

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

04.69.03

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

QUINTO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

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

PRINCIPIOS BASICOS DE SOLIDIFICACION DE METALES Y ALEACIONES

Profesores Lic. D. Fainstein e Ing. H. Biloni  
CNEA -

Departamento de Metalurgia  
Buenos Aires - Argentina  
1969

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

QUINTO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

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

PRINCIPIOS BASICOS DE SOLIDIFICACION DE METALES Y ALEACIONES

Profesores Lic. D. Fainstein e Ing. H. Biloni  
- CNEA -

Departamento de Metalurgia  
Buenos Aires - Argentina  
1969

## PRINCIPIOS DE SOLIDIFICACION DE METALES Y ALEACIONES

D. Fainstein\* y H. Biloni\*

### I. INTRODUCCION

Con la excepción de las obtenidas por Metalurgia de Polvos, toda pieza metálica se encuentra constituida por un material que por lo menos en una oportunidad ha sufrido la transformación Sólido-Líquido. Dicha transformación da lugar a interacciones físicas, químicas y térmicas que afectan profundamente la estructura del material resultante. Como consecuencia de la conocida interacción estructura-propiedades, sin duda la preocupación primordial de un metalurgista, el conocimiento del proceso de solidificación es una piedra angular en el intento de obtener diferentes propiedades de una manera volitiva, es decir de una manera científica, a través del control de los procesos metalúrgicos.

El presente trabajo no intenta dar un panorama histórico del desarrollo de los estudios en el campo de la solidificación sino por el contrario realizar un análisis selectivo de la gran cantidad de contribuciones existentes en la literatura y de esta manera tratar de presentar en la forma más conceptual y simple posible el estado actual del conocimiento en este importante área de la Metalurgia.

Se puede fijar la década del 50 como el punto de partida de la revitalización del estudio de la solidificación y sus implicancias de carácter científico y tecnológico. Sin lugar a dudas Chalmers y su escuela son los principales responsables de la avalancha de información sobre los mecanismos de solidificación que han aparecido durante las últimas dos décadas en la literatura especializada. El estudio sistemático, y bajo condiciones controladas, de la transformación líquido-sólido de metales y aleaciones y aún de compuestos orgánicos ha permitido ir pasando gradualmente del conocimiento empírico a una comprensión más científica de los fenómenos comprendidos en el proceso.

Sin embargo, el impacto realizado hasta el momento por ese conocimiento sobre la tecnología ha sido mucho menos espectacular, aunque haya áreas, como en el caso de los semiconductores, que se han desarrollado exclusivamente como una consecuencia de ese conocimiento científico.

El divorcio existente entre el conocimiento obtenido en el laboratorio y su aplicación a los procesos tecnológicos debe ser buscado en la poca interrelación existente entre los investigadores. Como en muchos otros campos de la Metalurgia, parece haber una elevada dosis de incomunicación entre los investigadores llamados básicos y aquellos conocidos como aplicados. No es el objetivo de este trabajo deslindar responsabilidades en ese sentido, aunque la opinión de los autores es que las mismas se encuentren equitativamente distribuidas entre ambos grupos, sino el de encarar una revisión de los procesos de solidificación de manera tal que todos aquellos interesados de una manera u otra en los problemas relacionados con ella puedan obtener un panorama que les sea de utilidad.

Los autores no han de poder escapar, sin duda, al hecho de ser investigadores bá-

---

\* Departamento de Metalurgia de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

sicos pero creen firmemente en que es la adecuada comprensión y dominio de los procesos tecnológicos ligados a la solidificación lo que justificaría que hayan elegido este campo de la Metalurgia como el de su área de mayor interés.

El presente trabajo se encuentra motivado fundamentalmente por la falta de literatura especializada en lengua castellana. Intenta, pues, llenar ese hueco. Por otra parte ha sido estructurado dentro del Curso Panamericano de Metalurgia que se dicta anualmente en el Departamento de Metalurgia de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), e intenta introducir tanto a los alumnos de ese Curso como a todos aquellos interesados en la comprensión de los procesos de transformación líquido-sólido en la metodología científica con la cual son encarados en la actualidad.

La obra ha sido dividida en tres fascículos: el primero titulado "Principios de Solidificación de Metales y Aleaciones" encara los fundamentos del proceso, esto es: i) la transición Líquido-Sólido desde el punto de vista termodinámico; ii) procesos de nucleación de la fase sólida; iii) crecimiento cristalino de metales idealmente puros y naturaleza de la interface sólido-líquido; iv) procesos de solidificación en el caso de las aleaciones, esto es existencia de soluto y su redistribución; v) consecuencias a que da lugar la inestabilidad de la interface sólido-líquido así como su evolución en función de la cantidad de Sobreenfriamiento Constitucional; concepto de singular importancia para la comprensión de las estructuras y subestructuras de solidificación; vi) características estructurales a que pueden dar lugar los procesos de solidificación: inhomogeneidades químicas y defectos cristalinos.

Este fascículo presenta los procesos de solidificación en la forma más simple y conceptual posible e inevitablemente simplifica los problemas considerando, por ejemplo en el caso de las aleaciones las binarias de alta dilución, para las cuales la teoría se encuentra desarrollada satisfactoriamente. Sin embargo, al presente es posible en muchos casos hacer extrapolaciones más o menos correctas para el caso de sistemas más complejos.

El segundo opúsculo trata de la solidificación polifásica y dentro de ella esencialmente los eutécticos cuyo desarrollo desde el punto de vista de la investigación básica y aplicada ha sido muy grande en los últimos años, sin duda por la motivación tecnológica que implica su eventual utilización como materiales compuestos.

El tercer fascículo se refiere a la estructura de los lingotes. Sobre la base de los conceptos discutidos en el primer opúsculo, así como de nuevos conceptos que se discuten: solidificación predendrítica, refusión localizada y flujo convectivo, se analizan las estructuras y subestructuras de los lingotes obtenidos por métodos convencionales. No es un tratado de fundición sino que trata de introducir al lector en el conocimiento del origen de las estructuras y su evolución durante el proceso de solidificación existente en el seno de un lingote. Discute las diferentes teorías existentes y testifica las opiniones del autor sobre las mismas.

Esta introducción a la obra termina con una advertencia a los puristas del lenguaje. En lo posible se han de utilizar palabras de nuestro idioma para caracterizar

estructuras o procesos pero inevitablemente han de usarse barbarismos. Los autores están demasiado relacionados con la literatura especializada en lengua inglesa como para poder escapar a su influencia.

## II. LA TRANSICION SOLIDO-LIQUIDO

### 1. INTRODUCCION

Se entiende por solidificación al fenómeno por el cual un sólido cristalino se genera en el seno de un líquido y crece a expensas del mismo. Se trata pues de un proceso de nucleación y crecimiento, fenómenos que serán analizados en detalle más adelante. Siendo un problema de muchos cuerpos (los átomos o moléculas que participan en el proceso), su estudio se realiza en términos de las propiedades macroscópicas de las fases sólida y líquida y del proceso atómico que tiene lugar en la interface que las separa.

El estudio sistemático de la solidificación comienza con Tamman en la década de 1920, pero es sólo a partir de 1950 que la línea se desarrolla plenamente gracias a la incorporación del método científico a su estudio debida a Chalmers y su escuela. Dicho método consiste en estudiar la transición líquido-sólido de modo tal que las variables principales que intervienen tengan valores conocidos y eventualmente controlables.

La estructura de solidificación determina las propiedades del material solidificado, de allí la importancia de comprender el fenómeno.

Primeramente se expondrá brevemente la naturaleza de las fases presentes en el proceso, y se definirán las propiedades macroscópicas aludidas más arriba.

### 2. NATURALEZA DE LOS LIQUIDOS

Los estados condensados de la materia pueden dividirse en sólido y líquido, o bien en amorfo y cristalino. El estado amorfo se caracteriza por carecer de red u orden de largo alcance, y en él se incluyen los líquidos y los vidrios. De acuerdo con la definición dada por Morey (1), "un vidrio es una sustancia inorgánica en una condición que es continua y análoga con el estado líquido, pero que, como resultado de haber sido enfriada desde una condición fundida, ha alcanzado un grado de viscosidad tan elevado que es rígida para todos los propósitos prácticos". Esto es, desde el punto de vista mecánico, el vidrio es un sólido. Y es en este sentido que se diferencia del estado líquido, caracterizado por una alta fluidez, gran volumen específico y elevada difusividad.

Debido a esta última propiedad, el orden de corto alcance en los líquidos sólo puede ser conocido en promedio; las asociaciones locales de los átomos cambian con el tiempo, y así es imposible describir ningún tipo de defectos, ya sea estables o inestables.

De todos los estados de la materia, el líquido es el que presenta mayores dificultades para su estudio, no habiéndose formulado aún ninguna teoría simple que explique sus propiedades.

### 3. NATURALEZA DE LOS SÓLIDOS

El estudio se limitará aquí a los sólidos cristalinos, esto es, a aquellos que poseen una red. En este caso es posible hablar de orden de largo alcance y describir defectos estables. Estos no son otra cosa que las alteraciones de la estructura cristalina con respecto a la periodicidad perfecta asociada a la red de puntos que la caracteriza.

Considerando el caso más sencillo en que los átomos ocupan, en la red perfecta, los puntos de la misma, los defectos pueden clasificarse de acuerdo a su dimensión espacial.

Así, esta clasificación comprende defectos cero-dimensionales o puntuales (vacancias, intersticiales, impurezas), mono-dimensionales o lineales (dislocaciones), bi-dimensionales o de superficie (bordes de grano, interfaces) y tridimensionales o de volumen (inclusiones, zonas de orden cambiante).

La existencia de defectos estables en los sólidos cristalinos se debe a que, si bien pueden aumentar localmente la energía libre, disminuyen la energía libre total del sistema.

### 4. PROPIEDADES DE SÓLIDOS Y LÍQUIDOS

Las diferencias más importantes entre sólidos y líquidos son los cambios en las propiedades sensibles a la estructura, tales como la fluidez y la difusividad. Esta última, por ejemplo en el Cu, es de  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/seg en el sólido y  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/seg en el líquido, a la temperatura de fusión. El cambio en otras propiedades es menos pronunciado, así la variación de densidad es pequeña ( $\sim 4\%$  en el Cu a la temperatura de fusión), mientras que la conductividad es mayor en el estado sólido para los metales y menor para los semimetales. Los materiales que son semiconductores en el estado sólido, tienen características diferentes en el estado líquido (el Ge líquido es metálico).

### 5. LA TRANSICIÓN LÍQUIDO-SÓLIDO (2)

Se ha de examinar en primer término, cómo tiene lugar el proceso de solidificación. Considérese el caso sencillo de un líquido puro, esto es un líquido cuya composición no cambia al solidificar. Se ha de suponer también, que el enfriamiento es suficientemente lento como para que no se produzcan cambios en el líquido si el proceso es interrumpido durante un período de tiempo.

El efecto más pronunciado que se observa al enfriar es que la transformación del líquido al sólido cristalino se produce a una temperatura dada y con una brusca cesión de calor al medio.

Esto último es una consecuencia del proceso por el cual los átomos en estado caótico en el líquido, relajan a un estado ordenado para constituir el sólido. El calor así desarrollado se denomina calor latente de fusión y es, obviamente, igual al absor-

bido al medio por el cristal cuando pasa al estado líquido.

Suponiendo que la estructura cristalina que se produce es independiente de la temperatura de solidificación, una medida conveniente del ordenamiento atómico que se produce en el proceso está dada por la relación entre el calor latente o entalpía de fusión y la temperatura,  $\frac{L_f}{T_f}$ , que no es otra cosa que la entropía de fusión,  $\Delta S_f$ .

Siendo  $\Delta S_f$  una medida del ordenamiento producido en un material al solidificar, debe existir una correlación entre  $\Delta S_f$  y la estructura cristalina producida, independientemente de la sustancia de que se trate. Esta correlación se conoce como regla de Richard:

$$\begin{aligned} \Delta S_f &\leq 2 \text{ para metales b.c.c.} \\ &\sim 2 \text{ para metales f.c.c.} \\ &\geq 2 \text{ para metales h.c.p.} \end{aligned}$$

## 6. TEMPERATURA DE FUSION

Es la temperatura de equilibrio entre un sólido y su propio líquido cuando no hay flujo sensible de energía o de masa. Esta temperatura es una propiedad del sólido y del líquido, depende de las características de ambos. La mayoría de los metales sufre una contracción de volumen al solidificar por lo cual un aumento de presión causa una disminución del punto de fusión.

En efecto, a la temperatura de fusión, la energía libre de Gibbs es igual para ambas fases:

$$G_L = G_S \quad (1)$$

Por definición

$$G = H - T S \quad (2)$$

donde H es la entalpía, S la entropía y T la temperatura absoluta. Luego,

$$\begin{aligned} H_S - T_f S_S &= H_L - T_f S_L \\ S_L - S_S &= \Delta S_f = \frac{H_L - H_S}{T_f} = \frac{L_f}{T_f} \end{aligned} \quad (3)$$

Según la relación de Maxwell,  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ . Como se trata de dos fases que

coexisten en equilibrio, de acuerdo a la regla de las fases P es sólo función de T, y S y V pueden cambiar en una cantidad finita. Luego

$$\frac{dP}{dT_f} = \frac{\Delta S_f}{\Delta V_f} = \frac{L_f}{T_f \Delta V_f} \quad (4)$$

que es la conocida relación de Clausius-Clapeyron.

## 7. SOBREENFRIAMIENTO

Aunque existe una sola temperatura de fusión de equilibrio, los líquidos pueden existir en forma aislada (sin traza alguna de sólido) a temperaturas inferiores a  $T_f$  en cuyo caso se dice que están sobreenfriados. De igual modo el sólido puede existir, aislado, a temperaturas superiores a  $T_f$ .

Si el líquido se halla sobreenfriado, cuando comienza la solidificación la temperatura del resto del líquido se eleva rápidamente a la temperatura normal de solidificación a causa del calor latente evolucionado, si hay suficiente líquido presente.

En caso contrario, la cantidad de calor latente puede ser insuficiente para elevar la temperatura a  $T_f$ . Estos dos casos están ilustrados en las Figs. II-1 a y b, respectivamente.

En la Fig. II-1c se ilustra el caso en que la solidificación se produce sin sobreenfriamiento. Cuando el sólido que se produce es amorfo, esto es, un vidrio, no hay una cesión brusca de calor al medio y la curva de enfriamiento es como la mostrada en la Fig. II-1 d.

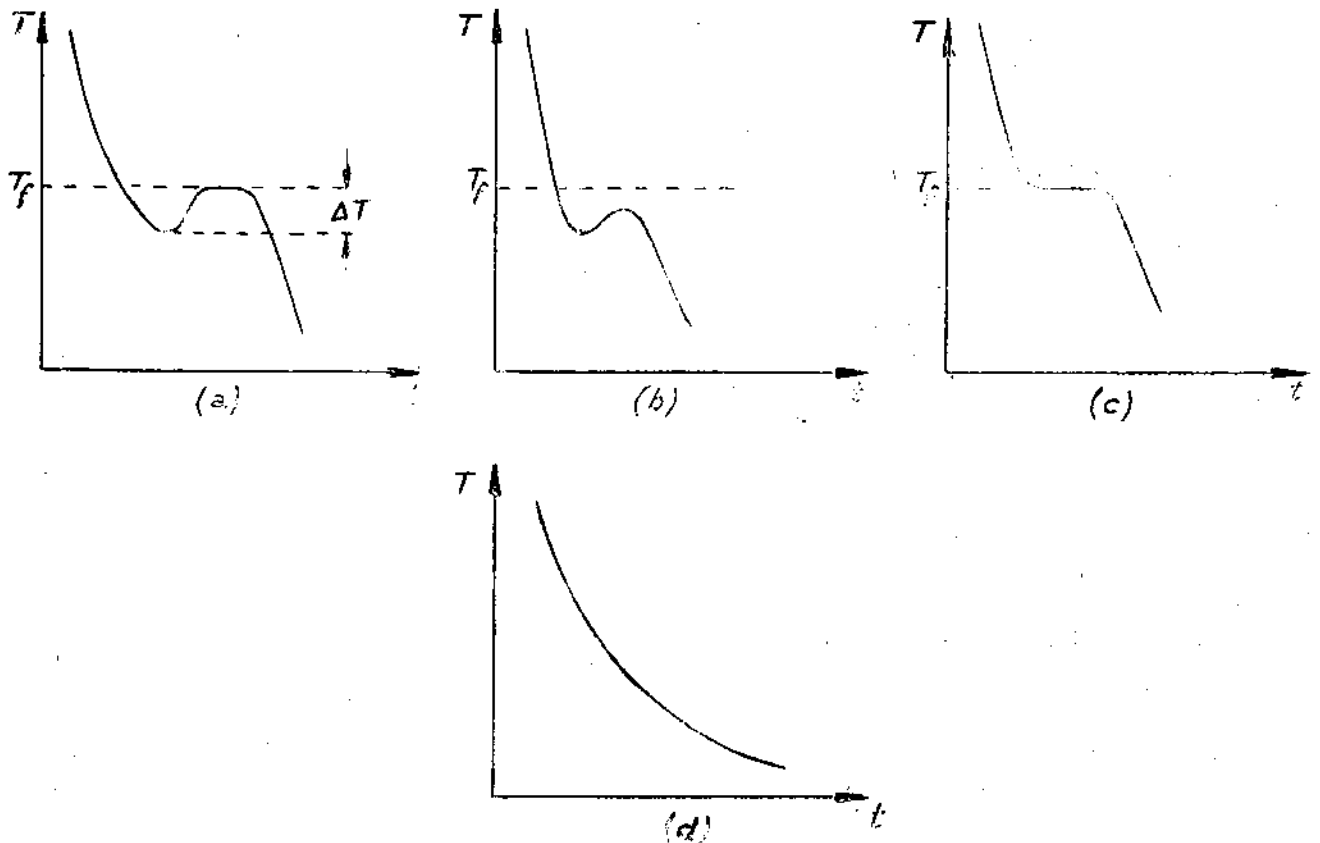


Fig. II-1. Curvas de enfriamiento (esquemático) (Ref. General 2)

## 8. LA INTERFACE SOLIDO-LIQUIDO

La interface sólido-líquido es la parte más importante del fenómeno de solidificación por cuanto es en ella donde tienen lugar los procesos atómicos que determinan el crecimiento de la nueva fase.

El hecho de que a esta interface esté asociado un exceso de energía libre se debe a que, siendo diferentes las propiedades de las dos fases adyacentes tales como energía interna, entropía, concentración, etc., debe haber una transición de estas propiedades en la interface.

La energía libre superficial por unidad de área de la interface  $\gamma$ , es una propiedad de todo el sistema porque en equilibrio el potencial químico por átomo debe ser el mismo en todas las fases, esto es, sólido, líquido e interface.

En el caso de la interface sólido-líquido pueden desarrollarse tensiones en el sólido por lo cual  $\gamma$  puede depender de la orientación cristalográfica y ser así, anisotrópica.

Teniendo en cuenta la existencia de una fuerza tensora en el sólido adyacente a la interface, la energía libre bajo una superficie curva será diferente de la energía libre bajo una superficie plana. La diferencia está dada por la relación de Gibbs-Thompson

$$\Delta F_V = \gamma \bar{K}$$

donde  $\Delta F_V$  es el cambio en energía libre de Helmholtz y  $\bar{K}$  la curvatura media de la interface.

Se puede estimar el valor aproximado de  $\gamma$  considerando en forma muy grosera que los átomos en la interface están parcialmente en estado líquido y parcialmente en estado sólido. Entonces, el exceso de energía por átomo en la interface será  $\gamma \sim \frac{L}{2}$ . Para los metales se encuentra experimentalmente que esta relación se cumple.

## REFERENCIAS

1. Morey, G.W.: "The properties of glass", Reinhold, New York, 1954.
2. Charles, R.J.: "The nature of glasses" en Scientific American, 217, No. 3, Setiembre 1967.

REFERENCIAS GENERALES

1. Chalmers B. , Principles of Solidification, John Wiley, 1964.
2. Winegard W. C. , An Introduction to the Solidification of Metals, The Institute of Metals, Monograph and Report. Series No. 29, London, 1964.
3. Bolling G. F. , Théorie de la Solidification - Journées de Métallurgie Approfondie, Grenoble, Mayo 1968.

### III. NUCLEACION

Se entiende por nucleación a la formación de una nueva fase en el seno de una fase ya existente y separada de esta última por una superficie bien definida.

Esta definición es general y se aplica tanto a la transición líquido-sólido como a las transformaciones en estado sólido.

En el caso de la solidificación, la nucleación implica la formación de un cristal pequeño rodeado del líquido a partir del cual se genera.

Desde el punto de vista termodinámico, existe una sola temperatura, la temperatura de fusión  $T_f$ , a la cual un líquido puro coexiste con el sólido en equilibrio. A esta temperatura, las energías libres de ambas fases son iguales (Fig. III-1).

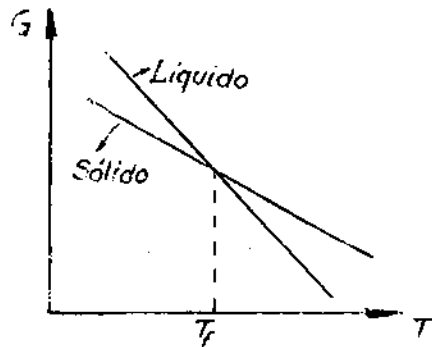


Fig. III-1. Energía libre vs. temperatura para un material puro.

Por debajo de  $T_f$  la fase sólida es estable, por encima de  $T_f$  la fase líquida es estable.

Sin embargo, es bien sabido que un líquido puede existir durante un largo período de tiempo a temperaturas muy inferiores a  $T_f$ . El níquel, por ejemplo, se ha podido sobreenfriar hasta  $319^{\circ}\text{C}$  por debajo de su temperatura de solidificación.

La existencia metaestable de un líquido sobreenfriado se debe al hecho de que la energía libre aludida más arriba se refiere al material en su totalidad.

Considérese un líquido en equilibrio. Si bien las posiciones atómicas son, en promedio, aleatorias, existe en todo instante orden de corto alcance lo cual significa que un grupo de átomos puede estar asociado, momentáneamente, en la forma en que lo estaría en el sólido, constituyendo lo que se denomina un núcleo potencial o embrión. Para cada temperatura existe una distribución estadística de tamaños de embriones y un tamaño máximo de embrión que puede existir. El embrión está separado del resto del líquido por una superficie a la cual se halla asociada una energía libre positiva. Esa es la razón por la cual un embrión no subsiste a temperaturas superiores a  $T_f$ . A temperaturas inferiores, si el tamaño del embrión es tal que su posterior crecimiento trae aparejada una disminución total de energía libre, el mismo se denomina núcleo. En caso contrario, el embrión desaparece. Esto explica pues, la existencia de líquidos sobreenfriados.

### 1. NUCLEACION HOMOGÉNEA

En primer término será tratado el problema de la nucleación homogénea, esto es, la que se produce espontáneamente en presencia del líquido puro.

Si por debajo de  $T_f$  se forma un embrión esférico de radio  $r$ , habrá una variación de energía libre a la cual contribuyen una disminución debida a la creación de un volumen de sólido y un aumento debido a la creación de una superficie

$$\Delta G = - \Delta G_V + \Delta G_S \quad (1)$$

Sean  $G_S$  y  $G_L$  las energías libres, por unidad de volumen, del sólido y del líquido, respectivamente.

Entonces

$$\begin{aligned} G_L - G_S &= (H_L - TS_L) - (H_S - TS_S) \\ &= L_f - T \Delta S_f \end{aligned} \quad (2)$$

Como

$$\Delta S_f = \frac{L_f}{T_f}$$

para un embrión de forma esférica se tiene

$$\Delta G_V = (G_L - G_S) \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{L_f}{T_f} \Delta T \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (3)$$

donde

$$\Delta T = T_f - T$$

es el sobreenfriamiento

Para  $\Delta G_S$  se tiene 
$$\Delta G_S = 4 \pi r^2 \gamma \quad (4)$$

donde  $\gamma$  es la energía libre interfacial por unidad de superficie. Resulta pues que

$$\Delta G = - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{L_f}{T_f} \Delta T + 4 \pi r^2 \gamma \quad (5)$$

En la Fig. III-2 se muestran las variaciones de  $-\Delta G_V$ ,  $\Delta G_S$  y  $\Delta G$  en función de  $r$

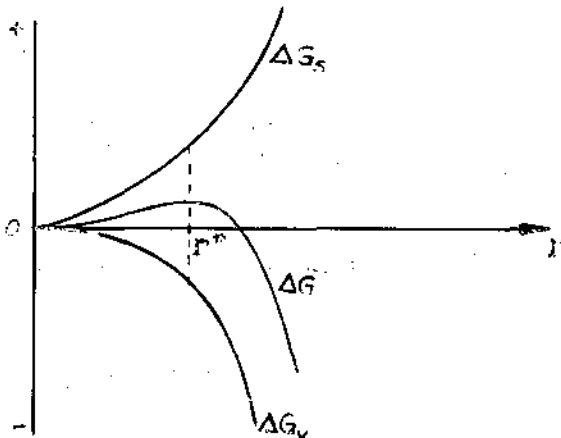


Fig. III-2. Variación de  $\Delta G$  en función de  $r$ .

Como se ve en la Fig. III-2, existe un valor de  $r$  para el cual  $\Delta G$  es máxima. Este valor se denomina radio crítico,  $r^*$  y se calcula inmediatamente como

$$r^* = \frac{2 \gamma T_f}{L_f \Delta T} \quad (6)$$

El valor correspondiente de  $\Delta G$  es  $\Delta G_{\text{máx}} = -\frac{4}{3} \pi r^{*3} \frac{L_f \Delta T}{T_f} + 4 \pi r^{*2} \gamma$  (7)

De la expresión (6) se deduce que  $r^*$  es inversamente proporcional a  $\Delta T$ , lo cual se ilustra en la Fig. III-3.

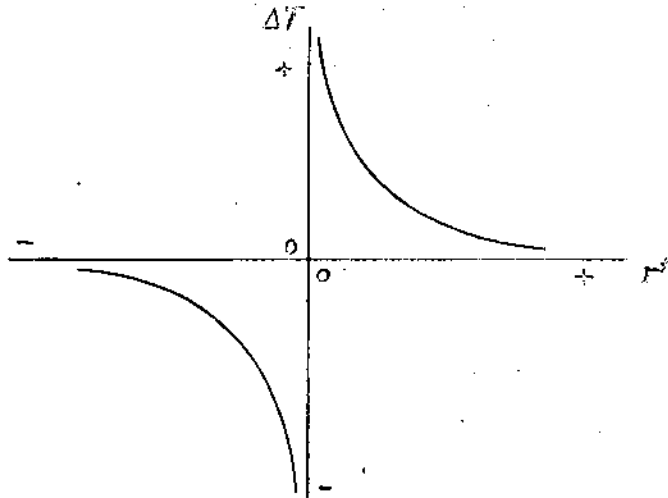


Fig. III-3. Relación entre radio crítico y sobreenfriamiento.

La rama superior corresponde a una esfera cristalina con una superficie convexa en un líquido sobreenfriado, mientras que la inferior a una esfera de líquido en un sólido sobrecalentado. El radio  $r^*$  del núcleo crítico define pues el tamaño límite entre embriones y núcleos.

Se ha discutido el tamaño del núcleo crítico en términos de una esfera por simplicidad. Sin embargo, el resultado es de validez general, toda vez que la condición crítica depende sólo de la curvatura de la superficie.

## 2. FRECUENCIA DE NUCLEACION

Se ha dicho más arriba que para cada temperatura hay una distribución de embriones y un tamaño máximo de embrión que puede existir. Se designa con  $r'$  el radio de dicho embrión. El criterio que determina si un líquido nuclea a una temperatura dada o permanece en equilibrio metaestable es, por consiguiente, la relación entre  $r'$  y el radio crítico  $r^*$ .

La distribución de embriones en función de su tamaño depende de la temperatura de la muestra y del número total de átomos que la componen.

El número de embriones por unidad de volumen,  $n_i$ , constituidos por  $i$  átomos está dado por

$$n_i = n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (8)$$

donde  $n$  es el número total de átomos de la muestra y  $\Delta G$  es el exceso de energía libre del embrión con respecto a los átomos que lo componen, aislados.

La expresión (8) se obtiene suponiendo que los embriones de todos los tamaños y estructuras están en equilibrio.

El número de núcleos críticos por unidad de volumen está dado, en consecuencia, por

$$n_i^* = n \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k T}\right) \quad (9)$$

donde, de (7),

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma^3 T_f^2}{L_f^2 \Delta T^2} \quad (10)$$

La teoría clásica de la frecuencia de nucleación considera la frecuencia de formación de núcleos como sigue. Un embrión que contiene  $i$  átomos tiene una probabilidad  $p^+$  de capturar un átomo y convertirse en un embrión compuesto por  $i + 1$  átomos, y una probabilidad  $p^-$  de perder un átomo y convertirse en uno de  $i - 1$  átomos. En equilibrio, la distribución está dada por la expresión (8), y el núcleo crítico es aquél para el cual  $p^+ = p^-$ . Si se supone que cada núcleo crítico crece para constituir un cristal de fase sólida, y es por lo tanto removido de la distribución, la frecuencia de formación de núcleos estará dada por la frecuencia con la que embriones sub-críticos alcanzan el tamaño crítico.

La frecuencia de nucleación  $I$  depende del sobreenfriamiento  $\Delta T$  en forma exponencial según

$$I \propto \exp\left[-\frac{1}{\Delta T^2}\right]$$

Luego,  $I$  es muy pequeña para sobreenfriamientos pequeños, pero aumenta bruscamente a partir de un valor crítico de la temperatura que se denomina temperatura de nucleación. La variación de  $I$  vs.  $\Delta T$  puede apreciarse en la Fig. III-4

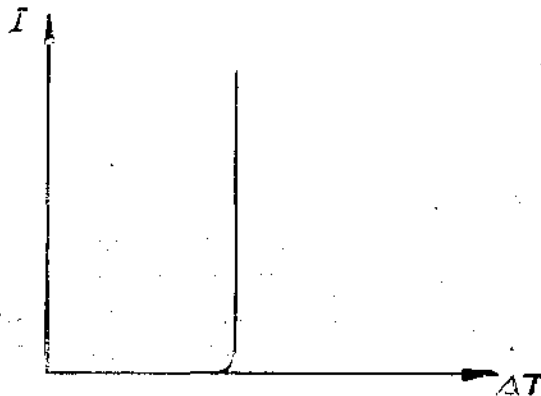


Fig. III-4. Variación de la frecuencia de nucleación en función del sobreenfriamiento (Ref. General 1, Cap. II).

El significado de la temperatura de nucleación puede expresarse, cualitativa- mente, como sigue. El radio máximo de embrión aumenta con el sobreenfriamiento y depende, naturalmente, del tamaño de la muestra. En forma esquemática,  $\Delta T$  vs.  $r'$  está representado en la Fig. III-5.

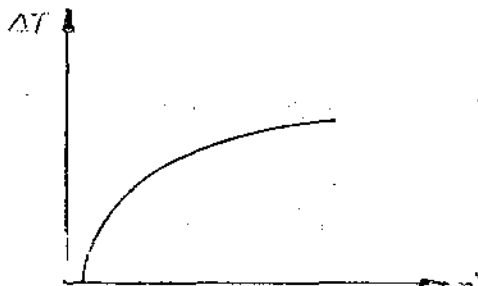


Fig. III-5. Radio del embrión de mayor tamaño que existe en un líquido sobreenfriado en función de  $\Delta T$ .

Si se tiene en cuenta la variación del radio crítico con el sobreenfriamiento, se obtendrá la condición para que se produzca la nucleación, y por ende, la temperatura de nucleación. Esto puede apreciarse en la Fig. III-6.

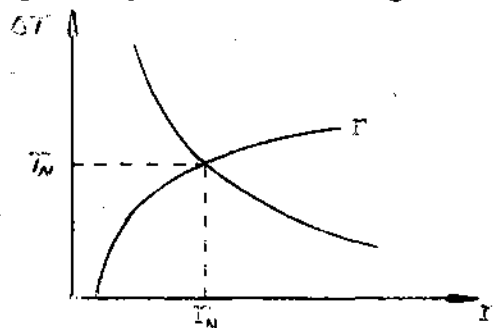


Fig. III-6. Condición de nucleación.

Quando la temperatura alcanza el valor  $T_N$ , un embrión alcanza el tamaño crítico y se convierte en núcleo. A temperaturas inferiores a  $T_N$  (sobreenfriamientos mayores), se cumple la condición de nucleación. A temperaturas superiores a  $T_N$  dicha condición no es llenada.

### 3. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO EN NUCLEACION HOMOGENEA.

La teoría de la nucleación homogénea se encuentra en un estado muy satisfactorio como consecuencia de los trabajos de Turnbull y colaboradores (1,2,3). Hay sin embargo ciertos aspectos teóricos no bien aclarados todavía. Estos son los que se refieren a la aplicabilidad de la termodinámica a cristales muy pequeños y a la presencia de embriones con una distribución en equilibrio termodinámico en relación con las teorías existentes acerca de los líquidos que, como se ha observado más arriba, no son plenamente satisfactorias.

A continuación se discutirán las experiencias de Turnbull y sus fundamentos (4). La cantidad de sobreenfriamiento requerida para que se forme el primer núcleo cristalino en una muestra particular de líquido es prácticamente constante. Sin embargo la observación de que dicha cantidad varía ampliamente entre muestras distintas del mismo líquido, sugiere que la misma no puede ser una propiedad intrínseca del líquido en cuestión, y que los núcleos iniciales se forman sobre irregularidades extrínsecas al líquido.

A una velocidad de enfriamiento dada, cada una de estas irregularidades requeriría un sobreenfriamiento crítico definido para actuar como centro de nucleación. Estas irregularidades podrían ser impurezas suspendidas en el líquido, o bien en ciertas zonas de las paredes de la navecilla que contiene el material.

En ambos casos, la nucleación iniciada en tales irregularidades, se denomina heterogénea, en contraposición a la nucleación homogénea que como se ha dicho, tiene lugar espontáneamente en el seno del líquido sin la ayuda de agentes extraños, denominados nucleantes.

En general, todo líquido contiene, en forma masiva, nucleantes. Estos no son necesariamente los mismos en todas las muestras, lo cual explica la constancia de la temperatura de nucleación en una misma muestra y la variación observada entre muestras diferentes.

La impureza que genera la nucleación puede estar en una concentración tan baja como  $10^{-15}$  (concentración atómica), lo cual significa que aún en muestras muy pequeñas y teniendo en cuenta que la formación del primer núcleo eleva inmediatamente la temperatura del líquido, la presencia de una sola impureza enmascararía de inmediato la observación de la nucleación homogénea.

La técnica empleada por Turnbull para eliminar el efecto de los nucleantes consiste en subdividir muy finamente el líquido en pequeñas gotitas separadas unas de las otras por una película inerte muy fina de otra sustancia que recubre sus superficies. En estas circunstancias, la cristalización de cada gotita se produce por un evento de nucleación independiente con respecto a las demás. Supóngase, por ejemplo, una muestra que contiene  $10^{-6}$  impurezas/cm<sup>3</sup>. Si el líquido es dispersado en gotitas de alrededor de  $10^{-8}$  cm<sup>3</sup> de volumen, se tendría en promedio, una gota de cada 100 conteniendo una de las impurezas originales. Por consiguiente, la mayoría de las gotas podría sobreenfriarse hasta la temperatura en que tiene lugar la nucleación homogénea. No se describirá en detalle los métodos experimentales empleados, refiriendo al lector a los artículos originales (1,2,3,4). Se darán solamente los resultados.

La relación entre el sobreenfriamiento observado en gotitas pequeñas y la temperatura de solidificación,  $\Delta T_{\max}/T_f$ , es aproximadamente constante para muchos metales, como puede apreciarse en la Tabla I. Dentro del intervalo  $\pm 0,02$ , esa relación es constante para todos los metales enumerados en la Tabla I, salvo 5 de ellos y el agua.

Según la teoría de frecuencia de nucleación, ésta está dada por

$$I = A \exp \left[ - K \gamma^3 / \Delta G_v^2 k T \right] \quad (11)$$

donde

$$A = n \frac{kT}{h} \exp \left( - \frac{\Delta G_A}{k T} \right)$$

y los otros símbolos tienen el siguiente significado:

I : número de núcleos/seg  $\text{cm}^3$

n : número de átomos en la masa de líquido

K : factor determinado por la forma del núcleo (en el caso esférico  $K = \frac{16 \pi}{3}$ )

$\Delta G_A$  : energía libre de activación para la transferencia de un átomo del líquido al cristal.

y  $\Delta G_v$  está dada, para los núcleos críticos, por (10).

$I$  sería constante si  $\gamma$  fuera proporcional a  $\Delta H_f$  y si la entropía de fusión  $\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f}$  fuera constante a su vez. Se ha visto que  $\Delta S_f$  es aproximadamente constante, siendo su valor  $\sim 2.3 \text{ cal/át gr } ^\circ\text{K}$  para los metales. Luego, suponiendo que  $I$  es constante\*, ( $\sim 10^{(1 \pm 1)} \text{ seg}^{-1}$  para núcleos de  $\sim 50 \mu$  a  $\Delta T_{\text{máx}}$ ), que los núcleos son esféricos, que  $\exp \left( - \frac{\Delta G_A}{k T} \right) \sim 10^{-2}$ , puede calcularse  $\gamma$  conociendo  $\Delta H_f$ . Los resultados están ilustrados en la Tabla II. Los valores calculados de  $\gamma / \Delta H_f$  son aproximadamente constantes. Es interesante notar que para una serie de elementos (los metálicos),  $\gamma \sim \frac{L_f}{2}$  como se dedujera por argumentos muy elementales más arriba, y para otra clase (semimetales y agua),  $\gamma \sim \frac{L_f}{3}$ .

La evaluación correcta de  $\gamma$  depende de la validez de la teoría de la nucleación homogénea. El éxito de la correlación entre  $\gamma$  y  $L_f$  se basa en una relación empírica:

$$\left( \frac{\Delta T_{\text{máx}}}{T_f} \right)^{2/3} \left( \frac{T_f - \Delta T_{\text{máx}}}{\Delta H_f} \right)^{1/3} = M \quad (12)$$

donde  $M$  es constante para cada una de las series arriba consideradas.

La constancia de  $\gamma / L_f$  es una fuerte evidencia de que se trata de experimentos de nucleación homogénea. La discusión hecha acerca de la nucleación homogénea se refiere a metales puros, esto es, las composiciones del sólido y del líquido son iguales.

La teoría se complica mucho para el caso de aleaciones y no ha sido aún formulada en forma completa.

Los problemas principales que se presentan son la diferencia de composición entre las fases sólida y líquida y la distribución de equilibrio de tamaños de embriones.

\* La suposición de que  $I$  es constante se justifica pues la incerteza en su valor es muy grande. Un factor 10 en su valor introduce un error del 1% en la evaluación de  $\gamma$ .

Hay cierta evidencia experimental de que la nucleación de cristales de solución sólida a partir de la solución líquida tiene lugar con el mismo sobreenfriamiento, calculado a partir de la línea líquidus, que se esperaría para un metal puro con el mismo punto de fusión (5, 6).

TABLA I (Ref. 3)

Metal	$T_f$ (°K)	$\Delta T_{m\acute{a}x}$	$\Delta T_{m\acute{a}x}/T_f$	$\Delta H_f/T_f$	$\left[ \frac{\Delta T_{m\acute{a}x}/T_f}{(T_f - \Delta T_{m\acute{a}x})\Delta H_f} \right]^{2/3}$ $^{1/3}$
Mercurio	243,3	58	0.247	2.38	0.268
Galio	303	76	0.250	4.42	0.218
Estaño	505.7	105	0.208	3.41	0.216
Bismuto	544	90	0.166	4.60	0.154
Plomo	600.7	80	0.133	2.04	0.196
Antimonio	903	135	0.150	5.28	0.154
Aluminio	931.7	130	0.140	2.74	0.183
Germanio	1231.7	227	0.184	4.94	0.177
Plata	1233.7	227	0.184	2.19	0.232
Oro	1336	230	0.172	2.27	0.222
Cobre	1356	236	0.174	2.29	0.222
Manganeso	1493	308	0.206	2.31	0.243
Níquel	1725	319	0.185	2.43	0.224
Cobalto	1763	330	0.187	2.08	0.239
Hierro	1803	295	0.164	1.97	0.224
Paladio	1828	332	0.182	2.25	0.223
Platino	2043	370	0.181	2.30	0.226
Agua	273.2	39	0.143	5.28	0.149

TABLA II (Ref. 3)

Metal	Estructura cristalina	Energía interfacial $\gamma_g$ [cal/át g]	$\gamma_g/L_f$
Mercurio	Hexagonal	296	0.53
Agua	Hexagonal	461	0.32
Galio	Ortorrómico	581	0.44
Estaño	Tetragonal	720	0.42
Bismuto	Romboédrico	825	0.33
Plomo	FCC	479	0.39
Antimonio	Romboédrico	1430	0.30
Aluminio	FCC	932	0.36
Germanio	Diamante	2120	0.35
Plata	FCC	1240	0.46
Oro	FCC	1320	0.44
Cobre	FCC	1360	0.44
Manganeso	Tetragonal	1660	0.48
Níquel	FCC	1860	0.44
Cobalto	FCC	1800	0.49
Hierro	BCC	1580	0.45
Paladio	FCC	1850	0.45
Platino	FCC	2140	0.46

#### 4. NUCLEACION HETEROGENEA (7)

La nucleación heterogénea es el proceso de nucleación más importante porque la frecuencia de nucleación homogénea comienza a ser significativa recién a temperaturas del orden de  $0.8 T_f$ .

Los sobreenfriamientos necesarios para que un líquido nucleee en forma heterogénea sobre una impureza pueden ser mucho menores. El efecto de nucleación por una partícula extraña para un dado sobreenfriamiento es reducir la energía libre de formación de los pequeños cristales.

Sólo cierto tipo de impurezas reducirá la energía libre requerida para formar las nuevas interfaces de un embrión que se forma sobre la superficie extraña, otras partículas pueden ser ineficaces. Considérese un embrión que se forma sobre un sustrato plano y cuya interface sólido-líquido es esférica, Fig. III-7.

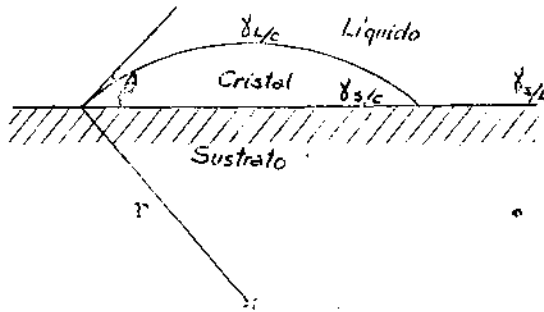


Fig. III-7. Estabilidad de un embrión sobre un sustrato.

Cuáles son las condiciones requeridas para que la partícula extraña actúe como nucleante? Sea

$$\Delta G = - \Delta G_V + \Delta G_S \quad (13)$$

el cambio de energía libre debido a la formación de un embrión para un valor dado de sobreenfriamiento. En (13)

$$\Delta G_V = (G_L - G_S) \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)$$

donde

$$G_L - G_S = \frac{L_f \Delta T}{T_f}$$

y  $\Delta G_S$  es el cambio de energía libre debido a la creación de nuevas interfaces.

Se designan como  $\gamma_{s/L}$ ,  $\gamma_{c/L}$  y  $\gamma_{s/c}$  a las energías libres por unidad de área de las interfaces impureza/líquido, cristal/líquido y cristal/impureza, respectivamente.

Las energías libres interfaciales pueden tratarse como fuerzas que actúan sobre las respectivas interfaces.

Idealmente, el ángulo de contacto entre las interfaces,  $\vartheta$ , está dado por la condición de equilibrio entre esas fuerzas, esto es

$$\gamma_{s/L} = \gamma_{s/c} + \gamma_{L/c} \cos \vartheta \quad (14)$$

(En la realidad, la forma del embrión y los ángulos de contacto estarán controlados también por fuerzas cristalinas y por variaciones de la velocidad de crecimiento con respecto a la orientación cristalina).

Pueden presentarse dos casos extremos de nucleación, que dependen de la relación de energías interfaciales, y un tercer caso intermedio.

### Caso I

$$\gamma_{c/s} \geq \gamma_{s/L} + \gamma_{L/c} \quad (15)$$

El signo = corresponde a un ángulo de contacto  $\vartheta = 180^\circ$ . La desigualdad, a un ángulo imaginario y por consiguiente a imposibilidad de contacto.

Los embriones se forman como esferas, ya sea con un punto de contacto con el sustrato ( $\vartheta = 180^\circ$ ) o alejado de él.

La energía libre del embrión es inalterada por la presencia de la impureza que por lo tanto no juega ningún papel en la nucleación. Esta ocurre en forma homogénea.

Se puede re-escribir la (15) del siguiente modo:

$$\gamma_{s/L} + \gamma_{L/c} - \gamma_{c/s} \leq 0$$

$\gamma_{s/L} + \gamma_{L/c} - \gamma_{c/s}$  es el trabajo, por unidad de área, necesario para separar un embrión de la superficie de una partícula extraña en presencia del líquido, y se denomina trabajo de adhesión. Luego, si el trabajo de adhesión es negativo, la nucleación es homogénea.

### Caso II

$$\gamma_{L/s} > \gamma_{c/L} + \gamma_{c/s} \quad (16)$$

Entonces

$$\begin{aligned} \Delta G = & - \frac{L_f \Delta T}{T_f} \times \text{volumen del embrión} \\ & + (\gamma_{c/L} + \gamma_{c/s} - \gamma_{L/s}) \times \text{superficie de la película} \\ < & 0 \end{aligned} \quad (17)$$

en todas las etapas de crecimiento del embrión, ya que ambos términos son negativos.

El más pequeño de los embriones es, en este caso, estable, aún un poco por encima de  $T_f$ , en que  $\Delta T < 0$ .

No hay ángulo de contacto estable y el embrión tiende a extenderse sobre el sustrato formando una película.

### Caso III

Entre los casos I y II hay un rango continuo de formación de embriones tal que

$$\gamma_{s/c} - \gamma_{L/c} < \gamma_{s/L} < \gamma_{s/c} + \gamma_{L/c} \quad (18)$$

condición que corresponde a un rango para el ángulo de contacto

$$0^\circ < \Theta < 180^\circ$$

En el caso de la Fig. 7

$$\begin{aligned} \Delta G = & - \frac{L_f \Delta T}{T_f} \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos \Theta)^2 (2 + \cos \Theta) + \\ & + \gamma_{c/L} \times 2\pi r^2 (1 - \cos \Theta) + (\gamma_{s/c} - \gamma_{s/L}) \pi r^2 \sin^2 \Theta \quad (19) \end{aligned}$$

El valor de  $r^*$  será aquél para el cual  $\Delta G$  es máximo, esto es

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$$

Teniendo en cuenta la relación (14), resulta

$$\begin{aligned} - \frac{L_f \Delta T}{T_f} \pi r^{*2} (1 - \cos \Theta)^2 (2 + \cos \Theta) + \gamma_{c/L} \left[ 4\pi r^* (1 - \cos \Theta) - \right. \\ \left. - 2\pi r^* \cos \Theta \sin^2 \Theta \right] = 0 \end{aligned}$$

de donde

$$r^* = \frac{2 \gamma_{c/L} T_f}{L_f \Delta T} \quad (20)$$

que, como se ve es igual al radio crítico de nucleación para el caso homogéneo, y

$$\Delta G_{\text{máx}} = \frac{4\pi}{3} \frac{\gamma_{c/L}^3 T_f^2}{L_f^2 \Delta T^2} (2 + \cos \Theta) (1 - \cos \Theta)^2 \quad (21)$$

Esta expresión decrece continuamente desde  $\frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_c^3}{L^2} \frac{T_f^2}{\Delta T^2}$  (nucleación homogénea, caso I) hasta cero (caso II).

Los valores de  $\Delta G$  están representados esquemáticamente en función del trabajo de adhesión del embrión al sustrato,  $\gamma_{L/s} + \gamma_{L/c} - \gamma_{c/s} = W_a$  en los tres rangos descriptos, en la Fig. III-8.

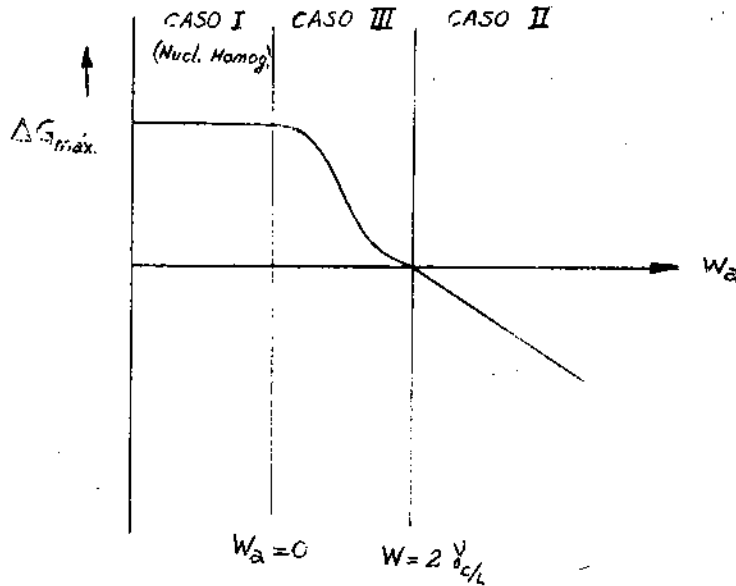


Fig. III-8. Variación de la energía libre máxima requerida para la formación de núcleos en función del trabajo de adhesión (Ref. 7).

Concretando, la formación de núcleos en presencia de impurezas, tiene lugar con un sobreenfriamiento menor que en el caso homogéneo, si  $W_a > 0$ . Si  $W_a \geq 2 \gamma_{c/L}$  el sobreenfriamiento es imposible.

El radio  $r'$  del embrión de mayor tamaño posible depende, para el caso de nucleación heterogénea, del ángulo de contacto  $\theta$ .

En la Fig. III-9 se ilustra la dependencia de  $r'$  con  $T$  para diversos valores de  $\theta$ , así como también la condición para la nucleación heterogénea dada por la intersección de  $r'$  con  $r^*$ .

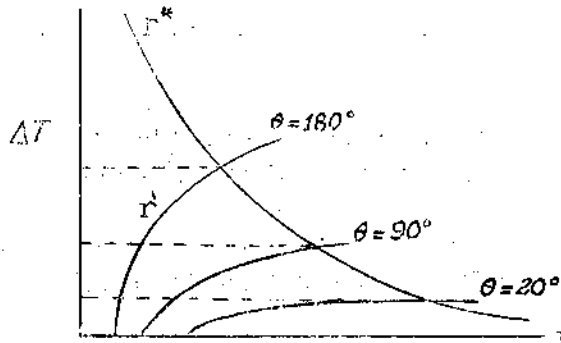


Fig. III-9. Condición para la nucleación heterogénea (Ref. Gral. 1).

Todo el estudio de la nucleación heterogénea supone que el sustrato presenta una superficie plana.

Si dicha superficie es curva en comparación con el tamaño del embrión, el volumen del embrión en contacto con el sustrato será distinto para un mismo ángulo de contacto y para un mismo radio de embrión, como se puede apreciar en la Fig. III-10.

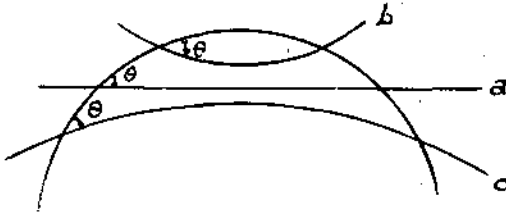


Fig. III-10. Nucleación sobre:  
a) sustrato plano;  
b) sustrato cóncavo;  
c) sustrato convexo.

En el caso de un sustrato cóncavo, el volumen del núcleo es menor y por lo tanto el sobreenfriamiento necesario para que se produzca la nucleación es menor también.

La efectividad de un nucleante depende de que la interface impureza-cristal sea energéticamente más favorable que la interface impureza-líquido. Es de esperar que éste sea el caso cuando los factores cristalográficos de impureza y cristal son similares. Sin embargo, aún cuando este criterio explica satisfactoriamente la eficacia de muchos nucleantes, no es de aplicabilidad general. La selección de nucleantes se halla aún en un nivel empírico.

El conocimiento actual de la nucleación heterogénea es muy pobre ya que no existe ninguna teoría que explique en forma satisfactoria cómo determinan la potencia de un nucleante sus características químicas, cristalográficas y geométricas.

## 5. NUCLEACION DINAMICA

Se han analizado los fenómenos de nucleación tanto homogénea como heterogénea con la suposición implícita de que el líquido no está en movimiento, esto es, en condiciones estáticas.

Existe, sin embargo, una amplia evidencia experimental de que la nucleación se incrementa en gran medida bajo diversas condiciones dinámicas.

Básicamente puede decirse que hay dos tipos de nucleación dinámicamente estimulada: la que se produce en un líquido sobreenfriado en equilibrio térmico metaes-

table, y aquélla en la cual el número de cristales en un líquido que solidifica aumenta considerablemente como consecuencia de factores dinámicos.

El primer tipo es, sin duda, un proceso de nucleación; el segundo puede deberse a una multiplicación dinámica, esto es, a la fragmentación de cristales ya existentes: los fragmentos se desplazan hacia otras zonas del líquido donde continúan su crecimiento independientemente del cristal del cual proceden.

Hay tres clases de perturbaciones que estimulan la nucleación en un líquido metaestable: la fricción, la vibración y el pulso de presión.

La nucleación por fricción podría deberse al hecho de que implica un tipo de vibración que tendría los mismos efectos que otros tipos de vibración inducidos por medios diferentes.

Walker (8) y Jackson y Chalmers (9), han mostrado que una vibración ultrasónica de intensidad suficiente provoca nucleación en agua sobreenfriada. Si la vibración de máxima intensidad es focalizada dentro del líquido, es allí donde se produce la nucleación; de otro modo, puede producirse ya sea en la superficie de contacto entre el líquido y la navicilla o en la superficie a través de la cual se transmite hacia el líquido.

Walker propuso que la nucleación por vibración se debe a un fenómeno de cavitación que tiene lugar durante la parte de presión negativa del ciclo; la nucleación se produciría entonces a causa de un cambio en la temperatura de equilibrio debido a los cambios de presión durante el colapso de la burbuja, o bien como consecuencia del enfriamiento de la superficie de la misma por evaporación durante su crecimiento.

Si bien parece razonable, aún no ha sido comprobado que la cavitación sea una condición necesaria para que se produzca nucleación.

El mecanismo de evaporación durante el crecimiento de la burbuja, según se ha mostrado (10, 11), no produciría un enfriamiento suficiente en su superficie como para que el agua nucleee; este mecanismo parece, por lo tanto, poco probable.

En cuanto al desplazamiento de la temperatura de equilibrio por el pulso de presión que sucede al colapso de la burbuja (Walker), en el agua y en casi todos los metales que se contraen al solidificar se trata de un mecanismo posible, si bien no hay evidencia de que lo sea para sustancias que se dilatan al solidificar.

Un solo pulso de presión puede causar nucleación en agua, y en Fe, Co y Ni según fue demostrado por Walker. La intensidad de pulso necesaria depende del sobreenfriamiento.

Las observaciones de "un solo pulso" son compatibles con la explicación de que la cavitación es una condición necesaria, aunque no suficiente, para la nucleación dinámica.

## 6. CONCLUSION

El estudio y la comprensión de los fenómenos de nucleación son de una importancia tecnológica fundamental.

Ello se debe a que la cantidad de núcleos que se producen determina la estructura final y, por consiguiente, las propiedades del material solidificado.

En muchos casos, por ejemplo, se desea una estructura de granos pequeños para lo cual debe producirse un número suficientemente grande de núcleos y debe controlarse asimismo la velocidad de enfriamiento para permitir el crecimiento de los núcleos.

La velocidad de enfriamiento debe controlarse en el proceso de nucleación pues no todos los núcleos actúan con igual sobreenfriamiento o bien porque la temperatura de todo el líquido no es la misma.

Si el líquido se enfría rápidamente, la nucleación es incrementada permitiendo así obtener una estructura de grano más fino.

La adición de nucleantes conocidos posibilita el control del tamaño de grano. Como se ha visto, esto se hace aún en forma empírica y un conocimiento cabal de la nucleación heterogénea haría posible controlar en forma más racional y económica la estructura.

Tanto la teoría de la nucleación heterogénea como la de la nucleación dinámicamente estimulada deben ser desarrolladas.

## REFERENCIAS

1. Hollomon J.H. y Turnbull D., *Progress in Metal Physics* 4, 333 (1953).
2. Turnbull D y Cech R.E., *Journal of Applied Physics* 21, 804 (1950).
3. Turnbull D., *Journal of Applied Physics*, 21, 1022 (1950).
4. Turnbull D., *Scientific American*, 212, No. 1, 38, Enero 1965.
5. Cech R.E. y Turnbull D., *Journal of Metals*, 3, 242 (1951).
6. Sundquist B.E. y Mondolfo T.F., *Transactions AIME*, 221, 607 (1961).
7. Cibula A., *Journal of the Institute of Metals*, 76, 321 (1949).
8. y 9. Trabajos no publicados.
10. Hickling R., *General Motors Conference*, (1963).
11. Chalmers B., *General Motors Conference*, (1963).

#### IV. CRECIMIENTO CRISTALINO DE METALES IDEALMENTE PUROS

Este capítulo se ha de referir al crecimiento de metales puros, esto es, aquéllos cuya composición es la misma en las fases sólida y líquida.

La forma y el desplazamiento de la interface sólido-líquido están determinados por las condiciones térmicas del sistema y la temperatura en la interface.

Así, si ésta es plana, permanecerá estacionaria si su temperatura es igual a la temperatura de fusión del metal,  $T_f$ , si la interface es curva, y su radio de curvatura es  $r$ , la condición estacionaria corresponde a una temperatura  $T_f - \frac{\gamma c/L}{r L_f}$ . Cualquier apartamiento de la temperatura de la interface  $T_i$  con respecto a la temperatura de equilibrio significa un avance de la interface hacia el sólido o hacia el líquido según que  $T_i$  sea mayor o menor que la temperatura de equilibrio, respectivamente.

En estado estacionario (que no debe confundirse con el estado de equilibrio), el flujo calórico debe ser continuo, esto es

$$k_S G_S = k_L G_L \quad (1)$$

donde  $k_S$  y  $k_L$  son las conductividades térmicas del sólido y del líquido, y  $G_S$  y  $G_L$ , los gradientes térmicos en el sólido y en el líquido, respectivamente. La condición estacionaria está representada esquemáticamente en la Fig. IV - 1.

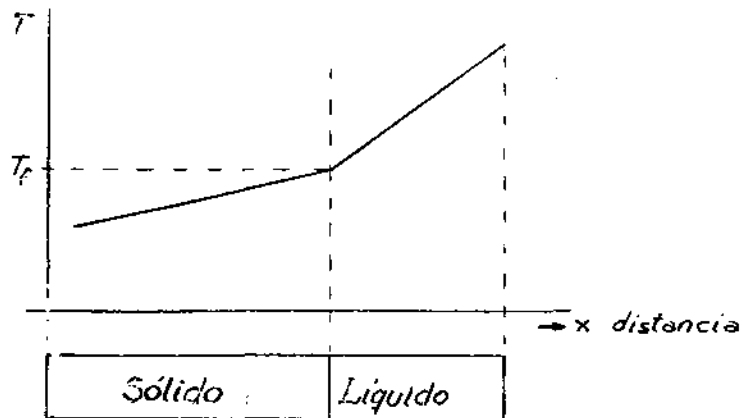


Fig. IV - 1. Distribución de temperatura en estado estacionario para una interface plana.

El hecho de que la interface no se desplace no significa que sea estática en el nivel atómico, sino que el número de átomos que deja la interface es igual al número de átomos que se incorporan a la misma.

Si la temperatura de la interface es inferior a la de equilibrio, la solidificación progresa y se genera calor latente. Este disminuye el sobreenfriamiento presente, y la velocidad con que es removido determina la velocidad de avance de la interface.

Si el calor generado no es rápidamente eliminado, la temperatura de la interface aumenta hasta el valor de equilibrio, con lo cual se alcanzan las condiciones de estado estacionario y la solidificación se detiene.

Las condiciones térmicas impuestas desde el exterior determinan la velocidad de crecimiento, ajustándose la temperatura de la interface de modo de corresponder a esa velocidad.

Hay otro factor importante, además de las condiciones térmicas, que influye en la velocidad local de crecimiento de cualquier punto de la interface, y es su orientación. La interrelación entre la anisotropía en el crecimiento y los efectos de la geometría de la superficie sobre el flujo calórico es la responsable de la complicada morfología que puede aparecer durante el crecimiento.

En el caso de un metal puro pueden existir dos tipos fundamentales de crecimiento y, correspondientemente, dos tipos básicos de interface:

- I) El calor latente es eliminado a través del sólido; esto es, el gradiente térmico desde la interface hacia el líquido es positivo. En este caso la interface es lisa en una escala microscópica (aunque no necesariamente en escala atómica).
- II) El calor latente es eliminado a través del líquido, lo que corresponde a un gradiente térmico negativo desde la interface hacia el líquido. En este caso la interface lisa es inestable y se produce la solidificación dendrítica.

### 1. MICROTOPOGRAFIA Y MECANISMOS DE AVANCE DE LA INTERFACE.

La interface sólido-líquido puede definirse como la superficie que separa los átomos que ocupan sitios cristalinos de aquéllos que no los ocupan. En tal caso, la interface no es necesariamente lisa al nivel atómico. La definición dada conduce a los conceptos de interface lisa e interface rugosa. Ambos casos están ilustrados en la Fig. IV - 2.

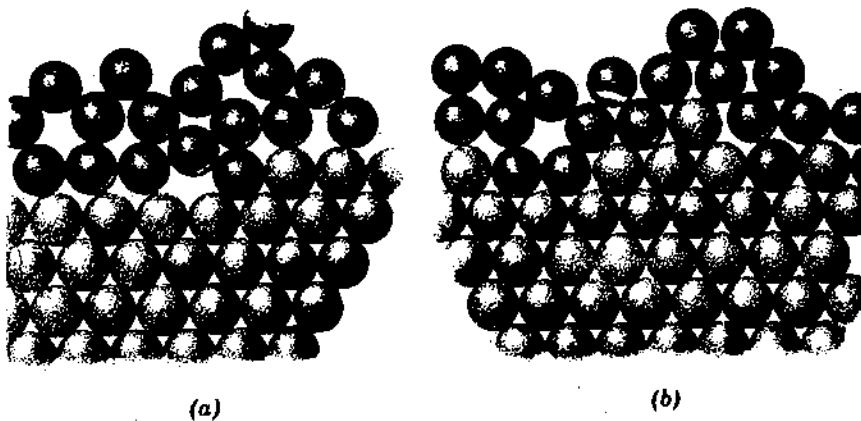


Fig. IV - 2. (Ref. General 1, Cap. II).

a) Interface lisa    b) Interface rugosa

El mecanismo de avance de una interface lisa ha sido descrito en forma similar al crecimiento de un sólido a partir de su vapor (1). Este se produciría por la formación de una isla suficientemente estable que iniciaría entonces una nueva capa atómica cristalina. Para la nucleación de una isla de tales características se requiere una sobresaturación de vapor muy elevada, lo que no se observa experimentalmente. Esta anomalía fue resuelta por Franck (2) quien mostró que la existencia de una dislocación con una componente helicoidal que aflora a la superficie provee un escalón perpetuo en el punto de emergencia que no puede eliminarse por crecimiento siendo, de este modo, innecesaria la nucleación de un nuevo plano cristalino. El escalón en espiral propuesto por Franck ha sido observado en la superficie de muchos cristales.

La interface entre un líquido y un sólido puede ser lisa o rugosa, según las características del material y la orientación cristalográfica de la superficie.

En el caso de los metales, éstos solidifican normalmente con superficies que no son puramente cristalográficas, sino que están controlados por las condiciones térmicas locales, y la interface puede ser lisa o rugosa en principio.

Las discusiones más notables acerca de la naturaleza de la interface en los términos descritos más arriba, se deben a Jackson (3,4,5), quien afirma que la estructura de la superficie de equilibrio es aquélla para la cual la interface está en equilibrio con el sólido y el líquido.

Jackson supone que la interface es mono-atómica y partiendo de una superficie inicialmente lisa calcula el cambio en la energía libre superficial por la incorporación de átomos en forma aleatoria. Dicho cambio está relacionado con la fracción de sitios ocupados por medio de un parámetro que depende de las características del material. El valor de dicho parámetro determina si la interface es lisa o rugosa (en este caso, rugosa significa que el 50% de los sitios están ocupados). Según la teoría, todos los metales deben presentar una interface líquido-sólido rugosa, lo cual se verifica para la mayoría.

La teoría de Jackson introduce un concepto más bien dudoso que es el de la interface idealmente rugosa; su existencia podría implicar la formación de una superficie de capas múltiples durante el crecimiento cuya inclinación dependería de inmediato fuertemente de las isoterms locales y no de la naturaleza cristalográfica.

Cahn (6,7), enfocó el problema de la naturaleza de la interface y el del mecanismo de crecimiento cristalino desde un punto de vista diferente.

Sus conclusiones son que no puede hablarse de una superficie singular que crece por un mecanismo de propagación lateral de escalones o una no singular que avanza por un mecanismo continuo, sin tomar en cuenta el efecto de la fuerza impulsora (driving force) sobre la naturaleza de la superficie. La fuerza impulsora es el cambio en energía libre por unidad de volumen.

La teoría supone que la interface no está limitada a un espaciado atómico, sino que puede extenderse a través de varios espaciados, siendo su espesor el que hace mínima la energía libre de todo el sistema. Este tipo de interface se denomina interface difusa.

La interface avanza por un mecanismo lateral si la fuerza impulsora es muy baja y por un mecanismo continuo si la fuerza impulsora es suficientemente alta. Estos regímenes límites están separados por un régimen de transición que comprende un rango de fuerzas impulsoras dependientes, a su vez, de la difusividad de la interface.

#### REFERENCIAS

1. Burton F. , Cabrera N. y Frank F.C. , Phil. Trans. Roy. Soc. , 243, 209 (1951).
2. Frank F.C. , Discussions Faraday Society, 5, 48 (1958).
3. Jackson K.A. , Growth and Perfection of Crystals, Ed. Doremus, Roberts y Turnbull, John Wiley & Sons, New York, 1958, p. 319.
4. Jackson K.A. , Acta Met. , 7, 148 (1959).
5. Jackson K.A. , Liquid Metals and Solidification, American Society for Metals, Cleveland, (1958), p. 174.
6. Cahn J. W. , Acta Met. 8, 554 (1960).
7. Cahn J. W. , Hillig W. B. y Sears G. W. , Acta Met. 12, 1421 (1964).

### V. CRECIMIENTO EN PRESENCIA DE UN GRADIENTE POSITIVO DE TEMPERATURA.

1. Cuando el calor latente generado durante el proceso de crecimiento cristalino es removido a través del sólido, la interface avanza en forma uniforme y tiende a ser microscópicamente lisa.

Se considerará el caso de crecimiento unidireccional. Supóngase, por simplicidad, que la interface es inicialmente plana e isotrópica en el sentido de que la relación entre la velocidad de crecimiento  $V$  y el sobreenfriamiento de la interface  $\Delta T$  no dependen de la orientación cristalográfica. La situación está ilustrada en la Fig. V - 1.

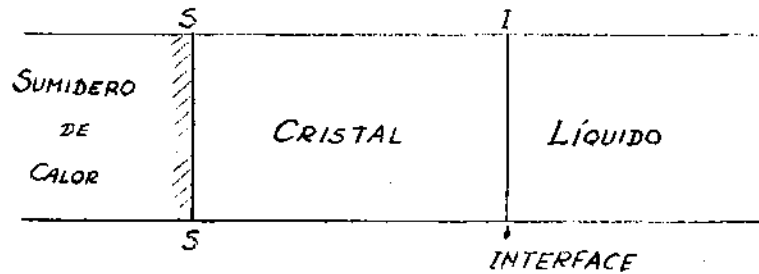


Fig. V - 1. Extracción de calor a través del sólido.

La distribución de temperaturas en el sistema se muestra en la Fig. V - 2.

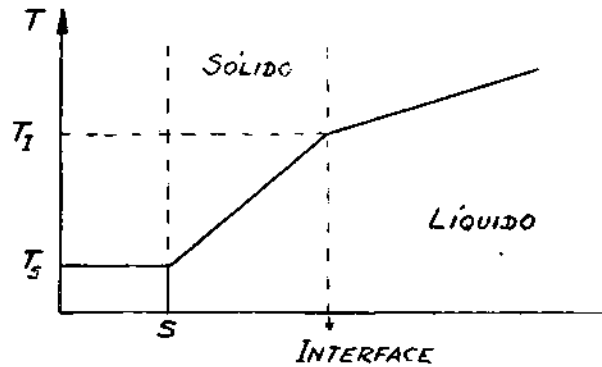


Fig. V - 2. Distribución de temperaturas en el sólido y en el líquido.

Supóngase que se produce una perturbación en la interface como la que se muestra en la Fig. V - 3.

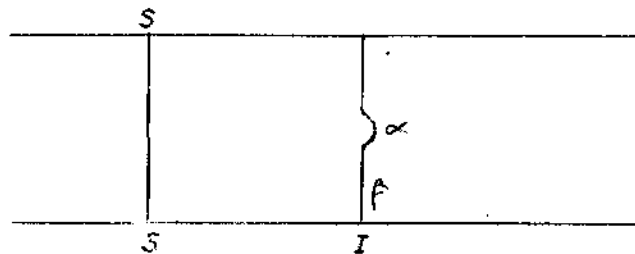


Fig. V - 3. Estabilidad de la interface. (Ref. General 1, Cap. II)

Como la perturbación  $\alpha$  está más alejada del sumidero que la zona  $\beta$  no perturbada, el gradiente de temperatura es menos pronunciado en  $\alpha$  que en  $\beta$ . Como la velocidad de crecimiento depende del gradiente en la interface,  $V$  será mayor en  $\beta$  que en  $\alpha$  y así la perturbación será eliminada. Este razonamiento es válido aún cuando haya conducción de calor desde el líquido hacia el sumidero a través del cristal, además del calor latente generado.

Supóngase que el calor conducido desde el líquido hacia el sumidero es  $H$ , si  $L$  es el calor latente de solidificación, entonces el gradiente en el sólido necesario para transportar el calor  $H + L$  es

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_c = \frac{H + L}{k_c} \quad (1)$$

donde  $k_c$  es la conductividad térmica del cristal.

En el líquido, ignorando la convección, se tiene

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_L = \frac{H}{k_L} \quad (2)$$

siendo  $k_L$  la conductividad térmica del líquido.

Por lo general  $k_c > k_L$  por lo que el gradiente en el sólido puede ser mayor, menor o igual que en el líquido.

Los resultados obtenidos tienen validez general. Puede mostrarse que si la interface no es plana, tiende a la configuración de la superficie isoterma que existiría en estado estacionario.

## 2. EFECTO DE SUPERFICIES EXTERIORES Y BORDES DE GRANO

La discusión desarrollada en 1. se refiere al crecimiento cristalino en zonas que no están afectadas por la proximidad de superficies exteriores de ningún tipo (bordes de grano, superficie libre del líquido o superficie de contacto con la navecilla).

El efecto de dichas superficies en la forma de la interface ha sido considerado por Bolling y Tiller (1). Dichos autores estudian la interface en un plano normal a la dirección de crecimiento, suponiendo: a) que la interface está en todo momento en equilibrio termodinámico; b) que la interface sólido-líquido es lisa con una anisotropía específica en la energía libre superficial.

Se demuestra que en el caso de un borde de grano debe existir una hendidura (Fig. V - 4) que puede ser asimétrica si las energías libres superficiales son distintas. Como consecuencia de la anisotropía, el borde de grano no es normal a la superficie exterior, dependiendo su inclinación de la relación de ener-

gías superficiales. En este caso, y siendo la velocidad de crecimiento función de la orientación cristalográfica, se producirá un crecimiento preferencial de unos granos respecto de otros y, por lo tanto, una textura.

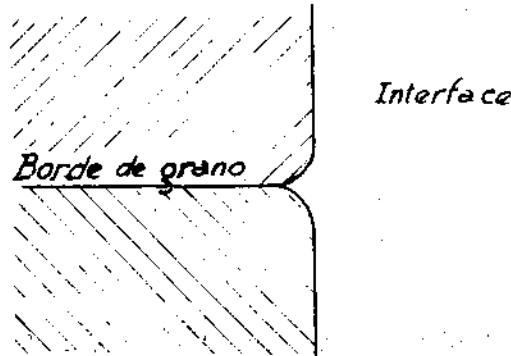


Fig. V - 4. Efecto de un borde de grano sobre la forma de la interface.

En el caso de una superficie exterior, Bolling y Tiller suponen, además del estado estacionario, isotropía de la energía interfacial.

La forma de la interface cerca de la superficie exterior depende de la forma de la isoterma que corresponde a la temperatura de solidificación de la interface principal.

El ángulo  $\phi$  entre la superficie exterior y el eje del espécimen y el ángulo de contacto  $\Theta$  entre la interface y dicha superficie son importantes por cuanto tanto el grado de sobreenfriamiento como el volumen de líquido sobreenfriado aumentan cuando  $\phi$  aumenta y  $\Theta$  disminuye, aumentando en consecuencia la probabilidad de nucleación de cristales estriados (Cap. VII).

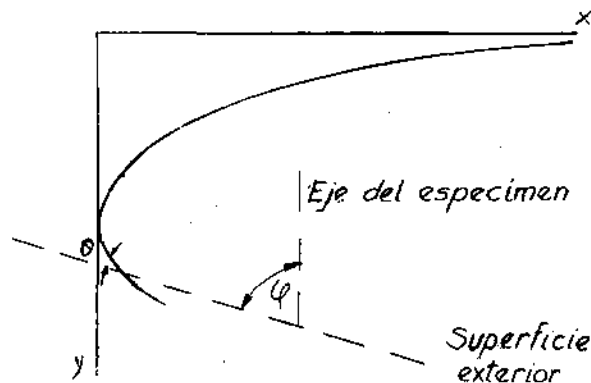


Fig. V - 5. Forma de la interface calculada por Bolling y Tiller en la intersección con una superficie exterior.  
 $y = 0$  representa la interface principal  
 $\gamma_{c/L}$  isotrópica.(2).

#### REFERENCIAS

1. Bolling G. F. y Tiller W. A., J. Applied Physics, 31, 1345 (1960).
2. Tiller W. A., "Principles of Solidification", en The Art and Science of Growing Crystals, ed. por J. J. Gilman.

## VI. CRECIMIENTO DENDRITICO

### 1. CONDUCCION DE CALOR LATENTE HACIA EL LIQUIDO

Se ha dicho más arriba que en presencia de una inversión de temperatura, la interface sólido-líquido inicialmente plana es inestable. El crecimiento es, en este caso, dendrítico y no puede limitarse a un sistema unidireccional.

Considérese el caso de un núcleo que se ha formado en un líquido sobreenfriado. Como consecuencia de ello se ha generado calor latente de modo que el núcleo y su entorno están a una temperatura superior al resto del baño. Por lo tanto existe un gradiente térmico negativo desde el sólido hacia el baño.

Este problema ha sido encarado por Mullins y Sekerka (1) quienes, suponiendo la partícula inicialmente esférica sumergida en un medio infinito uniformemente sobreenfriado, estudiaron bajo qué condiciones la morfología de la partícula es estable.

El análisis de Mullins y Sekerka se hizo con las siguientes aproximaciones:

- A) se desprecian los factores cristalográficos (anisotropía de la energía interfacial, energía de deformación elástica).
- B) El campo térmico se describe por la ecuación de Laplace.
- C) Existe equilibrio térmico en cada elemento de la interface.

El método de estudio consistió en introducir una perturbación en la interface original y determinar si dicha perturbación progresa o decae.

Las conclusiones son que la esfera se hace inestable cuando su radio excede el radio crítico de nucleación en un factor 7, y que un elipsoide crecerá sin modificar su forma si el efecto de la curvatura de la superficie sobre las condiciones de equilibrio se desprecian (Hamm, 2).

En la literatura existen una serie de trabajos posteriores al mencionado en que el problema se estudia tomando en cuenta otros factores tales como anisotropía de la energía interfacial, etc. (3, 4, 5, 6, 7).

Las suposiciones hechas en los análisis de Mullins y Sekerka pueden no ser aplicables al caso del crecimiento dendrítico ya que se considera una esfera creciendo en un líquido inicialmente sobreenfriado en forma uniforme.

Considérese el caso en que una interface plana en presencia de un líquido con una inversión de temperatura es perturbada. Estas condiciones térmicas pueden lograrse, por ejemplo, en un experimento de crecimiento unidireccional en que el horno se retira bruscamente; el líquido se sobreenfría inmediatamente por pérdida calórica al medio ambiente. La situación inicial está ilustrada en la Fig. VI - 1.

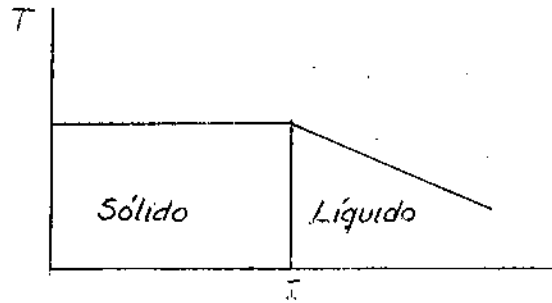


Fig. VI - 1. Gradiente de temperatura negativo en el líquido.

Si se produce una protuberancia como consecuencia de una perturbación en la interface, como se ilustra en la Fig. VI - 2, la misma crecerá debido a que penetra en zonas de mayor sobreenfriamiento. El crecimiento en la dirección del gradiente será mayor que en las direcciones normales al mismo (planos paralelos a la interface).

A su vez, el avance del resto de la interface (zona plana) será retardado por el calor latente evolucionado por el crecimiento de la protuberancia. Otras perturbaciones pueden desarrollarse a distancias determinadas por el radio de influencia de las ya existentes. Lo que se ha descrito constituye el tronco principal de una dendrita. Las dendritas presentan ramificaciones que pueden explicarse en los mismos términos. Una rama primaria se encuentra en una zona cuyo gradiente de temperatura es negativo. El crecimiento uniforme del tronco primario aproximadamente cilíndrico sería inestable, y por ello aparecen ramas cuyo espaciado está determinado por el calor latente generado por el crecimiento de cada una de ellas. El mismo proceso puede repetirse en las ramas secundarias y así se explica la aparición de ramas de orden superior. El fenómeno cesa cuando el sobreenfriamiento existente no es más suficiente para el desarrollo de las irregularidades.

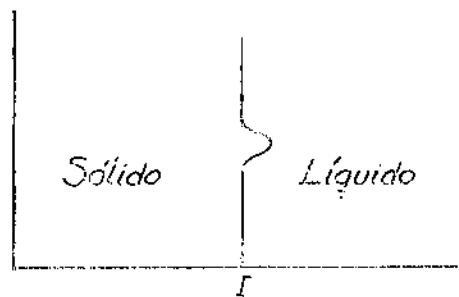


Fig. VI - 2. Inestabilidad de la interface con una inversión de temperatura.

El crecimiento dendrítico está controlado por las pérdidas calóricas locales durante el proceso.

Dada la morfología que presenta es válido suponer que la interfase sólido-líquido no es completamente plana y el mecanismo de crecimiento no es el de propagación lateral de los escalones.

## 2. CRECIMIENTO DENDRITICO

Un estudio teórico cuantitativo satisfactorio del crecimiento dendrítico debe encarar los siguientes aspectos:

- I) cantidad total de sólido formado en función del sobreenfriamiento inicial del líquido;
- II) velocidad de crecimiento en función de la temperatura del líquido;
- III) relación entre la dirección de crecimiento y la estructura cristalina;
- IV) espaciado y longitudes relativas de las ramas.

### I) Cantidad total solidificada.

Se supondrá que el líquido se halla aislado térmicamente e inicialmente sobreenfriado a una temperatura uniforme. En estas condiciones se produce la nucleación, y se calcula la cantidad total de sólido que puede formarse; el crecimiento es dendrítico y se interrumpe cuando el calor latente producido es suficiente como para elevar la temperatura del sólido y del líquido remanente al punto de fusión.

Si  $L$  es el calor latente de fusión,  $C_L$  y  $C_S$  los calores específicos de líquido y sólido, respectivamente, y  $\Delta T$  el sobreenfriamiento inicial, la fracción solidificada  $S$  está dada por

$$SL = C_L \left(1 - \frac{S}{2}\right) \Delta T + C_S \frac{S}{2} \Delta T \quad (1)$$

de donde, suponiendo  $L$ ,  $C_L$  y  $C_S$  independientes de la temperatura,

$$S = \frac{2 C_L \Delta T}{2 L - (C_L - C_S) \Delta T} \quad (2)$$

Si se supone además  $C_L = C_S = C$  y  $\Delta T$  pequeño,

$$S = \frac{C \Delta T}{L} \quad (3)$$

En el caso del Aluminio ( $C_L \approx 0.294 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}}$ ,  $L = 90 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$ ),

$S = 0,33\%$  para  $\Delta T = 1^\circ$ . Para el máximo sobreenfriamiento posible ( $\Delta T \sim 130^\circ$ ),  $S = 43\%$ . Esto es, sólo el 43% del líquido puede solidificar dendríticamente, el resto puede solidificar sólo por extracción calórica a través del sólido. La morfología ya no será dendrítica y la interface avanzará a través del esqueleto dendrítico formado. La etapa de crecimiento no dendrítico es mucho más lenta que la dendrítica según fue comprobado por Weinberg y Chalmers (8).

## II. Velocidad de crecimiento

La velocidad de avance de la punta de la dendrita depende de la velocidad con la cual el calor generado es conducido desde la punta hacia el líquido que la rodea. Esto a su vez depende de la forma, el tamaño y la temperatura de la punta.

Este problema ha sido encarado por Oldfield, Geering y Tiller (9) quienes desarrollaron una técnica numérica capaz de calcular el crecimiento cristalino para cuerpos de forma cualquiera. La técnica fue usada para el cálculo de velocidades de crecimiento de dendritas isotermas en forma de paraboloides de revolución, problema resuelto por Ivantsov (10) analíticamente, y la coincidencia de resultados numéricos y teóricos es excelente.

El problema puede plantearse en los siguientes términos. El sobreenfriamiento total del líquido puede dividirse en tres partes (Fig. VI - 3):

- la diferencia de temperatura entre la interface (en cualquier punto de la superficie) y el líquido del baño (lejos de la interface). Esta es la fuerza impulsora para la conducción de calor de la interface al líquido.
- El sobreenfriamiento de la interface. Esta es la fuerza impulsora para la cinética del proceso interfacial.
- La diferencia entre la temperatura de equilibrio de la punta de la dendrita y la de una interface plana, fuerza impulsora que tiende a aumentar el radio de curvatura.

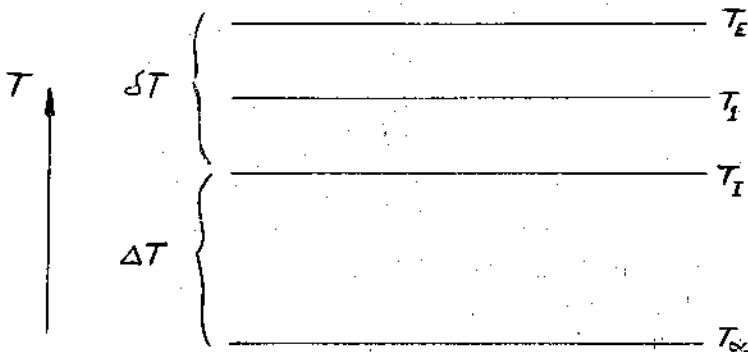


Fig. VI - 3. Sobreenfriamiento total.

$T_E$  : temperatura de fusión correspondiente a una interface plana

$T_1 - T_I$  : sobreenfriamiento de la interface. (término cinético).

$T_E - T_1$  : disminución de la temperatura de equilibrio por efecto de curvatura

$\Delta T$  : sobreenfriamiento del líquido con respecto a la interface.

Para que el avance de la interface sea a velocidad constante, lo que corresponde al estado estacionario, estas 3 componentes del sobreenfriamiento total deben ser constantes.

II.1 Teorías sobre el estado estacionario. La primer teoría que explica el estado estacionario fue formulada por Fisher (11) bajo las siguientes suposiciones:

- a) la punta de la dendrita es esférica e isotrópica;
- b) la fuerza impulsora cinética (II.b) es nula;
- c) el calor generado en la punta es conducido radialmente y la misma conserva su forma.

La dendrita estudiada por Fisher está esquematizada en la Fig. VI - 4.

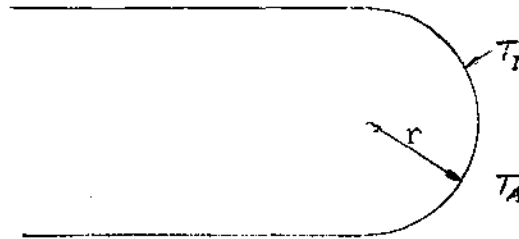


Fig. VI - 4. Modelo de Fisher.

- r : radio de la punta semiesférica
- $T_I$  : temperatura de la interface
- $T_A$  : temperatura inicial del líquido
- $T_E$  : temperatura de equilibrio

Fisher calcula la velocidad de avance de la punta y obtiene para la misma

$$v = \frac{2k}{L\rho r} (T_I - T_A) \quad (4)$$

donde  $k$  es la conductividad térmica y  $\rho$  la densidad.

Teniendo en cuenta que el término de cinética interfacial es nulo, el radio de la interface debe estar determinado por la condición de equilibrio sólido-líquido, esto es, debe ser el radio crítico para la temperatura real de la interface.

$$r = \frac{2\gamma T_E}{L(T_E - T_I)} \quad (5)$$

Luego, reemplazando en la expresión (4)

$$v = \frac{K}{\rho\gamma T_E} (T_E - T_I)(T_I - T_A) \quad (6)$$

Para calcular  $v$  es preciso hacer una suposición adicional puesto que  $T_I$  no se conoce.

El criterio utilizado por Fisher es que el valor asumido por  $T_I$  es aquél que hace máxima la velocidad de crecimiento. Esto sucede para  $T_E - T_I = T_I - T_A$

$$v = \frac{K (\Delta T)^2}{4 \rho \gamma T_E} \quad (7)$$

donde  $\Delta T = T_E - T_A$  es el sobreenfriamiento del líquido. Resulta pues, que

$$v \propto (\Delta T)^2 \quad (8)$$

relación que concuerda cualitativamente con los resultados experimentales, no así cuantitativamente. Para el estaño, por ejemplo,  $v \sim 0.1 (\Delta T)^2$  mientras que la teoría de Fisher da  $v \sim 7 (\Delta T)^2$ . El análisis de Fisher es susceptible de ser modificado, sin alterar las bases físicas de la teoría, de los siguientes modos:

- a) elegir una forma que se propague sin cambiar;
- b) tomar en cuenta la posibilidad de que la superficie no sea isoterma;
- c) considerar la contribución de una fuerza impulsora cinética;
- d) incluir la posibilidad de que el factor cinético dependa de la orientación de la superficie.

Chalmers y Jackson (12) señalaron que la forma semiesférica supuesta por Fisher no respondía a la realidad, ya que el radio de curvatura no se conserva, sino que aumenta durante el crecimiento por pérdida uniforme de calor.

La suposición de una temperatura superficial uniforme es irreal. El problema de la dendrita no isoterma fue encarado por Bolling y Tiller (13), adoptando la suposición, en general correcta, de que un cuerpo acicular disipa calor hacia el medio que lo rodea y es por ello que tiene lugar el crecimiento dendrítico. Sea el radio de curvatura de la punta de la dendrita  $r$ . Su temperatura de equilibrio será

$$T_E = T_f - \frac{2 \gamma}{r \Delta S} \quad (9)$$

y la temperatura del baño es  $T_\infty$ . La temperatura de la interface debe ser inferior a  $T_E$  en una cantidad  $\delta T(v)$  para que el crecimiento ocurra a una velocidad  $v$ . Cuanto mayor sea  $\Delta T$  mayor será  $v$ . Pero debe haber un flujo de calor desde la punta, cuya temperatura es

$$T_I = T_f - \frac{2 \gamma}{r \Delta S} - \delta T(v) \quad (10)$$

hacia el baño ( $T_\infty$ ), y si  $T_I - T_\infty$  es muy pequeño no habrá gradiente de temperatura delante de la interface para que el calor latente sea conducido. De modo que debe haber un balance entre crecimiento y disipación calórica y una velocidad compatible con ambas condiciones.

Ivantsov (10) mostró que un paraboloide de revolución isoterma es el único cuerpo que puede crecer sin deformarse. Esta forma es cercana a la de la dendrita.

Sin embargo, en el estado estacionario que estamos considerando, la componente normal de velocidad en cada punto deber ser

$$V(\phi) = \bar{V}(0) \cos \phi \quad (11)$$

donde  $\phi = 0$  indica la punta (Fig. VI - 5)

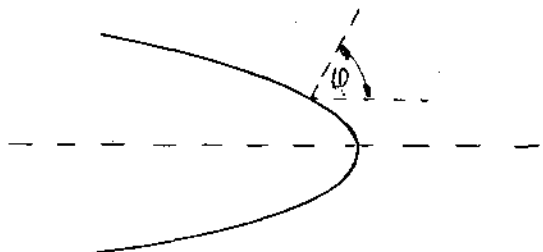


Fig. VI - 5. Dendrita en forma de paraboloides de revolución.

En la punta

$$T_I = T_f - \frac{2\gamma}{r \Delta S} - \delta T(V(0)) \quad (12)$$

En un punto en que la normal forma un ángulo  $\phi$  con el eje del cuerpo

$$T_I = T_f - \frac{2\gamma \bar{K}}{\Delta S} - \delta T(V(\phi)) \quad (13)$$

donde  $\bar{K}$  es la curvatura media en ese punto.

Si  $T_I(0) = T_I(\phi)$ ,

$$\frac{2\gamma}{\Delta S} \left( \frac{1}{r} - \bar{K} \right) = \delta T(V(\phi)) - \delta T(V(0)) \quad (14)$$

Esta relación es imposible si el cuerpo es un paraboloides de revolución. En efecto, supóngase que  $\delta T = \frac{V}{\mu}$ ; entonces

$$\frac{2\gamma}{\Delta S} \left( \frac{1}{r} - \bar{K} \right) = \frac{V(0)}{\mu} (\cos \phi - 1) \quad (15)$$

que describe un cuerpo con

$$\bar{K} = \frac{1}{r} - \frac{\Delta S V(0)}{2\gamma\mu} (\cos \phi - 1) \quad (16)$$

que no es un paraboloides de revolución.

Luego, una dendrita no puede ser un cuerpo isotérmico.

El problema de resolver el crecimiento dendrítico real (superficie no isotérmica) presenta dificultades serias. La determinación de una forma en un campo térmico es un problema de contorno, y no se conoce la superficie sobre la cual pueden aplicarse las condiciones de contorno.

Además, en la mayoría de los modelos hay  $n$  incógnitas frente a  $n - 1$  condiciones impuestas. Esto se debe al hecho de que el problema es de no-equilibrio y no se pueden imponer condiciones termodinámicas que se refieren al equilibrio. Esto ha sido llamado por Bolling falta de completitud del problema de optimización.

La única condición que resulta aplicable hasta ahora, es el criterio de máxima velocidad de avance de la punta. La solución para un cuerpo no-isotermo no puede obtenerse de forma general analíticamente. Pueden obtenerse soluciones aproximadas y la velocidad, tamaño y dirección de la dendrita predecirse; la concordancia con los datos experimentales, usando el criterio arriba mencionado, es buena. El criterio de máxima velocidad no está fundamentado y es muy probable que no sea un principio básico, sino sólo un corolario de un principio irreversible general.

En un metal puro la expresión para la curvatura de la punta de la dendrita puede obtenerse en una forma cruda que puede usarse para predecir las direcciones de crecimiento. Los resultados son consistentes con todas las direcciones observadas experimentalmente.

## II. 2 Teorías que consideran estados no-estacionarios

La aparición periódica de ramificaciones en las dendritas de los metales (y del hielo) sugiere que el tamaño de la punta y la distribución de temperatura alrededor de ella puede fluctuar periódicamente. Ello señala que el crecimiento dendrítico, en esos casos, no se produce en condiciones estacionarias.

Cahn (14) sugirió, en base al trabajo de Mullins y Sekerka (1) sobre la estabilidad de una interface curva, que la punta debe crecer hasta que alcanza el radio crítico de estabilidad. Entonces se hace inestable y crecen puntas separadas, cada una de menor tamaño. Estas puntas a su vez, crecen hasta que se hacen inestables, y así siguiendo. La secuencia se ilustra en la Fig. VI - 6.

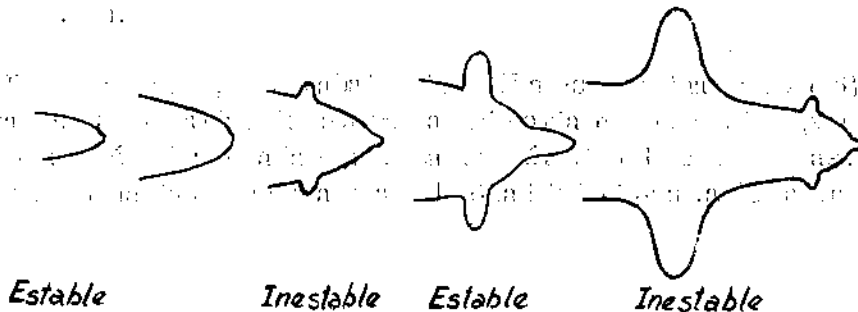


Fig. VI-6. Ramificación de dendritas (Ref. General I, Cap. II)

Por otra parte, los trabajos de Williamson y Chalmers (15) han demostrado que las ramas secundarias de una rama primaria no crecen independientemente, sino que cada una está influenciada por el campo térmico de sus vecinas. Por esta razón, las ramas secundarias crecen a una velocidad inferior a la de la primaria.

Resulta interesante mencionar los resultados obtenidos por Oldfield (16) con un estudio numérico del crecimiento dendrítico. Dichos resultados pueden resumirse

como sigue. No hay una única velocidad de crecimiento para un radio de la punta de la dendrita dado; la velocidad real depende de que la punta esté acelerada o desacelerada. Existe un acoplamiento entre la punta y las regiones vecinas del cristal; cuando la punta se desacelera, se produce un adelgazamiento en las regiones anteriores del cristal que afecta las velocidades de crecimiento en estas posiciones. Se supone que estos efectos pueden combinarse para predecir un modo oscilatorio de la punta. En el caso del estaño, las oscilaciones son pequeñas para una dendrita que crece en un baño sobreenfriado en 3 - 5°C y el espaciado de ramas es del orden de  $10^{-3}$  cm.

Cada oscilación produce una perturbación en las regiones anteriores del cristal, y esa perturbación es estable y sigue creciendo hasta desarrollarse en una rama cuya punta está sujeta al mismo modo oscilatorio que la rama principal. Por lo tanto puede desarrollar ramas a su vez. Se predice que a mayor fuerza impulsora cinética corresponde un espaciado de ramas mayor.

Los resultados experimentales de numerosos autores (Weinberg y Chalmers (17), Rosenberg y Winegard (18), Orrok (19), Lipdenmeyer (20), Walker (21), Colligan y Dayles (22)) confirman la ley de crecimiento

$$v \propto (\Delta T)^2$$

### III. Direcciones de crecimiento dendrítico

El crecimiento dendrítico se produce siempre, según fue señalado por Weinberg y Chalmers (17) según direcciones cristalográficas bien definidas. Estas direcciones son:

$\langle 100 \rangle$	para materiales	FCC
$\langle 100 \rangle$	" "	BCC
$\langle 10\bar{1}0 \rangle$	" "	HCP
$\langle 110 \rangle$	" "	tetraedricales B.C.

Estas direcciones coinciden con el eje de la pirámide cuyas caras son los planos más compactos con los cuales puede formarse una pirámide (salvo el plano basal en la estructura HCP).

La anisotropía de la relación existente entre la velocidad de crecimiento y la fuerza impulsora cinética provee una explicación general para las características cristalográficas del crecimiento dendrítico.

Si no hubiera anisotropía, el crecimiento estaría controlado enteramente por condiciones térmicas. Sin embargo ello no ocurre, las direcciones de crecimiento de dos cristales vecinos pueden ser totalmente diferentes en función de la orientación de los mismos, y no coincidir con la dirección de extracción calórica. La Fig. VI - 7 muestra un bicristal de plomo crecido unidireccionalmente y que en un momento dado fue retirado del horno para producir una inversión de temperatura. En un cristal la

dirección de crecimiento dendrítico coincide con la del flujo calórico mientras que en el otro es totalmente distintas.



Fig. VI-7. Independencia de la dirección de crecimiento y las condiciones térmicas.  
(Ref. General 1, Cap. II).

El hábito que se observa en los metales FCC podría explicarse si se mostrara que la velocidad de crecimiento es mayor en las direcciones  $\langle 100 \rangle$  que en las  $\langle 111 \rangle$ . El avance de la dirección  $\langle 100 \rangle$  estaría limitado por el avance más lento de los planos  $\{111\}$  que forman los lados de una pirámide truncada por un plano  $\{100\}$  (Fig. VI - 8). Esta forma piramidal no se ajusta, sin embargo, a los requisitos de flujo calórico exigidos para un crecimiento en estado estacionario. La forma redondeada de

la Fig. VI - 9 salva esta dificultad si se puede hacer una corrección para el crecimiento más lento de los planos  $\{111\}$  con respecto a los  $\{100\}$ . La transición entre los dos tipos de planos es a través de planos no cristalográficos (alto índice); estos planos crecerían a una velocidad superior a la de los  $\{111\}$  en la punta.

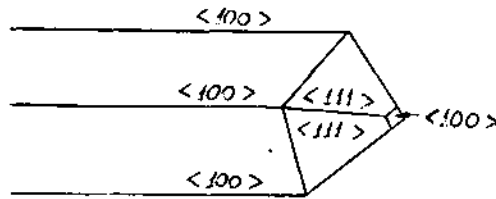


Fig. VI - 8. Geometría de la punta de la dendrita.  
(Ref. General 1, Cap. II)

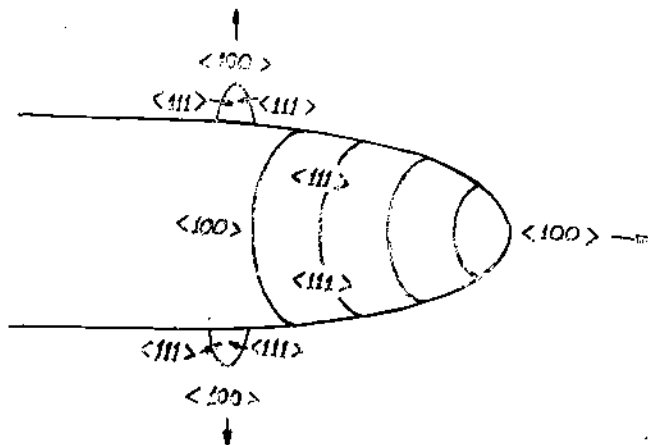


Fig. VI - 9. Geometría real de la punta de la dendrita (Ref. General 1, Cap. II).

La anisotropía en la velocidad de crecimiento indica que la interface, si bien difusa, crece por la propagación lateral de escalones.

Bolling y Tiller (13) concluyen que la fuerza impulsora para el crecimiento dendrítico en metales es lo suficientemente baja como para que opere el mecanismo de escalones difusos.

#### IV. Espaciado de ramas dendríticas

Las experiencias de Weinberg y Chalmers (17) mostraron que el espaciado de ramas dendríticas primarias, en el caso del cobre, aumenta con el sobreenfriamiento.

Este aumento puede explicarse cualitativamente en base a que el desarrollo de una perturbación local de una superficie en una inestabilidad que crecerá para convertirse en una rama dendrítica, exige un gradiente negativo de temperatura cerca de la superficie que exceda un cierto valor mínimo. La región de la superficie que rodea a una inestabilidad en desarrollo estará siempre frente a un gradiente de sobreenfriamiento inferior al de las regiones no perturbadas, como se ilustra en la Fig. VI - 10.

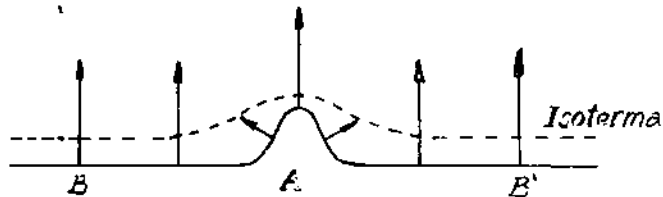


Fig. VI - 10. Distribución de temperatura cerca de una rama dendrítica (Ref. General 1, Cap. II).

Como se observa en la Fig. VI - 10, la isoterma está perturbada entre B y B', y el espaciado mínimo sería AB, puesto que más allá de B y de B' las condiciones térmicas son análogas a las que permitieron el desarrollo de la inestabilidad en A.

Si se aumenta el sobreenfriamiento, habrá un incremento en la generación de calor latente y por lo tanto aumentará la distancia AB en la cual el gradiente es insuficiente para permitir el desarrollo de ramas.

Si la teoría de la inestabilidad para el crecimiento dendrítico es correcta, la distancia entre posiciones sucesivas del sitio en que la inestabilidad se desarrolla decrecería con el aumento del sobreenfriamiento, y el proceso propuesto para la producción de ramas tendría un espaciado menor, porque el radio de curvatura es menor para mayores sobreenfriamientos.

Sin embargo se observa a menudo que algunas ramas son eliminadas por sus vecinas por lo que se puede afirmar que el proceso térmico controla la "supervivencia" de las ramas más bien que su iniciación. Un argumento similar puede aplicarse para el espaciado de las ramas de orden superior al primero.

El espaciado entre ramas del mismo orden es aproximadamente constante, observándose experimentalmente, que cada generación sucesiva presenta un espaciado y un tamaño inferiores a la generación anterior. No existe aún una teoría satisfactoria desde el punto de vista cuantitativo acerca del espaciado de ramas dendríticas.

#### REFERENCIAS

1. Mullins W.W. y Sekerka R.F., J. Applied Physics 34, 323 (1963).
2. Hamm F.S., J. Chem. Phys. Solids 6, 335 (1958).
3. Cahn J.W., International Conference on Crystal Growth (I.C.C.G.), Boston, 1967, ed. Peiser, p. 681.
4. Sekerka R.F., I.C.C.G, Boston 1967, p. 691.
5. Coriell S.R. y Parker R.L., I.C.C.G., Boston 1967, p. 703.
6. Tarshis L.A. y Tiller W.A., I.C.C.G, Boston 1967, p. 709.
7. Kotler G.R. y Tiller W.A., I.C.C.G., Boston 1967, p. 721.
8. Weinberg F. y Chalmers B., Can J. of Physics, 30, 488 (1952).
9. Oldfield W., Geering G.T. y Tiller W.A., Materials Science and Engineering, 2, 91 (1967).
10. Ivantsov G.P., Dokl Akad. Nauk 58, 567 (1947) (en ruso). (Traducido al inglés por G. Horvay, GERL Rept. No. 60-RL-(2511 M), agosto 1960).
11. Fisher J.C., trabajo no publicado (1950).
12. Chalmers B. y Jackson K.A., trabajo no publicado (1953).
13. Bolling G.F. y Tiller W.A., J. App. Phys. 32, 2587 (1961).
14. Cahn J.W., trabajo no publicado.
15. Williamson y Chalmers.

16. Oldfield W., Joint Conference on the Solidification of Metals, Session A, Brighton, Diciembre, 1967.
17. Weinberg F. y Chalmers B., Can. J. Phys. 30, 488 (1952).
18. Rosenberg A. y Winegard W.C., Acta Met. 2, 342 (1954).
19. Orrok T. (Tesis). Dendritic Solidification of Metals, Harvard, 1958.
20. Lindenmeyer C.S. (Tesis), The Solidification of Supercooled Aqueous Solutions, Harvard, 1959.
21. Walker J.L., trabajo no publicado.
22. Colligan G.A. y Bayles B.S., Acta Met. 10, 895 (1962).

## VII. SUBESTRUCTURA DE MOSAICO:

### 1. GENERALIDADES

Cuando el gradiente de temperatura en el líquido, a partir de la interface, es positivo, se ha visto que la interface plana es estable frente a las perturbaciones que puedan aparecer en la misma.

Los experimentos de decantación (procedimiento que consiste en separar bruscamente un cristal que crece del líquido), muestran que si bien la interface sólido-líquido es plana al menos en una escala  $> 10^{-3}$  cm, el sólido resultante no es perfecto. En efecto, generalmente se observa una subestructura de macromosaico en los monocristales. Esta estructura, llamada estriaciones, es un conjunto de sub-granos con una sección transversal cuadrada o hexagonal de  $\sim 1 \times 1$  mm, separada por bordes de bajo ángulo. Las desorientaciones entre estriaciones adyacentes pueden variar entre unos pocos minutos de arco hasta  $5^\circ$ , pero es por lo general de  $1 - 2^\circ$  de rotación alrededor del eje del espécimen. Las estriaciones se desarrollan durante la solidificación y crecen a partir de un núcleo común.

La sección transversal de un espécimen estriado está ilustrada en la Fig. VII-1.

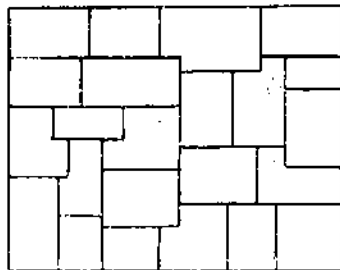


Fig. VII - 1. Sección transversal de un espécimen estriado (esquemático). (Ref. General 2, Cap. II).

Los bordes de bajo ángulo entre estriaciones se deberían a conjuntos de imperfecciones, y las características de los contornos dependen de la pureza; son derechos en metales impuros pero se hacen más irregulares o curvos a medida que la pureza aumenta.

### 2. Origen y crecimiento de las estriaciones

La subestructura de macromosaico fue descubierta por Buerger (1)(2), pero no fue estudiada en detalle hasta que Tehtsoonian y Chalmers (3) analizaron sus características en cristales de plomo y estaño. Estos autores encontraron que el ancho de las estriaciones y la desorientación entre ellas decrecen cuando la velocidad de solidificación aumenta, y que los bordes de las estriaciones se desvían de la dirección del flujo calórico hacia la dirección dendrítica para altas velocidades. También investigaron las estriaciones con rayos X y mostraron que son predominante-

mente del tipo "Tilt". En trabajos posteriores, esta estructura fue hallada en un gran número de materiales crecidos con diversas técnicas.

El uso de métodos de figuras de corrosión (4,5) ha probado que las estriaciones están constituidas por dislocaciones. Probablemente las dislocaciones pueden originarse durante el crecimiento cristalino de varias formas; como son defectos de no-equilibrio, pueden formarse solamente como resultado de condiciones de no-equilibrio durante el crecimiento.

Entre las diversas especulaciones acerca del origen de las dislocaciones en los cristales solidificados a partir de su propio líquido, la única que no ha sido rechazada es la de Jackson (6), (Jackson (7), Schoeck y Tiller (8)). Este autor desarrolló la idea (9) de que las dislocaciones provienen de partículas de impurezas atrapadas en el cristal, y sugirió que estas inclusiones son las responsables de la nucleación heterogénea en los metales "puros".

No existe ninguna comprobación experimental de las ideas de Jackson, si bien se acepta en general que aún en metales relativamente puros la densidad de dislocaciones generadas durante la solidificación aumenta cuando la pureza decrece, pero no es alterada por la velocidad de crecimiento.

Las ideas de Jackson fueron usadas recientemente por Jaffrey y Chadwick (10) para desarrollar un modelo acerca de la formación de las estriaciones y presentar evidencia experimental en apoyo de ese modelo. Sin embargo, no se encontró ninguna evidencia en estudios de microscopía electrónica de la presencia de partículas atrapadas en las estriaciones.

#### REFERENCIAS

1. Buerger M.J., Z. Kristallog. 89, 195 (1934).
2. Buerger M.J., Z. Kristallog. 89, 242 (1934).
3. Teghsoonian E. y Chalmers B., Can. J. Phys. 29, 370 (1951).
4. Evans K.R. y Flannagan W.F., Phil. Mag. 14, 1131 (1966).
5. Young F.W. Jr. y Savage J.R., J. Appl. Phys. 35, 1917 (1964).
6. Jackson K.A., Phil. Mag. 7, 1615 (1962).
7. Jackson K.A., Phil. Mag. 7, 1117 (1962).
8. Schoeck G. y Tiller W.A., Phil. Mag. 5, 43 (1960).
9. Fisher J.C., Fullman R.L. y Sears G.W., Acta Met. 2, 344 (1954).
10. Jaffrey D. y Chadwick G.A., Phil. Mag. 18, 573 (1968).

## VIII. REDISTRIBUCION DEL SOLUTO EN PRESENCIA DE UNA INTERFACE PLANA.

### i) CONSIDERACIONES GENERALES

Al tratar la solidificación de un metal idealmente puro se significó que en el estado de equilibrio la separación entre la fase sólida y la fase líquida puede ser representada por un punto. Dicho punto corresponde a la temperatura  $T_E$  de equilibrio llamada también punto de fusión.

En la práctica, la existencia de un metal completamente puro es una abstracción toda vez que aún en los casos más extremos de pureza (como los materiales obtenidos por fusión zonal) existen partes por millón de impurezas que forman con el metal aleaciones de alta dilución. Luego, un tratamiento realista de los procesos de solidificación corresponde al tratamiento de las aleaciones. Las aleaciones pueden ser binarias o multicomponentes. Por razones de simplicidad se han de tratar en este capítulo los procesos de solidificación de aleaciones binarias diluidas para las cuales el estado de la teoría es satisfactorio y permite, por otra parte, extrapolaciones aceptables para el tratamiento de las aleaciones multicomponentes con las cuales el metalurgista se encuentra en la práctica.

Así como en el caso de un metal idealmente puro el equilibrio S-L queda determinado por una temperatura unívoca, la temperatura de fusión, en el caso de una aleación binaria el equilibrio queda convenientemente representado por dos líneas: la línea líquidus por encima de la cual la fase líquido es la estable y la línea sólidus por debajo de la cual el sólido es el 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 líquidus y sólidus no coinciden. La consecuencia de este hecho es importante; 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 el equilibrio no es total durante todo el proceso, lo que significaría tiempos de solidificación y coeficientes de difusión completamente diferentes a los existentes en los procesos reales, la distribución del soluto en el sólido no ha de ser homogénea.

La distribución del soluto como resultado del proceso de solidificación ha de ser tratada en este capítulo imponiendo al sistema las siguientes condiciones:

- i) Las aleaciones a tratar serán aleaciones binarias diluidas.
- ii) El proceso de solidificación será unidireccional lo que puede ser visualizado por un cilindro que solidifica paulatinamente desde un extremo al otro.
- iii) La interface Sólido-Líquido permanece macro y microscópicamente plana en todo momento.
- iv) La interface Sólido-Líquido se desplaza a una velocidad constante durante todo el proceso.

En estas condiciones se trata de determinar cual es la composición química a lo largo del eje longitudinal del cilindro ya sólido.

## ii) COEFICIENTE DE PARTICION

Las Figs. VIII - 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 diagrama de la Fig. VIII - 1 a) es el más común y en este caso el elemento aleante disminuye la temperatura de fusión de la aleación con respecto a la del solvente puro. Todo el análisis siguiente será realizado para este caso. Sin embargo es posible probar sin dificultad que puede ser extendido al caso menos frecuente del Fig. VIII - 1 b) en que el agregado de soluto se traduce en un aumento de la temperatura líquidus de la aleación

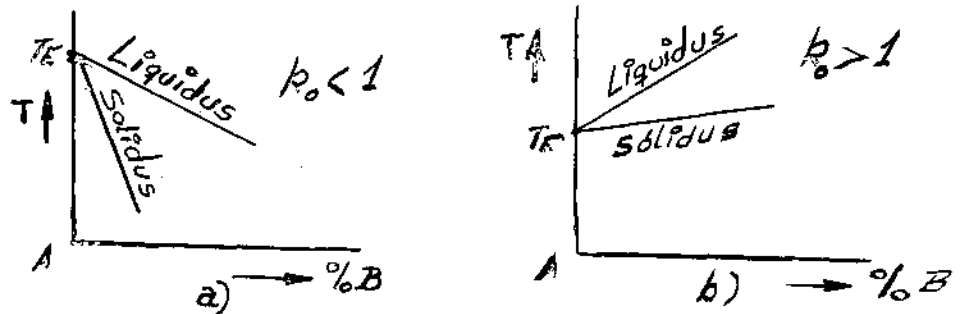


Fig. VIII - 1. Diagramas posibles de equilibrio entre dos elementos A y B.

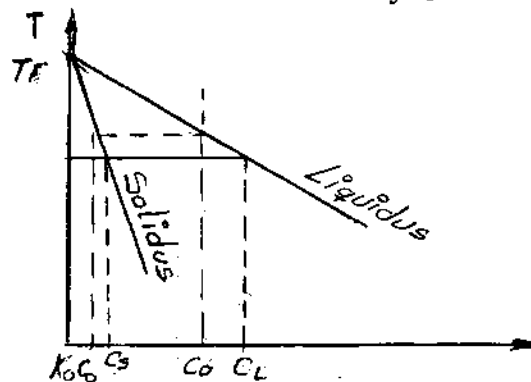


Fig. VIII - 2.

La Fig. VIII - 2 indica un diagrama binario análogo al de la Fig. VIII - 1 a). A los efectos del tratamiento de la distribución del soluto se ha de considerar que las líneas líquidus y sólidas son rectas. Esta simplificación es en general correcta para el caso de aleaciones binarias diluídas, que como se ha dicho constituyen la base del tratamiento en desarrollo.

Luego, del diagrama se puede determinar el coeficiente de partición de equilibrio  $k_0 = C_S/C_L$ . Corresponde a la relación existente entre la concentración del sólido y la del líquido en equilibrio con él. Este coeficiente tiene, pues, un valor que es característico del diagrama de equilibrio considerado. Para el caso de la Fig. VIII - 1 a)  $k_0 < 1$ , mientras que en el caso de la Fig. VIII - 1 b)  $k_0 > 1$ .

Por otra parte se define el coeficiente efectivo de partición  $k_e$  por la relación  $k_e = C_S/C_\infty$ . Es la relación existente entre la concentración del sólido que se forma con el líquido de concentración promedio, el que puede ser representado por la concentración que posee el líquido situado a una distancia apreciable medida a partir de la interface. De allí la notación  $C_\infty$ .

Como se ha de ver más adelante con más detalle el valor de  $k_e$  depende de las condiciones en las cuales se realiza el proceso de solidificación.

### iii) DISTRIBUCION DEL SOLUTO

De acuerdo a las condiciones impuestas a la aleación que solidifica, la Fig. VIII - 3 indica que la interface sólido-líquido se desplaza de izquierda a derecha permaneciendo macro y microscópicamente plana. Interesa conocer la distribución de soluto a lo largo de la fracción solidificada.

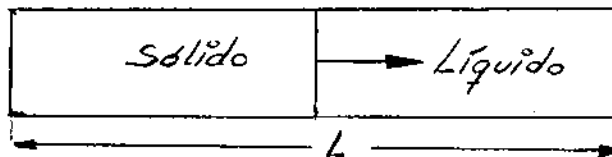


Fig. VIII - 3. Geometría de la solidificación unidireccional

Existen diferentes hipótesis de la distribución del soluto. Para un estudio exhaustivo de las mismas el lector es referido al trabajo de Tiller (2).

Fundamentalmente son tres los casos extremos a tratar. En general la realidad no responde exactamente a ninguno de ellos pero su conocimiento permite determinar las condiciones aproximadas bajo las cuales se desarrolla el proceso real.

#### a) Equilibrio mantenido en todo momento

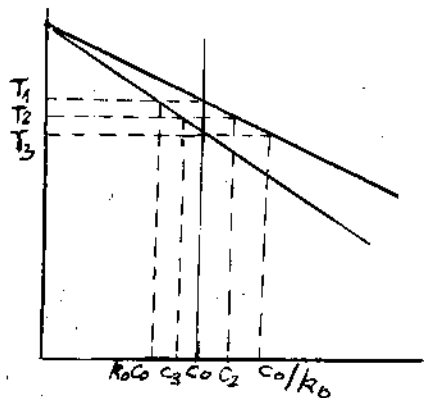


Fig. VIII-4

Considérese en la Fig. VIII-4 la aleación de composición  $C_0$ . Al comenzar la solidificación el sólido que se forma lo hace con la composición  $k_0 C_0$ ; a medida que el proceso se desarrolla la composición del sólido se desplaza sobre la línea sólidos mientras que la del líquido lo hace sobre la línea líquidos. Así por ejemplo al bajar la temperatura de la interface a  $T_2$  (En este caso se desprecia el sobreenfriamiento cinético necesario para impulsar el proceso de solidificación) la composición del sólido será  $C_S$  y la del líquido  $C_L$ . Como el equilibrio se mantiene en todo momento, todo el sólido y todo el líquido poseen dichas composiciones. En cuanto a la cantidad de fases que coexisten puede ser calculada aplicando la regla de la palanca.

Al llegar la interface a la temperatura  $T_3$  todo el sólido posee la composición  $C_0$  mientras que el líquido que resta posee la composición  $C_0/k_0$ . Por debajo de  $T_3$  la totalidad del sólido posee la composición  $C_0$  que es la de la aleación bajo estudio.

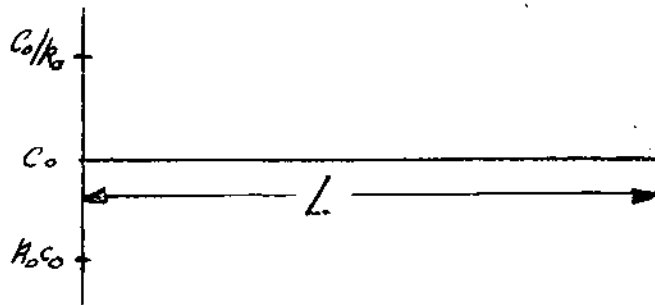


Fig. VIII-5

La Fig. VIII-5 indica la composición de la barra solidificada, a lo largo de la distancia  $L$ . Es homogénea e igual a  $C_0$ .

Para que este proceso se cumpla el avance de la interface debe ser infinitamente lento de manera que en cada instante los procesos de difusión en estado sólido y de difusión y mezcla por convección en el estado líquido igualen las composiciones que indica el diagrama de equilibrio. Es evidente que en la práctica ello no ocurre y que un proceso de esta naturaleza sólo puede ser imaginado en fenómenos geológicos. Con cierta aproximación pudiera ocurrir en el caso de solutos intersticiales como el C y el N en los aceros cuyos coeficientes de difusión en el líquido y el sólido son mucho mayores que los de los átomos sustitucionales (3).

En la hipótesis bajo tratamiento el  $k_e = k_0$  toda vez que en cada instante del proceso de solidificación se cumple el diagrama de equilibrio.

b) Hipótesis de Pfann: Mezcla total del líquido en cada momento. Difusión en el sólido; despreciable.

Esta hipótesis de repartición de soluto recibe también en la literatura el nombre de hipótesis de Scheil quien fué uno de los primeros en enunciarla. Las hipótesis sobre las cuales se basa la repartición de soluto 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 interface sólido-líquido hay equilibrio termodinámico, es decir, las concentraciones en el sólido y en el líquido pueden ser determinadas a partir del diagrama de estado:  $C_S(i) = k_0 C_L(i)$ .

Para el tratamiento deben tenerse en cuenta los siguientes términos:

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

$S$  = Cantidad de soluto que permanece en el líquido para un estadio dado de la solidificación por unidad de volumen total.

$g$  = Fracción de volumen que ha solidificado.

$C_S$  = Concentración de soluto en la interface Sólido-líquido.

$C_L$  = Concentración de soluto en el líquido

$k_0$  = Coeficiente de participación de equilibrio

$$\text{Por definición } C_S/C_L = k_0, \text{ luego } C_S = k_0 C_L \quad (1)$$

Por otra parte

$$C_L = \frac{S}{1 - g} \quad (2)$$

Es decir

$$C_S = \frac{k_0 S}{1 - g} \quad (3)$$

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

$$C_S = - \frac{dS}{dg} \quad (4)$$

Considerando (3)

$$- \frac{dS}{dg} = \frac{k_0 S}{1 - g}$$

Integrando entre  $S_0$  y  $S$

$$\int_{S_0}^S \frac{dS}{S} = -k_0 \int_0^g \frac{dg}{1-g} \quad (5)$$

$$S = S_0 (1 - g)^{k_0} \quad (6)$$

Considerando (4)

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

Como  $S_0 = C_0$  (concentración inicial del líquido) queda:

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

En el modelo de crecimiento unidireccional la representación  $C_S$  vs  $g$  puede ser sustituida por  $C_S$  vs  $L$ . Fig. VIII-6.

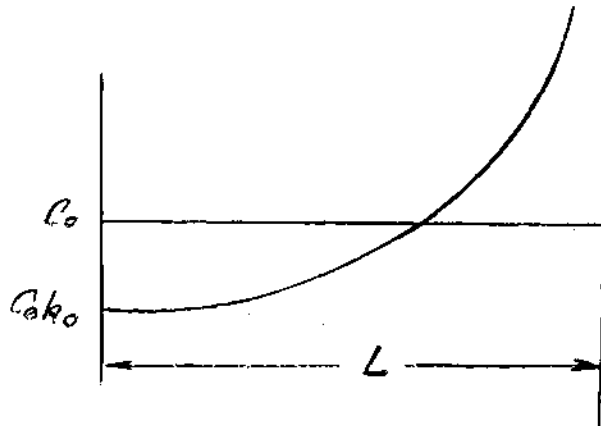


Fig. VIII-6

Distribución del soluto en el sólido según el modelo de Pfann.

En la figura puede observarse que según este modelo de distribución de soluto la primera parte que solidifica es más pura que la última, es decir existe una transferencia de soluto (o solvente si  $k_0$  es mayor que 1) desde la cabeza a la cola del cristal solidificado unidireccionalmente.

En este caso  $k_e = k_c$  toda vez que en cada momento del proceso la composición del líquido será uniforme y corresponderá a un valor de  $C_L$  dado por el diagrama de equilibrio. Como en la interface se cumplen las condiciones de equilibrio  $k_0 = C_S(i)/C_L(i) = k_e = C_S(i)/C_\infty$  pues  $C_L(i) = C_\infty$ .

La figura VIII-6 también indica que la distribución de soluto no presenta ningún estado estacionario. Ello es debido a que la concentración del líquido cambia constantemente de valor durante el proceso de solidificación.

La distribución de soluto dada por la hipótesis tratada anteriormente es obtenida en forma aproximada en la práctica si se procede a un vigoroso mezclado del líquido ya sea por medios mecánicos o electromagnéticos. Como se ha de ver más adelante resulta muy difícil evitar, al menos para velocidades altas de avance de la interface S-L, la formación de una capa enriquecida en soluto, enfrente de ella.

c) Hipótesis de Tiller, Jackson, Rutter y Chalmers: Difusión despreciable en el estado sólido; mezcla en el estado líquido: sólo por difusión.

Para este tratamiento las condiciones impuestas al sistema por Tiller y coautores (4) son las siguientes:

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

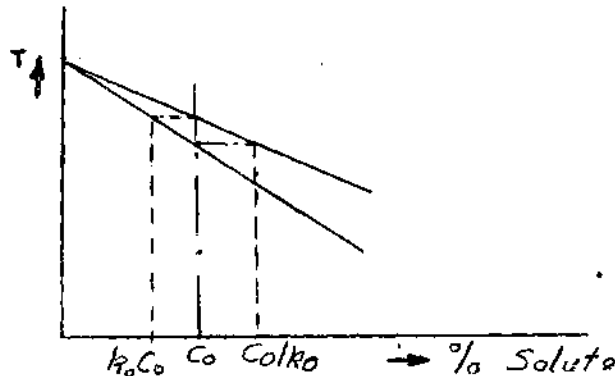


Fig. VIII-7

La Fig. VIII-7 indica el diagrama de equilibrio de una aleación para  $k_0$  menor que 1. El líquido original tiene una concentración  $C_0$ . Por consiguien-

te la primer capa de sólido que se forma tiene una composición  $k_0 C_0$ . A medida que la solidificación progresa la concentración del líquido también aumenta en las inmediaciones de la interface. Como en la interface existe equilibrio termodinámico  $C_S(i) = k_0 C_L(i)$  lo que se traduce en un aumento de concentración en el sólido. Este aumento de concentración en el sólido y en el líquido seguirá hasta que se forme un estadio estacionario. Ello ocurre cuando la concentración en el líquido inmediato a la interface es  $C_0/k_0$ . El sólido que se forma a partir de él es  $C_0$ .

Al alcanzarse el estadio estacionario la cantidad de soluto segregado en la interface S-L por unidad de tiempo será igual a la cantidad de soluto que difunde más allá de la interface en el mismo lapso.

Para un sistema dado el grado de segregación en la interface depende de la velocidad de solidificación  $R$  (cm/seg). A su vez la velocidad de difusión del soluto desde la interface hacia el líquido estará gobernada por el coeficiente de difusión del soluto en el líquido:  $D$  (cm<sup>2</sup>/seg).

Mientras que el avance de la interface es del orden de 1-10 cm/minuto, para el caso de cristales crecidos unidireccionalmente en el laboratorio, el coeficiente de difusión del soluto en el líquido es del orden de 5 cm<sup>2</sup>/dia. Se hace evidente que la diferencia se traduce en la formación de una capa enriquecida en soluto frente a la interface la que permanece inalterable durante el estadio estacionario. La Fig. VIII-8 indica las concentraciones de soluto en el sólido y el líquido a medida que avanza el frente de solidificación hasta alcanzar el estadio estacionario. Por su parte la Fig. VIII-9 indica para las diferentes posiciones de la interface en la Fig. VIII-8 (I, II, III) la distribución de soluto en ambas fases:

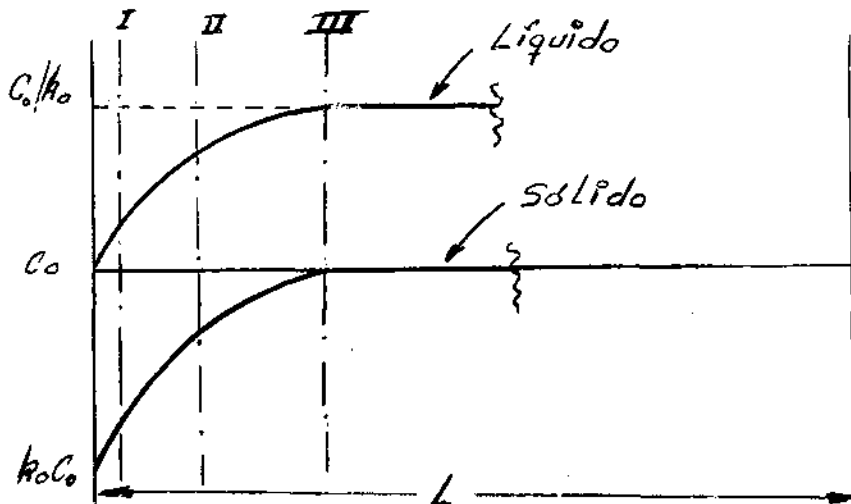


Fig. VIII-8

Distribuciones de soluto en el líquido y el sólido en la interface a lo largo del proceso de solidificación en un cristal con interface plana hasta alcanzar el estadio estacionario.

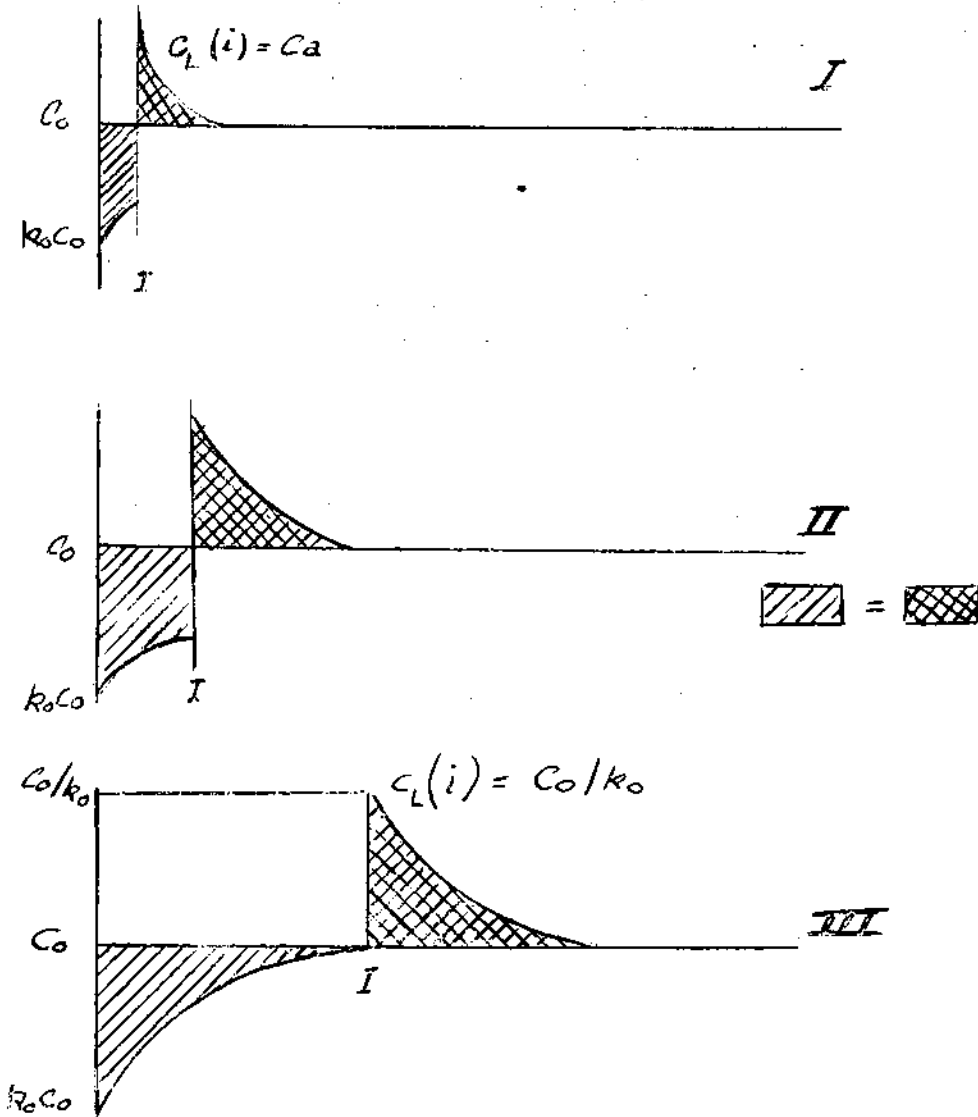


Fig. VIII-9

Distribución del soluto a ambos lados de la interface para las posiciones I, II y III de la Fig. VIII-8.

Puede observarse en la Fig. VIII-9 que la distribución de soluto en el sólido presenta un transiente inicial que precede a la aparición del estado estacionario.

Estado estacionario: Cálculo de  $C_L$

A continuación se ha de presentar el cálculo de la distribución del soluto situado enfrente de la interface para el estado estacionario (4):

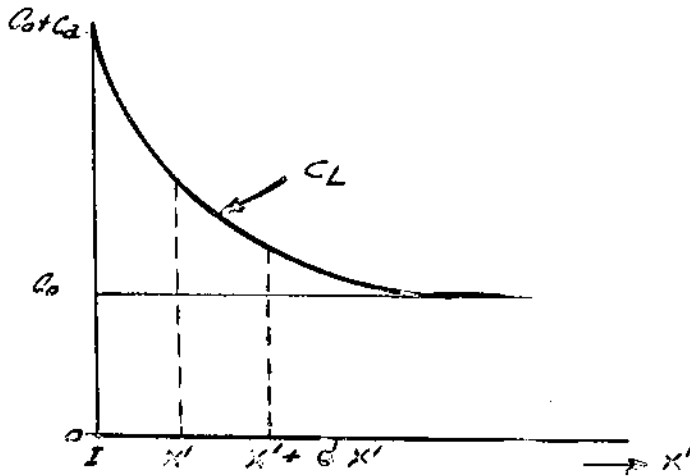


Fig. VIII-10

Distribución de soluto frente a la interface para el estado estacionario.

Como el crecimiento que se considera es unidireccional, el problema puede ser tratado como unidimensional.

En la figura VIII-10 la cantidad de soluto que difunde a través de un plano de area unitaria perpendicular a  $Ox'$  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  $-D(d^2C/dx^2)$  por unidad de volumen.

Por otra parte si al sistema de coordenadas se lo considera solidario a la interface, la solidificación puede ser representada moviendo la distribución de soluto en el líquido,  $C_L$ , Fig. VIII-10 a una velocidad  $R$ (cm/seg). En esas condiciones el flujo neto de soluto fuera del mismo volumen considerado anteriormente será  $R (dC/dx)$ .

En el estado estacionario ambas cantidades deben de ser iguales por lo que es posible obtener la siguiente ecuación diferencial

$$D \frac{d^2c}{dx'^2} + R \frac{dc}{dx'} = 0 \quad (1)$$

siendo  $x'$  = distancia medida a partir de la interface.

La distribución de soluto enfrente de la interface, es decir la determinación de  $C_L = f(x')$  estará dada por la solución de la ecuación diferencial (1)

para las siguientes condiciones de borde:

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

La solución general de (1) para el estado estacionario es:

$$C_L = C_a \cdot \exp\left(-\frac{Rx'}{D}\right) + C_0 \quad (2)$$

siendo

$$C_a = \frac{C_0}{k_0} - C_0$$

por lo que la ecuación (2) queda

$$C_L = C_0 \left[ 1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{Rx'}{D}\right) \right] \quad (3)$$

La ecuación (3) corresponde a la distribución de soluto enfrente de la interface. Al ser de tipo exponencial puede ser definida una distancia característica  $x' = D/R$  en la que el exceso de concentración disminuye a  $1/e$  de su valor inicial

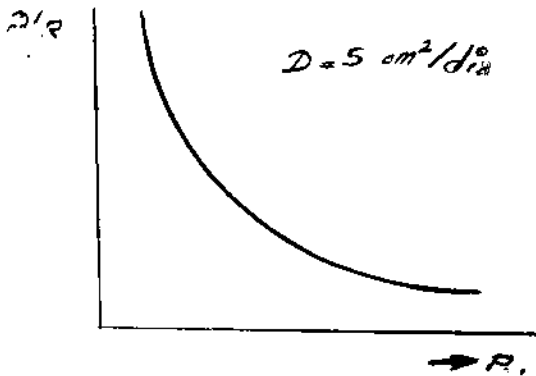


Fig. VIII-11

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

La fig. VIII-11 indica la variación de la distancia característica  $D/R$  en función de la velocidad de avance de la interface,  $R$ , para un coeficiente de difusión del soluto en el líquido de  $5 \text{ cm}^2/\text{día}$ . Físicamente significa que la curva  $C_L$  se hace más empinada a medida que  $R$  aumenta.

Transiente inicial

Las Figuras VIII-8 y VIII-9 indican la existencia de un transiente inicial en la distribución del soluto. En la Fig. VII -9 III) puede observarse que debido a la conservación de soluto el déficit de soluto existente en el sólido con respecto a  $C_0$  es igual a la cantidad de soluto acumulada frente a la interface.

El tratamiento del transiente inicial ha sido realizado por Tiller y coautores (4) y posteriormente por Smith y coautores (5). Las condiciones que debe de satisfacer  $C_S$  en el transiente inicial son: (6)

- 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 de ser igual a la situada entre  $C_L$  y  $C_0$  en el estado líquido.

Según Tiller y coautores (4) la ley de variación corresponde a la expresión:

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

siendo  $x =$  distancia medida desde el comienzo de la muestra.

Por su parte Smith y coautores (5) determinaron la siguiente expresión:

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

La máxima diferencia que se obtiene entre valores dados por ambas expresiones es del 20% mientras que la promedio es de unos pocos porcientos. En consecuencia, pese a que la expresión (1) es menos exacta es más conveniente.

La ecuación (1) tiene una distancia característica  $D/k_0R$  por lo que su forma no solamente depende de  $R$  sino de  $k_0$ . La Fig. VIII-12 indica la relación  $C_S(x)/C_0 = f(Rx/D)$  para diferentes valores de  $k_0$ .

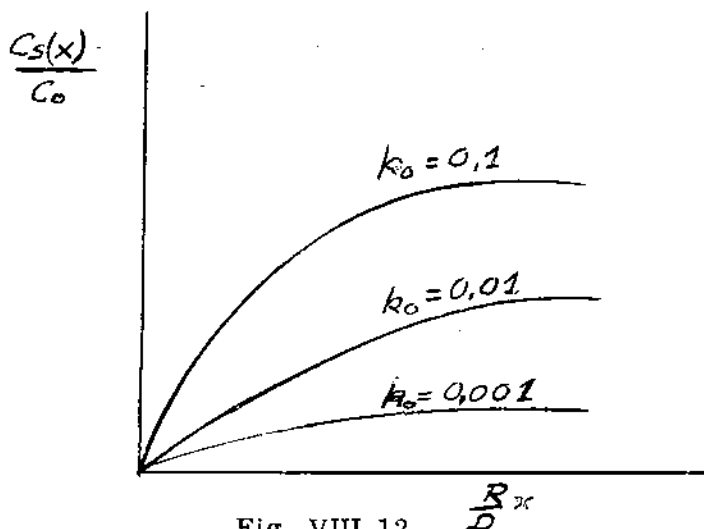


Fig. VIII-12

Distribuciones de soluto en el transiente inicial en función de diferentes valores de  $k_0$ .

### Transiente Final

La situación de estado estacionario planteada en las Figuras VIII-8 y VIII-9 se mantiene mientras haya suficiente espacio frente a la interface para albergar el exceso de soluto, cuya ley de variación ha sido calculada anteriormente. Sin embargo, cuando esa distancia se hace muy pequeña durante la etapa final del proceso de solidificación la situación corresponde a la esbozada en la Fig. VIII-13.

Como consecuencia, la concentración del líquido aumenta por encima del valor  $C_0/k_0$  existente en la interface durante el estado estacionario. Consecuentemente el sólido que se forma a partir de dicho líquido es mucho más rico en soluto.

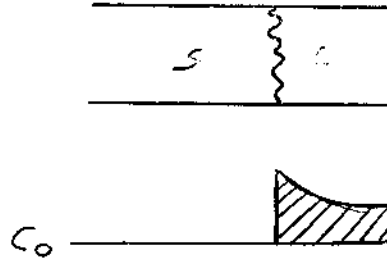


Fig. VIII-13

Situación correspondiente a la distribución de soluto en el líquido cuando el proceso de solidificación unidireccional llega a su fin.

Una vez finalizado el proceso de solidificación la distribución final del soluto en el sólido será el indicado en la Fig. VIII-14.

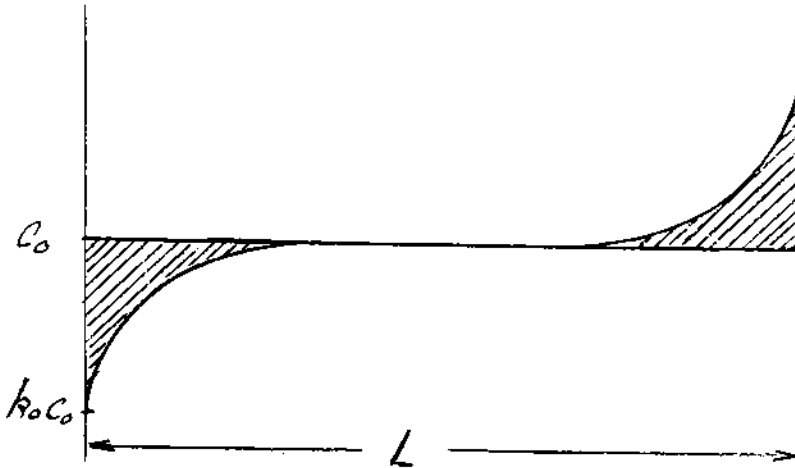


Fig. VIII-14

Distribución final del soluto en el sólido según la hipótesis de Tiller y coautores (4) para solidificación unidireccional.

Por razones de conservación de soluto las dos áreas rayadas deben ser iguales.

El cálculo matemático del transiente final ha sido desarrollado por Smith y coautores (5) quienes obtuvieron una solución para  $C_S$  función de  $x_2$ , distancia medida desde el final de la muestra.

$$\frac{C_S(x_2)}{C_0} = 1 + 3 \frac{(1 - k_0)}{1 + k_0} \exp\left(-2 \frac{R}{D} x_2\right) +$$

$$+ 5 \frac{(1 - k_0)(2 - k_0)}{(1 + k_0)(2 + k_0)} \exp\left(-6 \frac{R}{D} x_2\right) + \dots$$

$$\dots + \frac{(2n - 1)(1 - k_0)(2 - k_0) \dots (n - k_0)}{(1 + k_0)(2 + k_0) \dots (n + k_0)} \exp\left(-n(n+1) \frac{R}{D} x_2\right)$$

Para  $k_0 < 1$  esta serie diverge hacia  $\infty$  para  $x_2 = 0$ . Para cualquier otro valor la serie es convergente. La Fig. VIII-15 indica diferentes transientes finales para varios valores de  $k_0$ .

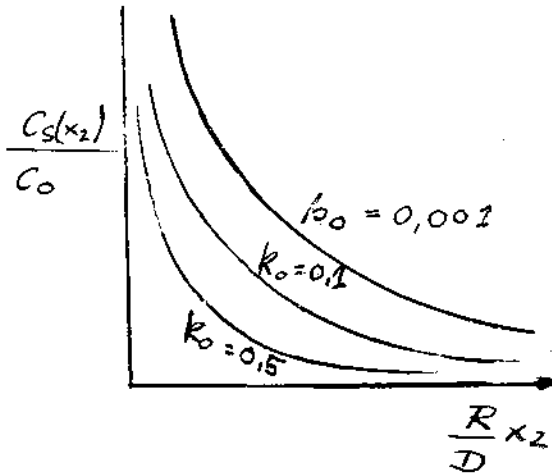


Fig. VIII-15

Según Smith y coautores (5). Diferentes valores de la segregación correspondiente al transiente final en función de la distancia tomada a partir del final de la muestra y distintos valores de  $k_0$ .

#### Cambios de la velocidad de solidificación

Hasta el momento se ha considerado que el proceso de solidificación

se desarrolla a una velocidad  $R$  constante. Tanto el transiente inicial como la distribución de soluto existente frente a la interface poseen distancias características que dependen de dicha velocidad  $R$ . Ya se ha dicho que por razones de conservación de soluto las áreas situadas entre  $C_S$  y  $C_0$  en el caso del transiente inicial y entre  $C_L$  y  $C_0$  enfrente de la interface deben ser iguales.

Si en el estadio estacionario ocurre una variación de la velocidad de avance de la interface, la pendiente de  $C_L$  varía toda vez que la distancia característica de  $C_L$  depende de  $D/R$ . Como consecuencia un aumento de  $R$  disminuirá el volumen de soluto situado enfrente de la interface. Ese déficit de soluto debe aparecer en el sólido de manera que la conservación de soluto se mantenga, Fig. VIII-16.

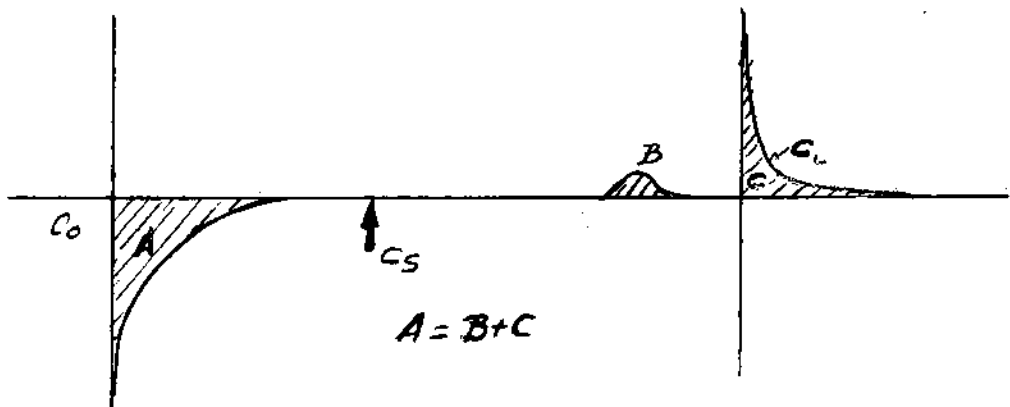


Fig. VIII-16

Distribución de soluto en el sólido y en el líquido luego de un aumento de la velocidad de solidificación en el estadio estacionario.

Cuando aparece una disminución de la velocidad de solidificación  $R$  ocurre lo opuesto, es decir aparece un empobrecimiento de soluto en el sólido que compensa el mayor volumen de soluto acumulado frente a la interface.

Variación del  $k_e$  durante el proceso de solidificación según la hipótesis de Tiller y coautores.

En el momento en que se inicia la solidificación y por ende el transiente inicial  $k_e = k_0$  toda vez que  $C_S/C_{0S} = k_0 C_0/C_0$ . A medida que se desarrolla

el proceso mientras  $C_s$  tiende a  $C_0$ ,  $C_{\infty}$  permanece inalterado e igual a  $C_0$ . Por consiguiente en el transiente inicial  $k_e$  varía continuamente de  $k_0$  a 1, valor que mantiene durante todo el estadio estacionario. En el transiente final  $k_e$  vuelve a disminuir hacia  $k_0$  toda vez que a medida que se acerca el final de la solidificación la composición del líquido tiende a uniformarse pues las distancias más remotas contadas a partir de la interface entran dentro del orden de los valores de  $D/R$ .

d) Mezclado parcial del soluto en el líquido.

Los casos tratados hasta el momento son casos extremos que difícilmente pueden encontrarse en la práctica. Así como una mezcla completa en el líquido sólo puede llevarse a cabo por medio de un agitado violento del líquido, la eliminación completa de la convección sólo puede lograrse en casos muy especiales.

Anteriormente se ha visto que para un sistema de mezclado de líquido sólo por difusión el  $k_e$  puede variar entre  $k_0$  y 1 según el estadio de la solidificación que se considere. Burton, Prim y Schlichter (7) han analizado el problema de la variación del  $k_e$  con las condiciones bajo las cuales se realiza el proceso de solidificación.

Los citados autores consideran que cualquiera sea el tipo de flujo existente en el líquido la velocidad se aproxima a cero en la interface excepto, claro está, para el flujo normal a la interface que es el responsable del crecimiento cristalino. Se considera que independientemente del régimen laminar o turbulento existente en el líquido, existirá en contacto con la interface una capa límite de soluto en la cual el transporte se realiza principalmente por el mecanismo de difusión. La Fig. VIII-17 indica la situación en frente de la interface cuando ésta se mueve a una velocidad dada.

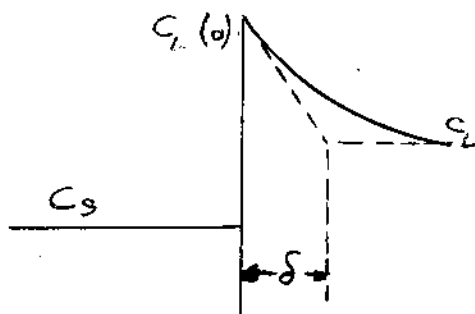


Fig. VIII-17

(Según Burton y coautores (7)). Concentración de soluto enfrente de la interface para una velocidad dada de avance.

El valor de  $C_L$  depende de las condiciones en que se realiza la solidificación. Si ellas se acercan a las de la hipótesis de Pfann (8)  $C_L$  tendrá valores cercanos al dado por el diagrama de equilibrio. Si el modelo de Tiller y coautores (4) es el más aproximado a las condiciones reales  $C_{L\infty} \rightarrow C_0$ .

Según Pfann (8) los valores de  $\delta$  pueden variar entre  $10^{-1}$  cm para un líquido poco agitado hasta  $10^{-3}$  cm para un líquido agitado vigorosamente. Por su parte Burton y coautores (7) determinaron el valor de  $k_e$  como una función de los tres parámetros más importantes del proceso de solidificación:  $R$  = velocidad de avance de la interface  $D$  = coeficiente de difusión del soluto en el líquido;  $\delta$  = espesor de la capa límite.

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{R\delta}{D}\right)}$$

Según esta expresión el valor de  $k_e$  se acerca a  $k_0$  a medida que el mezclado se hace más efectivo, o sea a medida que  $R$  disminuye,  $\delta$  disminuye y  $D$  aumenta.

La Fig. VIII-18 indica la distribución de soluto para las distintas hipótesis analizadas a las que se ha agregado el caso en que el coeficiente efectivo  $k_e$  tiene un valor intermedio entre 1 y  $k_0$  en este caso  $k_e = \frac{1+k_0}{2}$  (3).

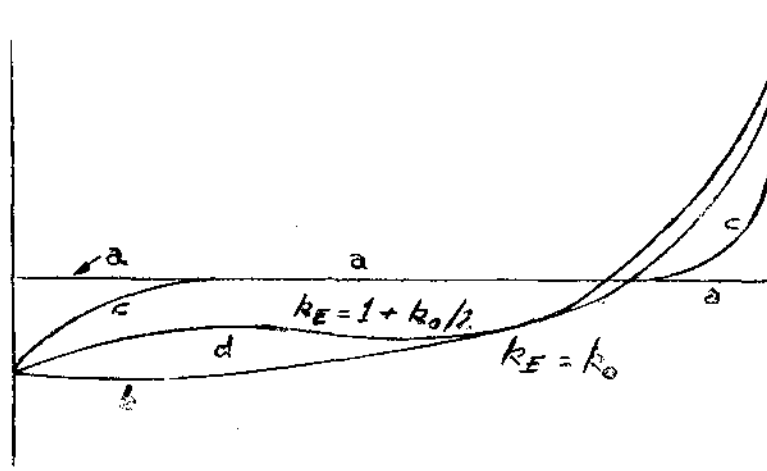


Fig. VIII-18

(Según Chalmers (3)). Distribución del soluto luego de completada la solidificación unidireccional según las diferentes hipótesis: a) Equilibrio en todo momento. b) Mezcla completa en el líquido:  $k_e = k_0$ . c) Mezcla solamente por difusión  $k_e = 1$  para el estadio estacionario. d) Mezcla parcial en el líquido  $k_e = \frac{1+k_0}{2}$ .

e) Solidificación normal

De acuerdo a lo discutido en el apartado anterior es posible completar los diferentes casos que pueden presentarse a través de la ecuación:

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

Esta expresión dará las diferentes posibilidades de distribución de soluto según los valores de  $k_e$ , los cuales pueden fluctuar entre  $k_0$  y 1. Esta expresión se la denomina en la literatura "Solidificación normal". En ella caben todas las posibilidades pues para  $k_e = k_0$  se estará en presencia del caso b) Fig. VIII-18. Para  $k_e = 1$  se obtendrá el estado estacionario del caso c) y un valor de  $k_e = \frac{1+k_0}{2}$  dará una distribución del tipo d) de la Fig. VIII-18.

f) Casos especiales de distribución de soluto

Tiller (2) ha considerado diferentes modos de solidificación a través de la imposición de distintas leyes de interacción de R versus tiempo. Para el estudio de las mismas, sobre las cuales no se entrará en detalles, el lector es referido a los trabajos de dicho autor (9).

iv) FUSION ZONAL

Al estudiar los diferentes tipos de distribución de soluto en la solidificación unidireccional pudo verse que con la excepción del caso a), equilibrio completo en todo momento, la primer parte que solidifica es  $k_e$  veces más pura que el promedio de la muestra. Se hace evidente que solidificaciones repetidas de esas partes, previamente seccionadas luego de cada proceso de solidificación, llevaría a la obtención de materiales más y más puros.

Pfann (8) ha sido el inventor del método de fusión zonal que evita el poco práctico método esbozado anteriormente. El ingenioso dispositivo adoptado por dicho autor consiste esencialmente en el pasaje de una zona fundida a lo largo de una barra, tal como lo indica la Fig. VIII-19.

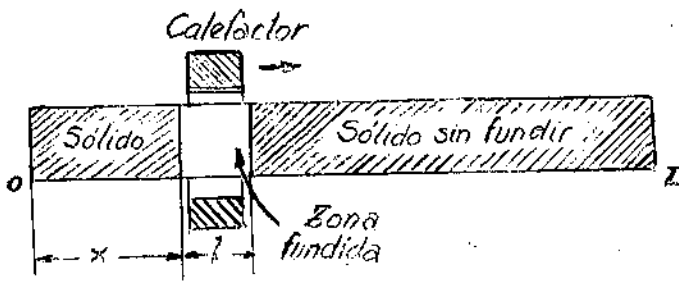


Fig. VIII-19

(Según Pfann (8)). Esquema del dispositivo de fusión zonal.

Si se supone que la composición de la barra es homogénea e igual a  $C_0$  el pasaje de una zona fundida de largo  $l$  lleva para  $k_e < 1$  a una distribución del tipo de la Fig. VIII-20.

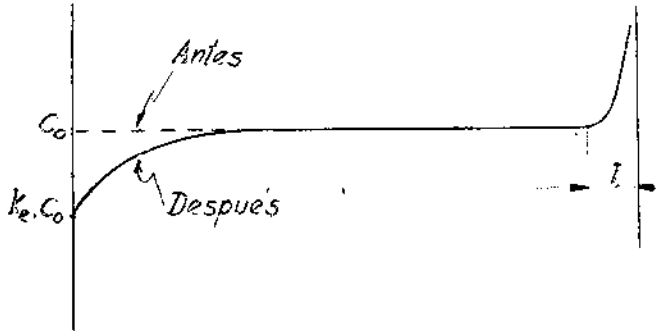


Fig. VIII-20

(Según Pfann (8)). Concentración aproximada de soluto luego del pasaje de una zona fundida.

La curva tiene tres regiones distintas: una región inicial, una región que no presenta cambios en la concentración y es igual a  $C_0$  y por último una región en la cual la concentración aumenta bruscamente. Como se ha discutido en anteriores apartados, por razones de conservación del soluto las áreas situadas sobre ambas curvas extremas son iguales.

El tipo de distribución de soluto obtenido con este método es parecido al caso de mezclado en el líquido solamente por difusión discutido en el punto c). Para ese caso la zona de purificación corresponde al transiente inicial. En el caso presente la distribución de soluto está dada, excepto para la última parte de la curva por la expresión:

$$\frac{C_s}{C_0} = 1 - (1 - k_e) e^{-k_e \frac{x}{l}}$$

donde  $x$  = Distancia contada a partir del origen de la barra  
 $l$  = largo de la zona.

Para la última parte de la curva, tomada a partir de  $x = L - l$  la solidificación responde a la ecuación normal, es decir:

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

La Fig. VIII-21 indica para diversos valores del coeficiente de partición efectivo la distribución del soluto correspondiente a un largo de barra de 9 zonas.

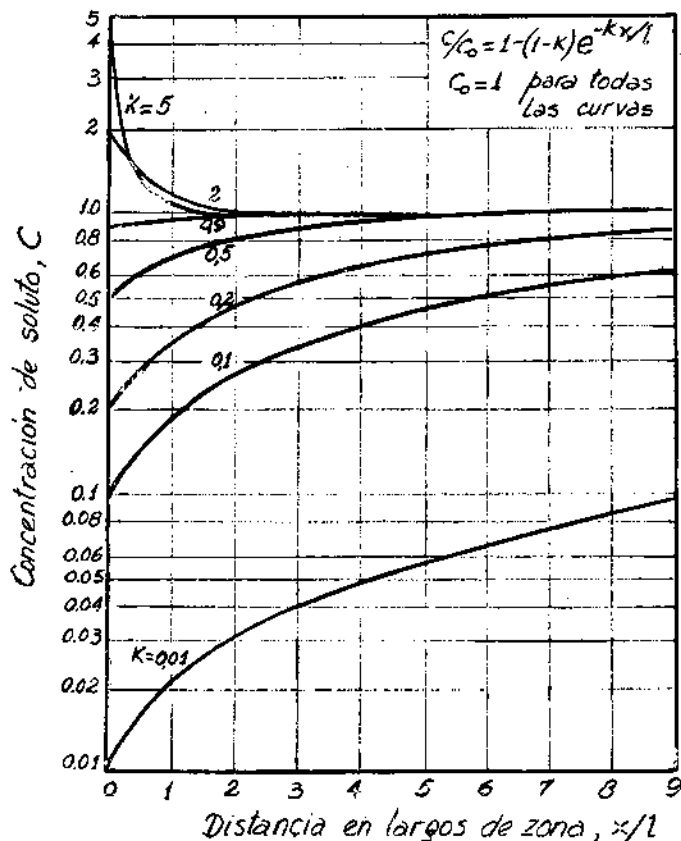


Fig. VIII-21

(Según Pfann) Distribución del soluto para un largo de 9 zonas según los diferentes valores del coeficiente  $k_e$  y un sólo pasaje de la zona.

A los efectos de mejorar la purificación de la barra pueden utilizarse los siguientes métodos:

i) Pasajes sucesivos de una zona: La Fig. VIII-22 indica el efecto producido por el pasaje sucesivo de una zona en el caso en que el  $k_e = 0,10$ . Puede observarse que en el comienzo de la barra se obtienen purificaciones mayores de  $10^{-6}$  cuando el número de pasajes realizados es de 8 .

ii) Calefactores múltiples: La Fig. VIII-23 indica esquemáticamente el método usado. Se utiliza esencialmente un número determinado de calefactores, (3 en la figura) de manera de tener simultáneamente varias zonas fundidas .

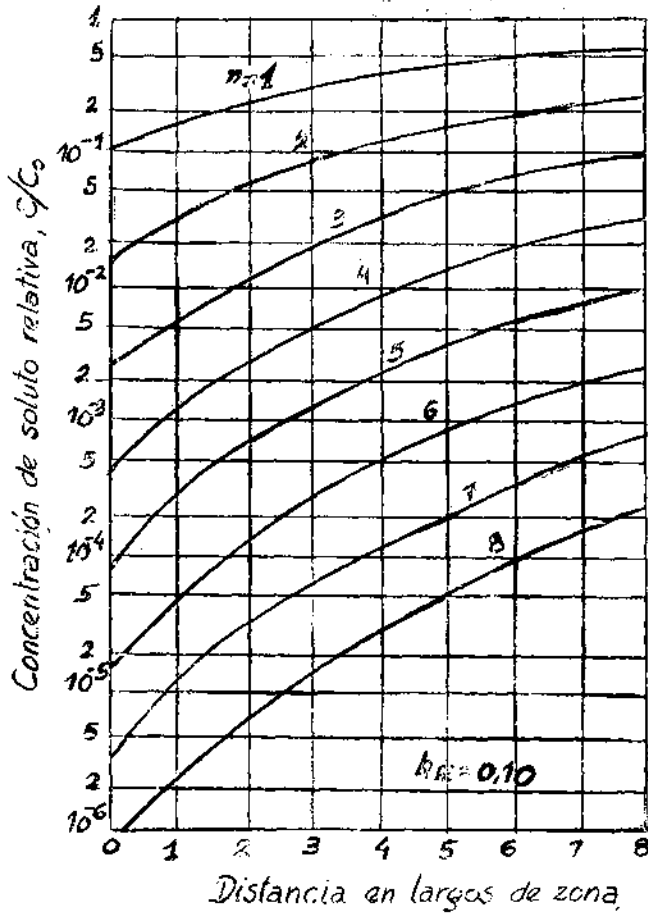


Fig. VIII-22

(Según Pfann). Distribución del soluto luego de n pasajes.

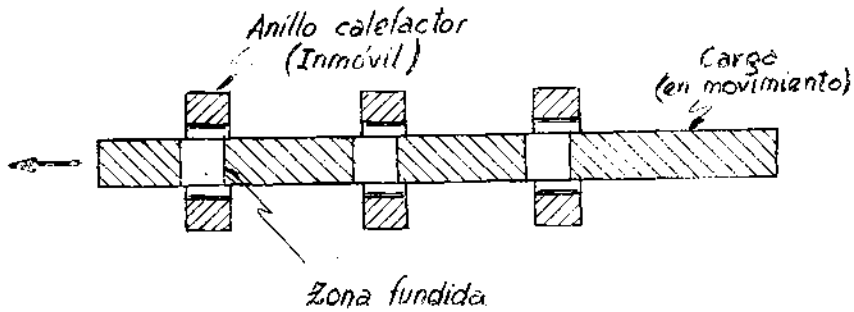


Fig. VIII-23

(Según Pfann). Esquema del método de fusión zonal con calefactores múltiples.

Distribución del soluto cuando se utilizan pasajes múltiples:

Sin entrar en los detalles matemáticos de la distribución del soluto para pasajes múltiples (el que es particularmente difícil de computar (8)), puede tenerse una idea cualitativa del mismo:

En el segundo pasaje, el que se realiza a través de una distribución del tipo de la Fig. VIII-20, la zona acumula soluto mientras deja detrás suya una región de mayor pureza y mayor largo (ver Fig. VIII-22). Cuando el frente de la zona alcanza el comienzo de la zona de solidificación normal la pendiente de la curva aumenta bruscamente. Es decir, la concentración de soluto correspondiente al final del proceso retrocede en una extensión de un largo de zona. Los pasos adicionales tendrán como resultado disminuir la región inicial, aumentar la región final y disminuir el largo de la región intermedia. Luego de un número relativamente alto de pasajes las tres curvas se unen en una de forma continua y sin estadios estacionarios.

Distribución última: Luego de numerosos pasajes la distribución del soluto alcanza un estadio estacionario o distribución última que indica la máxima purificación posible. Esta distribución sólo puede ser calculada aproximadamente toda vez que en la última parte de la curva de distribución, producto de la solidificación "normal" el método de cálculo es inaplicable. De todas maneras la expresión es suficientemente aproximada.

Se expresa:

$$C(x) = A e^{Bx}$$

Las constantes A y B son calculables según las siguientes expresiones:

$$k_e = \frac{B l}{e^{B l} - 1}$$

$$A = \frac{C_o B \cdot L}{e^{B L} - 1}$$

La Fig. VIII-24 corresponde a distribuciones últimas obtenidas para diferentes valores de  $k_e$  y una relación  $L/l = 10$ , esto es una barra cuyo largo es de 10 zonas.

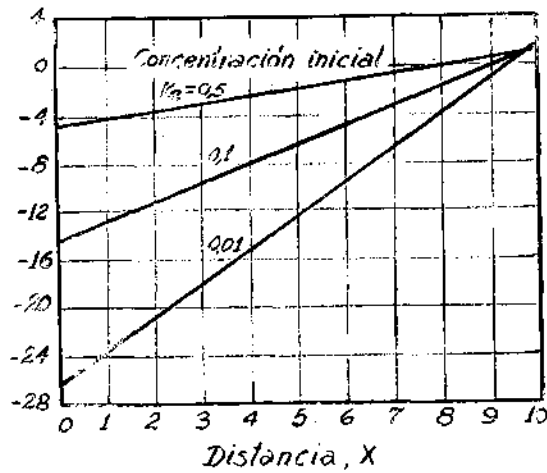


Fig. VIII-24

(Según Pfann). Distribución límite obtenible luego del pasaje de muchas zonas. Largo del lingote: 10 zonas.

La Fig. VIII-25 por su parte indica la distribución del soluto a través de 20 pasajes para un  $k_e = 0,7$  así como la distribución última

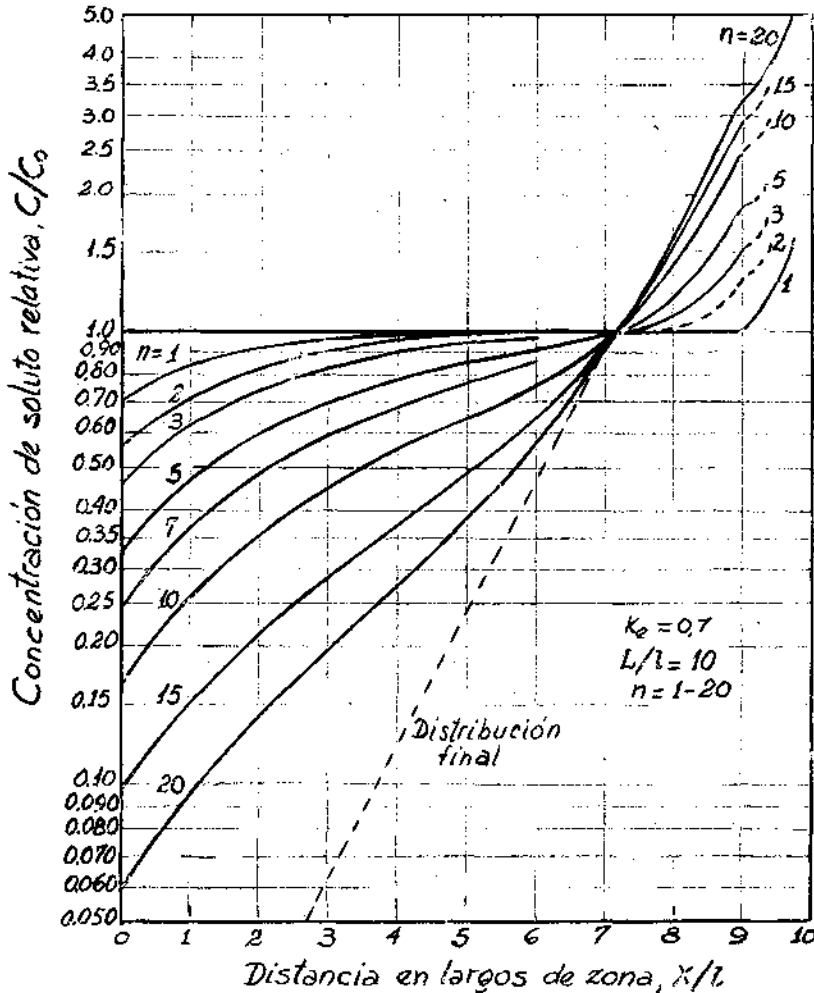


Fig. VIII-25

(Según Pfann). Distribución del soluto luego de sucesivos pasajes, para  $k_e = 0,7$ .

Hasta el presente todo el tratamiento ha sido hecho considerando  $k_e < 1$ . Para el caso en que el soluto presente un  $k_e > 1$  el tratamiento es análogo y el resultado es una transferencia de solvente de la cabeza a la cola de la barra. La Fig. VIII-26 es un ejemplo para  $k_e = 1,2$ .

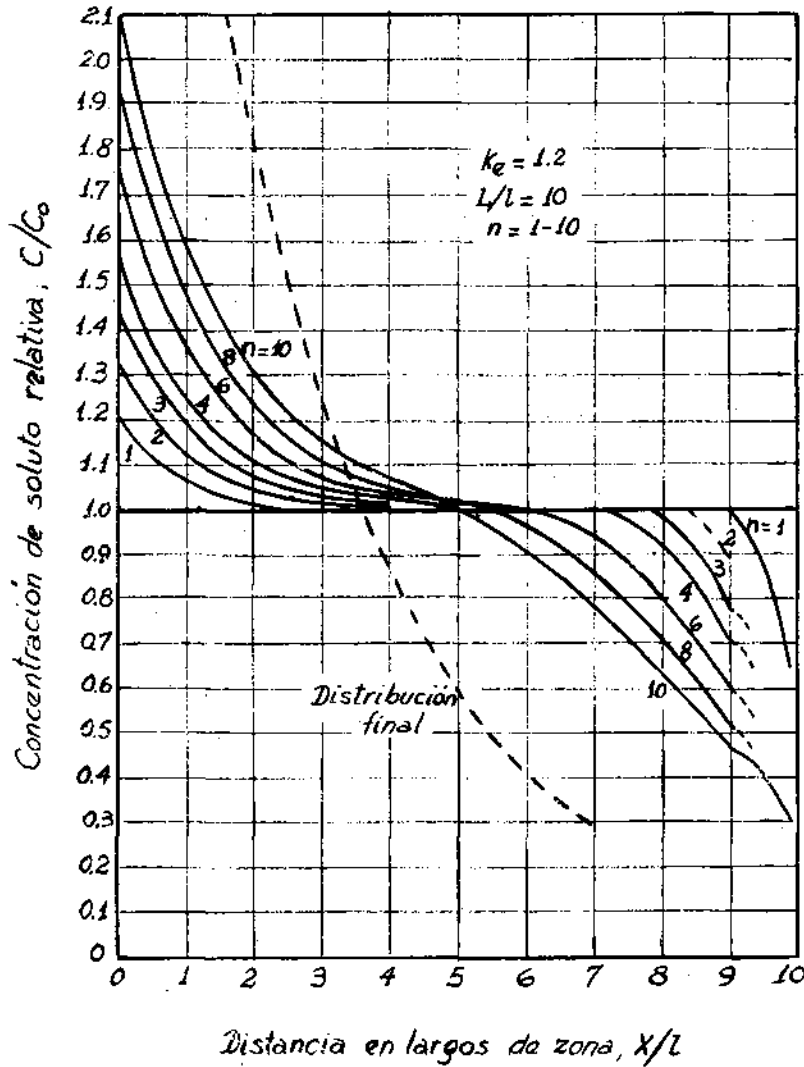


Fig. VIII-26

Distribución del soluto luego de  $n$  pasajes y  $k_e = 1,2$  (según Pfann)

Mezclado del líquido en la zona:

Al tratar los diferentes casos de distribución de soluto se determinó que el caso b) en que la mezcla del líquido es total da lugar a una distribución

de soluto en la que una gran parte de la barra solidificada posee una composición menor que  $C_0$ . Corresponde al caso en que en la ecuación correspondiente a la solidificación "normal",  $k_e = k_0$ .

También se dijo al tratar la expresión de Burton y coautores (7) que define el  $k_e$ , que la eliminación total de la capa límite es muy dificultosa. El agitado del líquido por medios artificiales mecánicos o electromagnéticos dará lugar a una distribución de mezclado parcial. De todas maneras el  $k_e$  se acerca más al  $k_0$  que en el caso tratado anteriormente, por lo que la eficiencia del proceso aumenta.

Para controlar el proceso debieran de tenerse en cuenta las siguientes variables (10):

- Largo de la zona
- Largo de la muestra
- Distribución inicial del soluto
- Grado de mezclado
- Estabilidad del mezclado y del largo de la zona
- Velocidad de desplazamiento de la zona
- Presión de vapor (es decir, transporte en el gas)
- Cambios programados de mezclado a través del control de  $\delta$
- Cambios programados de velocidad

En el presente trabajo no se entrará en detalles sobre todas estas variables refiriendo al lector a los trabajos de Pfann (8) y de Tiller (2-9).

#### v) USO DE LA SOLIDIFICACION CONTROLADA EN EL ESTUDIO DE LOS DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO.

Para obtener una información completa del equilibrio de dos fases en un sistema policomponente es necesario conocer ya sea la superficie del líquido o la sólida y la línea de conodos  $K_0$ . De esta manera es posible establecer la relación  $K_0 = C_g/C_L$  donde  $C_L = (C^0, C^1, C^2 \dots)$  corresponde a las concentraciones de los  $n + 1$  componentes en el líquido y  $K_0 = (k_0^0, k_0^1, k_0^2 \dots k_0^n)$  corresponde al coeficiente de partición de los elementos entre ambas fases.

Tiller (11) ha desarrollado un método de manera de poder determinar la parte del diagrama de  $n$  componentes que interese. El método consiste esencialmente en lo siguiente: El avance de la interface es lento y las suposiciones del método son: i) El líquido se mezcla completamente durante la solidificación. Esto significa que la distribución del soluto corresponde al caso b) oportunamente discutido. Para lograrlo en la forma más aproximativa posible es necesario un agitado efectivo del líquido, de manera de dis-

minuir  $\delta$  en la fórmula de Burton y coautores, junto con un avance muy lento de la interface de manera de reducir R en la misma expresión.

ii) La solidificación es lo suficientemente lenta como para que la diferencia entre la verdadera temperatura de la interface y la de equilibrio (Sobreenfriamiento cinético) sea despreciable. iii) La difusión en el sólido es despreciable.

Luego que la muestra ha solidificado es seccionada a lo largo y analizada químicamente en cada porción.

La Fig. VIII-27 indica una posible distribución del constituyente (i) a lo largo de la barra. En  $x'$  la concentración será  $C_S(x')$ . Cuando la interface llegó a  $x'$  el volumen situado entre  $x'$  y L era líquido, mientras que la composición del sólido en la interface era  $C_S(x')$ . La composición promedio



Fig. VIII-27

(Según Tiller). Posible distribución del componente (i) en la barra solidificada.

del líquido existente en ese momento puede ser calculada:

$$C_S^i(x' - L) = \frac{\int_{x'}^L A(x) C_S^i(x) dx}{\int_{x'}^L A(x) dx} = C_L^i(x')$$

siendo  $A(x)$  la sección de la barra.

la relación  $\frac{C_{Lk}^i(x')}{C_S^i(x')} = k_o^i$

obteniéndose de esa manera

$$(k_o^0, k_o^1, k_o^2, \dots, k_o^n) = K_o$$

La determinación de la superficie líquida puede realizarse de la siguiente forma: i) Colocando termocuplas en diferentes posiciones a lo largo de la carga y midiendo la temperatura como una función de la posición y el tiempo. ii) Determinando la posición de la interface como una función del tiempo. Toda vez que la composición del líquido puede ser determinada como una función de la posición de la interface, si se grafica la temperatura de la interface vs. composición del líquido se puede determinar la superficie líquida. Como alternativa la que puede ser determinada es la superficie sólida: ello se hace midiendo la temperatura de fusión de diferentes secciones a lo largo de la barra. Como  $C_s$  se lo conoce por análisis, el conocimiento del punto de fusión dará la superficie sólida. Con ella y  $K_o$  se calcula la superficie líquida.

Para los detalles completos del método así como su aplicación a diferentes casos el lector es referido a los trabajos originales de Tiller (11).

#### vi) INFLUENCIA DE LA CONVECCION

Hasta este momento no se ha tenido en cuenta en forma explícita la convección. Sin embargo los trabajos de Cole y coautores (12-14) han demostrado la importancia de la convección y su influencia sobre la estructura.

La convección natural puede ser dividida en térmica y convección debido al soluto. Los trabajos de Cole y coautores son los fundamentales en lo que se refiere a la convección existente durante el crecimiento unidireccional de cristales. La Fig. VIII-28 a)-d) resume algunas de las más importantes conclusiones obtenidas por los citados autores en lo referente a la convección térmica en condiciones de crecimiento unidireccional.

Posteriormente trabajos de Cole permitieron ampliar el panorama sobre la convección y sacar las siguientes conclusiones: i) Durante el crecimiento cristalino horizontal unidireccional, existe en el líquido un flujo convectivo. La distribución de temperaturas y velocidades enfrente de la interface corresponde a la Fig. VIII-29.

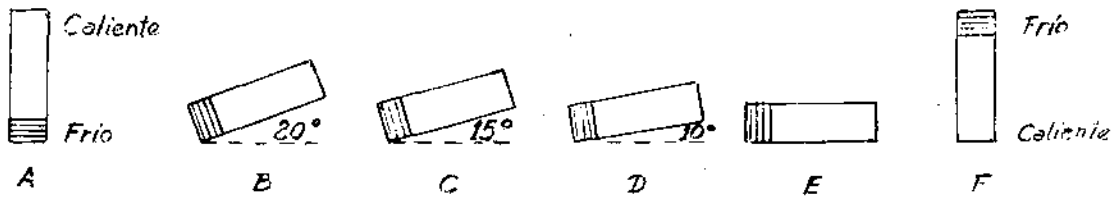
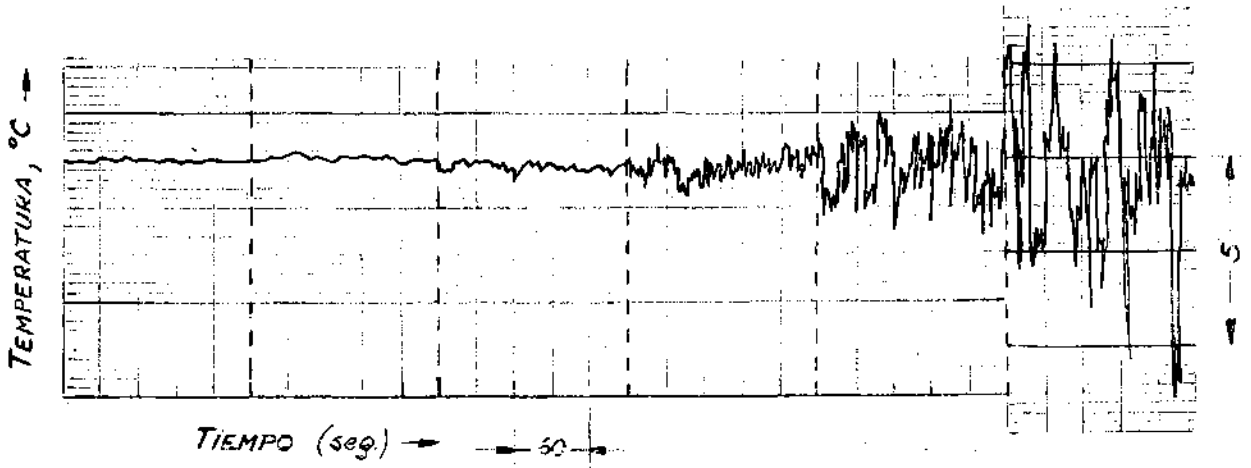


Fig. VIII-28 (Según Cole)

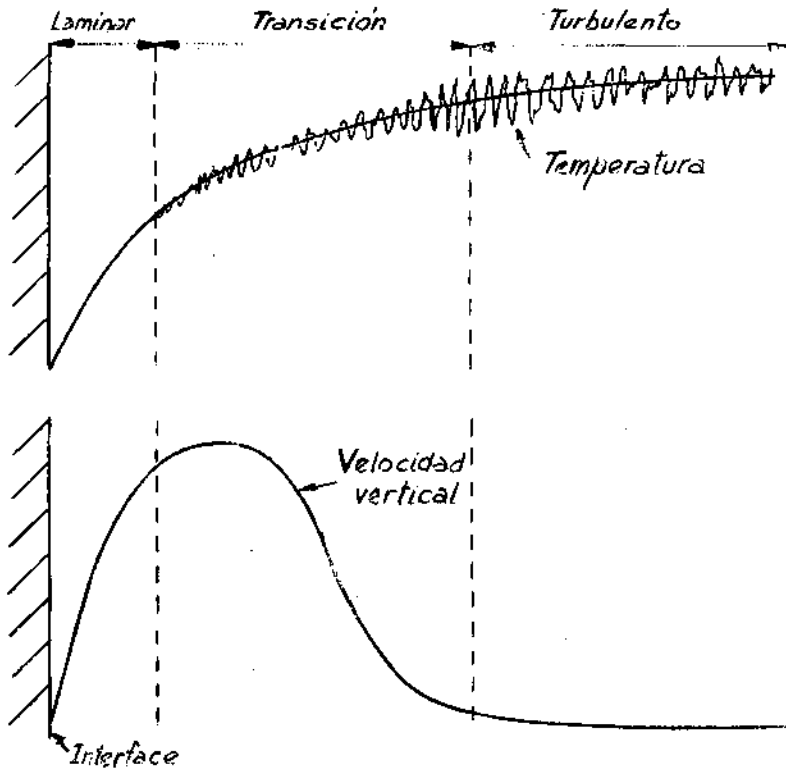


Fig. VIII-29 (Según Cole)

Capas límites existentes en el líquido situado enfrente de una interface sólido-líquido.

ii) La cantidad de flujo convectivo que existe durante la solidificación es una función del gradiente de temperatura existente enfrente de la interface. A medida que el gradiente aumenta la velocidad de flujo convectivo también aumenta mientras que el grosor de la capa límite disminuye.

iii) La altura de la interface sólido-líquido determina la cantidad de convección pues la velocidad del flujo disminuye cuando la altura disminuye. En el crecimiento de abajo hacia arriba el sistema es prácticamente libre de convección.

iv) En función de la cantidad de flujo convectivo existente enfrente de la interface, ésta pasa de la planaridad ideal a una morfología del tipo indicado en la Fig. VIII-30.

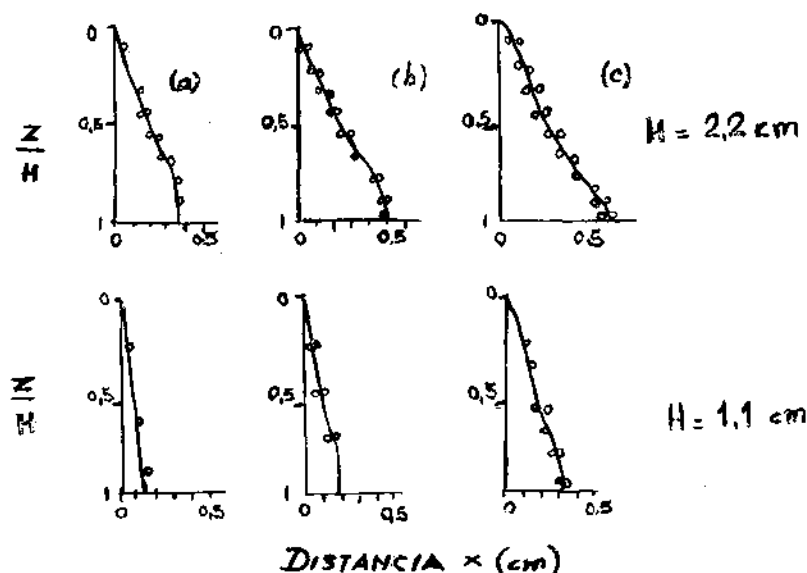


Fig. VIII-30.

(Según Cole) Formas de la interface S - L para alturas  $H = 2,2 \text{ cm}$  y  $H = 1,1 \text{ cm}$  y diferentes valores de flujo calórico. a) bajo, b) medio, c) alto.

Todos estos efectos pueden ser de importancia para las condiciones de inestabilidad de la interface y distribución del soluto.

La convección debida a diferencias de composiciones del líquido recibe el nombre de convección constitucional. Las condiciones en que opera han sido estudiadas por Wagner (16) quien ha demostrado que en determinadas circunstancias los gradientes de concentraciones son lo suficientemente elevados como para crear un movimiento convectivo que supere la resistencia impuesta por la inercia del fluido y la viscosidad.

BIBLIOGRAFIA

- (1) HANSEN - Phase Diagrams
- (2) W.A. TILLER - The art and Science of Growing Crystals  
Edit. Gilman
- (3) B. CHALMERS - Principles of Solidification  
J. Wiley & Sons, N.Y. 1964
- (4) W.A. TILLER, K.A. JACKSON, J.W. RUTTER y B. CHALMERS  
Acta Met. 1, 1953, 428
- (5) V.G. SMITH, W.A. TILLER y J.W. RUTTER - Can.J.Phys.31,1953,723
- (6) O. ELBAUM - Progress in Metal Phys. vol. 8, 1959, 203
- (7) J.A. BURTON, R.C. PRIM y W.P. SCHLICHTER -  
J. Chem. Phys. 21, 1953, 1987
- (8) W.G. PFANN - Zone Melting - J.Wiley & Sons 2a.edition 1966
- (9) W.A. TILLER - Referencias correspondientes a (2)
- (10) G.F. BOLLING - Elements of Solidification theory, Grenoble 1968
- (11) W.A. TILLER - Trans TMS-AIME 215, 1959, 555
- (12) G.S. COLE y W.C. WINEGARD - J.Inst. of Metals 1964-65, 93,153
- (13) G.S. COLE y W.C. WINEGARD - Can.Met.Cuat. 1962, 1, 29
- (14) G.S. COLE - Trans. TMS AIME 239, 1967, 1287
- (15) G.S. COLE - Structure des lingots et transition basaltique-equiaxe  
Grenoble, 1968
- (16) C. WAGNER - Trans. TMS-AIME 1954, 200, 154

### IX REDISTRIBUCION DEL SOLUTO EN PRESENCIA DE UNA INTERFACE INESTABLE

El análisis de la distribución del soluto en un cristal que crece unidireccionalmente y cuya interface Sólido-Líquido permanece plana demostró que enfrente de la interface se forma prácticamente en todos los casos una capa de soluto. El espesor de dicha capa depende de la efectividad del mezclado del líquido y las consecuencias de su existencia son muy importantes en relación a la estabilidad de la interface y a la distribución de soluto en el cristal.

Para el análisis que se ha de detallar a continuación se ha elegido el caso c) de repartición de soluto, es decir ausencia absoluta de mezclado en el líquido salvo por difusión. Las condiciones aproximadas para la obtención de este tipo de repartición corresponden al crecimiento unidireccional de un cristal en el laboratorio por el método de *Bridgman* o el de *Chalmers*. El tratamiento implica considerar que la convección es cero, lo que como se ha visto, especialmente para el crecimiento horizontal no es totalmente cierto. El lector debe considerar la aproximación válida para que el tratamiento formal sea posible. De todas maneras la experiencia indica que la aproximación es aceptable.

En el estado estacionario del tratamiento de Tiller y coautores (4) se tiene enfrente de la interface Sólido-Líquido una distribución de soluto y temperaturas de equilibrio del tipo de la Fig. IX-1.

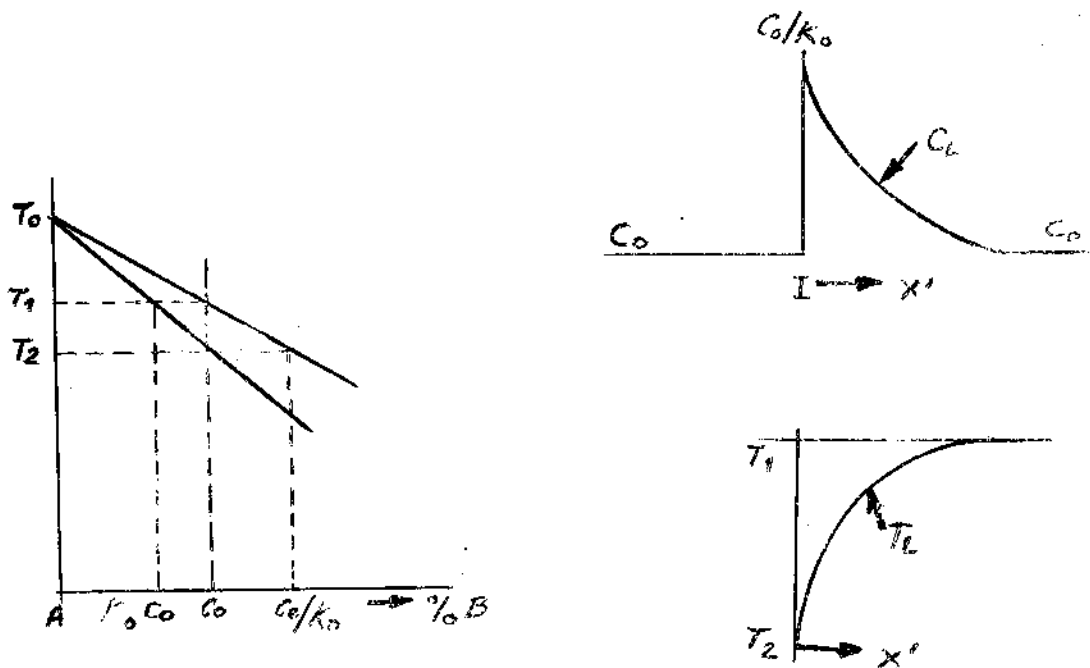


Fig. IX-1

Distribución de soluto y temperaturas de equilibrio enfrente de la interface Sólido-Líquido correspondientes al estado estacionario de la hipótesis de distribución de soluto de Tiller y coautores (4).

La concentración de soluto en las inmediaciones de la interface varía desde  $C_0/k_0$  a  $C_0$ . Cada volumen elemental de líquido situado enfrente de la interface ha de tener una temperatura de equilibrio (dada por la línea líquidus del diagrama) distinta, por lo que la temperatura de equilibrio enfrente de la interface variará entre  $T_2$  y  $T_1$  según una ley similar a la que rige la variación de la concentración del soluto.

Para el tratamiento que sigue se considera que el sobreenfriamiento cinético de la interface es cero por lo que su temperatura será  $T_2$ .

### 1) SOBREENFRIAMIENTO CONSTITUCIONAL

Este concepto es probablemente el más importante e ingenioso que se considera en el presente fascículo. Según la Fig. IX-1 enfrente de la interface se tiene una distribución de temperaturas de equilibrio la que en la Fig. IX-2 ha sido denominada  $T_L$ . Además el líquido posee una temperatura real, que en el caso del crecimiento unidireccional que se analiza varía a partir de la interface según un gradiente de temperatura dado. Este gradiente puede tener distintos valores según sean las condiciones térmicas impuestas al sistema. Sean los posibles gradientes:  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  y  $G_4$

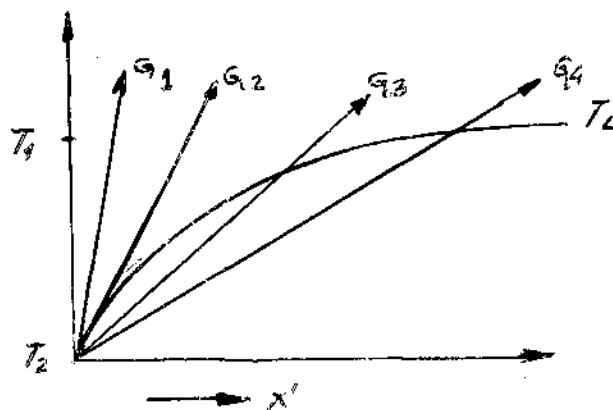


Fig. IX-2

Distribución de temperaturas de equilibrio ( $T_L$ ) y reales ( $G_1 \dots G_4$ ) enfrente de la interface S-L plana.

Mientras que en el caso del gradiente de temperatura  $G_1$  la temperatura real es superior a la temperatura de equilibrio, a partir de  $G_2$ , en que el gradiente de temperatura real es tangente en la interface a la distribución de temperaturas de equilibrio la temperatura real es inferior a la de equilibrio

(gradientes  $G_3$  y  $G_4$ ). Por definición la zona de líquido situada entre la curva  $T_L$  y  $G_3$  o  $G_4$  se encuentra sobreenfriada. Este sobreenfriamiento tiene como particularidad la posibilidad de su existencia en presencia de un gradiente positivo de temperatura. Como es la consecuencia de la acumulación de soluto recibe el nombre de "Sobreenfriamiento Constitucional".

Este concepto fué introducido casi simultaneamente por Ivantsov y Chalmers pero ha sido éste último y su escuela quien lo ha desarrollado en forma amplia de manera de poder explicar las consecuencias a que da lugar.

Anteriormente se determinó que la distribución de soluto en el líquido situado enfrente de la interface es, para el estadio estacionario de la hipótesis de Tiller y coautores (4)

$$C_L = C_o \left[ 1 + \frac{1 - k_o}{k_o} \exp \left( - \frac{R}{D} x' \right) \right] \quad (1)$$

Por su parte la temperatura de equilibrio del líquido puede ser determinada a partir del diagrama de fases en forma simple toda vez que se considera  $k_o = Cte$ .

$$T_L = T_o - m C_L \quad (2)$$

$T_o$  es el punto de fusión del solvente puro y  $m$  es la pendiente de la línea líquidus. Sustituyendo (1) en (2)

$$T_L = T_o - m C_o \left[ 1 + \frac{1 - k_o}{k_o} \exp \left( - \frac{R}{D} x' \right) \right] \quad (3)$$

Por otra parte la temperatura real existente en el líquido será

$$T = T_2 + G x' = T_o - m \frac{C_o}{k_o} + G x' \quad (4)$$

en donde  $T_o - m \frac{C_o}{k_o}$  = temperatura de la interface para un sobreenfriamiento cinético = 0.

y  $G$  = Gradiente en el líquido.

A partir de (3) y (4) puede calcularse el valor de la diferencia entre  $T_L$  y  $T$  en función de  $x'$ . Es decir puede calcularse la extensión del S.C. Será un valor de  $x' > 0$  donde  $T_L = T$ . Igualando (3) y (4)

$$\exp \left( - \frac{R}{D} x' \right) = 1 - \frac{k_o G}{m C_o (1 - k_o)} x' \quad (5)$$

La condición de existencia de S.C. corresponderá a la tangencia de la temperatura real  $T$  con  $T_L$ . (Corresponde al caso de  $G_2$  en Fig. IX-2). Para los gradientes menores de  $G_2$  (por ejemplo  $G_3$  y  $G_4$  en Fig. IX-2) habrá S.C. Este puede expresarse:

$$\frac{dT}{dx'} \leq \left( \frac{dT_L}{dx'} \right)_{x'=0} \quad (6)$$

Diferenciando las ecuaciones (3) y (4) respecto de  $x'$  se obtiene para  $x'=0$  la condición de existencia de S.C.

$$\frac{G}{R} \leq - \frac{m C_0 (1 - k_0)}{k_0 D} \quad (7)$$

El Sobreenfriamiento Constitucional es un signo de inestabilidad de la interface plana por lo que su existencia es una condición para los cambios morfológicos que se operan.

Recientemente Mullins y Serkerka (1) han desarrollado una rigurosa teoría de la inestabilidad de la interface plana a través del cálculo de la dependencia respecto al tiempo de la amplitud de una perturbación sinusoidal (de amplitud inicial infinitesimal) introducida en la forma plana.

El cálculo tiene en cuenta los gradientes correspondientes al estadio estacionario de los campos térmicos y de difusión e incluye la capilaridad. La inestabilidad ocurre cuando la perturbación arbitrariamente impuesta crece. Si en cambio decae existe estabilidad. El criterio de inestabilidad es expresado por los autores citados utilizando los parámetros del crecimiento cristalino. Aunque algunas diferencias aparecen con respecto al criterio del S.C. este aparece como caso particular cuando se desprecia el efecto de la capilaridad.

ii) EVOLUCION DE LA INESTABILIDAD DE LA INTERFACE COMO RESULTADO DE LA EXISTENCIA DE SOBREENFRIAMIENTO CONSTITUCIONAL:

La ecuación (7) indica el criterio de inestabilidad que surge del tratamiento de Tiller y coautores, la que puede ser reagrupada de la siguiente manera:

$$\frac{G}{R C} \leq - \frac{m (1 - k_0)}{D k_0} \quad (8)$$

De esta manera la variación del parámetro  $G/RC_0$  dará la pauta de la cantidad de S.C. existente enfrente de la interface, si ésta permaneciera plana. A medida que este parámetro disminuye aumentará la cantidad de S.C. y por consiguiente la posibilidad de una morfología más inestable.

La mayoría de los trabajos experimentales han sido realizados en aleaciones de Sn (Sn-Pb, Sn-Ag, etc.) existiendo algunos en aleaciones de Pb y de Zn. La fenomenología observada es general habiéndose observado también en otras aleaciones diluídas. La metodología adoptada casi unánimemente por la

escuela de Chalmers es el decantado de la interface en el momento que se considera adecuado. Consiste en separar bruscamente la fase sólida de la líquida por medio de dispositivos mecánicos o electromagnéticos y luego observar microscópicamente la morfología de la interface.

Esta metodología ha dado importantes resultados pero es necesario tener en cuenta que la operación de decantado deja siempre en contacto con el sólido una capa de líquido de unos 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 oscurezcan la realidad. Este efecto probado separadamente por Weinberg(2) y Chadwick (3) pudo comprobar que la llamada subestructura de "plateletas" que Tiller tomó como prueba experimental del crecimiento por escalones de la interface (4) es solamente un artificio experimental proveniente de la capa de líquido que queda adherida a la interface durante el decantado.

Los trabajos de Biloni y coautores (5-10) comprenden la utilización de técnicas metalográficas refinadas para revelar las subestructuras detrás de la interface, lo que ha permitido completar y ampliar el conocimiento respecto de la evolución de la morfología interfacial.

#### a) Criterio de inestabilidad

En la literatura pueden encontrarse datos experimentales respecto a cuales son los primeros signos de inestabilidad de la interface en presencia de la condición límite de inestabilidad dada por la ecuación (7) u (8):

- a) Aparición de proyecciones de distribución desordenada (11) (12) u ordenada (13).
- b) Los trabajos recientes de Biloni, Bölling y Cole (9) han demostrado en forma indubitable que los primeros signos de inestabilidad de la interface y que constituyen el primer signo del desarrollo de una subestructura de segregación corresponden a depresiones de la interface, depresiones que han sido denominadas "nodos" por estos investigadores.

En base a ambos tipos de evidencias experimentales, (que por otra parte pueden aparecer dentro de valores  $G/R$  del mismo orden) existen numerosos trabajos que demuestran que la ecuación (7) es correcta, toda vez que es posible obtener una recta al graficar  $G/R$  vs  $C_0$ . Dicha recta separa muestras que presentan una interface plana de aquellas que presentan una interface inestable. Fig. IX-3.

El hecho de que los primeros signos de inestabilidad de la interface sean depresiones y no proyecciones significa que el tratamiento elástico dado por Chalmers (15) en base a considerar que el primer signo de inestabilidad es una proyección es formalmente correcto pero inaplicable.

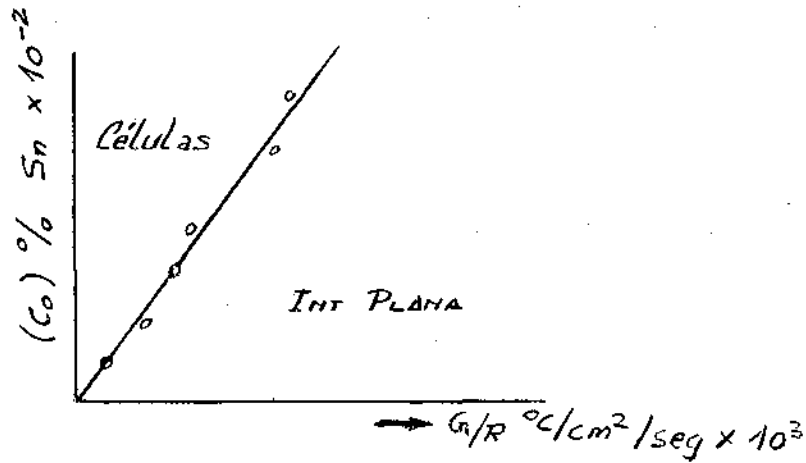


Fig. IX-3

(Según referencia (14)). Condiciones correspondientes a la inestabilidad de la interface.

Este tratamiento considera (16) para el caso de un soluto y despreciando el sobreenfriamiento cinético que la temperatura de la interface es igual a:

$$T_i = T_M + m C_L^i - \frac{\gamma \bar{K}}{S}$$

para una interface plana  $\bar{K}$  es cero.

Supóngase que no hay S.C. es decir:

$$\frac{G}{R C_0} \gg - \frac{m (1 - k_0)}{D k_0}$$

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

$$\gamma \bar{K} + \Delta S (T - T_L)$$

donde:  $T$  = Temperatura real del líquido.

$T_L$  = Temperatura de equilibrio = Temperatura líquidas

$T = T_i + Gz$ ,  $G$  = Gradiente en el líquido

Por consiguiente  $T - T_L$  es positivo lo mismo que  $\gamma \bar{K}$ . Como consecuencia la proyección es energéticamente inestable y tiende a desaparecer.

$$\text{Para el caso en que } \frac{G}{R C_0} \leq - \frac{m (1 - k_0)}{D k_0}$$

es decir, existe S.C.  $T_L > T$  por lo que el término  $\Delta S (T-T_L)$  es negativo. La proyección será de curvatura estable  $K$  para  $|\Delta S (T-T_L)| = |\gamma \bar{K}|$ .

Cuando  $|\Delta S (T-T_L)| > |\gamma \bar{K}|$  la proyección se hará más aguda hasta que se estabilice según la igualdad anterior.

Para el caso real en que el primer signo de inestabilidad es una depresión el tratamiento es mucho más complicado y aún no resuelto formalmente.

Biloni, Bolling y Cole (9) consideran como posible origen de las depresiones en la interface la intersección de dislocaciones con la superficie.

La temperatura de la interface es

$$T_i = T_M + Gz \quad (1)$$

Siendo  $T_M$  = punto de fusión del solvente.

Para el caso de una depresión  $Z < 0$  por lo que

$$T_i = T_M - \frac{\gamma \bar{K}}{S} - \frac{\mu b^2}{8\pi^2 r^2 \Delta S} \quad (2)$$

Donde  $\mu$  es el módulo de corte.

$b$  = Vector de Burger

$r \geq r_0$  siendo  $r_0$  el radio de la dislocación.

Reemplazando en (1) y reordenando se obtiene

$$Gz + \gamma \bar{K} \Delta S + \frac{\mu b^2}{8\pi^2 r^2 \Delta S} = 0 \quad \text{para } r > r_0$$

Esta ecuación diferencial corresponde a una depresión. Durante el crecimiento el soluto segregado en la interface fluirá en la depresión. La existencia de S.C. producirá inestabilidad de las zonas situadas entre las depresiones las que se harán más profundas.

#### b) Evolución de la interface inestable

A medida que el S.C. aumenta la interface va cambiando su morfología. Existen numerosos trabajos relacionados con la evolución de la subestructura (15). Trabajos recientes (5-10) han logrado complementar los anteriores basados en la observación de la interface decantada utilizando técnicas metalográficas elaboradas. De esta manera se obtiene un panorama de la evolución bastante completo. La Fig. IX-4 indica la variación de la subestructura en la interface decantada, así como detrás de ella tal como es revelada metalográficamente.

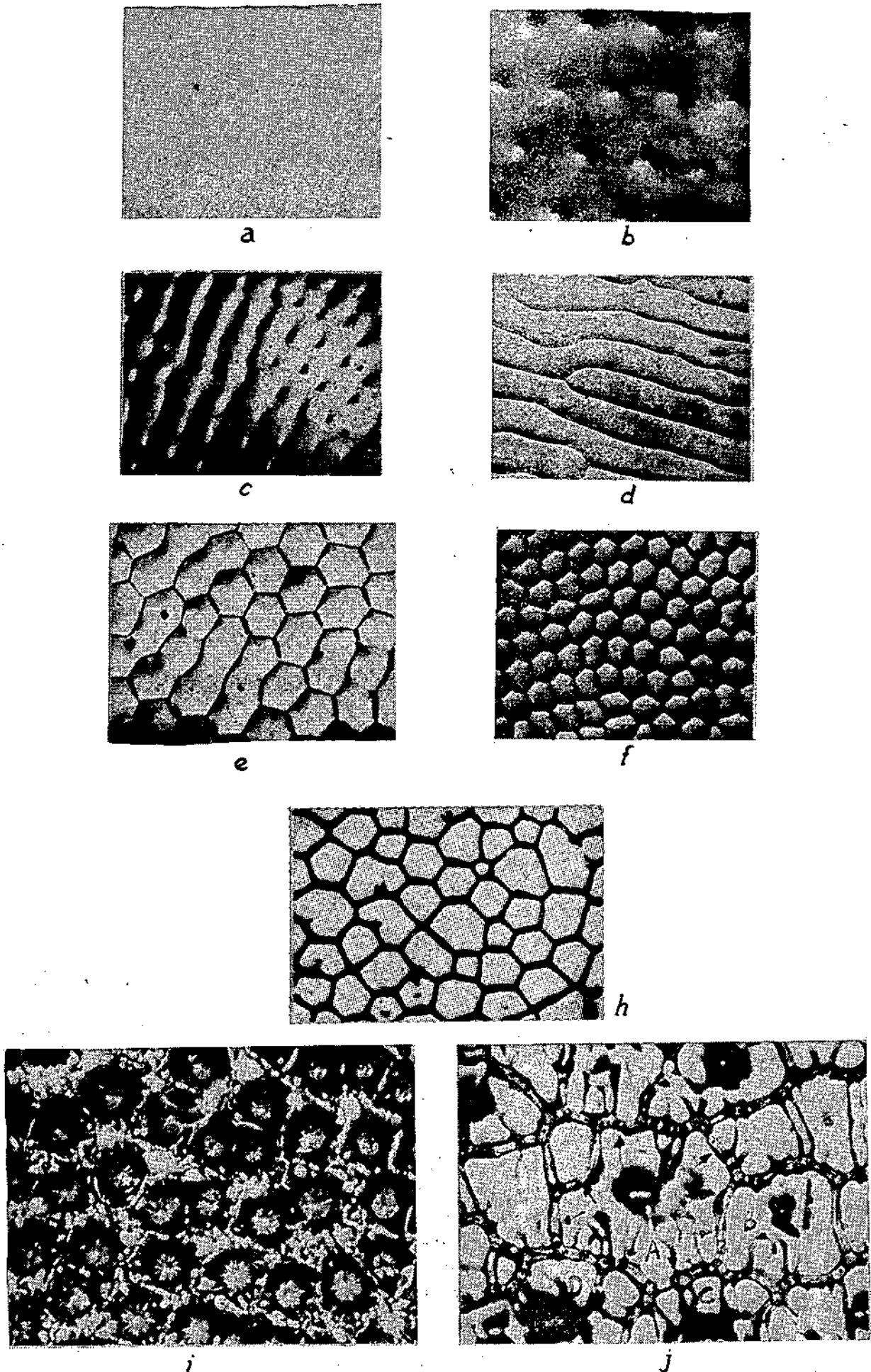
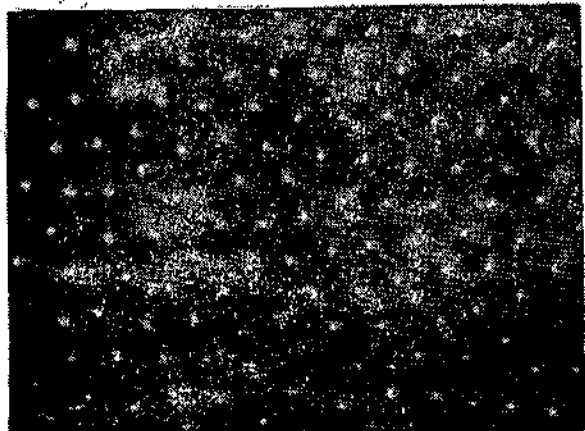
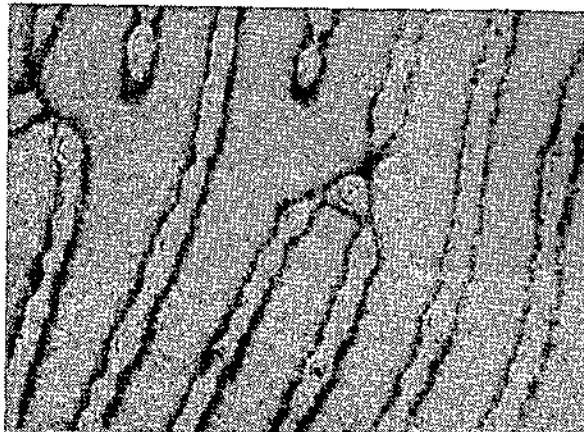


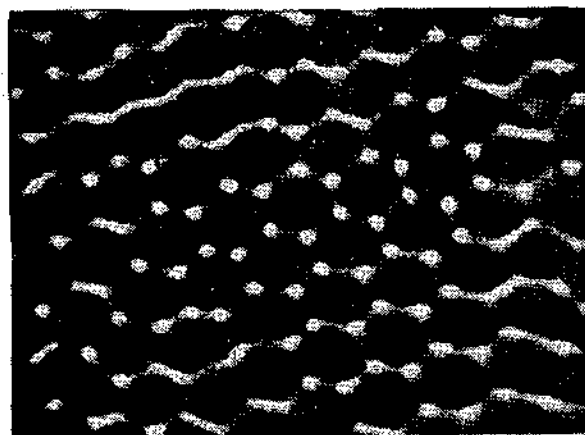
Fig. IX-4 a-j) Evolución de las subestructuras de segregación en función de la cantidad de S.C. existente enfrente de la interface Interface decantada



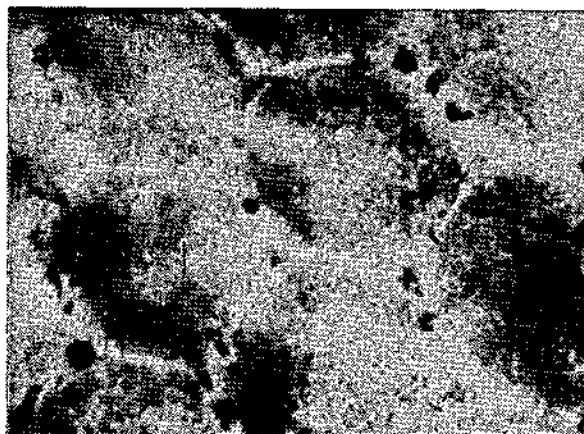
b



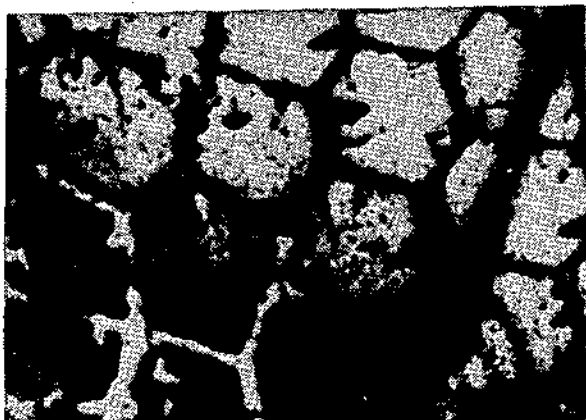
d



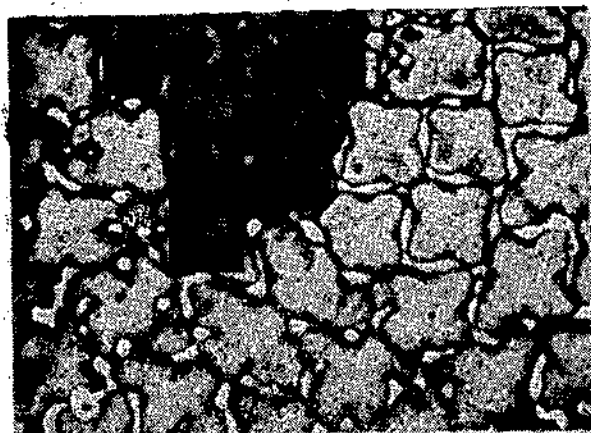
e



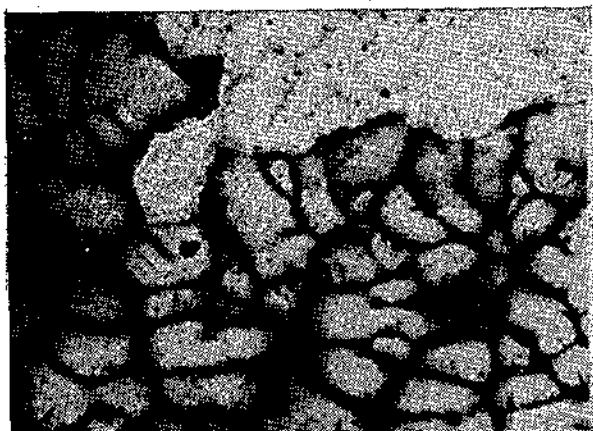
g



h



i



j

Fig. IX-4 a-j) Evolución de las subestructuras de segregación en función de la cantidad de S.C. existente enfrente de la interface. Observación detrás de la interface decantada.

La evolución sigue las siguientes etapas:

- i) Interface plana, Fig. IX-4 a)
- ii) Nodos ordenados, Fig. IX-4 b)
- iii) Alargamiento de los nodos los cuales tienden a conectarse entre sí, Fig. IX-4 c)
- iv) Células bidimensionales, Fig. IX-4 d)
- v) Transición de células bidimensionales a hexagonales, Fig. IX-4 e)
- vi) Células hexagonales regulares, Fig. IX-4 f)
- vii) Células hexagonales regulares con nodos en las paredes, Fig. IX-4 g)
- viii) Células regulares e irregulares con depresiones, Fig. IX-4 h)
- ix) Células dendríticas o dendritas, Fig. IX-4 i) y j)

Las características de las diferentes subestructuras que aparecen pueden ser resumidas en la siguiente forma:

a) El pasaje de i) a ii) ocurre cuando la condición  $\frac{G}{R} < \frac{m C_0 (1-k_0)}{D k_0}$  es excedida.

b) A medida que esta condición se hace más severa se produce la transición ii)-iii)-iv). En la interface decantada se observa que existe una inestabilidad en sentido perpendicular a las paredes de las células bidimensionales, toda vez que estas son depresiones con respecto al centro de las células. Sin embargo la observación detrás de la interface permite determinar que existen nodos sobre las paredes de las células bidimensionales, esto es existe una doble inestabilidad, ver Fig. IX 4 d). Para el caso de  $k_0 < 1$  los nodos y los espacios intercelulares son ricos en soluto, mientras que para el caso de  $k_0 > 1$  son ricos en solvente, hecho comprobado experimentalmente (9).

c) Con el aumento del S.C. se produce la transición iv), v) y vi) apareciendo una subestructura hexagonal regular la que de persistir los valores de  $G/RC_0$  constantes puede ser estabilizada. El centro de las células se encuentra proyectado hacia el líquido y la estabilización de la subestructura puede ser explicada de la siguiente forma: Considérese la Fig. IX-5:

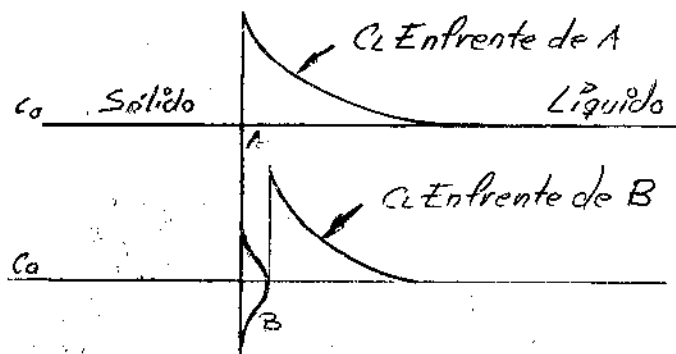


Fig. IX-5

(Según Elbaun). Interface sólido-líquido con una proyección.

La punta de la proyección (punto B) segregará soluto en forma similar a otros puntos de la interface. Ello dará lugar a un gradiente de concentración entre la punta de la proyección y las regiones cercanas a la base. Esto producirá un flujo de soluto desde la punta hacia la base. Como resultado la punta se encontrará en una zona de menor concentración y por consiguiente mayor temperatura de equilibrio, lo que le permitirá crecer a la mayor temperatura existente en dicha región (temperatura real que estará dada por el gradiente  $G$  existente enfrente de la interface).

Al mismo tiempo la concentración cerca de la base de la proyección, es decir en el espacio intercelular, aumentará por lo que la temperatura de fusión de esa zona disminuirá.

Como consecuencia de la diferencia de concentración de los puntos A y B ambos podrán crecer a la misma velocidad pese a que la temperatura real en B es mayor que en A.

Las dos limitaciones del largo de la proyección son: i) La proyección crece en un gradiente positivo de temperatura y no puede 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.

d) En general el diámetro de las células disminuye a medida que  $G$  aumenta y disminuye a medida que  $R$  aumenta (16).

e) La evolución de la subestructura celular así como su forma y tamaño guarda cierta dependencia con la orientación cristalina (16).

f) Las células tienen formas peculiares en materiales anisotrópicos tales como el Ge, Bi, etc. (16).

g) La formación de una subestructura celular de tipo hexagonal (vi) no significa la eliminación del S.C. La evolución de la subestructura es un intento del material de eliminarlo a través de una forma más eficiente de distribución del soluto. El almacenamiento del soluto no puede progresar en forma continua a través del aumento de espacios intercelulares (es decir disminución del diámetro de las células) pues ello se traduciría en un aumento muy grande de la energía interfacial.

Luego, al aumentar el S.C. la interface cambia nuevamente su morfología de manera de obtener una forma más eficiente de distribución de soluto. A ello se debe la evolución a través de los estadios vi)-ix).

En la literatura puede encontrarse un criterio de transición entre la subestructura celular y la celular dendrítica (estadios vi) y ix)) en el que existe una relación entre  $G/R^{\frac{1}{2}}$  y  $C_0$  (18). Plaskett y Winegard determinaron (19)

que existe la relación  $G/R^{\frac{1}{2}} \leq A \cdot a_t \cdot C_0/k_0$ .  $a_t$  es el tamaño de célula en la transición. La constante A varía de un sistema a otro. Por otra parte el valor A puede variar bastante según el criterio de inestabilidad que se tome. Los trabajos de Plaskett y Winegard fueron realizados observando en la interface decantada los primeros signos de ramificación de las células. Sin embargo puede observarse en las Figuras IX-4 h) i) que la utilización de métodos metalográficos refinados (6) permite seguir detrás de la interface una variación continua de la subestructura a través del mecanismo de nodos, a partir de los cuales se detectan las primeras ramificaciones de las células en estadios anteriores al detectable en la interface decantada. Lo evidente es que las inestabilidades que aparecen sobre las paredes de las células son depresiones (nodos). La evolución posterior se traduce en la formación de la subestructura celular dendrítica.

h) El último estadio en la evolución de la inestabilidad de la interface corresponde a las condiciones más severas de S.C. Tal como se aprecia en las Figuras IX-4 i) j) correspondientes a aleaciones cúbicas (Pb-Sn-Al-Cu, aceros, etc.) y tetragonales (Sn-Pb) respectivamente, la morfología de la interface y por ende la de la subestructura es influenciada fuertemente por la cristalografía. Tal como lo han significado Biloni, Di Bella y Bolling (10), mientras que en el caso de las aleaciones cúbicas cada célula se transforma en un cuerpo de dendrita que se proyecta en el líquido, en el caso de las aleaciones de Sn son grupos de células comprendidos dentro del perímetro de bordes de macromosaico los que se proyectan en forma más acelerada que el resto de la interface. Por el momento la diferencia no ha sido explicada.

Para el primer tipo de aleaciones, las cúbicas, Chalmers (15) ha acuñado el nombre de células dendríticas basándose en los trabajos de Flemings y coautores en Al-Cu (20) y aceros (21).

Para el tratamiento del crecimiento celular dendrítico deben de tenerse en cuenta los trabajos de Bolling y Tiller (22) correspondientes al caso de una dendrita creciendo libremente en el líquido.

Cuando existe soluto el tratamiento debe tener en cuenta que simultáneamente deben ser satisfechas las condiciones de borde térmicas y de soluto. Bolling y Tiller postulan que:

$$k_e = k_0 \left[ 1 - (1 - k_0) \psi \right]^{-1}$$

siendo  $\psi = x e^x \text{Ei}(-x)$  donde  $x = \frac{R \cdot \rho}{2D}$

y  $E_i$  = función integral exponencial  
 $\rho$  = Radio de la punta de la dendrita  
D = Coeficiente de difusión en el estado líquido  
R = Velocidad de avance de la dendrita

$k_e/k_0 \cong 1$  para  $\Psi$  muy pequeño, mientras que  $\Psi$  es pequeño para  $x \sim 1$  (22).

Luego, según Bolling (16) para  $R\rho/2D \cong 1$  y un crecimiento normal de  $R = 1$  mm/min. se obtiene  $\rho = 3,6 \cdot 10^{-2}$ . Por consiguiente, en el caso de una dendrita creciendo libremente se puede esperar  $k_e = k_0$  para valores  $\rho \leq 10^{-2}$ .

Bolling considera el problema de comunicación entre dendritas (que sería el caso de la subestructura celular dendrítica) y sostiene que deben estar espaciadas a distancias  $a_L/R$  para que la propagación de la punta de cada una de ellas no sufra una perturbación mayor del 10%.  $a_L$  es la difusividad térmica en el líquido por lo que  $a_L/R = 60$  cm. Esta distancia es mucho mayor que los espacios intercelulares. Como resultado el campo térmico unidireccional no es drásticamente perturbado por la existencia de células dendríticas.

i) Kramer, Bolling y Tiller (23) determinaron experimentalmente los valores de  $k_e$  a lo largo de la evolución de la subestructura para el caso de las aleaciones Sn-Pb. Por comodidad el caso extremo de S.C. para este tipo de aleaciones será referido como subestructura celular-dendrítica pero deben tenerse en cuenta las salvedades hechas anteriormente sobre la interacción entre estriaciones y células.

La Fig. IX-6 indica los datos experimentales obtenidos por Kramer y coautores a los que se superpone la curva obtenida teóricamente por Biloni y Bolling (6) cuya expresión es

$$k_e \geq k_0 + \frac{D k_0 G}{m (1 - k_0) R C_0}$$

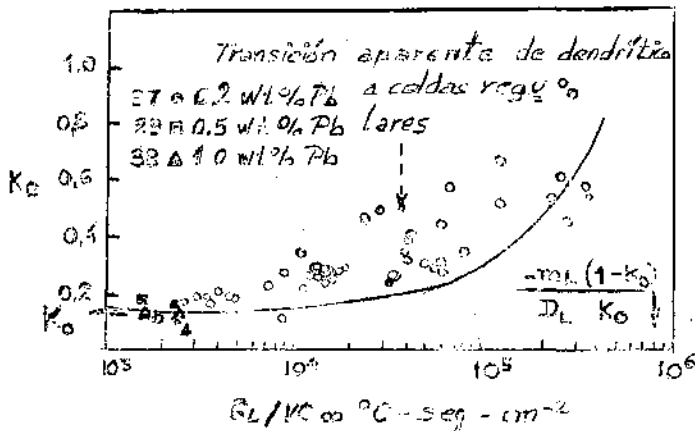


Fig. IX-6  
Variación del valor de  $k_e$  en función del parámetro  $G/RC_0$  (6)

Puede observarse que los datos experimentales coinciden con los de la expresión anterior para valores extremos de S.C.

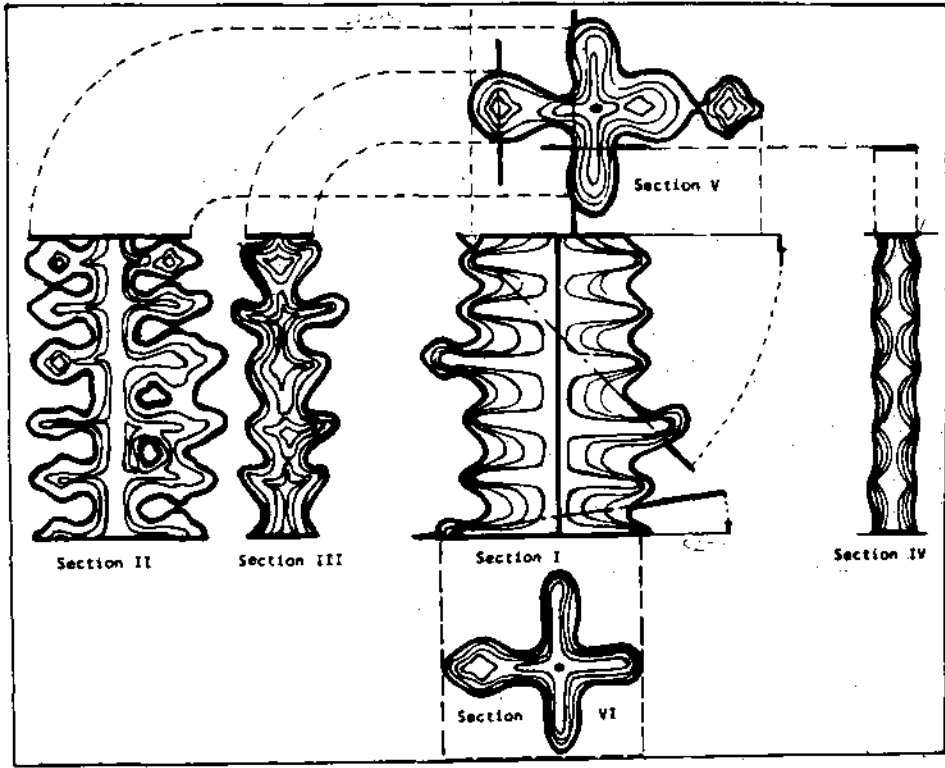
j) Para el caso de aleaciones cúbicas, especialmente Al-Cu y aceros de baja aleación Flemings y colaboradores (20)(21) han propuesto un modelo de célula dendrítica con aspecto de placas. Dichos autores afirman esencialmente que en condiciones de crecimiento unidireccional y máxima cantidad de S.C. las ramas secundarias de las células dendríticas coalescen formando placas continuas. La Fig. IX-7 es un ejemplo de lo afirmado por Flemings y corresponde esquemáticamente al diagrama de crecimiento de células dendríticas de un acero 4340. En dicho esquema las líneas de contorno corresponden aproximadamente a las diferentes posiciones de la interface durante el crecimiento.

Este método es objetado por Weinberg y Buhr (24) quienes usando fósforo radioactivo como adición en un acero AISI 4340 similar al utilizado por Flemings determinaron que las células dendríticas bien desarrolladas poseen una morfología elástica, es decir ramas secundarias de aspecto cilíndrico separadas entre sí por zonas de mayor concentración de soluto. Esta morfología contradice el modelo propuesto por Flemings.

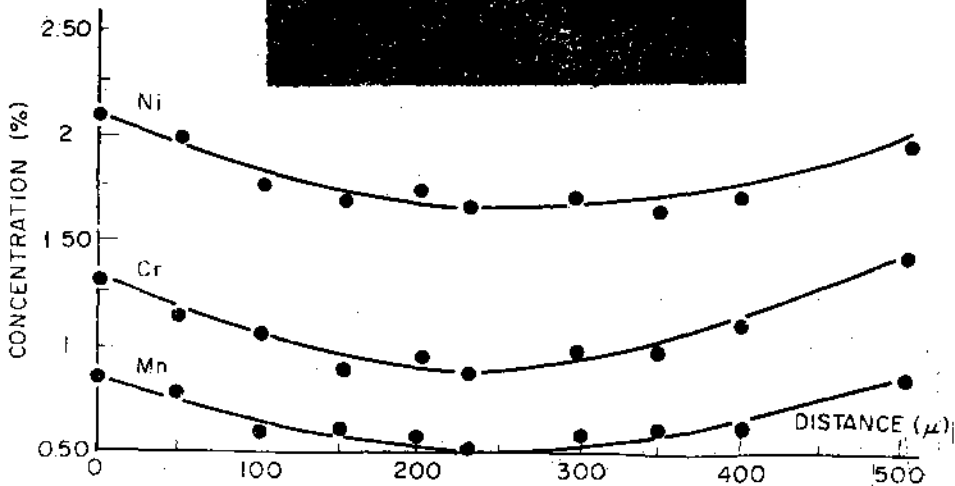
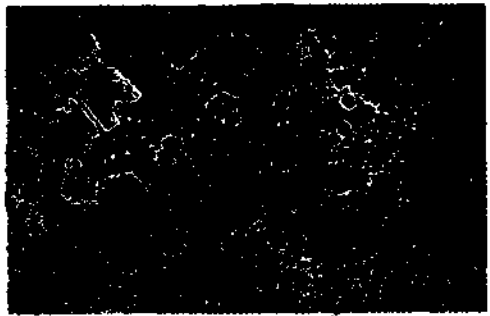
#### k) Interacción entre la subestructura celular y la estriada

Varios autores han determinado la existencia de una relación entre la subestructura celular y la estriada (6) (25). La Fig. IX-8 indica varios casos de coexistencia de la subestructura celular en diferentes estadios de desarrollo y la subestructura estriada. Tal tipo de interacción puede ser observado en la interface decantada y detrás de ella por medio de la aplicación de técnicas metalográficas especiales (6) (9). En la Fig. IX-8 puede observarse que en la zona adyacente a las estriaciones existe una disminución de soluto, lo que se traduce en un cambio en la morfología de la subestructura y eventualmente la eliminación total de ella, en esa zona localizada. Este hecho notado primeramente por Spittle y coautores (26) se debe a que el borde de subgrano da lugar a una ranura más profunda que los espacios intercelulares. Como resultado habrá una difusión preferencial de soluto hacia esa ranura y como consecuencia un empobrecimiento de soluto de la zona adyacente. Esto da lugar a que los valores locales de S.C. sean menores que en el resto de la interface y por ende la morfología de la interface difiera.

l) Finalmente se hace necesario mencionar que el S.C. que existe enfrente de la interface S-L puede promover la nucleación de nuevos cristales. Ello es posible toda vez que aún con una interface celular o celular dendrítica existirá una componente de distribución de soluto de largo alcance que no es demasiado diferente de la que existiría frente a una interface plana (16). Si la magnitud del Sobreenfriamiento Constitucional es lo suficientemente grande como para que núcleos heterogéneos sean operativos se nuclearán nuevos granos. Esta posibilidad es importante para la discusión de las estructuras de fundición.



a)



b)

Fig. IX-7 (Según Flemings) Morfología de la subestructura celular dendrítica



Fig. IX-8  
Interacción entre las subestructuras de segregación y la estriada

BIBLIOGRAFIA

- (1) R. F. SEKERKA y W. W. MULLINS - J. Appl. Phys. 1964, 35, 444
- (2) F. WEINBERG - Trans. TMS-AIME, 1962, 224, 628
- (3) G. A. CHADWICK - Acta Met. 1962, vol. 10, p. 1
- (4) W. A. TILLER - J. Appl. Phys. 1962, 33, 3106
- (5) H. BILONI - Can J. Phys. 1961, 39, 1501
- (6) H. BILONI y G. F. BOLLING - Trans. TMS-AIME 1963, 227, 1351
- (7) H. BILONI, G. F. BOLLING y G. S. COLE - Trans. TMS-AIME, 1965
- (8) H. BILONI, G. F. BOLLING y H. A. DOMIAN - Trans TMS-AIME, 1965  
233, 1926
- (9) H. BILONI, G. F. BOLLING y G. S. COLE - Trans. TMS-AIME 1966,  
236, 930
- (10) H. BILONI, R. DI BELLA y G. F. BOLLING, Trans TMS-AIME, 239  
1967, 2012
- (11) D. WALTON, W. A. TILLER, J. W. RUTTER y W. C. WINEGARD -  
Trans TMS-AIME, 1955, 203, 1023
- (12) W. A. TILLER y J. W. RUTTER - Can. J. Phys. 1956, 34, 96
- (13) G. S. COLE y W. C. WINEGARD - J. Inst. of Metals 1964-65, 93, 153
- (14) T. S. PLASKETT y W. C. WINEGARD - Can. J. Phys. 1959, 37, 1555
- (15) B. CHALMERS - Principles of Solidification - J. Wiley & Sons, 1964
- (16) G. F. BOLLING - Elements of Solidification theory, Grenoble, 1968
- (17) D. ELBAUM - Progress in Metal Physics, vol. 8, 1959, 203
- (18) E. L. HOLMES, J. W. RUTTER y W. C. WINEGARD - Can. J. Phys. 35,  
1223, 1957
- (19) T. S. PLASKETT y W. C. WINEGARD - Can J. Phys. 1960, 38, 1077
- (20) H. D. BRODY y M. C. FLEMINGS - Trans. TMS-AIME, 236, 1966, 624

- (21) T.Z. KATTAMIS y M.C. FLEMINGS - Trans. TMS-AIME, 233, 1966, 624
- (22) G.F. BOLLING y W.A. TILLER - J. of Appl. Phys.
- (23) J.J. KRAMER, G.F. BOLLING y W.A. TILLER - Trans. TMS AIME, 1963, 227, 374
- (24) F. WEINBERG y BUHR - Proceedings de la Conferencia sobre Solidificación de Metales - JISI, 1968
- (25) H. ATWATER y B. CHALMERS - Can. J. Phys. 35, 208, 1957
- (26) J.A. SPITTLE, H.D. HUNT y R.W. SMITH - Can J. Phys. 41, 1963, 1528

## X DEFECTOS

Si se considera que en condiciones ideales de crecimiento sería deseable obtener un cristal completamente homogéneo desde el punto de vista de la red cristalina así como desde el punto de vista de la composición química, todas las características del cristal que se aparten de ese estado ideal constituyen defectos. Esta caracterización ha sido hecha por Tiller (1) y se ha considerado oportuno mantenerla en el presente trabajo. Según Tiller (1) los defectos a considerar son: 1) inhomogeneidades químicas, 2) dislocaciones, 3) maclas de crecimiento, 4) orificios y 5) Cristales parásitos.

### 1) Inhomogeneidades químicas

Las inhomogeneidades químicas que pueden aparecer durante el crecimiento cristalino pueden ser variadas. Esta parte del trabajo ha de considerar el crecimiento unidireccional de un cristal (monocristal) o el cooperativo de varios de ellos, policristales, los que han de formar una estructura semejante a la estructura columnar de los lingotes.

a) Bandeado: Cuando el crecimiento cristalino se produce a una velocidad fluctuante aparecen bandas de diferente concentración. Según la naturaleza de la fluctuación es decir su período y magnitud así como la concentración del soluto en el líquido las concentraciones de soluto que caracterizan las bandas pueden variar entre  $10^{-1}$  y  $100 C_0$  sobre rangos que van desde  $10^{-2}$  a  $1 \text{ cm}$  (1).

Es necesario tener en cuenta que pequeñas vibraciones en el sistema de crecimiento pueden afectar la velocidad de crecimiento y producir un  $\Delta C$ . En el mismo sentido una fluctuación en el voltaje produce un cambio  $\Delta R$  de velocidad. Si  $R$  es del orden de  $10^{-5} \text{ cm/seg}$ . (utilizado en muchas oportunidades para el crecimiento cristalino) se hace necesaria una variación muy pequeña en el voltaje para producir una variación  $\Delta R/R > 1$ . En este caso aparecerá una banda de soluto justo en la parte adyacente a la interface.

La aparición de la banda de soluto paralela a la interface ocurre cualquiera sea el tipo de morfología que ésta presente toda vez que tal como se ha visto siempre existe una capa de soluto, aunque sus valores no alcancen a los que corresponderían a la interface plana.

b) Segregación intercelular: En este apartado se ha de tratar el tipo de segregación a que da lugar la inestabilidad de la interface cuando varía desde su planaridad hasta la subestructura hexagonal regular; estados i)-vi). Ya se ha dicho que la evolución de la subestructura parece estar ligada al mecanismo de nodos. Dichos nodos al ser depresiones importantes de la interface actúan como uno de los máximos sumideros de soluto y por consiguiente dan lugar a las zonas de  $C_{\text{max}}$ . Por consiguiente todo

cálculo del factor  $I_S = C_{Max}/C_{Min}$  = índice de segregación, debe tener en cuenta la segregación en los nodos. Las paredes de la subestructura son ricas en soluto (para un  $k_0 < 1$ ) pero en grado menor que los nodos. La Fig. IX-4 permite ver cualitativamente la segregación detrás de la interfase en nodos y paredes de la subestructura.

Los resultados cualitativos y cuantitativos existentes en la literatura (5-10) (Cap. IX) prueban que la segregación en los nodos es muy elevada. Así por ejemplo en el caso de cristales crecidos unidireccionalmente de Sn con 0,04% Pb y que presentan una interface S-L de células bidimensionales se ha logrado detectar una segunda fase rica en Pb situada en los nodos de la subestructura (7) (Cap. IX). Segregaciones aún más drásticas han sido determinadas en los nodos de la subestructura de Aluminio de pureza 99,993% (8) (Cap. IX). En este caso las impurezas contenidas en el Aluminio son suficientes para producir S.C. el que da lugar a una subestructura de tipo celular. En los nodos de esta subestructura se ha señalado la existencia de hasta 4000 ppm de Fe. Fig. X-1.

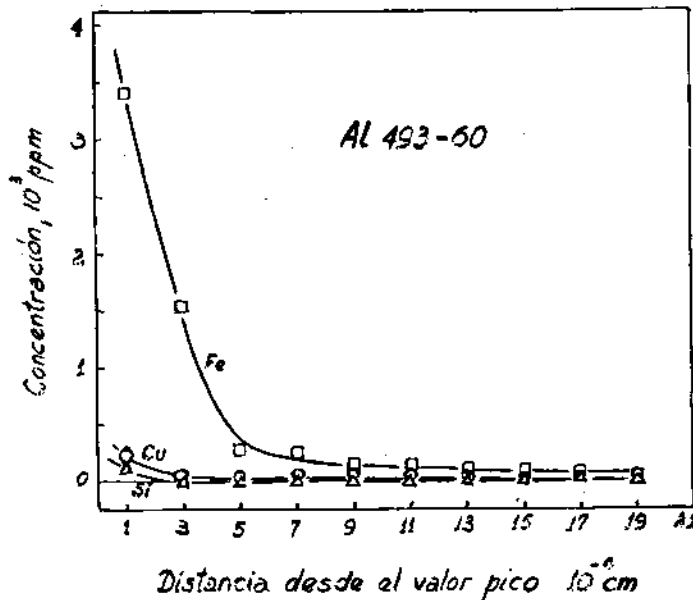


Fig. X-1

Según referencia (8). Segregación de Fe en los nodos de la subestructura celular para el caso de Al 99,993% según es dada por la microsonda.

Estos valores determinan índices de segregación superiores a 200 lo que se traduce en la formación de segundas fases que juegan papeles preponderantes en los eventuales usos a que es sometido el material. En el caso específico del Al, la alta segregación del Fe en los nodos de la subestructura celular se traduce en una alta susceptibilidad del material a la corrosión localizada (pitting) (2).

No existe una teoría satisfactoria que pueda predecir la segregación cuantitativa en los bordes de la subestructura celular (o más propiamente en los nodos de dicha subestructura). El único trabajo que ha intentado una racionalización en ese sentido es el realizado por Kramer, Bolling y Tiller (3) quienes han elaborado una teoría descriptiva en un modelo simple de célula. Dicha teoría descriptiva ha sido capaz de predecir los valores de  $k_e$  que aparecen durante el crecimiento celular, con una aproximación que se hace tanto más rigurosa cuanto más la subestructura se acerca al tipo celular dendrítico. Asimismo la teoría puede determinar con cierta aproximación los grados de segregación correspondientes a las diferentes etapas del crecimiento celular y algunos datos experimentales muestran aceptable concordancia.

La teoría predice  $d$  = profundidad de las ranuras que separan las células- Fig. X-2.

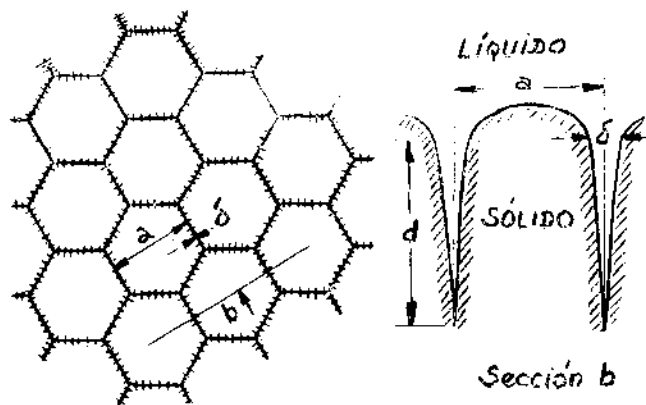


Fig. X-2

Modelo de célula adoptada para el análisis por Kramer, Bolling y Tiller (3).

También predice  $\Delta C$  = diferencia de concentración entre el sólido situado en la parte delantera de las dendritas y la raíz de la ranura.

$$d = \frac{2 D}{G_s (1-k_0)} \left\{ \frac{\frac{-m C_0 (1-k_0) - \frac{G_s}{R}}{k_e D}}{W_0 + \frac{k_0}{1-k_0}} \right\}$$

en donde  $W$  representa la fracción de área del borde celular con respecto a la parte central de la célula  $W$  varía de la siguiente forma:  $0 < W < 1$ .

$$C = - \frac{k_0 G_s d}{2 m}$$

La ecuación que expresa  $d$  predice que la profundidad de las ranuras intercelulares puede ser de varios centímetros, lo que ha sido comprobado experimentalmente en metales y en hielo.

Una teoría que previera cuantitativamente el grado de segregación a que dan lugar las diferentes subestructuras debiera de tener en cuenta las verdaderas causas de la evolución de la subestructura, lo que se encuentra ligado al mecanismo de nodos. Asimismo debiera tener en cuenta los efectos de las corrientes convectivas, variaciones locales de gradientes de temperatura, etc.

Luego, al presente el conocimiento de las subestructuras, sin ser completo permite tener en cuenta que las zonas de mayor concentración de soluto corresponden a los nodos de la subestructura. Resultados dispersos existentes en la literatura indican que la estabilidad de dichos nodos al recocido es alta (4). Aunque faltan estudios sistemáticos sobre el tema parece lógico suponer que la asociación de los átomos de soluto con defectos cristalinos presentes en los nodos estabilicen las altas segregaciones locales.

#### c) Segregaciones interdendríticas

Es conocido el hecho de que la solidificación de las subestructuras dendríticas da lugar a una distribución del soluto dentro de la misma dendrita ("coring") así como a una elevada concentración en los espacios interdendríticos, lo que eventualmente puede dar lugar a formación de segundas fases, las que no debieran aparecer en condiciones de equilibrio. El estudio de esa segregación ha atraído la atención de los investigadores desde hace mucho tiempo toda vez que siempre se ha considerado la existencia de una relación entre el tamaño de la subestructura dendrítica, el grado de segregación y las propiedades mecánicas.

Se ha considerado conveniente separar el tratamiento de la segregación interdendrítica en dos partes: i) Segregación en los espacios de la subestructura celular dendrítica en el crecimiento unidireccional, esto es cuando hay un crecimiento cooperativo de dendritas cuyos campos térmicos y de soluto interactúan entre sí. Es el tipo de crecimiento que aparece en los cristales crecidos unidireccionalmente en presencia de un S.C. severo. Aproximadamente ocurre lo mismo en el caso de los granos columnares de un lingote. A este tipo de segregación se le ha de llamar intercelular-dendrítica.

ii) Segregación asociada a las dendritas que crecen libremente en un líquido sobreenfriado térmica o constitucionalmente. A este tipo de segregación se la ha de llamar interdendrítica.

Ambos tipos de segregación se han de tratar con detalle en el fascículo

correspondiente a la estructura de los lingotes, toda vez que está estrechamente ligado a los mismos.

d) Segregación de borde de grano y de subgrano

Al tratarse el crecimiento cristalino de metales idealmente puros se determinó que dos cristales que crecen cooperativamente, es decir lado a lado, presentan en la interface una ranura en el límite entre ambos.

Para el caso de aleaciones, en las cuales existe reyección de soluto en la interface Sólido-Líquido Tiller (5) demostró teóricamente que en presencia de S.C. enfrente de la interface existe segregación intergranular, esto es la zona del borde de grano aparece enriquecida en soluto en el estado sólido. Por su parte Biloni y Bolling (6) (Cap. IX) demostraron experimentalmente que algo análogo ocurre en el caso de los bordes de macromosaico. Ello es lógico toda vez que los bordes de subgrano de la subestructura de macromosaico forman también una ranura en la interface S-L. En presencia de S.C. se obtiene segregación.

2) Dislocaciones

Las dislocaciones constituyen importantes imperfecciones de no equilibrio. Aunque ha sido posible crecer cristales de semiconductores libres de dislocaciones ha sido imposible hacerlo en el caso de los metales (5). En general la densidad de dislocaciones existente en un metal solidificado es de  $10^6 - 10^8$  líneas/cm<sup>2</sup> aunque con precauciones especiales ese valor puede ser reducido a  $10^3 - 10^4$  lin/cm<sup>2</sup> y aún a  $10^2$  l/cm<sup>2</sup> (5).

Cualquiera de los mecanismos de introducción de dislocaciones que se considere la tensión introducida ha de producir una deformación  $\epsilon = \frac{\sigma}{E}$  la que puede ser elástica o plástica. La plástica será  $\epsilon_p = \frac{\sigma - \sigma_y}{E}$  siendo  $\sigma_y$  la tensión de fluencia. Como consecuencia aparecerán del orden de  $n \sim \frac{\epsilon_p}{b}$  dislocaciones/cm<sup>2</sup> siendo b el vector de Burgess. A TM  $\sigma_y$  es prácticamente cero mientras que para el caso de materiales covalentes y para semiconductores puede llegar a ser importante. De allí la posibilidad en estos últimos casos de que se puedan crecer cristales perfectos. Los mecanismos de formación de dislocaciones pueden ser:

i) Tensiones térmicas: Las tensiones térmicas pueden aparecer durante el enfriamiento. El exterior de un cristal será más 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  $\sigma$  es  $> \sigma_y$  aparecerá un flujo plástico con la producción de dislocaciones. Para el caso de muestras policristalinas la anisotropía de los diferentes granos dará lugar durante el enfriamiento a tensiones adicionales.

Por último si durante el crecimiento cristalino partículas extrañas quedan atrapadas en el cristal pueden dar lugar a tensiones que generen dislocaciones toda vez que es de esperar una diferencia de expansión térmica entre la partícula y el cristal.

De acuerdo a Bolling (5) los mecanismos de tensiones térmicas pueden producir del orden de  $10^4 - 10^6$  l/cm<sup>2</sup>.

ii) Tensiones Constitucionales: Este tipo de tensiones tiene lugar en las zonas segregadas. La tensión es del orden de  $\sigma = \Delta C \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot E$

siendo  $\Delta C$  = diferencia de fracción atómica  
 $\lambda$  = Parámetro de la red del solvente  
 $\Delta \lambda$  = Diferencia en el parámetro de la red

Tiller (1) estima que en el caso de células  $n = \frac{8}{b \cdot a} \frac{\Delta C \Delta \lambda}{\lambda}$   
siendo  $a$  el ancho de la célula.  $n$  puede ser del orden de  $10^6$  a  $10^{10}$  l/cm<sup>2</sup>, dependiendo del grado de segregación es decir de  $\Delta C$ .

iii) Supersaturación de vacancias: A medida que la temperatura disminuye, luego de solidificado un metal se produce una supersaturación de vacancias; en efecto: a la temperatura  $T_M, C_T(M) = \beta \exp(-\epsilon/kT_M)$ . Cuando la temperatura baja a T habrá un exceso de vacancias con respecto al número que corresponde al equilibrio. Ese exceso tiende a aglomerarse y eventualmente a formar discos. Dichos discos, cuando tienen un radio mayor de  $3b-5b$  entran en colapso formando anillos de dislocaciones. Una vez formado el anillo de dislocaciones comienza a crecer toda vez que actúa de sumidero de otras vacancias.

iv) Otros sistemas de producción de dislocaciones: Pueden ser: a) accidentes de crecimiento en la interface; b) Trepado de un anillo de dislocaciones de manera de intersectar la interface; ello produce dos líneas de dislocaciones; c) flexionamiento de dendritas debido al flujo líquido lo que puede dar lugar a deformación plástica y por consiguiente a dislocaciones.

### Formación de distribuciones de dislocaciones

Corresponde a la formación de la subestructura de macromosaico. El lector es referido al capítulo VII de la presente obra donde ha sido tratado en detalle.

### 3) Orificios

Una de las formas de nucleación de burbujas de gas puede ser la que se relaciona con la existencia de S.C. Si un constituyente gaseoso posee un  $k_0$  muy bajo, la concentración en la interface que puede alcanzar a  $C_i = C_0/k_0$

puede ser muy alta. Como resultado pueden nuclearse burbujas de gas, las que eventualmente pueden quedar atrapadas durante el crecimiento cristalino. Otros problemas de porosidad han de ser tratados en el fascículo dedicado a estructuras de lingotes.

4) Maclas y cristales parásitos: Se forman de diversas maneras durante el crecimiento a partir de la fase líquida. Las maclas pueden aparecer debido a tensiones térmicas durante el enfriamiento. En metales anisotrópicos como el Ge, In, Sb, etc. es energéticamente favorable la existencia de maclas en la interface.

Los cristales parásitos son imperfecciones en si mismos debido a la existencia de bordes de grano. La existencia de S.C. con valores superiores al de nucleación crítica frente a la interface es una de las causas de formación de este tipo de defecto.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) W.A. TILLER - The Art and Science of Growing crystals.  
Edit. Gilman
- (2) P. BOND, G.F. BOLLING, H. DOMIAN y H. BILONI  
J. Electroch. Society - August 1966
- (3) J.J. KRAMER, G.F. BOLLING y W.A. TILLER  
Trans. TMS-AIME, 1963, 227, 374
- (4) H. BILONI - La Metallographie appliquee a la solidification.  
Grenoble, 1968
- (5) G.F. BOLLING - Elements of Solidification Theory  
Grenoble, 1968