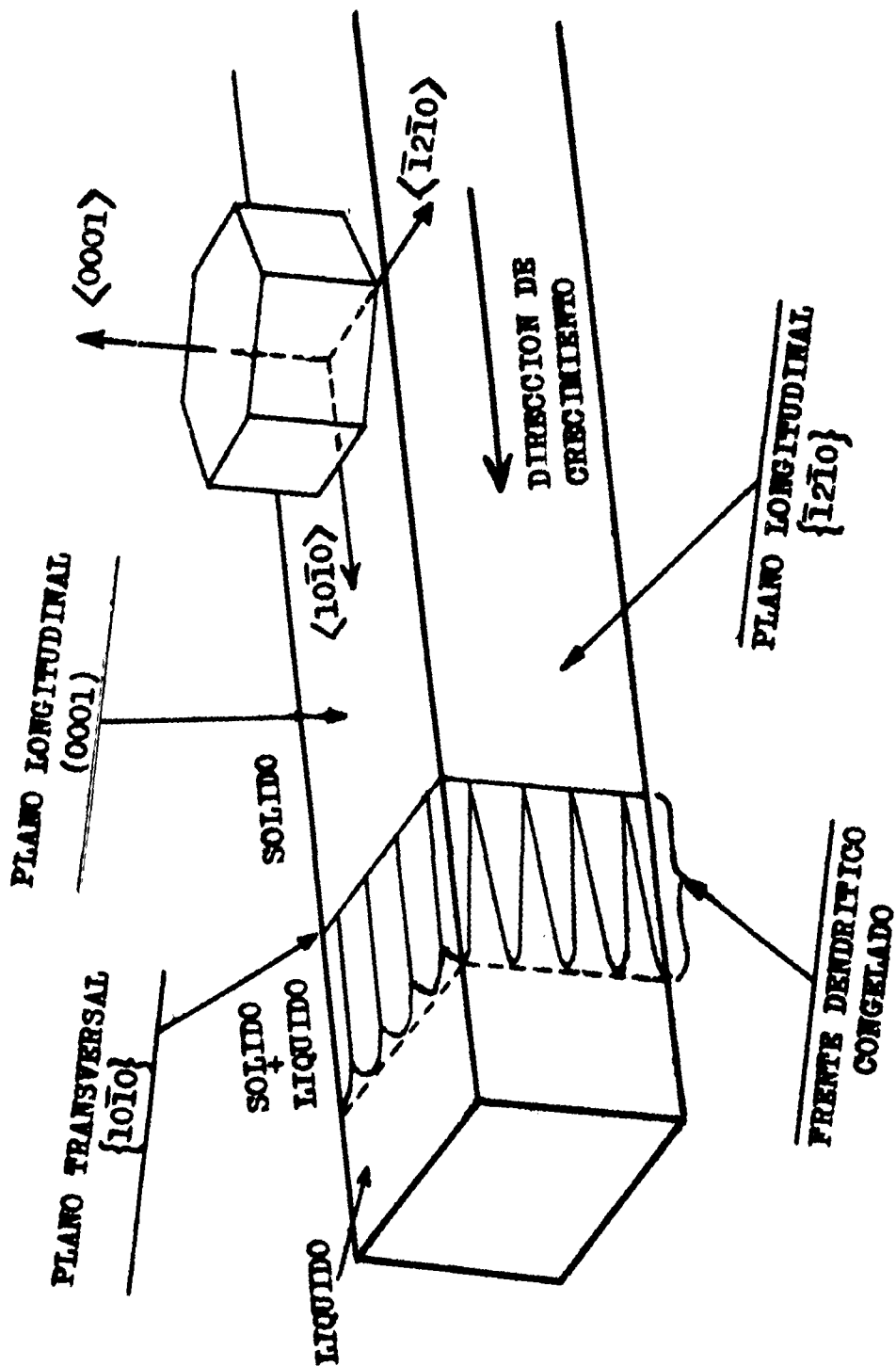


FIGURA 105

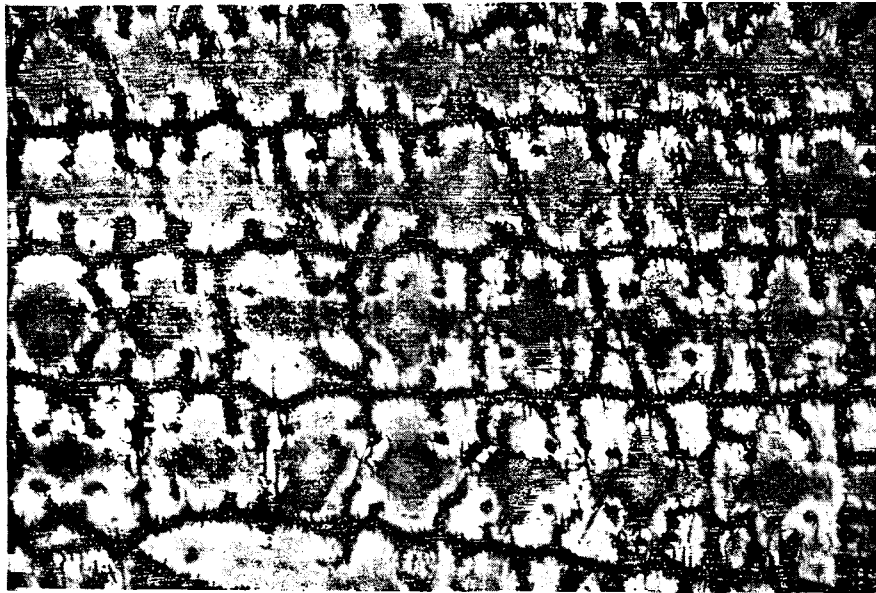


FIGURA 106



FIGURA 107



FIGURA 1020



↑
 { dirección de
 crecimiento
 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$

{ plano
 longitudinal
 (0001)

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

FIGURA 1021

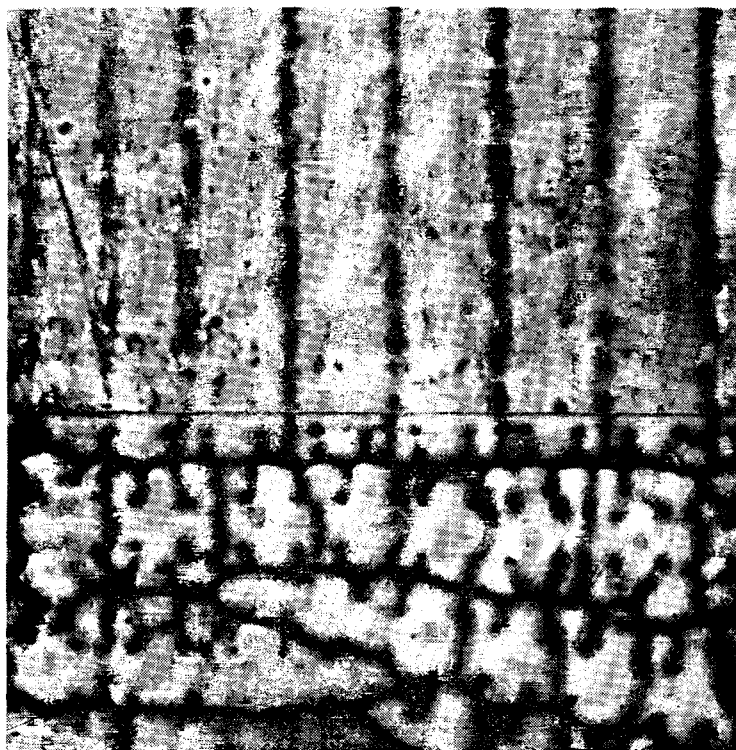


Figura 110

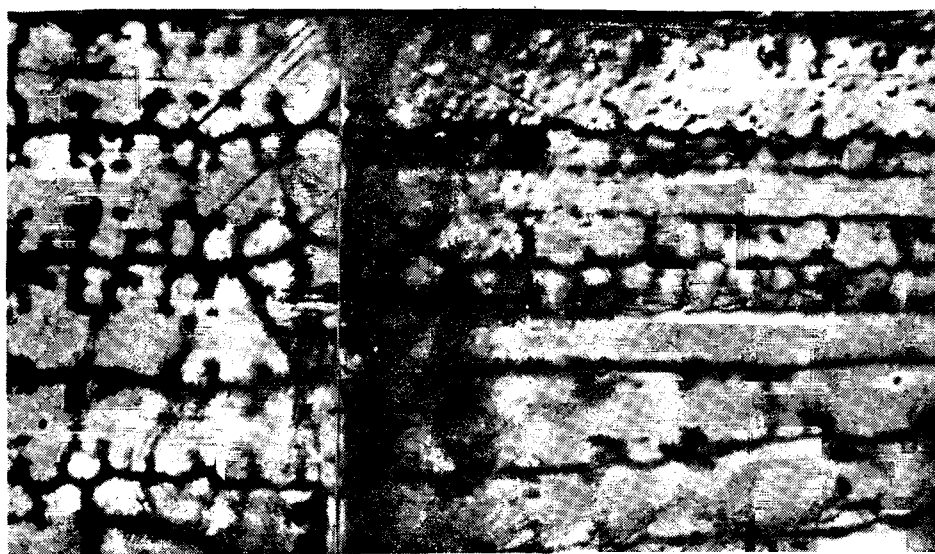


Figura 111

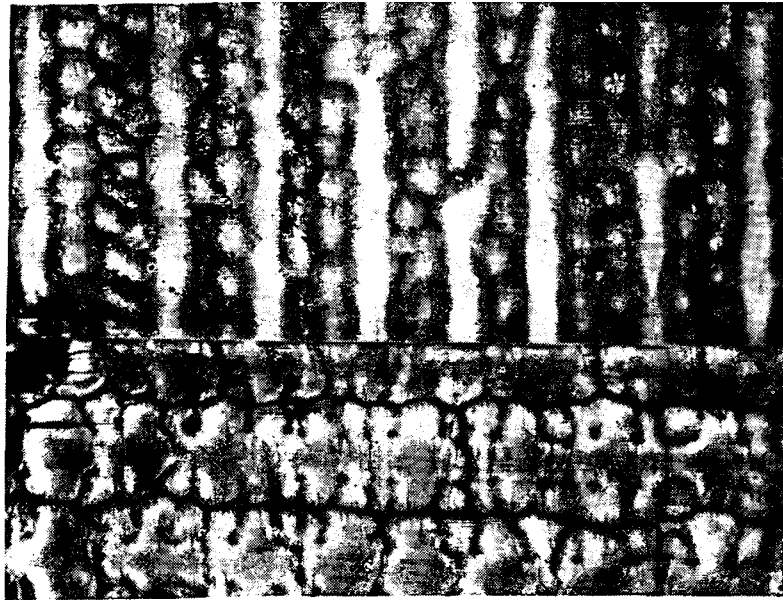
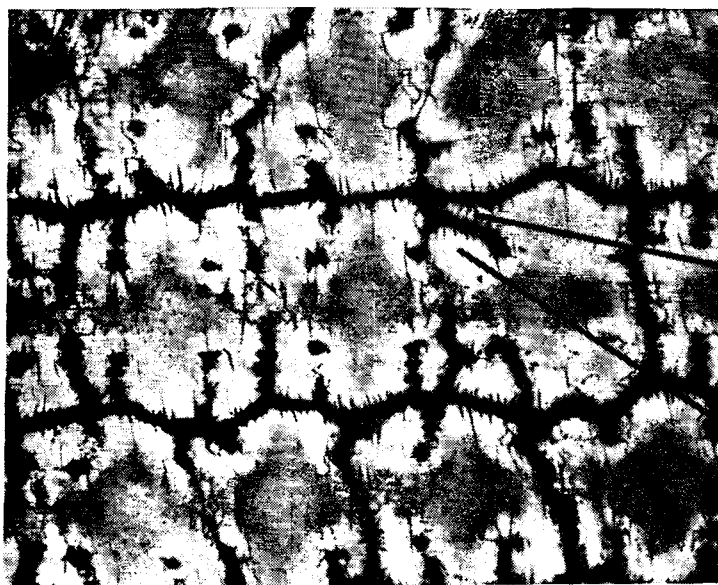


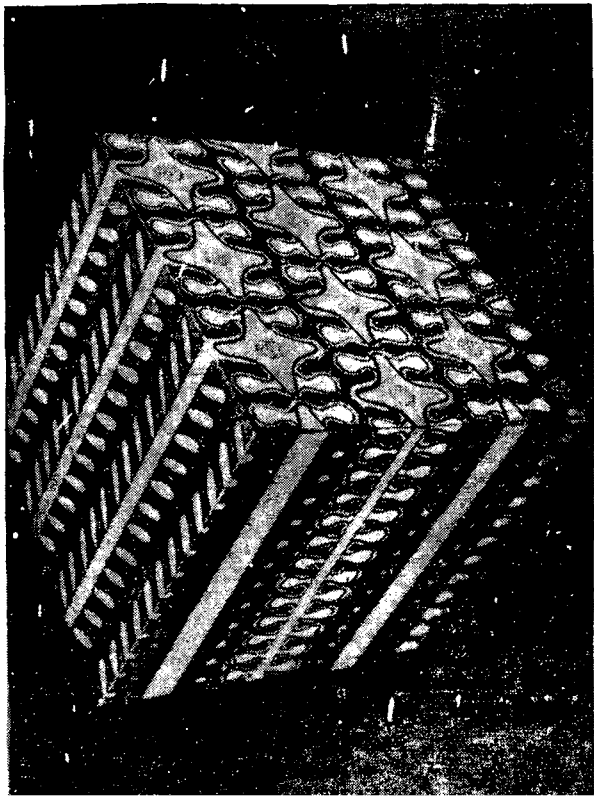
Figura 112



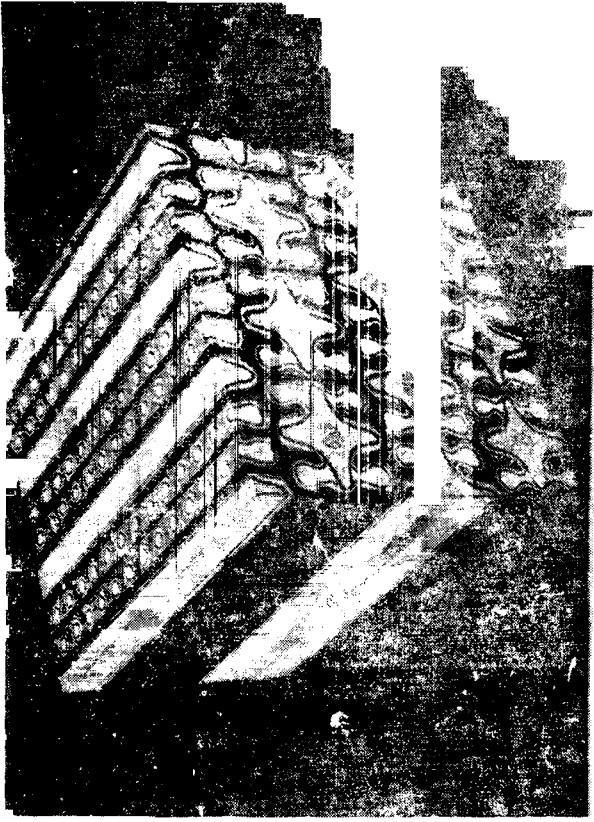
{ Rama de orden superior
Yacente en el plano (0001)
Dirigida hacia $\langle 10\bar{1}0 \rangle$

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

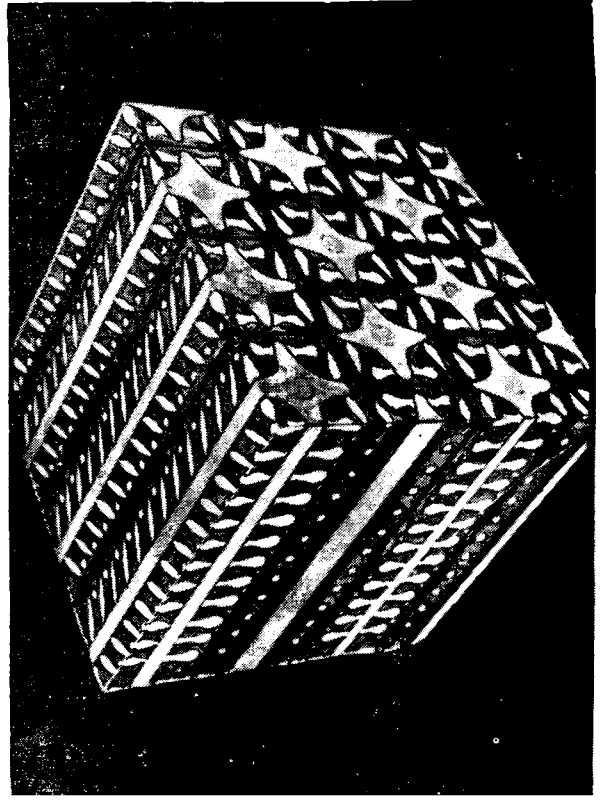
Figura 113



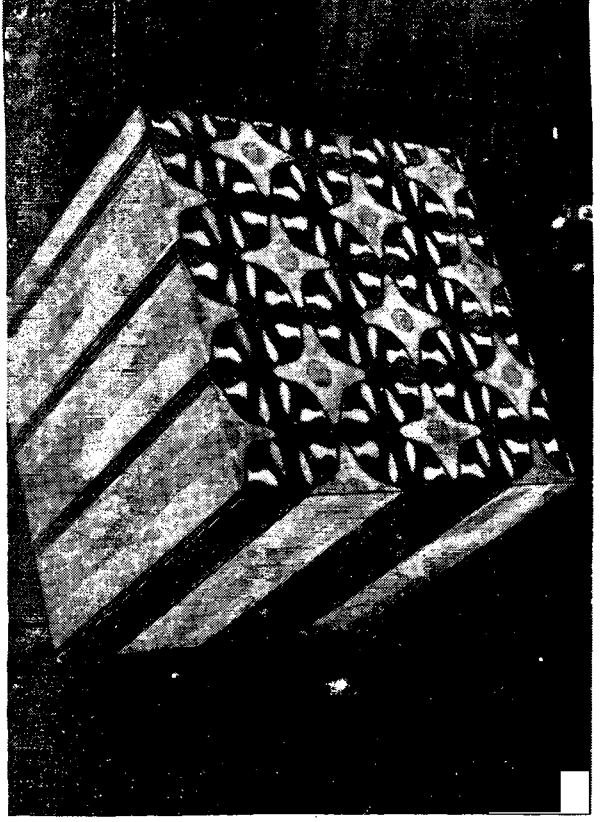
a



b

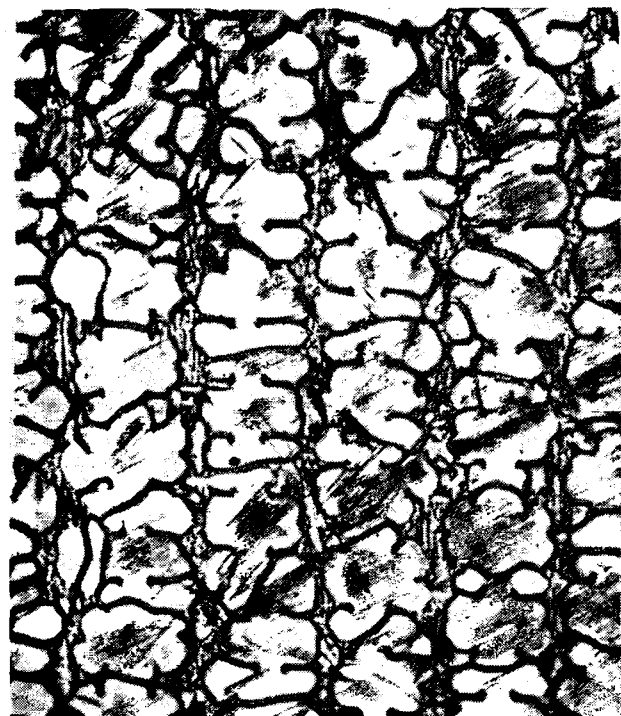


c

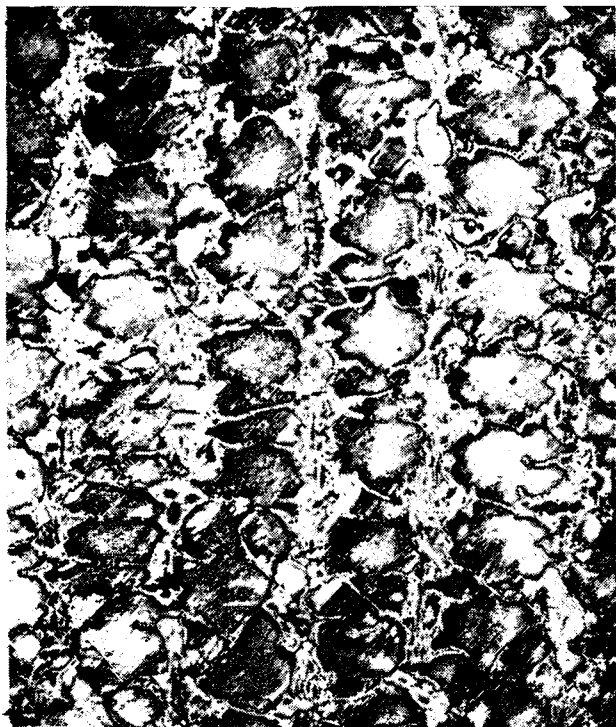


d

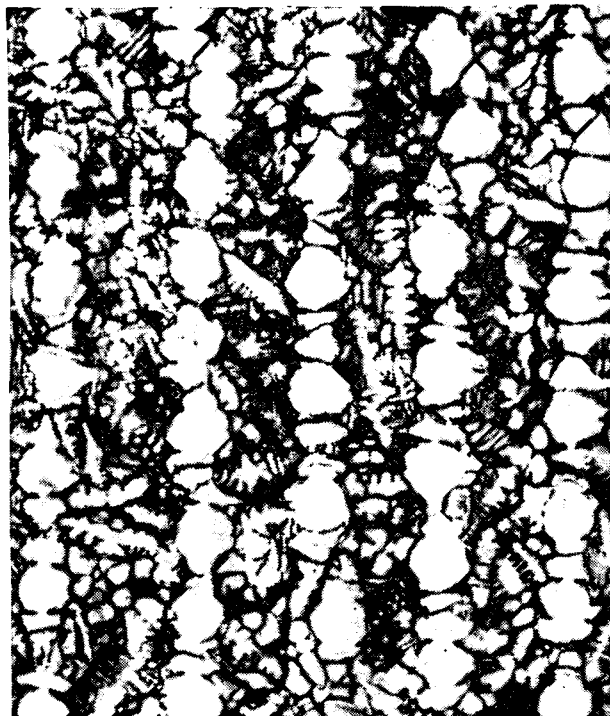
Figura 114



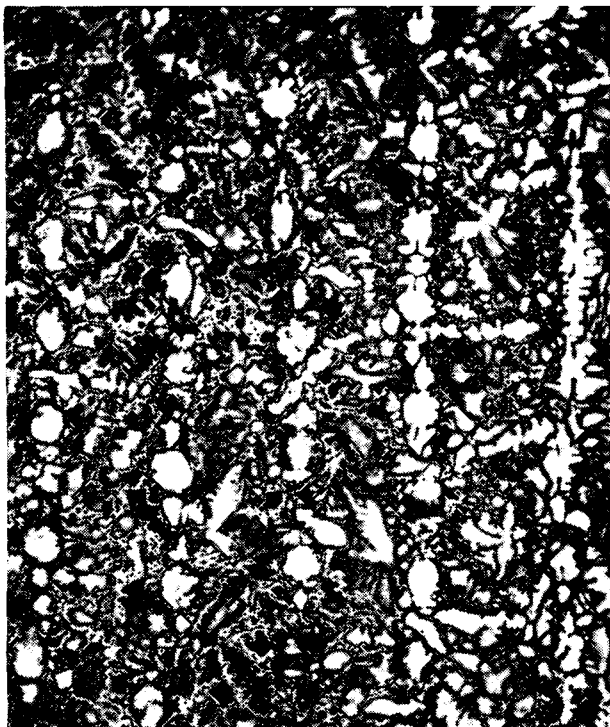
a



b



c



d

Figura 14



Figura 146

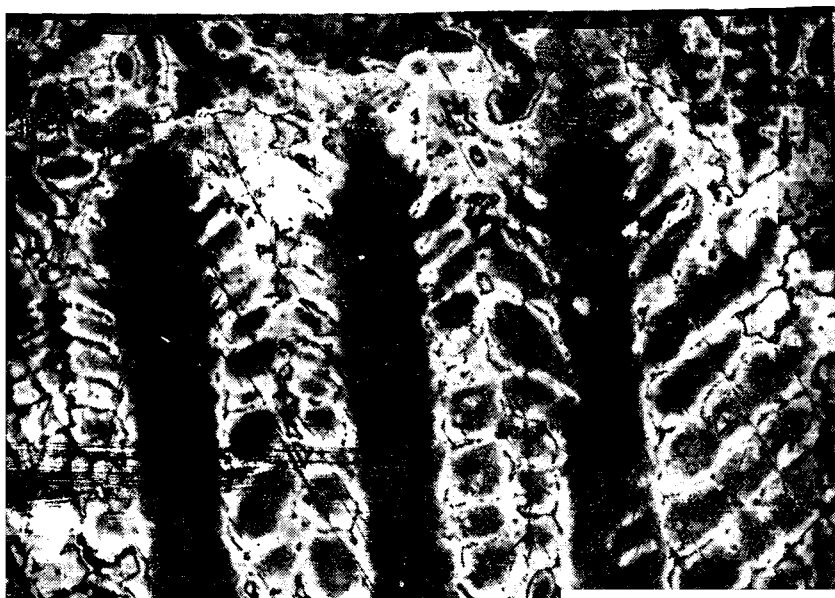


Figura 147



Figura 118

III e. Crecimiento cooperativo de las dendritas

La sección anterior muestra que aparte de las diferencias provenientes de la cristalográfia de cada aleación el rasgo común en todos los casos es el crecimiento cooperativo de las dendritas en presencia de un gradiente positivo de temperatura. La forma de distribución de estas dendritas, fundamentalmente el espaciado existente entre las mismas como una función de los variables de crecimiento, ha sido tratado recientemente por Bolling y Fainstein (12). Estos autores asumen que en el crecimiento cooperativo la punta de la dendrita puede ser tratada como un paraboloide de revolución en forma análoga al de la dendrita que crece libremente en un líquido termicamente sobreenfriado (52) (121-122). La distribución, pues estará formada por dendritas separadas por distancias λ y que ocupan una zona sólido + líquido de ancho W , Fig. 119.

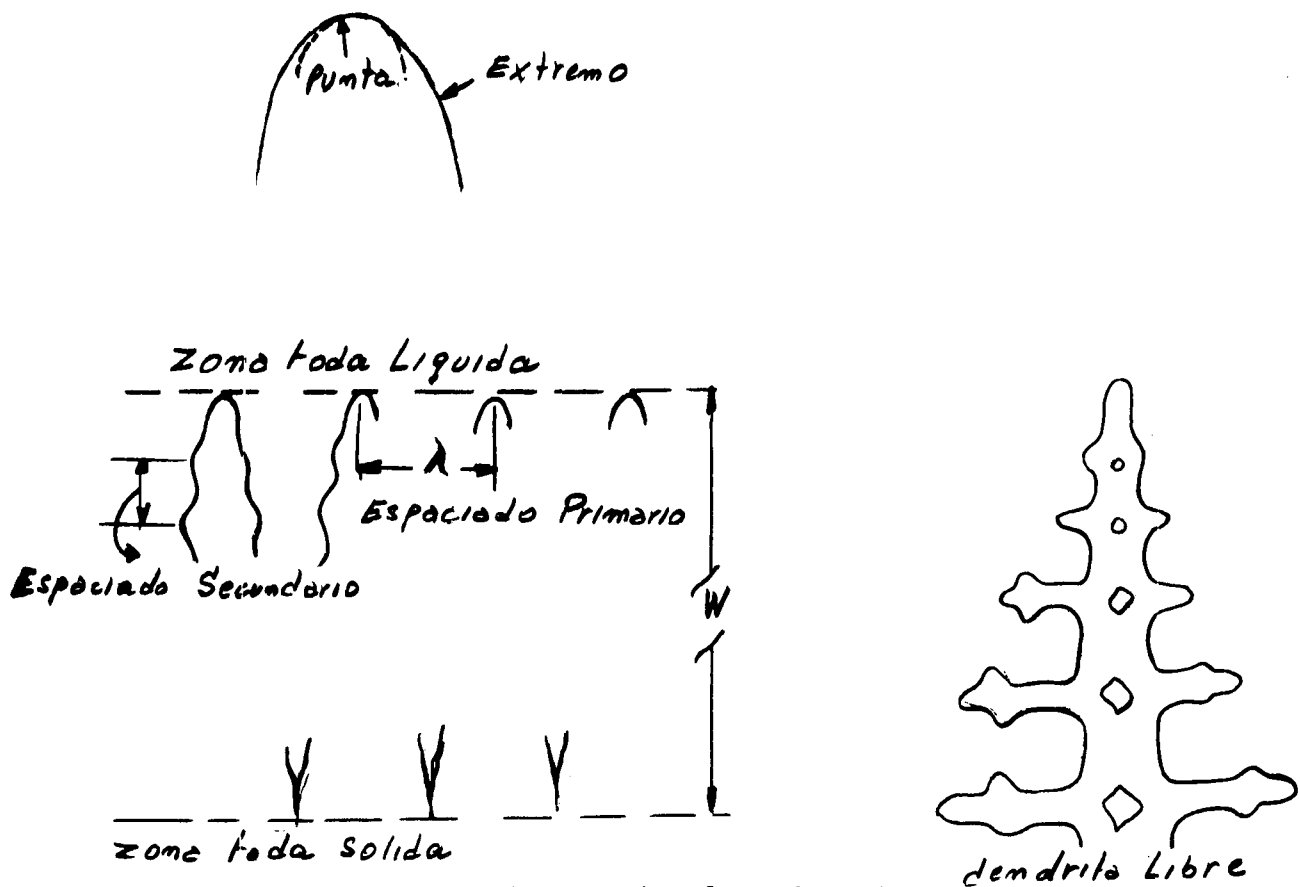


Fig. 119 Según referencia (120)
Representación esquemática donde se indica la forma de paraboloide del extremo de la dendrita, en el caso de una dendrita libre y de una distribución de crecimiento cooperativo.

Bolling y Fainstein determinan expresiones capaces de relacionar las variables de crecimiento involucradas en los experimentos de crecimiento unidireccional es decir V = velocidad de avance de la interfaz y G : gradiente en el líquido con y obtienen

$$\lambda = \frac{8 D_1}{V_0} \quad (71)$$

D_1 = Coeficiente de difusión del soluto en el líquido y V_0 una velocidad calculable por la siguiente expresión.

$$V_0 = \frac{V + K_1 G_1}{\Delta H} \quad (72)$$

K_1 = conductividad térmica del líquido

ΔH = entalpía de fusión de la aleación.

Esta racionalización compara en forma muy buena con los resultados experimentales obtenidos por Bell y Winegard (118), Kotler, Casey y Cole (123) y Jin (124).

III. f Superdendritas

El crecimiento cooperativo de dendritas del tipo analizado anteriormente es muy común en los lingotes, esencialmente en la estructura columnar. Las puntas de las dendritas forman en realidad un frente plano con depresiones existentes detras de él tal cual se aprecian en la Fig. 119. Cole y Bolling, trabajando con aleaciones en base plomo(125) fueron los primeros en observar que un diferente tipo de estructura puede aparecer. Este tipo de estructura, llamado "superdendritas", corresponde también a un crecimiento cooperativo cuya característica más importante es la de presentar una morfología del tipo "diente de sierra" en que aparecen algunas dendritas más adelantadas que otras en su avance, Fig. 120.

Luego de los trabajos de Cole y Bolling la estructura fué observada en diferentes aleaciones: acero de tenor medio de carbono (126), superaleaciones de base níquel (127) y Al-Cu (128). Tanto en esas aleaciones como en las de base Pb la condición más aparente, necesaria para la aparición de la subestructura de superdendritas es que el gradiente en el líquido, G_1 , tienda a cero. En un reciente trabajo Fainstein y Bolling

(129) analizan. i) el origen de las superdendritas, ii) las variaciones de gradiente de temperatura en el sólido requeridas para su formación y iii) el tamaño del espaciado de las superdendritas, el que es del orden de milímetros. Los mismos autores concluyen que una posterior evolución de la interfaz es posible en lo que una o varias de las dendritas del frente que avanza pueden superar el avance de las restantes, por supuesto en sistemas donde el gradiente de temperatura es prácticamente nulo. Ese sería el origen de las enormes dendritas observables en grandes lingotes. A este tipo pertenecería la dendrita observada por Chernov en 1868 en el rechufe de un lingote de acero y que tenía 39 cm de largo.

Fig. 120 Según referencia (125)
Superdendritas en una aleación Pb-Sn.

SOLID

LIQUID

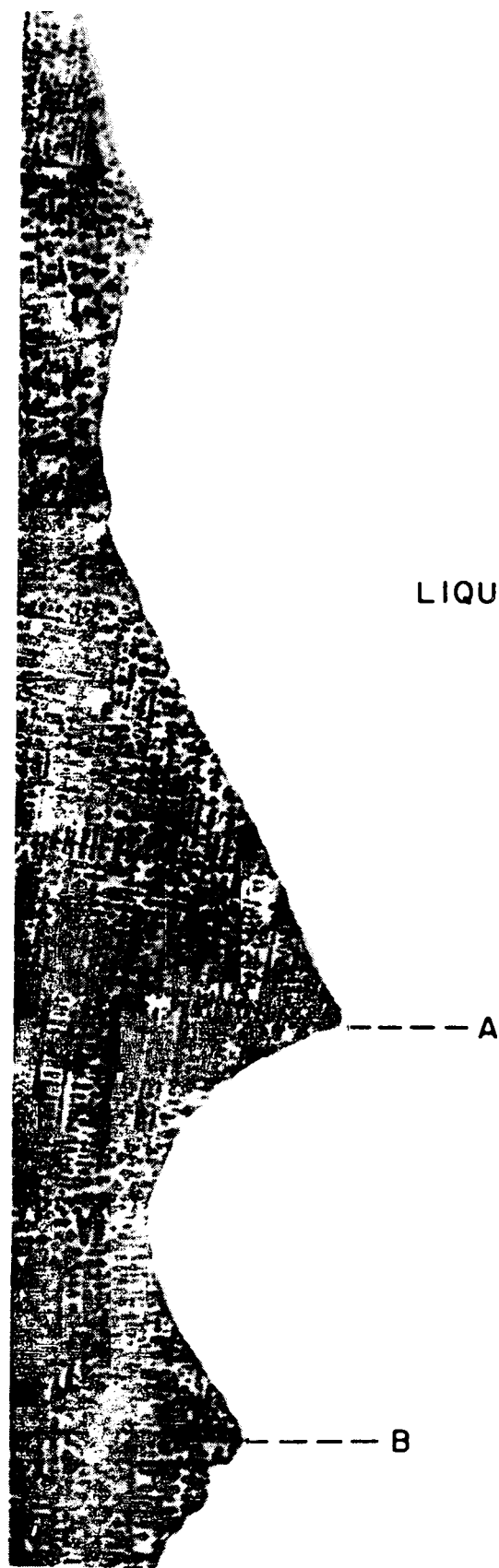


Fig. 1200
Superdendritas en Sn-Pb

III. g Segregación asociada al crecimiento dendritico cooperativo

Cuando se trató la subestructura celular dijimos que la segregación asociada a la misma era cualitativamente la misma para toda la evolución de la inestabilidad de la interfaz como una función del S.C. Por razones didácticas nos extendimos en ese momento sobre las características de la segregación asociada a las células. En esta sección nos hemos de referir a la segregación asociada al crecimiento cooperativo de dendritas que es el que se produce cuando las condiciones de S.C se maximizan.

El grado de segregación asociado a la subestructura se encuentra relacionado con la geometría de la misma. Al tratar el caso de las células bidimensionales y exagonales hicimos mención a los trabajos de Kramer, Bolling y Tiller (67) quienes intentaron resolver el problema a través de un modelo simple de células, que no considera la inestabilidad correspondiente a los nodos. En el modelo de estos autores, cuando la subestructura presenta características francamente dendríticas la protuberancia que avanza en el líquido tiene forma de paraboloide de revolución y el cálculo del k_e asociado a ella puede realizarse según el modelo de dendrita libre propuesto por Bolling y Tiller (52)

$$k_e = \frac{k_0}{1 + (1-k_0) \frac{V\ell}{2D} \exp\left(\frac{V\ell}{2D}\right) E_1\left(\frac{-V\ell}{2D}\right)} = \frac{k_0}{1 - (1-k_0)\psi} \quad (73)$$

ℓ = radio de curvatura de la punta de la dendrita
 E_1 = función exponencial
 Para $\psi \rightarrow 1$ $k_e \rightarrow 1$
 $\psi \rightarrow 0$ $k_e \rightarrow k_0$

El factor que hace variar ψ es $\frac{V\ell}{2D}$ y pequeños valores del mismo hacen tender ψ a cero. Por consiguiente $\frac{V\ell}{2D}$ para $\frac{V\ell}{2D} < 1$. $k_e \rightarrow k_0$.

Para condiciones máximas de S.C. ℓ se hace del orden de 5×10^{-4} por lo que el valor del factor $\frac{V\ell}{2D}$ será del orden de 10^{-3} y $k_e \approx k_0$. En el otro extremo de la

morfología celular, es decir células bidimensionales, $\ell \rightarrow \infty$ y $k_e \rightarrow 1$. Entre ambos extremos el tratamiento se hace de acuerdo a la teoría descriptiva a que hicimos referencia al tratar la subestructura celular. Las medidas de k_e realizadas por Kramer y coautores (67) indican que a medida que el crecimiento asume características dendríticas $k_0 \rightarrow k_e$, Fig. 70 Biloni y Bolling (41) determinaron una ecuación capaz de responder con buena aproximación a las medidas efectuadas por Kramer y coautores. La misma se ha superpuesto con línea llena en la Fig. 70

$$k_e \geq k_0 + \frac{D_L k_0}{m_L (1-k_0)} \cdot \frac{G}{V C_{\infty}} \quad (74)$$

Vemos que depende fundamentalmente del factor $\frac{G}{V C_0}$ que es el que indica de alguna manera el S.C. existente. Cuando el S.C. es alto y por consiguiente $\frac{G}{V C_0}$ pequeño $k_e \rightarrow k_0$. Luego, se hace evidente que en condiciones de crecimiento dendrítico cooperativo la segregación estará condicionado por el hecho que k_e prácticamente coincide con k_0 .

La distribución del soluto en los espacios intercelulares dendríticos en el crecimiento cooperativo tiene singular importancia toda vez que es el tipo de subestructura predominante en la zona columnar de las piezas y lingotes obtenidos por fundición; por consiguiente habrá una relación estrecha entre el grado de segregación y las propiedades físicas y mecánicas de las piezas. Es por ello que el número de trabajos existentes sobre este tema tanto en aleaciones modelo del tipo Al-Cu Sn-Pb, etc., como en aceros de importancia tecnológica es elevado (130). Flemings y coautores (112-114) (131-133) se han ocupado extensamente de este tema y han adoptado un modelo de crecimiento celular dendrítico o dendrítico cooperativo a través del cual intentan predecir los índices de segregación. Toman como punto de partida la ecuación de Scheil o Pfann que hemos visto en la primera parte de esta obra cuando se trató la distribución del soluto en presencia de una interfaz plana:

$$C_s = k_0 C_0 (1 - g)^{k_0 - 1} \quad (75)$$

Esta ecuación derivada para la segregación normal puede ser aplicada a la interdendrítica si se hacen las siguientes suposiciones (130).

- a) No existe sobreenfriamiento previo a la nucleación de fases primarias o secundarias
- b) No hay flujo macroscópico de masa, sea por gravedad o debido a contracciones de rechupe u otros tipos.
- c) El sobreenfriamiento de la interfaz por efecto cinético o capilaridad es despreciable.
- d) El sobreenfriamiento constitucional es despreciable.
- e) El valor k_0 se aplica en la interfaz
- f) El gradiente térmico en el líquido es nulo
- g) No hay difusión en el sólido en el curso de la solidificación

Este modelo, sin duda de aplicación limitada, es el único que hasta el momento intentó una descripción cuantitativa de la microsegregación. El mismo da una distribución homotética y los trabajos de Flemings y coautores (113-114) dan resultados cualitativa y cuantitativamente aceptables con el modelo propuesto en aleaciones Al-Cu y especialmente en acero 4340. Sin embargo los trabajos de Tresh y coautores (134) abrieron la polifmía al determinar en el mismo tipo de acero que la distribución de soluto no poseía en las dendritas una distribución homotética sino una meseta de distribución de soluto, seguida de un brusco aumento de composición en las zonas interdendríticas. Esto supondría que el modelo de mezcla completa no funcionaría sino que, por el contrario, se formaría una capa de líquido enriquecida en soluto en la interfaz S-L durante el engrosamiento de las dendritas durante la solidificación.

Recientemente Calvo y Biloni (135) determinaron la segregación de soluto en el crecimiento cooperativo de dendritas en una aleación de Al - 1 % Cu, cuyo coeficiente de partición es bien conocido. Para ello desarrollaron una técnica de oxidación anódica cuyos colores de interferencia fueron correlacionados con la segregación local. De esta manera lograron obtener un mapa muy detallado de la microsegregación asociada a las células dendríticas tanto desde el punto de vista cualitativo como cuantitativo. La Fig. 121 indica la correlación encontrada por dichos autores entre la concentración de cobre, expresada en ppm y el espesor de la capa de óxido, expresada en Å. La técnica desarrollada permite la observación de hasta un máximo de 4 órdenes del rojo.

Tal como Bond y coautores lo determinaron (81) las regiones más segregadas en este caso los nodos, presentan una capa de óxido más fina y como resultado un índice menor para el mismo color. Por ejemplo, en los nodos los primeros órdenes del rojo son intensos (marcado R_1 en la Fig. 121) En las regiones donde la capa de óxido es mas gruesa, como resultado de una menor concentración de cobre, los rojos son más claros y el R_4 (rojo de orden cuatro) corresponde a un tono rosa. La técnica utilizada da un panorama exacto de la morfología de la subestructura tal como puede ser observado en la Fig. 122. Las Figuras 122 y 123 indican la superposición de las técnicas de capas epitaxiales y de microsonda donde las manchas de contaminación revelan los lugares del análisis "in Situ" de la sonda. Por un parte las Figuras 124-126 corresponden a la distribución de cobre a lo largo de diferentes secciones de la subestructura las que corresponden a las de tipo X, tipo $\perp$ y tipo + definidas por Kattamis y Flemings (113). Los resultados obtenidos indican

- a) En la distribución tipo +, Fig. 124 aparece una distribución de soluto similar a la determinada por Kattamis y Flemings (113) y Tresh y coautores (134) para el acero 4340
- b) En la distribución tipo $\perp$, Fig. 125, aparece una continua variación de Cu desde el Centro a la periferia de las células dendríticas.
- c) En la distribución tipo X, Fig. 126, también aparece una continua variación de Cu desde el centro a la periferia. El mínimo de 0,3 % Cu determinado en el Centro

concuerda razonablemente con el valor de 1,3 % Cu obtenido por Bower y coautores (114) para la aleación Al-4,5 % Cu lo mismo que con el valor de 1,38 % Cu obtenido teóricamente (135) cuando se considera la difusión durante la solidificación para una aleación Al-4,5 % Cu.

A partir de ese mínimo de concentración se observa un continuo aumento de la concentración de Cu hacia la periferia de las células dendríticas. La mayor concentración es observable en los nodos de los espacios interdendríticos en los cuales aparece, muy a menudo y como segunda fase, el intermetálico Al_2Cu . Esta alta concentración es el resultado del último transiente de solidificación en los estrechos canales de líquido que queda atrapado entre las células dendríticas durante el crecimiento cristalino (137-138). La combinación de la técnica de capas epitaxiales con la microsonda, utilizada por Calvo y Biloni (135), permitió obtener un claro panorama de los mecanismos que actúan durante la solidificación en el crecimiento cooperativo de dendritas. Los colores de interferencia detectados por dichos autores, dentro de las células dendríticas pueden ser asimilados a las líneas de isoconcentración determinadas por Kattamis y Flemings en acero 4340, toda vez que los perfiles de concentración tienen una forma similar a los analizados por estos autores para el caso de la distribución del Ni, Cr y Mn en estructuras columnares, Fig. 127. Resultados análogos fueron obtenidos por Meldford y Granger (139) en aceros de baja aleación. Por consiguiente el mecanismo más probable y mejor soportado es el de mezcla completa. La difusión del soluto a través del líquido en los espacios intercelulares dendríticos de como resultado una distribución homogénea del mismo. Por consiguiente la distribución del soluto en el sólido será cercana a la analizada por Scheil (10) y Pfann (11).

Fig. 121 Según referencia (135)

Relación entre la concentración local de Cu, medida en ppm, y el espesor de la capa de óxido, medida en Å. El espesor fue obtenido considerando un índice de refracción de la capa de óxido de 1,65. Como complemento del gráfico se detallan sobre la curva los diferentes tonos u órdenes de los colores obtenidos,
R = Rojo; Z = Azul; V = Verde; A = Amarillo.

Fig. 122 Según referencia (135)

Subestructura celular dendrítica tal cual es observada en una sección transversal de la estructura columnar, luego de la oxidación anódica. Numerosos detalles aparecen: i) efecto de "coring" revelado por los diferentes colores, función de la concentración local de Cu; ii) morfología de la subestructura celular dendrítica, claramente revelada; iii) aparece el complicado espacio intercelular dendrítico con zonas de muy diferentes concentraciones. La mayor concentración corresponde a los nodos; iv) la segregación de borde de grano que se observa corresponde a la posición que ocupaba el mismo en el momento en que el proceso de solidificación terminaba; v) las marcas de contaminación de la microsonda indican la combinación de ambas técnicas.

Fig. 123 Según referencia (135)

Superposición de la técnica metalográfica y la microsonda en un perfil X en el que se analiza la distribución de Cu en las ramas primarias.

Fig. 124 Según referencia (135)

Distribución de soluto tipo +y que en este caso corresponde a la distribución de Cu a lo largo de las ramas secundarias. Es posible observar una distribución periódica del soluto.

Fig. 125 Según referencia (135)

Distribución de soluto según un corte tipo $\perp$.

Fig. 126 Según referencia (135)

Distribución de la segregación de Cu correspondiente al tipo X y a la Fig. 123. La mayor concentración corresponde a uno de los nodos de la Fig. 123.

Fig. 127 Según referencia (113)

Morfología de la subestructura celular dendrítica y distribución de diferentes solutos en un acero 4340 ln. un corte $\perp$ de la misma.

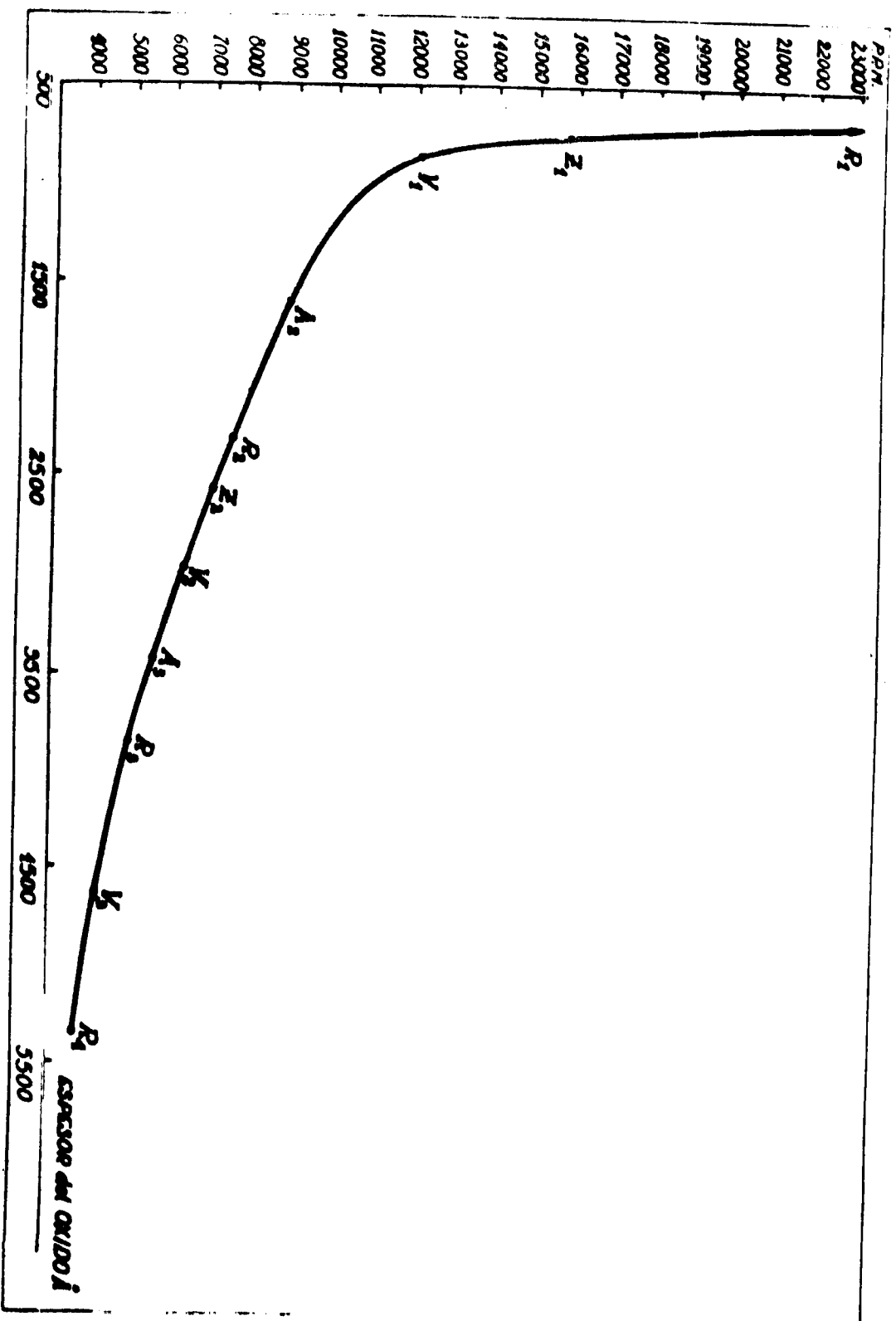


FIGURA 121

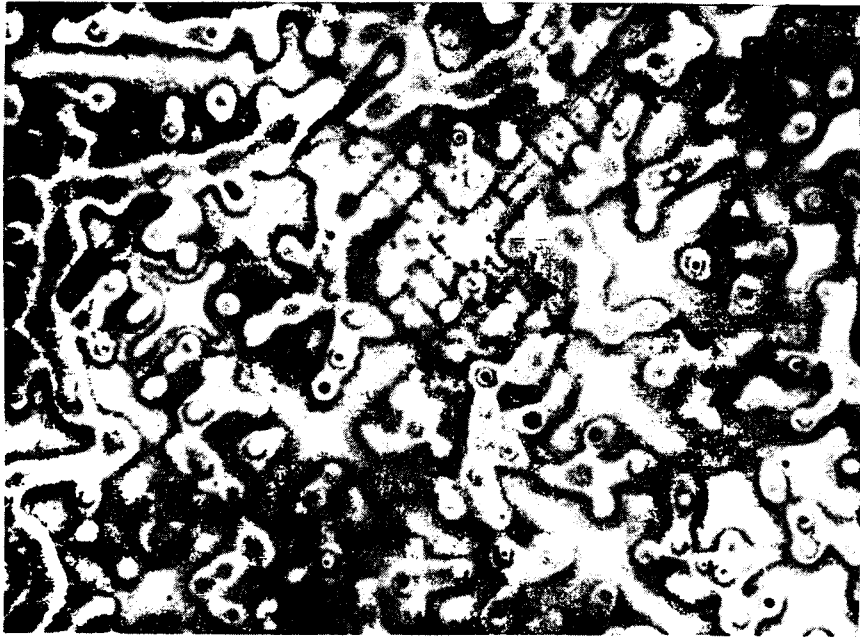


Fig. 122

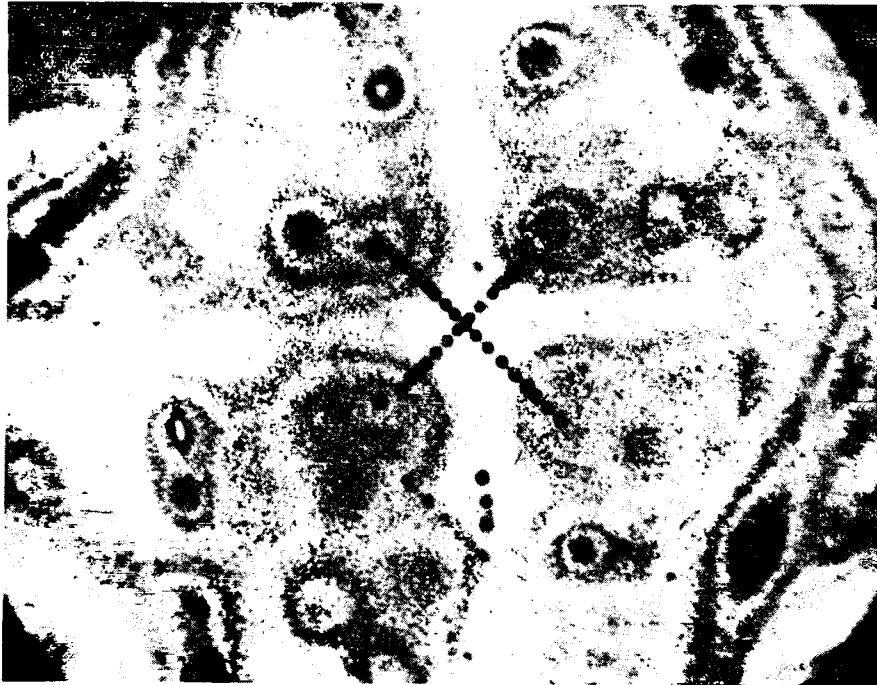


Fig. 123

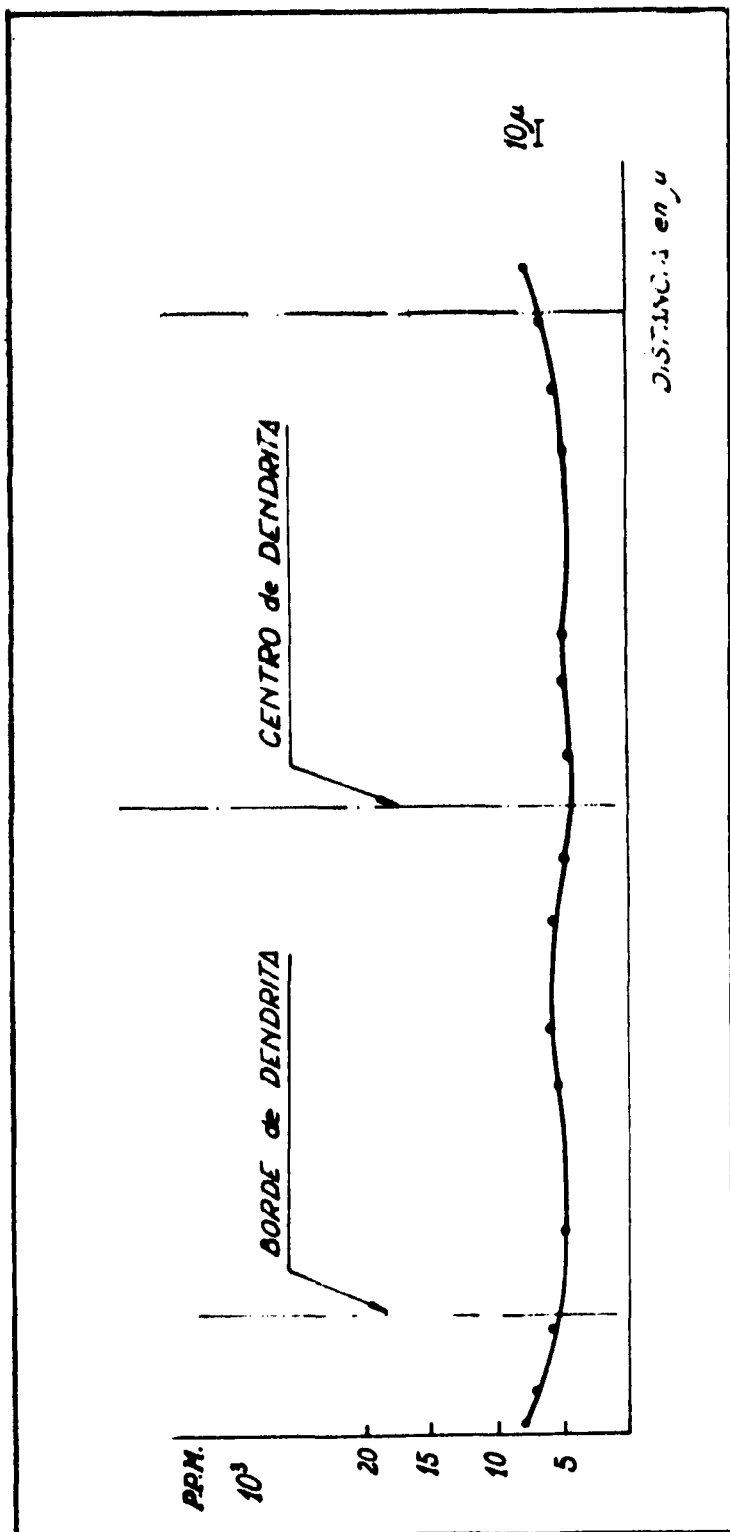


FIGURA 124

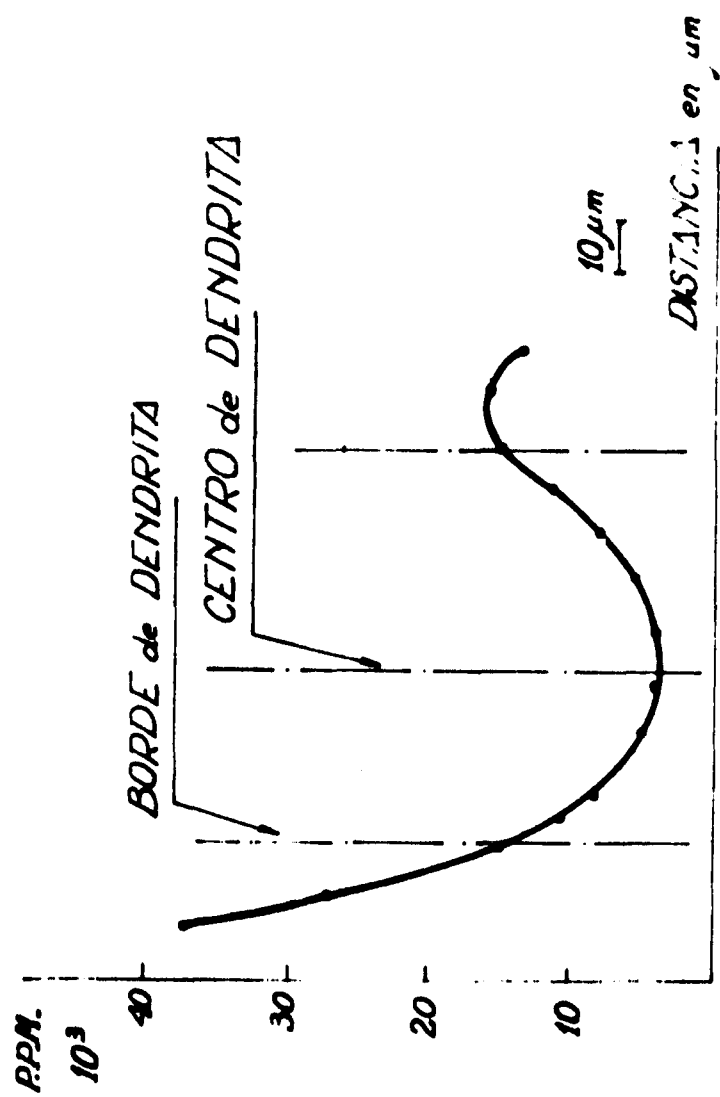


FIGURA 125

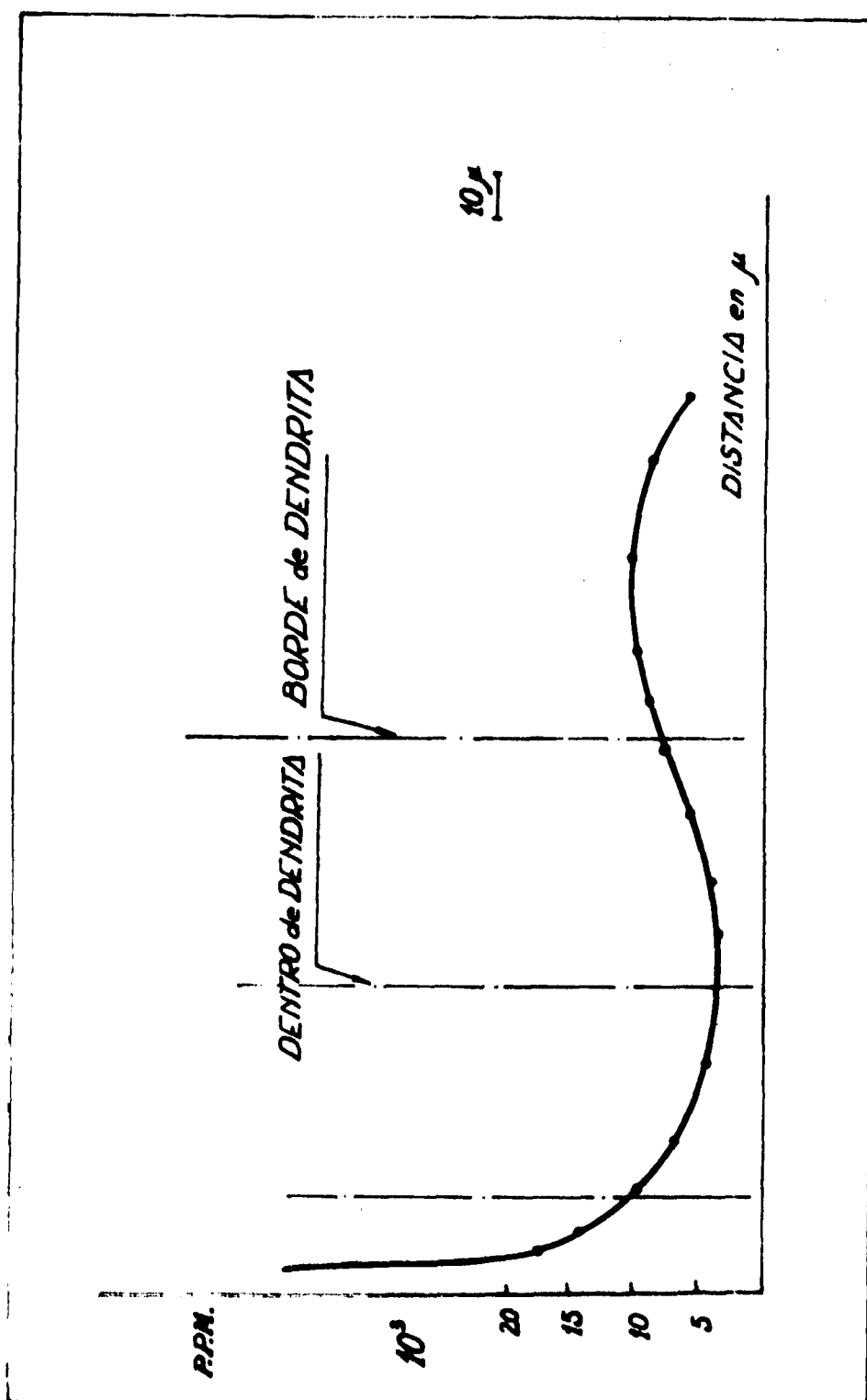


FIGURA 196

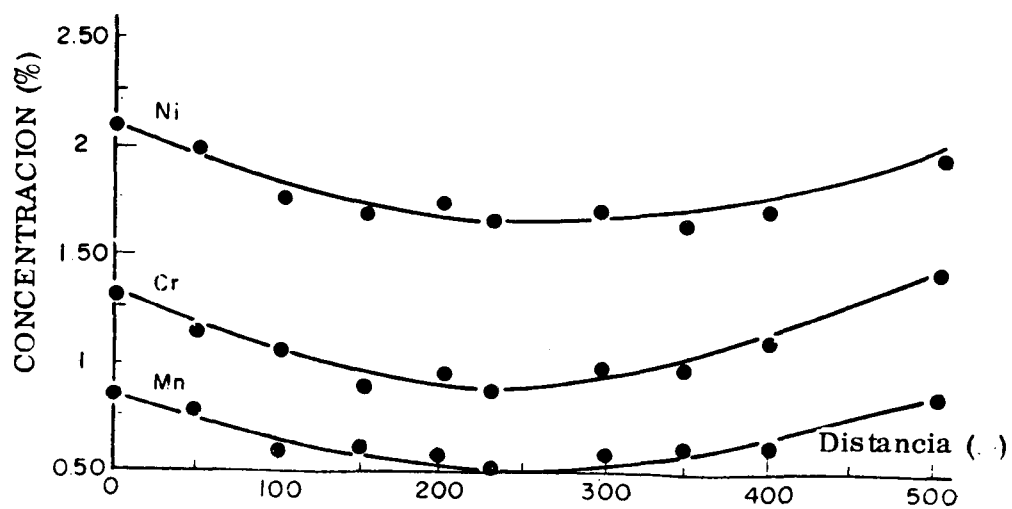
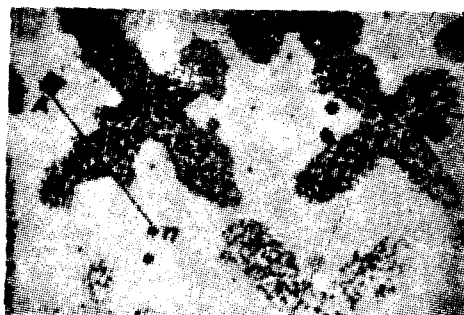


Fig. 2 - Según referencia (17)

Distribución de solutos en células dendríticas de acero 4340

IV. TERMODINAMICA DE LA SOLIDIFICACION

La distribución del soluto en una aleación hasta el momento corresponde a condiciones cercanas al equilibrio, es decir aquellas en que separándose del mismo lo suficiente como para que el proceso ocurra tiene validez la aplicación del diagrama de fases correspondientes. Sin embargo y en función de crecientes velocidades de solidificación puede ocurrir el proceso de manera tal que siendo termodinámicamente posible el resultado obtenido, en lo que a la distribución de soluto se refiere, sea completamente diferente al estudiado hasta aquí. J.W. Cahn (140) trata extensa y exhaustivamente la termodinámica de la solidificación y a dicho trabajo es referido el lector para un estudio detallado del problema. En esta sección nos hemos de referir cualitativamente a las posibilidades existentes en la solidificación desde el punto de vista termodinámico siguiendo para ello el trabajo de Biloni y Chalmers (141).

La Fig. 128 indica un típico diagrama de fases binario así como las curvas de energía libre isotérmicas posibles que corresponden a la temperatura T_1 . A esta temperatura existe equilibrio entre líquido de composición C_L y sólido de composición C_S . La solidificación requiere la existencia de un desplazamiento del equilibrio, por lo que es usual considerar un pequeño desplazamiento de la composición del líquido hasta C'_L . La solidificación de este líquido a temperatura T_1 tiene lugar a través de la formación de sólido de composición C_S . Cuando se produce un apartamiento mayor con respecto al equilibrio (lo que implica un movimiento hacia la izquierda sobre la curva de composición) la fuerza que empuja la solidificación, es decir el sobreenfriamiento, aumenta. Hemos, pues, de distinguir tres regiones diferentes:

1) C_L a C_0

En esta región la energía libre del sistema decrece solamente si el sólido que se forma tiene una concentración menor en soluto que el líquido. Por consiguiente debe existir un cambio en la concentración en el líquido, cercano a la interfaz sólido-líquido. Esto tiende a retardar el proceso de solidificación. La solidificación en régimen estacionario bajo estas condiciones tiene lugar a una velocidad tal que la cantidad de soluto que difunde desde la interfaz hacia el líquido es igual a la cantidad "eyectada" en esa zona debido a la formación de un sólido de menor contenido de soluto. La reducción máxima de energía libre se obtiene cuando el sólido y el líquido tienen composiciones C_S y C_L . A estas condiciones termodinámicas corresponden los casos analizados de distribución de soluto, microsegregación, etc. estudiados en las secciones precedentes.

2) C_0 a C_S

En esta región la energía libre del sistema se reduce si el líquido se transforma

en sólido de la misma composición, pero disminuye aun más si el sólido se acerca a la composición C_S . El proceso, que depende de la difusión, y que por consiguiente es mas lento, corresponde a un mayor decrecimiento en la energía libre que el proceso sin difusión, el cual es controlado por la velocidad con que es eliminado el calor latente.

3) O a C_S

El máximo decrecimiento en la energía libre corresponde a la transformación de líquido en sólido sin cambio en la composición a través de un proceso sin difusión (142-143). La solidificación sin difusión ha sido estudiada extensamente: Olsen y Hultgren (144) indican que muestras de Cu-Ni solidificadas con altas velocidades de enfriamiento retienen la composición del líquido. Duwez y colaboradores (145) lograron suprimir la transformación eutéctica en aleaciones Ag-Cu. Kamenetskaya y coautores (146) realizaron experimentos con aleaciones Cu-Ni, Sn-Bi y Fe-Ni solidificados a partir de diferentes sobreenfriamientos iniciales, consignan que las aleaciones solidificadas en el rango equivalente al III de la Fig. 128 presentan una estructura granular en lugar de dendrítica. La técnica de Rayos X utilizada indica una composición similar a la del líquido colado en el molde. Resultados análogos fueron obtenidos por Walker con aleaciones Cu-Ni (147). Estos resultados en que el proceso de no difusión es el dominante se obtienen solamente en escala de laboratorio toda vez que las velocidades de solidificación necesarias son muy altas. Es el llamado método de "splat cooling" introducido y desarrollado fundamentalmente por Duwez y su escuela.

IV. a Solidificación predendrítica

En condiciones de enfriamiento intermedias del tipo que ocurre al entrar un líquido en contacto con la paredes de una lingotera de alta extracción calórica Biloni y Chalmers (141) determinaron la existencia de una subestructura de solidificación a la cual denominaron predendrítica y que aparece en las Fig. 129 y 130. Corresponden a hemiesferas de tamaño entre 10 y 100 micrones y que, los citados autores caracterizaron como los lugares de nucleación copiosa. La detección metalográfica de estos "nucleos predendríticos" posibilitó a Biloni y coautores (148 - 150) arrojar luz sobre el origen y desarrollo de la estructura chill o acoquillada de los lingotes así como aportar datos sobre el de la zona equiaxial. La composición de las zonas predendríticas, es decir la distribución del soluto dentro de las mismas aparece en la Fig. 131 como resultado del análisis con la microsonda. El proceso de formación y desarrollo de las zonas o nucleos predendríticos es interpretado por Biloni y Chalmers (141) de la siguiente forma:

La nucleación ocurre muy posiblemente en forma heterogenea en aquellos puntos en que la configuración y la estructura del molde es favorable para una rápida extracción calórica. Esto ocurre, para las condiciones más extremas, a una temperatura por debajo del Solidus, esto es, en la región 3) discutida anteriormente, donde la solidificación sin cambio de la composición del líquido es el proceso energeticamente más económico. Este proceso progresa a partir del punto en que se inicia siendo acompañado por un aumento de la temperatura, resultado de la evolución del calor latente y de la conducción de calor desde el líquido. Luego que la temperatura alcanza lo del solidus, en la interfaz puede comenzar a formarse sólido con una menor concentración de soluto que la del líquido. La disminución del contenido de soluto en la región que rodea la zona de composición es atribuida al comienzo de la solidificación en la cual domina el mecanismo de difusión. En este estadio, la difusión del soluto segregado es radial. A medida que el proceso continúa, la concentración de soluto en la interfaz aumenta hasta alcanzar un valor lo suficientemente alto como para producir un progresivo aumento de concentración en el sólido; este estadio corresponde al transiente inicial de un proceso ordinario de solidificación, cercano al equilibrio. La difusión radial así como una interfaz solido-líquido esférica persiste hasta que la acumulación de soluto y las condiciones térmicas existentes generen la subestructura celular, característica de la solidificación de aleaciones solidificadas en presencia de un gradiente positivo de temperatura.

- Fig. 128 Según referencia (141) (50) Diagrama de equilibrio típico para $k_0 < 1$ y diagrama de energía libre correspondiente a la temperatura T_1
- Fig. 129 Según referencia (141) (50) Zonas predendríticas sobre una superficie de colada correspondiente a una aleación Al - 0,5 % Cu. Superficie sin preparación previa, técnica de Nomarski x 350
- Fig. 130 Según referencia (141)(50) Interacción entre varias zonas predendríticas x 75.
- Fig. 131 Según referencia (141) (50) a) Análisis de la microsonda en una zona predendrítica correspondiente a una aleación Al-0,6 % Cu. Las manchas de contaminación indican los puntos analizados.
- b) Análisis de la microsonda según a - a.
Análisis de la microsonda según b - b.

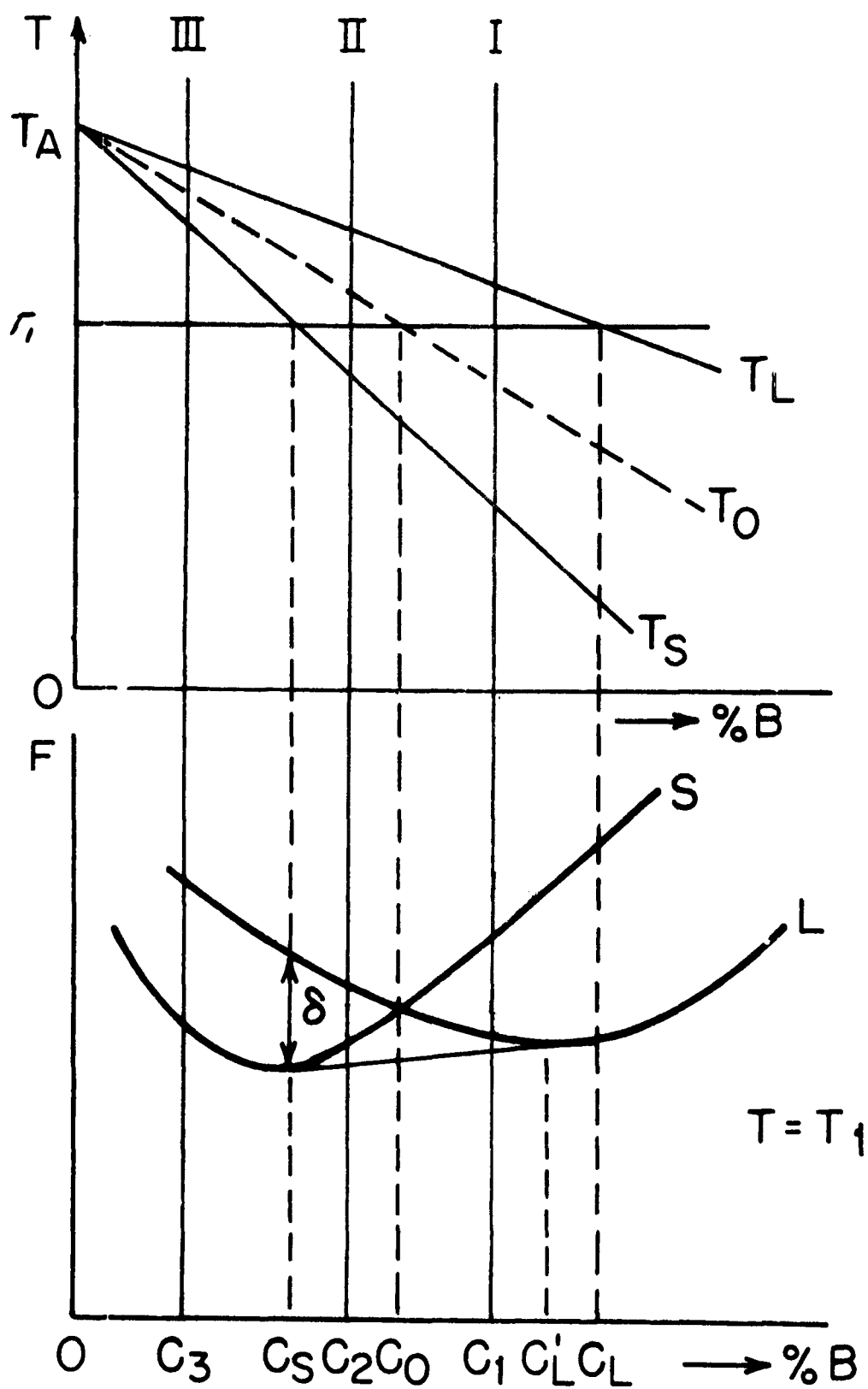


Fig. 128



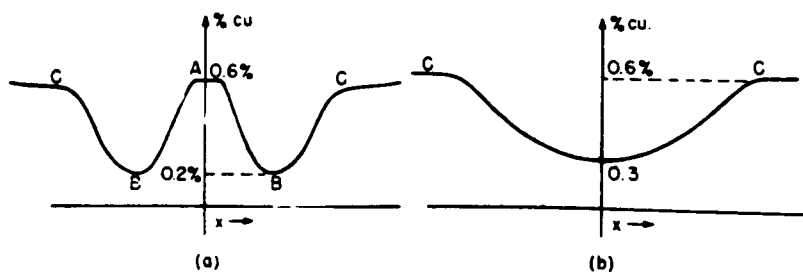
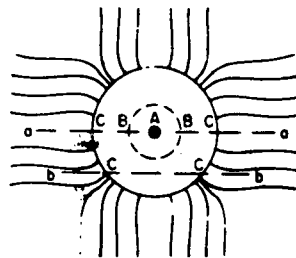
Fig. V29



Fig. V30 2



a)



b)

Fig. 131

REFERENCIAS

- (1) M. HANSEN: Equilibrium binary diagrams
- (2) B. CHALMERS: Principles of Solidification J Wiley & Sons N.Y. 1964
- (3) F. BURTON, N. CABRERA y F. C. FRANK: Phil. Trans. Roy. Soc. 243, 208, 1951
- (4) K. A. JACKSON: Growth and Perfection of crystals; Edit.: Doremus; J. Wiley & Sons N.Y. 1958, 319
- (5) K. A. JACKSON: Acta Met. 7, 1959, 148
- (6) K. A. JACKSON: Liquid Metals and Solidification, American Society for Metals, Cleveland 1958, 174
- (7) J. W. CAHN: Acta Met. 8, 1960, 554
- (8) J. W. CAHN, W. B. HILLIG y G. W. SEARS. Acta Met. 12, 1241, 1964
- (9) W. A. TILLER: Solidification. American Society for Metals, Filadelfia 1971, 59
- (10) E. SCHELL: Zeitschrift für Metallkunde 23, 1931, 237
- (11) W. G. PFANN: Trans TMS-AIME 194, 1952, 747
- (12) W. G. PFANN: Zone Melting, 2ª Edición. J. Wiley & Sons N.Y., 1966
- (13) C. ELBAUM: Progress in Metal Physics vol. 8, 1959
- (14) W. A. TILLER, K. A. JACKSON, J. W. RUTTER y B. CHALMERS. Acta. Met. 1, 428, 1953
- (15) V. G. SMITH, W. A. TILLER y J. W. RUTTER: Can. J. Phys. 31, 1953, 723
- (16) H. BILONI: "Flujo de calor y de masas durante la solidificación". A. Publicarse en la serie PMM
- (17) J. A. BURTON, R. C. PRIM y W. P. SCHLICHTER: J. Chem Phys 21, 1953, 1987
- (18) G. S. COLE: Solidification, American Society for Metals, Filadelfia, 1971
- (19) W. A. TILLER: "Principles of Solidification", The art and Science of growing crystals. Ed. J. J. GILMAN, Wiley & Sons, N.Y. 1963, 276
- (20) W. C. JOHNSTON y W. A. TILLER: Trans TMS-AIME, 1962
- (21) H. REISS: Trans TMS-AIME, 200, 1053, 1954
- (22) N. W. LORD: Trans TMS-AIME, 197, 1953, 1531
- (23) D. E. HARRISON y W. A. TILLER: Trans TMS-AIME 221, 1961, 649
- (24) G. P. IVANTOV: Akademy Nauk URSS 81, 179, 1951
- (25) J. W. RUTTER y B. CHALMERS: Can. J. Phys 31, 1953, 15
- (26) W. W. MULLINS y R. F. SEKERKA: J. Apply Phys. 35, 1964, 444
- (27) R. F. SEKERKA: Ibid. 36, 1965, 264
- (28) R. F. SEKERKA Crystal Growth, Ed. H. Peiser, Pergamon Oxford 1967, 691
- (29) R. T. DELVES: Phys. Status Solidi 16, 621, 1966
- (30) R. T. DELVES: Ibid. 17, 1966, 119

- (31) M.A. AUDERO: Instituto de Física "Balseiro" Tesis, 1972, PMM/T-98
- (32) D.WALTON, W.A.TILLER, J.W.RUTTER y W.C. WINEGARD: Trans TMS-AIME 203, 1955, 1023
- (33) G.S.COLES y W.C. WINEGARD: J.Inst of Metals 93, 1964-65, 153
- (34) T.S.PLASKETT y W.C. WINEGARD: Can. J. Phys 37, 1959, 1555
- (35) E.L.HOLMES, J.W.RUTTER y W.C. WINEGARD: Can. J. Phys 35, 1957, 1223
- (36) T.S.PLASKETT y W.C. WINEGARD: Can. J. Phys. 38, 1960, 1077
- (37) F.WEINBERG: Trans TMS AIME 224, 1962, 628
- (38) G.A.CHADWICK: Acta Met. 10, 1962, 1
- (39) W.A.TILLER: J.Apply Phys. 33, 1962, 3106
- (40) H.BILONI: Can. J Phys. 39, 1961, 177
- (41) H.BILONI Y G.F.BOLLING: Trans.TMS-AIME 227, 1963, 1361
- (42) H.BILONI, G.F. BOLLING y G.S. COLE: TMS-AIME 233, 1965, 251
- (43) H.BILONI, G.F.BOLLING y G.S. COLE: Trans. TMS-AIME 236, 1966, 930
- (44) H.BILONI, R.DI BELLA y G.E.BOLLING: Trans TMS-AIME 239, 1967, 2012
- (45) W.A.TILLER y J.W.RUTTER: Can. J. Phys. 34, 1956, 96
- (46) T.S.PLASKETT: PhD Thesis, Universidad de Toronto, 1959
- (47) G.F.BOLLING: "Elements of the Solidification Theory", Grenoble 1968
- (48) J.A.SPITTLE, M.D. HUNT y R.W. SMITH: J.Inst. of Metals 93, 1964-65, 294
- (49) M.A AUDERO y H.BILONI: J.Crystal Growth 1973, 18, 257; PMM/I-90
- (50) H.BILONI: "Relación entre las subestructuras de segregación y las estructuras de fundición" PMM/R-66
- (51) F.C.FRANK: Acta Cryst. 4, 1951, 497
- (52) G.F.BOLLING y W.A.TILLER: J.Apply Phys. 32, 1961, 2587
- (53) G.F.BOLLING y W.A.TILLER: J.Apply Phys. 31, 1960, 2040
- (54) W.A.TILLER: J.Apply Phys. 33, 1962, 3106
- (55) Y.MALMEJAC. PhD Thesis Grenoble 1971
- (56) W.A.TILLER: J.Apply Phys 29, 1958, 611
- (57) L.R.MORRIS y W.C.WINEGARD: J.Crystal Growth 5, 1969, 361
- (58) M.E.GLICKSMAN y R.F. SCHAEFER: Acta Met. 14, 1966, 1126
- (59) R.F.SEKERKA: J.Crystal Growth 1972
- (60) M.E.GLICKSMAN: Solidification. American Society for Metals, Filadelfia 1971, 155
- (61) J.FORSTEN y H.M MIEKKOLJA: J.Inst. Metals 99, 1971, 105
- (62) T.SATO y G. OHIRA: Trans Jap. Inst. Metals 12, 1971, 185
- (63) W.A.MILLER y G.A.CHADWICK: Proc. Roy Sec. Londres A 312, 1969, 257
- (64) M.J.BUERGER: Z.Kristallogr. 89, 1934, 195 y 242
- (65) M.SMIALOWSKI: Z. Für Metallkunde 29, 1937, 133
- (66) SHARP y A.HELLAWELL: J.Crystal Growth 1972
- (67) J.J.KRAMER, G.F. BOLLING y W.A. TILLER: Trans TMS-AIME 227, 1963, 374
- (68) M.BOCEK y P.KRATOCHVIL. Czech. J.Phys 9, 1959, 409

- (69) W.A.TILLER: PhD Thesis Universidad de Toronto, Canadá 1955
- (70) P.KRATOCHVIL, P LUKAC y M.VA LOUCH. Czech J. Phys 10, 1960, 48
- (71) J.O.COULTHARD y R.ELLIOT. J.Inst. Metals, 95, 1967, 21
- (72) M.BOCEK, P.KRATOCHVIL y M. VALOUCH: Czech J. Phys 8, 1958, 557
- (73) R.E.JESSE y H.F.GILLERT: J.Crystal Growth 7, 1960, 348
- (74) T.S.PLASKETT y W.C.WINEGARD: Can. J. Phys 38, 1960, 1077
- (75) L.F. DONAGHEY y W.A. TILLER. "The solidification of Metals" ISI-P110, 1968, 87
- (76) W.A.TILLER: Science 146, 1964, 871
- (77) V.DAMIANO y M. HERMAN: Trans. TMS-AIME 215, 1959, 136
- (78) W.A.TILLER; Growth and Perfection of Crystals Ed. Doremus J. Wiley & Sons 1959, 332
- (79) H.BILONI y G.F.Bolling: Canad. Metallurgical Quarterly 4, 1965, 177
- (80) H.BILONI, G.F.BOLLING y H.A. Domian: Trans TMS-AIME 233, 1965, 1926
- (81) A.P.BOND, G.F.BOLLING, H.A. DOMIAN y H. BILONI: J. Electrochem. Society, 1966, 113, 773
- (82) P.E.DOHERTY y R.S. DAVIES: Trans TMS-AIME 1961, 221, 737
- (83) P.E.DOHERTY: PhD. Thesis, Universidad de Harvard 1961
- (84) P.E.DOHERTY y R.S.DAVIES: Acta. Met. 1959, 7, 118
- (85) H.BILONI: TRANS TMS-AIME 1967, 239, 926
- (86) T.S.PIWONKA y M.C.FLEMINGS; Trans TMS-AIME 1966, 236, 1157
- (87) J.FRIEDEL: Les Dislocations Gauthier Villars, Paris 1956
- (88) W.A.TILLER: J.Apply Phys. 1958, 29, 611
- (89) V.KONCIC: "Metallurgical Principles of Foundry" Elsevier N.Y. 1969
- (90) B.D.CULLITY: "Elements of X Ray diffraction" Addison Wesley 1956, 37
- (91) F.WEINBERG y B. CHALMERS. Can J. Phys 29, 1951, 382
- (92) F.WEINBERG y B.CHALMERS: Can. J.Phys. 30, 1952, 488
- (93) B.CHALMERS: Trans. TMS-AIME 200, 1954, 519
- (94) G.P.IVANTSOV: Growth of Crystals, Consultants Bureau Inc. N.Y. Vol. I, 1958, 76
- (95) D.E.TEMKIN: Soviet Phys Doklady 5, 1960, 609
- (96) R.TRIVEDI: Act. Met. 18, 1970, 287
- (97) G.R.KOTLER y L.A.TARSHIS: J.Crystal Growth 3, 4, 1968, 603
- (98) J.MORRIS, W.A.TILLER, J.W.RUTTER y W.C.WINEGARD: Trans ASM 47, 1955, 463
- (99) E.L.HOLMES, J.W.RUTTER y W.C.WINEGARD. Can. J. Phys. 35, 1957, 1223
- (100) J.O.COULTHARD y R.ELLIOT "The Solidification of Metals" ISI -P 110, 1968, 61
- (101) W.A.TILLER: Can. J. Phys. 1956, 34, 729
- (102) M.A.AUDERO y H.BILONI: Journal of Crystal Growth 1972, 12, 297, PMM/C-80
- (103) E.TEGHTSOONIAN y B.CHALMERS: Can. J.Phys 29, 370, 1951; 30, 338, 1952
- (104) K.R.EVANS y W.F.FLANNAGAN: Phil. Mag. 14, 1131, 1956
- (105) F.W.YOUNG y J.R.SAVAGE: J.Apply Phys. 35, 1917, 1964
- (106) K.A.JACKSON: Phil. Mag. 7, 1962, 1117 y 1615
- (107) D.JAFFREY y G.A.CHADWICK: Phil. Mag. 18, 573, 1968

- (108) G.SCHOECK y W.A.TILLER: Phil.Mag. 5, 1960, 43
- (109) G.F.BOLLING y D.FAINSTEIN: Phil.Mag. 25, 45, 1972
- (110) A.HELLAWELL y P.M.HERBERT: Proc. Roy. Soc. London A 1962 269, 560
- (111) L.NORTHCOTT: J.Inst. of Metals 72, 1946, 283
- (112) M.C.FLEMINGS: Modern Casting 46, 1964, 353
- (113) T.Z.KATTAMIS y M.C.FLEMINGS: Trans TMS-AIME 233, 1965, 992
- (114) T.F.BOWER, H.D.BRODY y M.C. FLEMINGS: Trans TMS-AIME 236, 1966, 624
- (115) KUANG-HO-CHIEN y T.Z.KATTAMIS: Zeitschrift für Metallkunde 61, 1970, 475
- (116) F.WEINBERG y R.K. BUHR The Solidification of Metals ISI P 110, 1968, 295
- (117) L.R.MORRIS y W.C. WINEGARD: J.Crystals Growth, 6, 1969, 61
- (118) J.A.E.BELL y W.C.WINEGARD: J.Inst. of Metals 1964, 92, 357
- (119) J.D.HARRISON y W.A.TILLER. J.Apply Phys. 34, 1963, 3349
- (120) G.F.BOLLING y D.FAINSTEIN: A Publicarse en Acta Met.
- (121) G.P.IVANTSOV: Doklady Acad. Nauk. SSR 58, 567, 1947
- (122) D.E.TEMKIN: Soviet Phys. Doklady 5, 609, 1960
- (123) G.R.KOTLER, K.W.CASEY y G.S.COLES: Met. Trans 3, 723, 1972
- (124) I.JIN. PhD Thesis, Me. Master University, Hamilton, Ontario
- (125) G.S.COLES y G.F.BOLLING: Trans TMS-AIME 242, 1968, 153
- (126) W.KURZ y B.LUX: Schweiz Arch. 35, 1969, 49
- (127) G.S.COLES y G.F.BOLLING: Comunicación Privada
- (128) J.CISSE y G.F.BOLLING 1971. Trabajo no publicado
- (129) D.FAINSTEIN y G.F.BOLLING: A Publicarse
- (130) D.FAINSTEIN: Publicación PMM/A132
- (131) M.C.FLEMINGS: The Solidification of Metals ISI P-110, 1968
- (132) M.C.FLEMINGS: Solidification A.S.M.Publication, Filadelfia 1971, 309
- (133) M.C.FLEMINGS: J I.S.I. 1970, 371
- (134) H.TRESH, M.BERGERON, F.WEINBERG y R.K.BUHR: Trans. TMS-AIME 242, 1968, 853
- (135) C.CALVO y H.BILONI: Zeitschrift für Metallkunde 62, 1971, 664, PMM/C-25
- (136) H.D.BRODY y M.C.FLEMINGS: Trans TMS-AIME 233, 1966, 615
- (137) S.N.SINGH, B.P.BARDES y M.C.FLEMINGS; Met. Trans. 1, 1970, 1383
- (138) D.FAINSTEIN, G.F.BOLLING y H. BILONI: Met. Trans. 1, 1970, 1315
- (139) D.A.MELDFORD y D.A.GRANGER: The Solidification of Metals ISI P-110, 1968, 289
- (140) J.W.CAHN Solidification Publicación A.S.M., 1971, 23
- (141) H.BILONI y B.CHALMERS: Trans TMS-AIME, 233, 1965, 373
- (142) I.L.APTEKAR y D.S.KAMENETSKAYA. Metal. Metalloved. 1962, 14, 3
- (143) V.T.BORISOV: Doklady Akad. Nauk, SSSR 1963, 5, 8
- (144) W.T.OLSEN y R.HULTGREN: J.Metals 1950, 2, 1323
- (145) P.DUWEZ, R.H.WILLENS y W.KEMENT: J.Apply Phys 1960, 31, 1136
- (146) J.L.WALKER: General Electric Research Lab. Schenectady, N.Y. Comunicación privada

- (147) D.S.KAMENETSKAYA, E.P.RAKHMANOVA y E.P.SPETKOR: Doklady
Akad.Nauk. SSSR 1962, 3. 142
- (148) H.BILONI y R.MORANDO: Trans TMS-AIME 242, 1968, 139; The solidification
of Metals ISI P- 110, 1968
- (149) M.PRATES y H.BILONI: Met Trans 1972, 3, 1501
- (150) H.BILONI y B. CHALMERS: J.Materials Science 3, 1968, 139