

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA



SOLIDIFICACION CONTROLADA DE FRENTE  
PLANO DE UNA ALEACION BINARIA Pb-Sn

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO  
P R E S E N T A

EUSEBIO CANDIDO ATLATENCO TLAPANCO

México, D. F.

35

1976



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis  
ADQ. 1976  
FECHA  
PROC. 14-1-38

14-1-38



QUIMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE: Prof. KURT NADLER GUNDEISHEIMER  
VOCAL: Prof. FERNANDO J. MALDONADO MENDOZA  
SECRETARIO: Prof. MARIA EUGENIA NOGUEZ AMAYA  
1er. SUPLENTE: Prof. ENRIQUE MARTINEZ MARTINEZ  
2do. SUPLENTE: Prof. HUMBERTO MALAGON ROMERO

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: Laboratorios de Metalurgia  
de la Facultad de Química. UNAM.

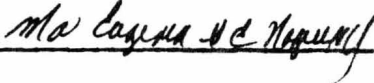
NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:

EUSEBIO CANDIDO ATLATENCO TLAPANCO



NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

M. en C. MARIA EUGENIA NOGUEZ AMAYA





## CONTENIDO

	Pág.
SUMARIO	I
INTRODUCCION	2
TECNICAS DE CRECIMIENTO DE CRISTALES	4
REDISTRIBUCION DE SOLUTO	8
Redistribución de Solute en el Enfriamiento Normal	12
SUBENFRIAMIENTO CONSTITUCIONAL	20
ESTABILIDAD DE LA INTERFAZ	23
CRECIMIENTO COMPETITIVO	26
MECANISMO DE CRISTALIZACION EN EL SISTEMA EUTECTICO Sn-Pb	28
Nucleación	28
Crecimiento Laminar	29
APARATO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	37
Mecanismo de Manejo	41
Sistema de Calentamiento	41
Sistema de Enfriamiento	44
Preparación de los lingotes	44
Termopares	46
Procedimiento Experimental	47
Análisis Metalográfico	48
Análisis Térmico	49
RESULTADOS	50
DISCUSION	50
CONCLUSIONES	54
SUGESTIONES PARA FUTUROS TRABAJOS	55
BIBLIOGRAFIA	57

## SUMARIO

El presente trabajo discute las condiciones necesarias para una solidificación de frente plano con el fin de obtener una estructura compuesta en el sistema binario eutéctico Sn-Pb.

Se hace una breve revisión de las técnicas de crecimiento de cristales, de la redistribución de soluto, subenfria--- miento constitucional, estabilidad de la interfaz, mecanismo de cristalización en el sistema Sn-Pb, así como la teoría de el crecimiento laminar.

Después de esto se describe la construcción de el aparato de crecimiento de cristales, en todas sus parte, así como también se discute el tipo de estructuras obtenidas. Se describe el procedimiento experimental y se muestran fotografías de las microestructuras resultantes. Al final se incluyen - ciertas recomendaciones para futuros trabajos.

## INTRODUCCION

Es de reciente interés (aunque en México aún no se ha despertado este interés), el uso de estructuras compuestas producidas por solidificación direccional de aleaciones eutécticas. Es de importancia determinar el rango de composición y condiciones de crecimiento que conduzcan a tales microestructuras.

Mollard y Fleming demostraron que las estructuras compuestas, libres de dendritas primarias, se pueden obtener en aleaciones Sn-Pb de composición un poco alejada de la composición eutéctica. Encontraron que el rango de composición de estructuras compuestas se incrementan con valores crecientes de  $G_L/R$  donde  $G_L$  es el gradiente de temperatura en el líquido y  $R$  es la velocidad de crecimiento. Estos resultados están de acuerdo con el análisis de la estabilidad de una interfaz eutéctica plana. Este análisis predice específicamente que sobre un pequeño rango de composiciones se pueden obtener estructuras laminares estables aún para  $G_L/R = 0$ .

Hay muchos materiales, incluyendo metales, útiles con resistencias superiores a  $10^6$  psi cuando están en forma de fibrillas o barbillas. Lo retador, puesto que tiene gran aplicación práctica, es la producción económica de las barbillas o fibras dentro de los materiales útiles en ingeniería.

Los compuestos consistentes de una fase reforzante dentro de una matriz metálica han despertado el interés debido a su

tencial uso por su alta resistencia a elevadas temperaturas y su resistencia a la fragilidad. Las técnicas para incorporar tales barbillas o fibras en la fase metálica, incluyen:

- a) Infiltración del metal líquido
- b) Sinterización de la fase líquida o sólida
- c) Direccionalidad de crecimiento de compuestos a partir de la fisión, de morfología laminar o semejante a varillas.

Con respecto a este último método, crecimiento de eutécticos, se ha demostrado que la fase reforzante (láminas o varillas) presentan altas resistencias. Por ejemplo resistencias tan altas como 1 200 000 psi se obtuvieron en fibrillas de cromo extraídas de aleaciones eutécticas Cu-Cr solidificadas unidireccionalmente. También está completamente claro -- que se puede obtener un reforzamiento de la matriz si la fracción de volúmen de tales laminillas o varillas exceden un valor crítico. Sin embargo para aleaciones de composición eutéctica la fracción de volúmen de las fases presentes está limitada por el diagrama de fases a valores que no pueden proporcionar una máxima resistencia.

Este trabajo es el primero de una serie de trabajos que incluye: construcción del aparato de crecimiento de cristales, obtención de estructuras compuestas y pruebas de resistencias de los materiales así obtenidos. En esta parte se le dió más importancia a la construcción del aparato. Este aparato se -- probó con magníficos resultados. Se hicieron tres corridas experimentales con dos muestras representativas.

## TECNICAS DE CRECIMIENTO DE CRISTALES

La solidificación controlada de frente plano de aleaciones se usa en la práctica para crecer cristales, refinar materiales y obtener, dentro del material, una composición controlada uniforme o no uniforme.

Se emplea una variedad de técnicas para producir cristales a partir de su fusión. Estas se pueden agrupar en tres categorías:

a) Esta primera técnica de crecimiento de cristales es llamada Enfriamiento normal y consiste en que una carga entera es fundida y luego solidificada a partir de un extremo. Se usa comunmente para metales de bajo punto de fusión. Los metales se crecen en una navecilla horizontal, o sea que la carga del metal se introduce en un crisol en forma de navecilla de pequeña sección transversal, abierta en la parte superior. Se puede colocar un cristal semilla en un extremo de la navecilla, con el objeto de obtener una orientación predefinida. La carga y parte del cristal semilla se funden primero en un horno apropiado, en seguida el horno se retira lentamente de la navecilla de forma que el crecimiento procede del cristal semilla. Alternativamente la navecilla se retira lentamente del horno y la interfaz líquido-sólido se mueve hasta que la carga entera se solidifica.

En un método de crecimiento similar de cristales, la na

vecilla es vertical y abierta en el extremo superior; esta técnica se llama método de Bridgeman.

En una modificación menor de estas técnicas, se mueven o el horno o la navecilla. La carga se funde y equilibra dentro de un horno construido de tal forma que está más frío en un extremo que en el otro, (horno de gradiente de temperatura). El gradiente de temperatura se mantiene constante en el horno, y el crecimiento del cristal es por una lenta disminución de la temperatura promedio del horno.

b) En esta segunda técnica de crecimiento de cristales, no es necesario que la carga entera se funda. Solamente se funde una pequeña porción de la carga y entonces se mueve lentamente esta zona fundida a través de la carga (zona de fusión y zona de enfriamiento). Se han usado muchas fuentes de calor para la zona de fusión, como son: resistencias, inducción, rayos laser, etc. La zona se mueve ya sea moviendo mecánicamente la fuente de potencia con respecto al cristal o viceversa. La zona de fusión se hace con o sin crisol. El último tipo, zona de fusión sin crisol o zona flotante, se usa ampliamente para materiales reactivos o de alto punto de fusión. La zona fundida se sostiene en su lugar por fuerzas de tensión de superficie, auxiliadas algunas veces por un campo magnético.

c) Otra técnica de crecimiento de cristales usada ampliamente para crecimiento de Silicio, Germanio y no metales,

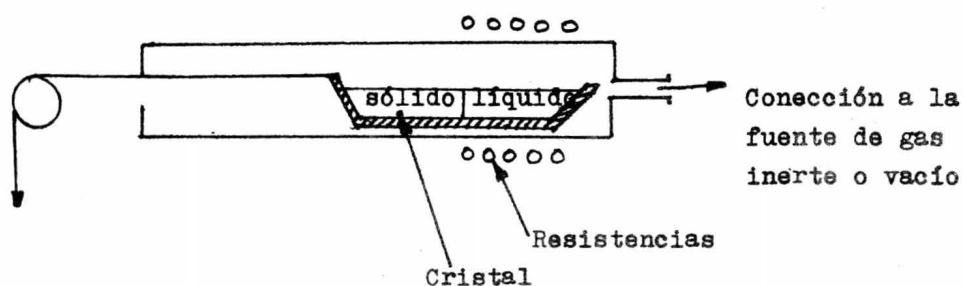
es la técnica de Czochralski o cristal arrancado. En este caso la carga se coloca en un crisol y se funde. Un cristal semilla se ata a una varilla vertical de arrancamiento, se baja hasta que toque la fusión, se permite que se llegue a su equilibrio térmico, y entonces la varilla se retira lentamente, de suerte que la cristalización procede del cristal semilla. El cristal se gira lentamente conforme se arranca y el diámetro del cristal se controla por medio del ajuste de la velocidad de arrancamiento o bien por la entrada de calor a la fusión.

Estas técnicas se muestran gráficamente en la figura 1.

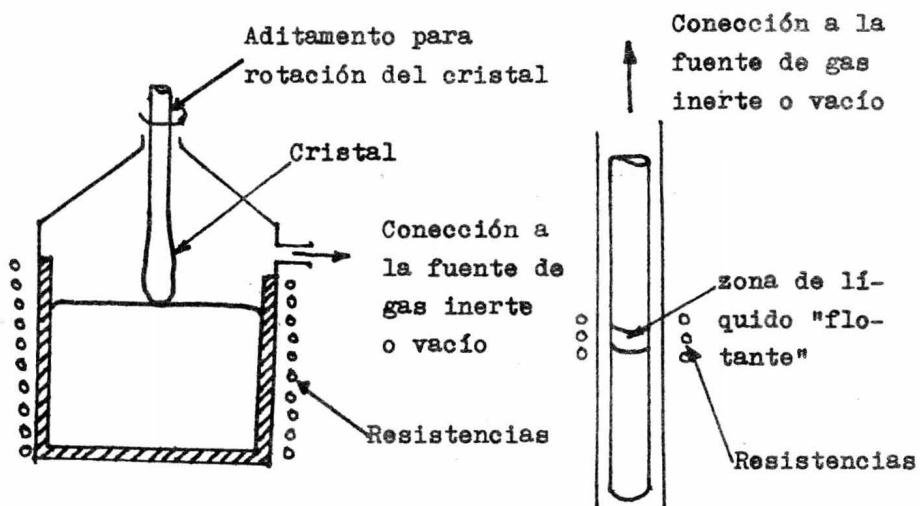
Los objetivos básicos del flujo de calor de toda técnica de crecimiento son:

1) Obtener un gradiente térmico a través de la interfaz líquido-sólido que se pueda sostener en equilibrio, es decir estable, sin movimiento de la interfaz.

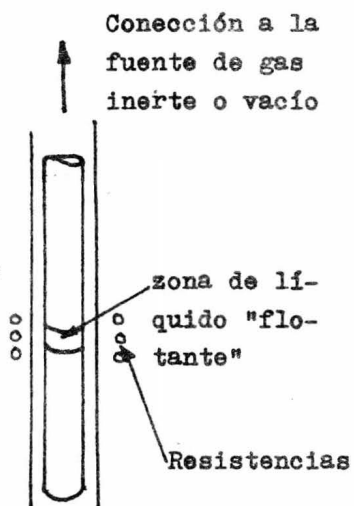
2) Subsecuentemente mover o alterar este gradiente en tal forma que la interfaz líquido-sólido se mueva a una velocidad controlada.



(a)



(b)



(c)

Figura 1. Ejemplos de métodos de crecimiento de cristales. (a) método de la navicilla; (b) arran<sup>o</sup>amiento de cristal; (c) zona flotante.



## REDISTRIBUCION DE SOLUTO

La solidificación de muchos metales y no metales inorgánicos se ha calculado por la suposición de que existe equilibrio en la interfaz durante el crecimiento de los cristales, o sea que puede haber grandes gradientes de concentración en el líquido y sólido durante la solidificación, habiendo sólo una barrera despreciable para transportar los átomos a través de la interfaz. Si suponemos un cristal simple de una aleación de composición  $C_0$  como se ve en la figura 2, que vamos a hacer crecer con un frente plano, entonces se puede obtener equilibrio en la interfaz líquido-sólido a temperaturas inferiores a la temperatura liquidus  $T_L$ . Si la solidificación ocurre a la temperatura  $T'$ , la concentración de equilibrio requiere que las composiciones del líquido y sólido en la interfaz,  $C_L'$  y  $C_S'$  respectivamente, estén fijadas por el diagrama de fases. Las composiciones alejadas de la interfaz pueden ser diferentes, pero la condición de equilibrio en la interfaz requiere que si se especifica  $T'$ ,  $C_L'$ , ó  $C_S'$ , las otras dos sean fijadas por el diagrama de fases.

En la solidificación bajo estas condiciones, es conveniente definir un radio de partición de equilibrio  $K$ , donde:

$$K = \frac{C_S'}{C_L'} \quad (1)$$

Cuando el liquidus y solidus son líneas rectas como en

la figura 2, K es una constante.

La segregación resultante ha sido estudiada y tratada matemáticamente por varios investigadores. Notable entre estos trabajos ha sido el de Pfann, quién demostró que es posible eliminar o mejorar la segregación de soluto por medio de una variación apropiada de las condiciones de equilibrio.

Los tratamientos de segregación que se aplican al enfriamiento o a la zona de fusión son incompletos. En estos tratamientos se expresa la concentración en el sólido como una función de  $f_s$ , la fracción solidificada, esta expresión se obtiene fácilmente igualando al soluto rechazado cuando una pequeña cantidad de sólido se forma, con el incremento de soluto resultante en el líquido. Este balance da:

$$(C_L - C_S') df_s = (1 - f_s) dC_L \quad (2)$$

Ahora, sustituyendo el radio de partición de equilibrio e integrando desde  $C_S' = KC_0$  a  $f_s = 0$ , se produce la composición del sólido en la interfaz líquido-sólido  $C_S'$  como una función de la fracción sólida.

$$C_S' = KC_0 (1 - f_s)^{K-1} \quad (3)$$

La ecuación se basa en las siguientes suposiciones:

- 1.- La difusión en el sólido es despreciable
- 2.- La difusión en el líquido es completa (es decir, la concentración en el líquido es uniforme a cualquier tiempo)

### 3.- K es constante.

Sin embargo, la segunda suposición es falsa, ya que Frenkel y Jost demostraron que el coeficiente de difusión es de 1 a 10  $\text{cm}^2/\text{día}$ , para todos los metales líquidos que ellos estudiaron. La velocidad de difusión de soluto en el líquido, que se calculó a partir de este valor del coeficiente de difusión, no es suficientemente grande para la suposición de completa - difusión en el líquido y no es válida bajo las condiciones usadas para la producción de cristales simples.

La mezcla del soluto debida a la convección, tenderá a nivelar la concentración de soluto en el líquido. Sin embargo la convección se puede eliminar usando un tubo vertical para el crecimiento de cristales, de forma que la variación de la densidad del líquido con la temperatura, a lo largo del espécimen resultará con la parte menos densa del líquido en la zona superior. Entonces la mezcla debida a la convección natural se evitará. Puesto que la convección natural será reducida con un decrecimiento en el gradiente de temperatura, para especímenes de pequeña sección transversal habrá poca convección debido al reducido espacio aprovechable. Para especímenes de sección transversal grande, la convección debe ser rápida relativamente, para remover completamente la capa de alta concentración de soluto que se forma adyacente a la interfaz en crecimiento, antes que la capa solidifique.

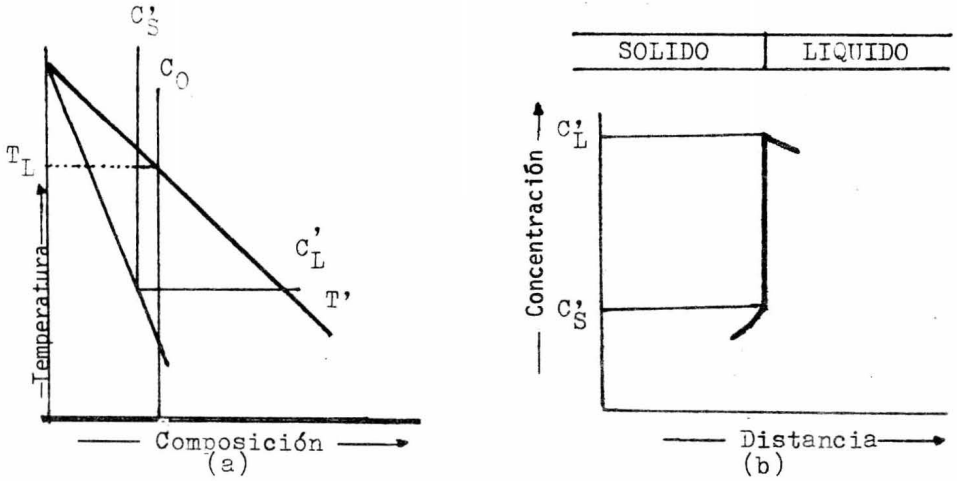


Figura 2. Solidificación de una aleación con equilibrio en la interfaz líquido-sólido. (a) diagrama de fases; (b) perfil de composición a través de la interfaz.

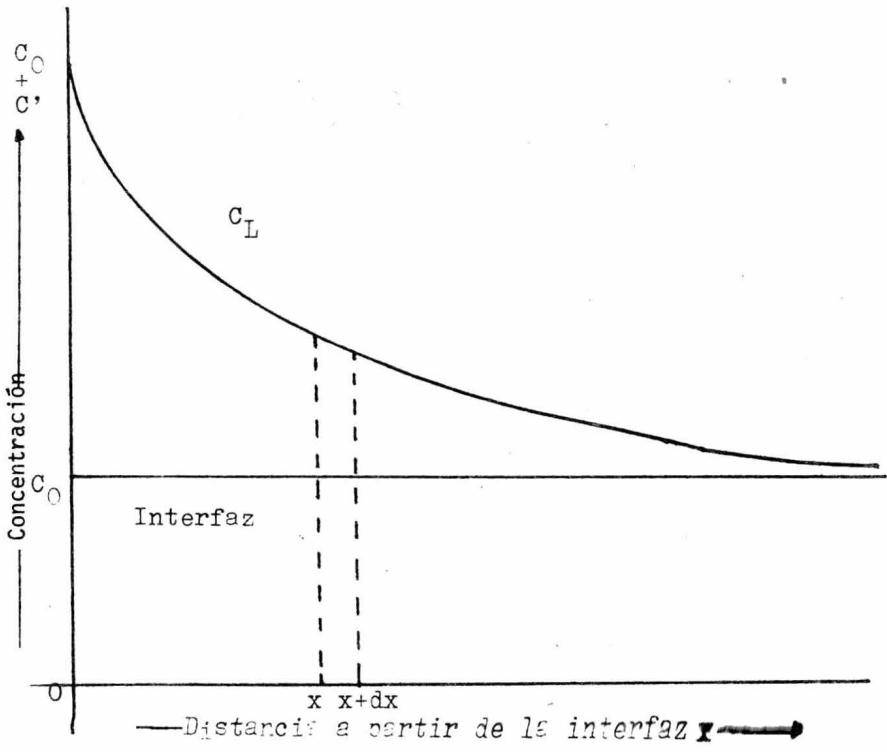


Figura 3. Distribución en estado estacionario,  $C_L$ , de soluto en el líquido enfrente de la interfaz líquido-sólido en enfriamiento

### Redistribución de soluto en el enfriamiento normal

Se hacen las siguientes suposiciones:

- 1.- La difusión en el sólido es despreciable
- 2.- El valor de  $K$  es constante
- 3.- La convección en el líquido es despreciable

Puesto que las líneas liquidus y solidus en muchos diagramas de equilibrio son ligeramente curvas,  $K$  variará. Sin embargo se puede encontrar una  $K$  promedio para el rango de concentración considerado. Ahora bien, cuando  $K < 1$ , quiere decir que la solubilidad del soluto en el sólido es menor que en el líquido. Esto corresponde a un rechazo de átomos de soluto por el sólido, cuando éste está en formación, y por lo tanto a una concentración que se incrementa progresivamente de soluto en el líquido remanente.

Si la concentración de soluto en el líquido es  $C_0$ , entonces la capa inicial del sólido que se va a formar tendrá una concentración de soluto igual a  $K C_0$ . Conforme el cristal crece, la concentración del líquido crecerá debido al soluto rechazado desde la interfaz; esto causará que la concentración del sólido se incremente también. Este incremento de concentración continuará hasta que una condición de estado estacionario se obtenga. En este punto, la concentración del sólido adyacente a la interfaz, habrá alcanzado un valor estacionario y la distribución de soluto en el líquido cerca de la interfaz será constante también.

Si la forma de la distribución del líquido  $C_L$ , es como está graficado en la figura 3, y  $C_0$  es la concentración inicial en el líquido, 2 factores influyen en la forma de  $C_L$ , y ellos son:

a.- La difusión en el líquido tiende a expandir la uniformidad de soluto a través de la aleación fundida a una velocidad gobernada por el coeficiente de difusión  $D_L$  ( $\text{cm}^2/\text{seg}$ ).

b.- El proceso de enfriamiento, el cual actúa como una fuente de soluto en la interfaz entre el líquido y el sólido. La velocidad de enfriamiento es medida por el avance de la interfaz,  $R$  ( $\text{cm}/\text{seg}$ ).

Considerando la figura 3, la cantidad de soluto en difusión dentro de una unidad de área de frente  $x$  es  $D_L(dC_L/dx)$ , la cantidad que se difunde fuera del frente  $x + dx$  es:

$D_L(dC_L/dx)x + dx$ . Por lo tanto, el flujo neto dentro de un elemento de volumen es  $D_L(d^2C_L/dx^2)$  por unidad de volumen. Si se considera la interfaz líquido-sólido como el origen, y el enfriamiento está representado por el movimiento de la distribución del líquido pasado a la velocidad  $R$ , entonces el flujo neto fuera del mismo elemento de volumen debido al enfriamiento es  $RdC_L/dx$ . Por consecuencia, la ecuación diferencial que describe una distribución estacionaria con respecto a este sistema coordinado es:  $D_L d^2C_L/dx^2 + RdC_L/dx = 0$  (4)  
lo cual da una solución:

$$C_L = C_L' \exp\left(-\frac{R}{D_L} X'\right) + C_0 \quad (5)$$

donde  $C_L'$  ya está especificado como la concentración de soluto en el líquido en la interfaz, y la variable  $x'$  denota la distancia en frente de la interfaz.

La pasada ecuación demuestra que la distribución del líquido es exponencial y que su "constante de decaimiento" se determina por el radio de la velocidad de crecimiento al coeficiente de Difusión ( $R/D_L$ ). El valor de  $D_L$  dado por Frenkel es aproximadamente de 1 a 10  $\text{cm}^2/\text{día}$  para todos los metales líquidos, mientras que  $R$  puede ser variada. Una medida de la "distancia característica" de la distribución, es decir, donde  $C_L$  ha caído a  $C_0 + C_L'/e$  de su valor en la interfaz, está graficada en la figura 4 para varios valores de  $R$ .

La influencia de la convección sobre la distribución de soluto en el líquido, dependerá de las diferencias de temperatura en el líquido y de la velocidad de crecimiento del cristal. La convección natural es causada por la presencia de diferencias de temperatura en el líquido. Esta convección tenderá a la más baja distribución de soluto  $C_L$ , especialmente si la distribución se extiende lejos dentro del líquido. Un incremento de la velocidad de crecimiento, sin embargo, servirá para decrecer el efecto de la convección por dos causas:

- 1.- Para velocidades grandes de crecimiento, la redistribución de soluto exponencial tiene una gran constante de decaimiento y no se extiende muy lejos de la parte superior

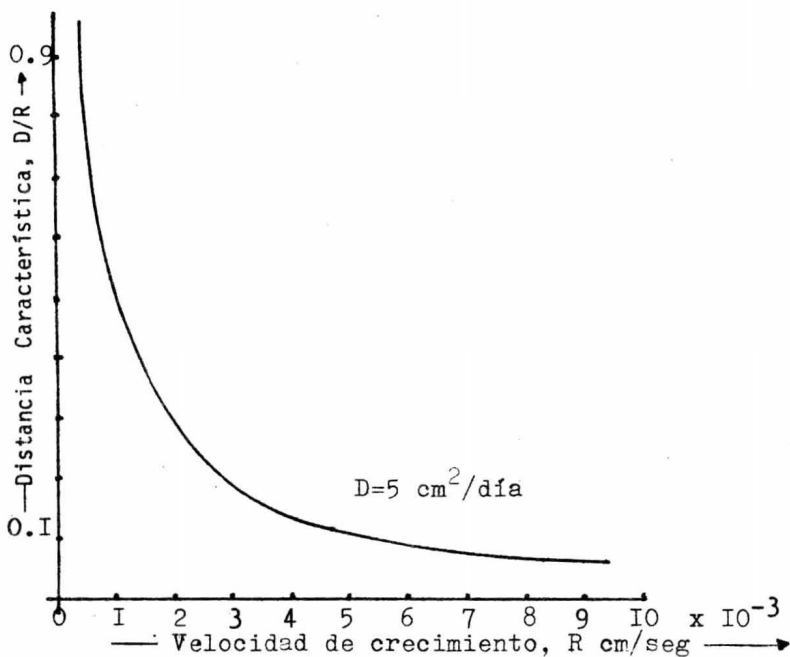


Figura 4. "Distancia característica en función de R.

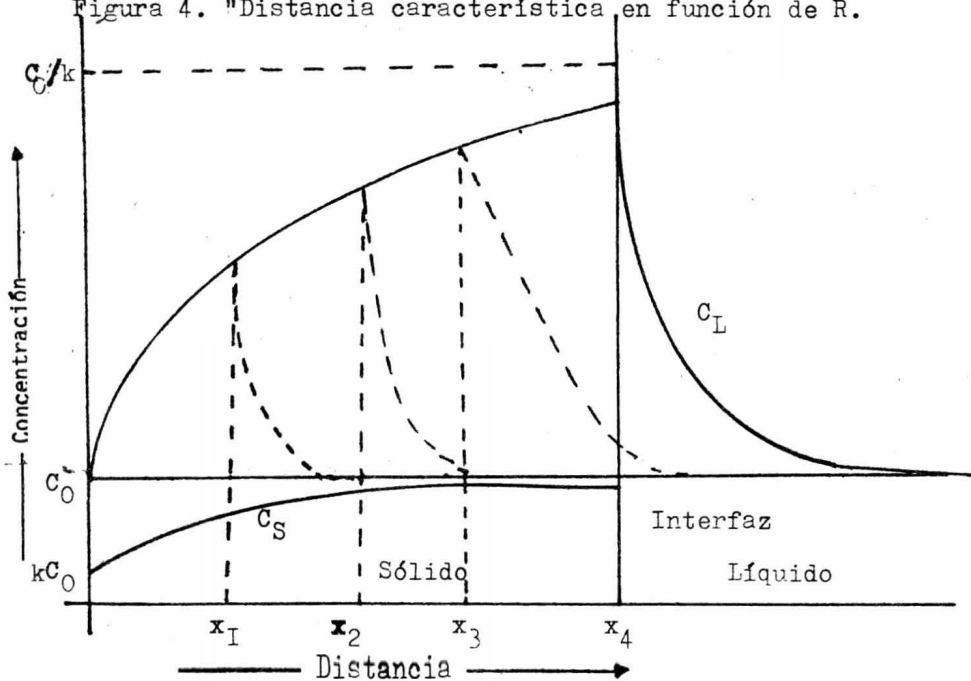


Figura 5. Distribución de soluto en el líquido en la primera parte de el espécimen a solidificar.



de la interfaz, pero cae rápidamente a  $C_0$ , esta distribución puede permanecer enteramente dentro de la capa "estancada" - adyacente a la interfaz, la cual no sería afectada apreciablemente por la convección.

2.- Puesto que el crecimiento es rápido, habrá poco tiempo para la convección y así alterar la distribución  $C_L$ .

La concentración en el sólido  $C_S$ , se eleva desde su valor inicial  $K C_0$  a su valor de equilibrio y mantienen esta concentración conforme la solidificación avanza. Cuando el valor estacionario ha sido alcanzado, la cantidad de soluto en la región justo arriba de la interfaz debe ser constante; por lo tanto, la cantidad de soluto que abandona el líquido mientras la interfaz está avanzando por unidad de distancia debe ser igual a la cantidad de soluto que entra a la región concernida. Debido a esto, la concentración del sólido debe igualar a la concentración del líquido no perturbado, es decir  $C_0$ . Si  $C_S < C_0$ , no habría un balance en el sistema, tal que el exceso de soluto elevaría la distribución exponencial en  $C_L$ , el cual volvería a elevar a  $C_S$  con respecto a  $C_0$ . Si  $C_S > C_0$ , entonces el sólido estaría absorbiendo más de lo que la fuente está proporcionando, y así tendería a bajar el exponencial en  $C_L$ , el cual conduce a  $C_S$  hacia  $C_0$ .

Ahora considerando la figura 3, las condiciones de estado estacionario permiten que  $C_S = C_0$ , y  $C_L' = C_0 / K - C_0$  en la

interfaz, por lo tanto la ecuación (5) llega a :

$$C_L = C_0 \left\{ 1 + \frac{1-K}{K} \exp \left( -\frac{R}{D_L} X' \right) \right\} \quad (6)$$

De la ecuación anterior se puede calcular la forma de la distribución del sólido  $C_S$  arriba del nivel de equilibrio.

La curva de concentración de soluto en el sólido en el inicio del cristal debe satisfacer las siguientes condiciones:

1.- Debe surgir desde  $K C_0$  en el inicio del cristal

2.- Debe tender asintóticamente a  $C_0$ , con la distancia a lo largo del cristal.

3.- Debe surgir continuamente desde  $K C_0$  a  $C_0$

4.- De la figura 5, el área entre  $C_0$  y  $C_S$  debe ser igual al área entre  $C_L$  y  $C_0$  para la "conservación del soluto"

Si se supone que la velocidad de aproximación de  $C_S$  a  $C_0$  con la distancia a lo largo del espécimen es proporcional a  $(C_0 - C_S)$  a cualquier distancia  $x$ , medida desde el inicio del espécimen, sigue la forma exponencial. La justificación para esta suposición es que parece la más plausible y es la suposición más simple posible que fija las cuatro condiciones límites.

Usando esta suposición y las cuatro condiciones límites citadas,  $C_S$  se deriva de la siguiente forma, con la ayuda de la figura 5:

$C_0$  = Concentración del soluto en el metal fundido antes de que empiece la solidificación,

$x$  = Distancia medida desde el inicio del espécimen,

$C_S$  = Concentración del soluto como una función de  $x$ .

$K$  = Radio de partición de equilibrio.

Suponer que la velocidad de aproximación de  $C_S$  a  $C_0$  con  $x$ , es proporcional a  $(C_0 - C_S)$  a cualquier  $x$ . Entonces:

$$\frac{d(C_0 - C_S)}{dx} = -\alpha (C_0 - C_S)$$

Donde  $\alpha$  = una constante. La solución de esta ecuación es:

$$C_0 - C_S = Ae^{-\alpha x} + B$$

Donde A y B son constantes. Puesto que  $(C_0 - C_S) \rightarrow 0$  conforme  $x \rightarrow \infty$ ,  $B = 0$  y

$$C_S = C_0 - Ae^{-\alpha x}$$

Aplicando la condición (1.-)

$$C_S = KC_0 \text{ cuando } x = 0$$

$$KC_0 = C_0 - A$$

$$A = C_0(1-K)$$

Por lo tanto:

$$C_S = C_0 - C_0(1-K)(e^{-\alpha x})$$

$$C_S = C_0 \left\{ (1-K)(1 - e^{-\alpha x}) + K \right\}$$

Esta ecuación satisface las condiciones (2.-) y (3.-)

La condición (4.-) se satisface por una adecuada selección de  $\alpha$ , como sigue: El área  $A_1$  entre  $C_L$  y  $C_S$  es:

$$A_1 = C_0 \frac{1-K}{K} \frac{D_L}{R}$$

El área  $A_2$  entre  $C_0$  y  $C_S$  es

$$A_2 = \frac{1}{\alpha} C_0(1-K)$$

La condición  $A_1 = A_2$  conduce a:

$$\alpha = \frac{KR}{D_L}$$

de esto:

$$C_S = C_0 \left\{ (1-K) \left[ 1 - \exp\left(-K \frac{R}{D_L} x\right) \right] + K \right\} \quad (7)$$

Donde  $x$  es la distancia medida desde el inicio del cristal. La elevación de  $C_S$  está ilustrada en la figura 5, y similarmente la "distancia característica" de la distribución es:  $x = D_L/KR$  (en cm); en tal punto:

$$C_S = C_0 \left\{ (1-K) \left(1 - \frac{1}{e}\right) + K \right\}$$

La región, antes que las condiciones de equilibrio sean alcanzadas, puede ser llamada región de transición.

### SUBENFRIAMIENTO CONSTITUCIONAL

El líquido enfrente de una interfaz en avance, se puede subenfriar por dos diferentes razones: la interfaz puede estar a una temperatura inferior, a la cual el sólido y el líquido estarían en equilibrio y, por lo tanto, el líquido adyacente estaría también subenfriado.

La segunda causa de un subenfriamiento surge solamente en metales impuros y aleaciones, y se relaciona a la distribución de soluto en el líquido. Esta causa fué descrita por Rutter y Chalmers quienes la describieron como subenfriamiento constitucional. La palabra constitucional indica que el subenfriamiento surge de un cambio en composición, no en temperatura.

Si la interfaz está exactamente a la temperatura líquida de equilibrio y cada punto enfrente de la interfaz está a una temperatura superior a la líquida; entonces si cualquier inestabilidad causa una protuberancia que se formaría enfrente de la interfaz plana, se encontraría en un medio sobrecalentado y se refundiría. Esto representa la condición necesaria para la solidificación de frente plano estable.

Por el lado contrario, si el líquido se encuentra inmediatamente enfrente de la interfaz está a una temperatura inferior a la temperatura líquida de equilibrio, éste estará subenfriado. De acuerdo a la teoría de el subenfriamiento --

constitucional, este subenfriamiento da como resultado una in estabilidad de el frente plano, puesto que cualquier protuberancia que se forme enfrente de la interfaz se encontrará en un líquido subenfriado y por lo tanto no desaparecerá.

Para desarrollar cuantitativamente el criterio de el sub enfriamiento constitucional es necesario considerar el flujo de masa y el flujo de calor solamente en la interfaz. El gradien te de soluto en el líquido enfrente de la interfaz esta dado por:

$$\left(\frac{dC_L}{dx'}\right)_{x'=0} = -\frac{R}{D_L} C_L^i (I-k) \quad (8)$$

Suponiendo que hay equilibrio en la interfaz plana, la pendiente de la curva de la temperatura liquidus de equilibrio con tra la distancia  $x'$  a partir de la interfaz esta relacionada con la composición de el líquido  $C_L$  por la pendiente de la li nea liquidus  $m_L$ .

$$\left(\frac{dT_L}{dx'}\right)_{x'=0} = m_L \left(\frac{dC_L}{dx'}\right)_{x'=0} \quad (9)$$

El subenfriamiento constitucional está ausente cuando el gra diente térmico en el líquido,  $G_L$ , en la interfaz es igual o más grande que  $(dT_L/dx')_{x'=0}$ . Combinando esta afirmación con las ecuaciones 8 y 9, y con  $C_S^i = k C_L^i$  se obtiene el criterio de el subenfriamiento constitucional, esto es, un frente pla-

no es estable cuando:

$$\frac{G_L}{R} \gg - \frac{m_L C_S' (I-k)}{k D_L} \quad (I0)$$

La ecuación I0 se aplica a pesar de la ausencia o presencia de la convección puesto que existe una capa laminar próxima a la interfaz en solidificación a pesar de el grado de convección. En estado estacionario, sin convección,  $C_S' = C_0$  y la ecuación I0 llega a ser el criterio de el subenfriamiento constitucional derivado originalmente por Chalmers.

$$\frac{G_L}{R} \gg - \frac{m_L C_0 (I-k)}{k D_L} \quad (II)$$

Cuando la convección es suficientemente vigorosa, pero a pesar de esta convección aún existe una capa laminar y su pequeño pero finito gradiente de concentración, la ecuación II llega a ser en este caso:

$$\frac{G_L}{R} \gg - \frac{m_L C_\infty (I-k)}{D_L} \quad (I2)$$

donde  $C_\infty$  es la composición de la masa líquida y es igual a  $C_0$  para una pequeña cantidad solidificada a partir de una gran masa fundida.

## ESTABILIDAD DE LA INTERFAZ

Mullins y Sekerka aplicaron un análisis de perturbación para calcular las condiciones de una interfaz plana líquido-sólido durante la solidificación direccional de una aleación binaria diluida. Para un rango ordinario de velocidades de crecimiento, las condiciones resultantes para la estabilidad involucran solamente modificaciones menores a el criterio de el subenfriamiento constitucional. Los autores notaron, sin embargo, que a altas velocidades de crecimiento la capilaridad produce un considerable aumento en la estabilidad.

Un análisis de perturbación similar se aplicó a un problema más complejo: una interfaz compuesta plana. Un tratamiento simplificó este problema por medio de la suposición de que en todos los puntos sobre la interfaz perturbada se mantienen condiciones extremas de crecimiento.

El criterio resultante para la estabilidad se puede aproximar, a bajas velocidades de crecimiento por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{G_L}{R} > \frac{m' (C_0 - C_E)}{D_L} \left( \frac{K_S + K_L}{2K_L} \right) \quad (13)$$

Donde  $C_0$  es la composición de la aleación,  $C_E$  es la composición eutéctica,  $D_L$  es el coeficiente de difusión en el líquido,  $K_S$  y  $K_L$  son las conductividades térmicas de el sólido y el



líquido respectivamente. La pendiente liquidus efectiva  $m'$  es ta dada por:

$$m' = \frac{m_{\beta} (\zeta^2 - AM^{-1})}{(\zeta^2 + A)} \quad (I4)$$

donde  $M = m_{\beta}/m_{\alpha}$  es el radio de las pendientes liquidus para las dos fases,  $A = a_{\beta}/a_{\alpha}$  es el radio de las energías de superficie sólido-líquido, y  $\zeta = \lambda_{\beta}/\lambda_{\alpha}$  es el radio de las anchuras laminares. La ecuación I4 es equivalente a la mucho más complicada expresión para  $m'$  dada en el artículo original. Estas ecuaciones fueron demostradas para adaptar datos sobre Sn-Pb de Mollard y Flemings mucho mejor que el simple criterio de el subenfriamiento constitucional, empleando  $m_{\beta}$  más bien que  $m'$ . Recientemente, esta teoría de la estabilidad se aplicó a capilaridad y subenfriamiento crítico.

El hecho significativo de esta teoría es que  $m'$  cambia de ~~signo~~ donde  $\zeta^2 = A M^{-1}$ . Entre esta composición y la composición eutéctica la teoría predice una interfaz plana estable aún para  $G/R = 0$ . Este rango de absoluta estabilidad es solamente un pequeño por ciento en el sistema Sn-Pb. Sería deseable probar esta predicción en otros sistemas donde este rango pudiera ser más grande, preferiblemente en un sistema donde se tomen en consideración las dos energías de superficie.

Este simple tratamiento se ha criticado en favor de una aproximación alternada en la cual se apliquen unas cuantas -

limitaciones. Esta teoría compleja, sin embargo, no concuerda con lo experimental tan bien como lo hace la simple teoría sobre limitada aparentemente, por razones que aún no están muy claras.

### CRECIMIENTO COMPETITIVO

Si una dendrita no puede crecer tan rápidamente como una interfaz compuesta, entonces prevalecerá la estructura compuesta. Este simple concepto de el crecimiento competitivo, resultante de los experimentos de Koepler en eutécticos orgánicos, puede aplicarse también a sistemas metálicos.

Hunt y Jackson hicieron una aplicación cuantitativa de este concepto para predecir la transición dendrítico-laminar en aleaciones Sn-Pb.

La velocidad de crecimiento de una interfaz eutéctica compuesta,  $R_C$ , se incrementa con el subenfriamiento a una temperatura inferior a la temperatura eutéctica  $T_E$  de acuerdo a fórmula  $\alpha_C R_C^{1/2} = (T_E - T)$ , donde  $\alpha_C$  es una constante. La velocidad de crecimiento dendrítico  $R_D$  se incrementa similarmente con el subenfriamiento inferior a la temperatura liquidus apropiada. Por lo tanto,  $\alpha_D R_D^{1/2} = m (C_0 - C_E) + T_E - T$ . Se establece entonces el límite entre el crecimiento dendrítico y el crecimiento compuesto por medio de  $R_C = R_D = R$ , resultando en  $m (C_0 - C_E) = (\alpha_D - \alpha_C) R^{1/2}$ .

Este cálculo no incluye gradientes de temperatura. Subsecuentemente Jackson extendió estos argumentos para incluir gradientes de temperatura en un intento de explicar los datos de Mollard y Flemings. La velocidad máxima de crecimiento dendrítico esperada en la zona de subenfriamiento constitucional se

calculó e igualó con la velocidad de crecimiento compuesto. Este cálculo es cuestionable, sin embargo, debido a que es necesario sobresimplificar el complejo problema de el crecimiento dendrítico en la composición y los gradientes de temperatura al frente de una interfaz compuesta en avance.

## MECANISMO DE CRISTALIZACION EN EL SISTEMA EUTECTICO Sn-Pb.

La solidificación eutéctica se lleva a cabo por nucleación y crecimiento. El hecho principal de la cristalización eutéctica es el crecimiento simultaneo de las dos fases.

## Nucleación

Para estudiar los efectos nucleantes de una de las fases primarias se fundió una aleación eutéctica de pureza comercial y se comparó contra una muestra de la fase primaria bajo una atmósfera inerte; subsecuentemente el espécimen fue llevado a el equilibrio a unos cuantos grados arriba de la temperatura eutéctica. Se registró la temperatura durante el enfriamiento de el espécimen y las curvas de enfriamiento mostraron que solamente una de las fases primarias es efectiva en la nucleación de el eutéctico. Los datos demostraron que cuando la solidificación se realizó sin algún subenfriamiento, la cristalización de el eutéctico dependió de la fase primaria. Los límites de grano de la fase primaria continuaron dentro de el eutéctico. Cuando el estaño fue la fase primaria, los cristales de estaño nuclearon el eutéctico Sn-Pb. Cuando el plomo fue la fase primaria, el metal subenfrió y no hubo relación entre la estructura de plomo y la de el eutéctico, es decir el plomo no es activo en la nucleación de el eutéctico Sn-Pb. Como consecuencia de esto el plomo nuclea en un nucleo extra-

ño y alrededor de estos cristales de plomo el estaño forma un halo durante la solidificación a causa de que el plomo no nuclea el eutéctico. Esto confirma lo encontrado por Sundquist y Mondolfo. Ellos encontraron que una de las fases eutécticas actuó como nucleante a un grado considerablemente bajo de subenfriamiento y la otra fase no, es decir solamente una de las fases primarias en un sistema eutéctico actúa como un nucleante efectivo. En ninguno de los sistemas que estos autores investigaron las dos fases actuarán como nucleantes efectivos. En algunos sistemas ó una u otra fase fue efectiva.

#### Crecimiento Laminar

Solamente usando metales con una pureza de 99.999% se puede lograr la formación de estructuras compuestas. A velocidades de crecimiento pequeñas la interfaz puede ser plana, de acuerdo a lo anteriormente dicho. El hecho especial característico de la solidificación eutéctica es el arreglo mutuo de las dos fases lo cual puede resultar en una variedad de estructuras.

Crecimiento Laminar. Considerar una aleación de composición eutéctica exactamente creciendo con un frente plano. Conforme la fase  $\alpha$  crece, rechaza átomos de B hacia el líquido, similarmente la fase  $\beta$  rechaza átomos de A.

Las laminillas en crecimiento no siempre avanzan en línea recta: muchas veces una fase precede a la otra. Por lo tanto, la difusión longitudinal a lo largo de la fase conductora existirá en adición a la difusión lateral que continúa enfrente de la interfaz.

Tiller derivó una ecuación para el comportamiento de una fase sobre la otra, pero no se pudo resolver con atención a la fase conductora. Tiller supuso que las puntas de las laminillas fueron convexas con unos surcos relativamente profundos entre laminillas vecinas como se muestra en la figura 6.

Sin embargo algunas observaciones directas de el frente de solidificación muestra que al menos algunos de los sistemas exhiben puntas de laminillas más bien cortantes y agudas. La distancia de difusión longitudinal es igual a la conductora,  $d_{\alpha}$ . Si se supone que la concentración eutéctica está donde las dos fases se encuentran, las distancias de difusión total están dadas por:

$$I_{\alpha} = \frac{\lambda_{\alpha}}{2} + d_{\alpha} \quad \text{y} \quad I_{\beta} = \frac{\lambda_{\beta}}{2} \quad (15)$$

Siguiendo el razonamiento de Tiller, se supone que los flujos de soluto dentro y fuera de la esquina donde la laminilla se encuentra son iguales. La diferencia de concentración entre el punto medio de la laminilla y la esquina es  $\Delta c_L^i = c_L^i - c_E$ . Donde  $c_L^i$  es la concentración de B enfrente de la fa-

se  $i$  y  $C_E$  es la concentración eutéctica. Con los índices correspondientes a las dos fases, los gradientes de concentración están dados por:

$$\frac{\Delta C_L^\alpha}{I_\alpha} \simeq - \frac{\Delta C_L^\beta}{I_\beta} \quad (I6)$$

de la ecuación I5:

$$\frac{I_\alpha}{I_\beta} = \frac{\lambda_\alpha + 2 d\alpha}{\lambda_\beta} \quad (I7)$$

Combinando las ecuaciones I6 y I7:

$$\frac{\Delta C_L^\alpha}{\Delta C_L^\beta} = - \frac{\lambda_\alpha + 2 d\alpha}{\lambda_\beta} \quad (I8)$$

La pendiente de el liquidus en el diagrama de fases puede ser relacionado a  $\Delta C_L^i$  y  $\Delta T_m$ , donde  $\Delta T_m$  es el grado de subenfriamiento. Una cantidad definida de subenfriamiento se requiere siempre para manejar el proceso de crecimiento, pero es ta cantidad puede ser pequeña. De la figura 7:

$$m_\alpha = \frac{\Delta T_m}{\Delta C_L^\alpha} \quad \text{y} \quad m_\beta = \frac{\Delta T_m}{\Delta C_L^\beta}$$

eliminando  $\Delta T_m$ :

$$\frac{\Delta C_L^\alpha}{\Delta C_L^\beta} = \frac{m_\beta}{m_\alpha} \quad (I9)$$



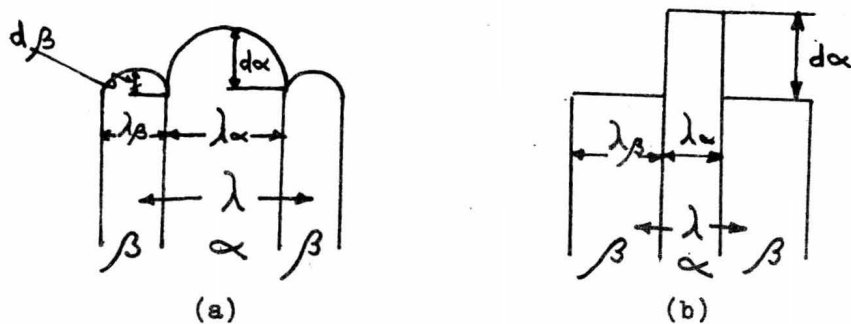


Figura 6. Representación esquemática del crecimiento laminar. (a) Puntas convexas de laminilla; (b) Puntas rectangulares de laminilla.

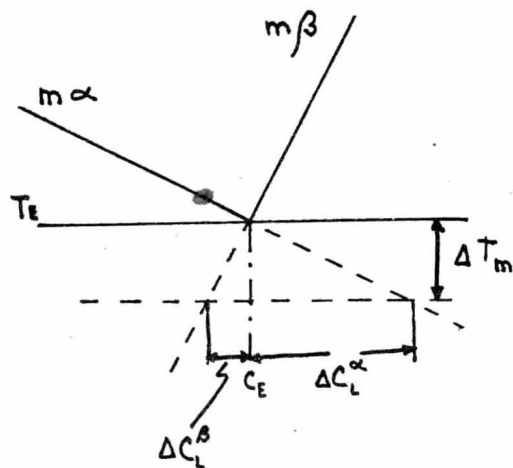


Figura 7. Diagrama de fases.

y combinando 18 y 19:

$$\frac{m_{\beta}}{m_{\alpha}} = - \frac{\lambda_{\alpha} + 2 d_{\alpha}}{\lambda_{\beta}} \quad (20)$$

El radio de los espaciamentos laminares es igual a el radio de las fracciones de volumen

$$\frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\beta}} = \frac{V_{\alpha}}{V_{\beta}} \quad (21)$$

combinando 20 y 21:

$$d_{\alpha} = - \frac{\lambda_{\alpha}}{2} \left( \frac{m_{\beta}}{m_{\alpha}} \frac{V_{\beta}}{V_{\alpha}} + 1 \right) \quad (22)$$

Esta expresión basada en suposiciones simples da la conducción de la fase  $\alpha$  sobre la fase  $\beta$  durante el crecimiento laminar. La magnitud de la conducción esta determinada por el parametro  $\frac{m_{\beta}}{m_{\alpha}} \frac{V_{\beta}}{V_{\alpha}}$ , el cual se puede calcular por medio de los valores derivados de el diagrama de fases. Cuando la conducción es relativamente grande parece razonable esperar la mutua influencia de el crecimiento de las dos fases sea pequeño y entonces se pueden desarrollar microestructuras anómalas o degeneradas. En los cálculos anteriores se supone que el crecimiento es laminar por lo tanto no se han tomado en cuenta el efecto de la nucleación y las energías interfaciales, ambas pueden ser de gran importancia en la solidificación eutéctica.

En todos los calculos anteriores de subenfriamiento de la interfaz y forma de la interfaz es necesario especificar como se relacionan R y el espaciamiento laminar  $\lambda$ . Donde  $\lambda = \lambda_{\alpha} + \lambda_{\beta}$ . Alternativamente, el problema se puede resolver especificando el subenfriamiento y la velocidad de crecimiento.  $\lambda$ ,  $\Delta T_m$  y R estan relacionadas por una expresi3n de la forma:

$$\Delta T_m = A R \lambda + \frac{B}{\lambda} \quad (23)$$

donde A y B son constantes dependientes de el sistema de aleaci3n particular. En la figura 8 se demuestra esquemáticamente una soluci3n a esta ecuaci3n. Para una velocidad de interfaz fija, todas las ecuaciones precedentes se pueden satisfacer para un rango de  $\Delta T_m$  y  $\lambda$ , como se demuestra por la curva. Los datos experimentales, sin embargo, no muestran tal ambigüedad. Para cada R se obtiene un espaciamiento, como se demuestra de datos sobre muchos sistemas. Para decidir que espaciamiento a doptar, lo más simple es que el crecimiento sea preferido, es decir un mínimo subenfriamiento para una velocidad dada, ó equivalentemente, una máxima velocidad para un subenfriamiento dado; esto esta representado por el punto m sobre la figura 8. Con esta condici3n, la maximizaci3n de la ecuaci3n 23 da una soluci3n completa; esto es:

$$\lambda^2 R = \frac{B}{A} \quad (24)$$

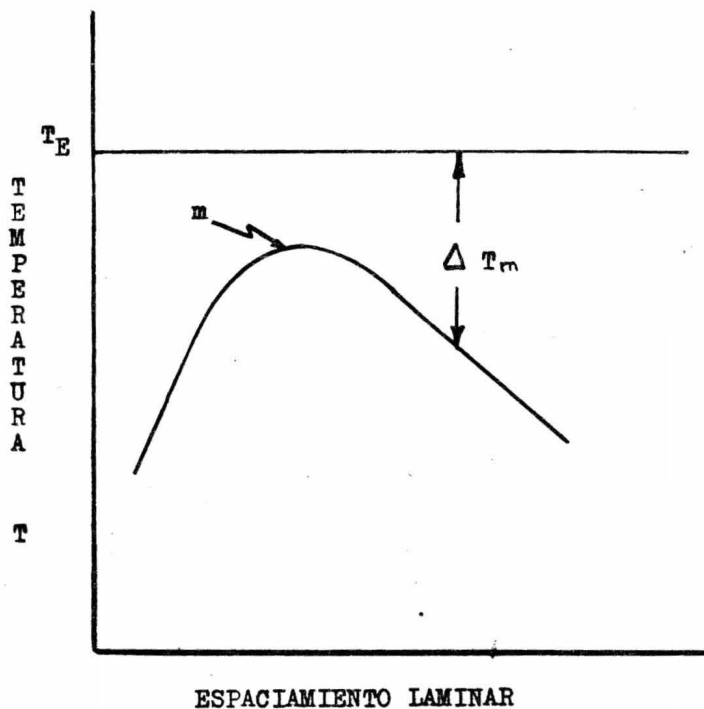


Figura 8. Cambio de la temperatura de la interfaz con el espaciamiento laminar a velocidad de crecimiento constante.

$$\frac{\Delta T_m^2}{R} = 4AB \quad (25)$$

Varios investigadores han supuesto que el crecimiento ocurre en este extremo y han derivado ecuaciones de la forma de las ecuaciones 24 y 25. En suma, la simplicidad de la derivación de estas ecuaciones y la ventaja que estas tienen de predecir cualitativamente los resultados obtenidos, las hacen muy útiles. Los experimentos sobre espaciamentos eutéticos demostraron invariablemente que  $\lambda^2 R$  es una constante.

## APARATO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se construyó un aparato de crecimiento de cristales para el estudio descrito anteriormente. Para construirlo se empleó la técnica de solidificación normal. En este caso la muestra o lingote tuvo una posición vertical y se fundió completamente excepto en la base, asimismo el horno estuvo fijo y el lingote en movimiento. El horno se diseñó para permitir bajas velocidades de la interfaz y altos gradientes térmicos en ausencia total de convección. El aparato en su sección transversal está representado en la figura 10 y en su sección externa en la figura 9.

Las necesidades de un sistema libre de convección esencialmente hicieron que se usara un horno vertical con la fuente de calor sobre el sistema de enfriamiento, así como también lingotes de pequeño diámetro.

Las simples consideraciones de flujo de calor indicaron que se debía escoger un lingote de diámetro pequeño para lograr altos gradientes térmicos.

Los lingotes se prepararon en tubos de cuarzo. La selección de aleaciones Sn-Pb ricas en estaño fué debido a que la capa límite de difusión es más densa que la masa líquida y no causaría convección. Aparentemente la única fuerza causante de la convección en este sistema es el pequeño gradiente térmico resultante de el flujo de calor de el horno hacia el espécimen.

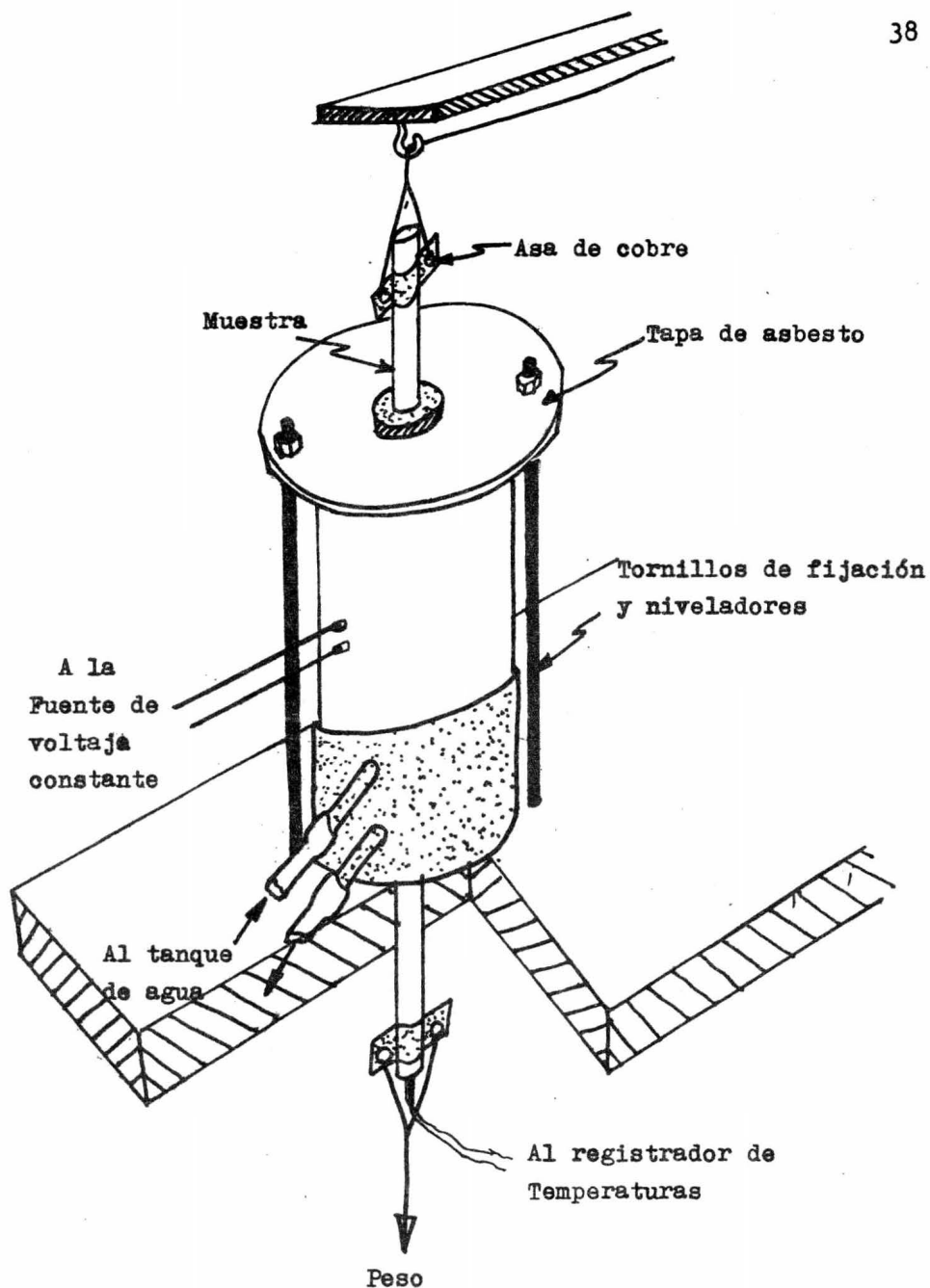


Figura 9 . Esquema externo del aparato de crecimiento de cristales

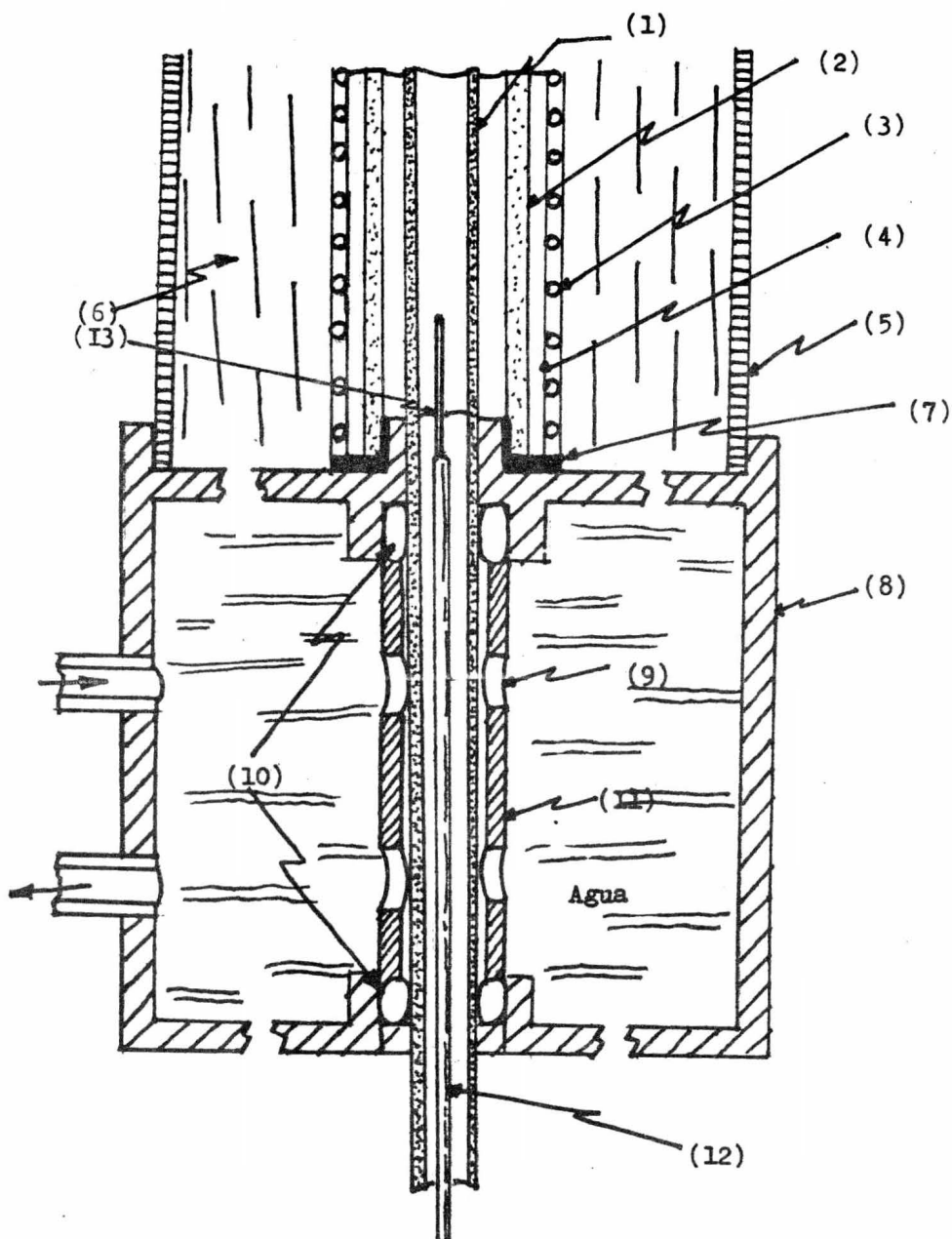


Figura 10. Sección Transversal del aparato de Crecimiento de cristales.



## DESCRIPCION DE LA FIGURA

- (1) Tubo de cuarzo
- (2) Tubo de acero inoxidable
- (3) Enrollamiento de kanthal
- (4) Cemento refractario
- (5) Tubo de aluminio
- (6) Asbesto
- (7) Mica
- (8) Cobre
- (9) Agujeros para paso de agua
- (10) Anillos de Lucita
- (11) Tubo de cobre
- (12) Termopar
- (13) Interfaz líquido-sólido

### Mecanismo de Manejo

El lingote se sujetó en la parte superior e inferior y no se movió durante una corrida excepto por su movimiento vertical hacia abajo. La parte inferior de el lingote se sujetó a un peso, este peso fue el suficiente para asegurar que la muestra bajaría y no se detendría debido a la fricción existente entre los anillos de lucita de el sistema de enfriamiento y el tubo de cuarzo que contenía a el lingote.

La parte superior de la muestra se conectó a un motor cuya velocidad de 3/4 RPM se redujó a una velocidad tangencial de 14.62 cm/hora por medio de un sistema de transmisión que requirió 3 poleas. El movimiento que el motor proporcionó a la muestra fue a una velocidad constante debido a que el motor se conectó a un regulador de voltaje. Esta velocidad constante y el sistema de transmisión dieron un movimiento suave aún a tan baja velocidad.

### SISTEMA DE CALENTAMIENTO.

Para decidir el tipo de fuente de calor que se usaría se hicieron varias consideraciones. La más importante fue la necesidad de contar con un gradiente térmico lo más grande posible, y por lo tanto un alto flujo de calor longitudinal. Otra consideración fue que cerca de la interfaz debería haber una buena zona de temperatura homogénea.

El horno se construyó con un tubo de acero inoxidable 312 como alma de una altura de 12.8 cm. y con un diámetro exterior de 2.1 cm e interior de 1.65 cm. Se uso acero inoxidable debido a que soporta cambios bruscos de temperatura. Al tubo de acero inoxidable se le cubrió con cinta de fibra de vidrio e inmediatamente una capa de cemento refractario. Una vez seco se le enrolló 2.50 metros de alambre resistivo, Kanthal, con una separación de tres milímetros entre cada vuelta, posteriormente encima de la resistencia se le puso dos capas más de cemento refractario. Para eliminar la humedad del cemento refractario en la mayor cantidad posible se introdujó el horno a una estufa durante ocho horas a una temperatura de 250°C.

La entrada de calor se reguló por medio de un controlador de temperatura Phillips. Las salidas de corriente de el controlador se conectaron a un Potenciostato con el fin de reducir el voltaje de 220 volts a 115 volts. Este voltaje de 115 volts fue el voltaje de operación de el horno. Por otra parte, a el controlador de temperaturas se conectó la punta fría de un termopar, la punta caliente estaba dentro de el horno con el objeto de verificar la temperatura de trabajo.

Este sistema de calentamiento esta' esquematizado en la figura II.

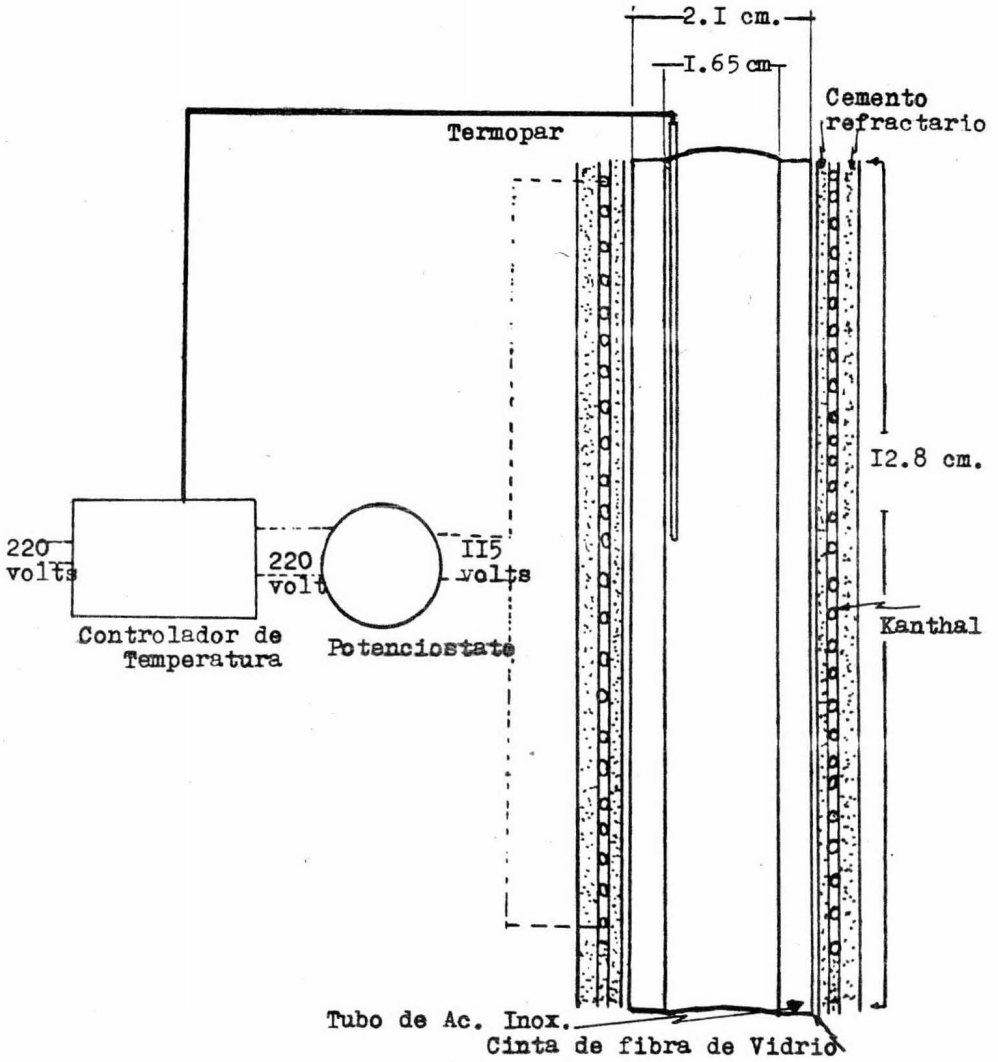


Figura II. Sistema de calentamiento.

## SISTEMA DE ENFRIAMIENTO

Consiste de un enfriador de cobre a través del cual fluye agua constantemente. El enfriador se diseñó de tal forma que el agua esta en contacto directo con el tubo de cuarzo, que contiene el espécimen, abajo de la zona fundida.

El flujo de agua se reguló por un tanque que se encontraba a una altura de 40 cm. a partir de la base de el enfriador. La única fuerza que proporcionó el flujo de agua fue la gravedad. El enfriador se selló a el tubo de cuarzo con anillos de lucita para asegurar que no ocurrieran fallas durante una corrida experimental.

Para que el flujo de agua no provocara fuerzas que actuaran sobre el tubo de cuarzo y así perturbar la interfaz, se puso entre el tubo de cuarzo y el agua un tubo de cobre con dos agujeros para el paso de agua. Las medidas de este sistema de enfriamiento y su esquema se dan en la figura I2.

### Preparación de los lingotes

Se hicieron aleaciones de Sn-Pb ricas en estaño por fusión de los metales en un recipiente de vidrio. Se usaron metales con una pureza de 99.9999%. La fusión se hizo con mecheros y al aire libre, una vez que la aleación se fundió se agitó con una delgada varilla de grafito y se le mantuvo a la tem-

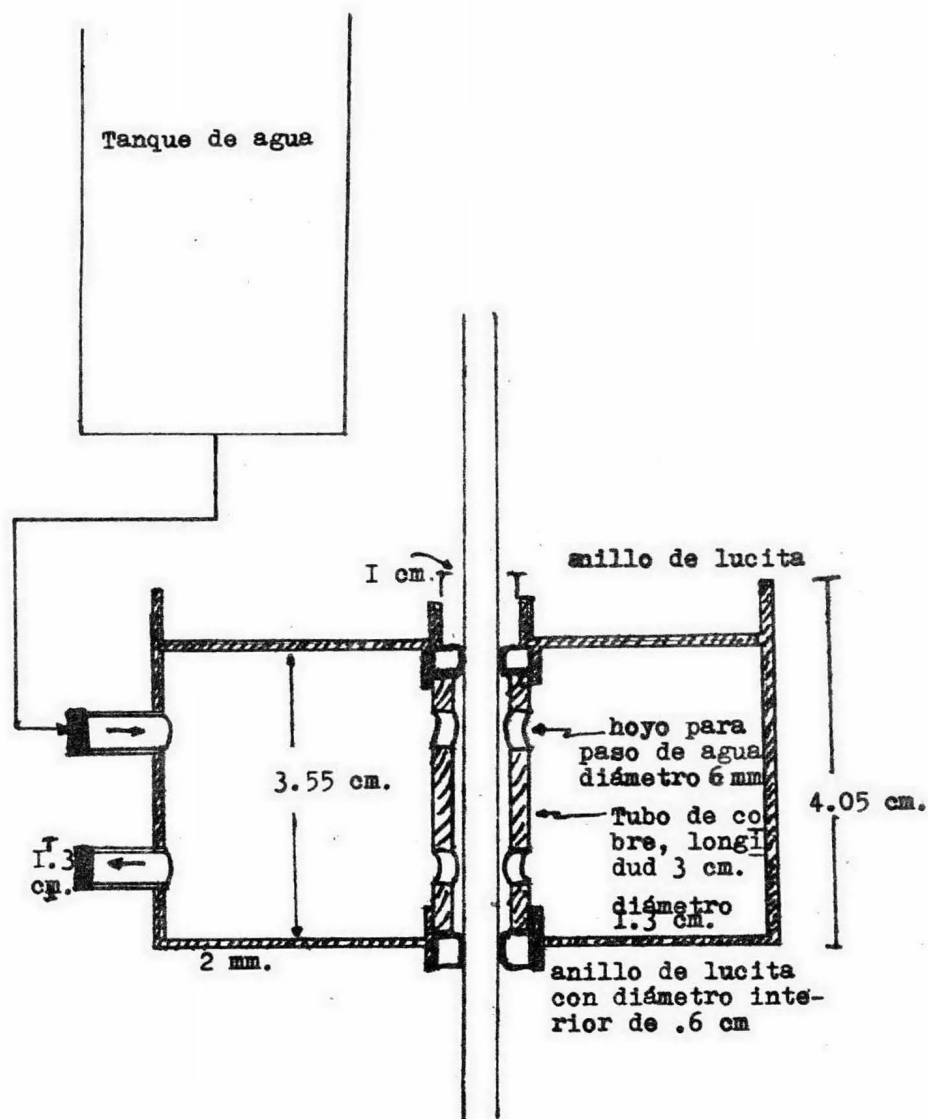


Figura I2. Sistema de enfriamiento

peratura adecuada para asegurar una solución uniforme.

Las muestras se prepararon sumergiendo uno de los extremos de el tubo de cuarzo, con un diámetro exterior de 0.5943 cm. y un diámetro interior de 0.4178 cm., dentro de la fusión y entonces aplicando una presión negativa en el otro extremo se llenaba el tubo de cuarzo hasta la altura deseada.

Un sobrecalentamiento de unos 30 ó 40°C arriba de la temperatura líquidas de la aleación produjo una muestra sana. Una vez que la aleación hubiera solidificado, se procedía a refundir una pequeña parte de cualquier extremo de la muestra con el objeto de introducir un termopar. Se procuró que el termopar quedará exactamente en el centro de el lingote por medio de un anillo de teflón.

#### Termopares

Los termopares se hicieron con alambres de Chromel-alumel con un calibre del No. 28 soldando los alambres en una pequeña cabeza. Los termopares se protegieron con aisladores bifilares de alumina recristalizada. Los aisladores son de un diámetro de 1.5 mm., los hoyos de los aisladores se rellenaron con una pequeña gota de vidrio de forma que únicamente sobresaliera la punta de el termopar. El vidrio fue necesario debido a la alta presión desarrollada en la zona fundida cuando los sólidos se expanden en la licuefacción. La fuerza e-

lectromotriz producida del termopar se alimentó a un registrador de temperatura Hewlett Packard modelo 680 M. La velocidad de la carta de el registrador fué capaz de ser cambiada con el objeto de hacer lecturas más precisas de las pendientes.

### Procedimiento Experimental

Una vez que la muestra se preparó en la forma ya descrita se insertó en la zona de fusión y enfriamiento en la forma apropiada para efectuar una corrida experimental. Se dió paso al flujo de agua hasta que éste flujo se estabilizó, se encendió el controlador de temperatura y cuando se alcanzó la temperatura en que la aleación estuviera líquida se mantuvo esta temperatura por más o menos 10 minutos para el equilibrio térmico y asimismo conseguir condiciones de estado estacionario cuando la fuerza electromotriz producida del termopar es constante, es decir se tiene una temperatura constante.

Pasados los 10 minutos se conectó el motor y en ese preciso momento se inició la solidificación por medio del movimiento vertical hacia abajo de la muestra, mientras que la solidificación sucedía se registraba la temperatura. El crecimiento se detuvo hasta que únicamente quedaban dos centímetros por solidificar.



### Análisis Metalográfico

Después de sacar la muestra de el aparato de crecimiento de cristales se cortaron 3 piezas, se montaron en frío en una mezcla de Araldit 502 y endurecedor en una proporción de 3:1. Esta mezcla tarda en fraguar aproximadamente cuatro horas.

Las tres piezas fueron cortadas a 2, 4.5 y 7 centímetros a partir de el lugar en que se inició la solidificación. Las secciones transversales de las tres piezas se electropulieron en una mezcla electrolítica consistente de: ácido perclórico 70%, peso específico 1.67; 60 cc., Butil Cellusolve; 350 cc., Metanol; 590 cc.

Se probó con el pulido mecánico y posteriormente ataque químico, pero además de tardado daba una superficie bastante rayada, debido a las aleaciones tan suaves, no permitían distinguir perfectamente la microestructura a menos que se usaran grandes aumentos, (por lo que es recomendable usar el pulido electrolítico siempre y cuando se tenga a mano).

La estructura se pudo determinar inmediatamente después de la examinación de la sección transversal. Subsecuentemente se examinaron las secciones longitudinales.

### Análisis Térmico

De la carta registrada, se obtuvo el gradiente de temperaturas usando la siguientes formula:

$$G = \frac{\alpha V_c}{R}$$

donde:

$\alpha$  = pendiente de la curva a la temperatura de la interfaz

$V_c$  = Velocidad de la carta de el registrador

$R$  = Velocidad lineal de la interfaz

## RESULTADOS

Se crecieron unidireccionalmente tres aleaciones de Sn-Pb en el aparato previamente descrito. Estas tres aleaciones tuvieron las siguientes composiciones: dos aleaciones con una composición de 26.0% átomico de plomo y una aleación con una composición de 20.7% átomico de plomo.

Los resultados fueron los siguientes:

$C_0$ % átomico de plomo	G °C/cm	$R \times 10^3$ cm/seg	Estructura	$R^{-1/2}$ (cm/seg) <sup>-1/2</sup>	$G/R \times 10^{-6}$ °C seg/cm <sup>2</sup>
26.0	78.74	4.06II	Dendrítica	15.65	.0194
26.0	227.00	4.06II	Compuesta	15.65	.0194
20.7	-----	4.06II	Dendrítica	15.65	-----

## DISCUSION

1.- De la construcción del aparato de crecimiento de cristales.

Se tuvieron algunas dificultades en la construcción de el aparato.

La necesidad de una distribución homogénea de temperatura dentro de el horno hizo que se empleara un tubo de acero inoxidable, pues al ser metal conduce mejor el calor y proporciona una temperatura homogénea en toda la zona de el horno.

Se tuvo que usar un potencióstato para reducir el voltaje de salida de el controlador de temperaturas de 220 volts a 110

volts. El voltaje de 220 volts para un enrollamiento de Kanthal de 2.50 metros fue demasiado pues la resistencia se fundía, por lo que se tuvo que bajar el voltaje a 110 volts.

Para sellar la cámara de enfriamiento se usaron anillos de lucita, pues éste material no es muy duro ni muy flexible y además es fácil de maquinar. Otros materiales probados fueron anillos de hule y PVC, pero no dieron resultado.

Con el objeto de tener un flujo constante de agua en el sistema de enfriamiento se construyó un pequeño tanque de agua. Se intentó usar directamente la toma de agua, pero el flujo de agua de ésta tenía variaciones muy bruscas.

Se usó tubo de cuarzo para contener el lingote, pues entre varios materiales como vidrio común y corriente, pyrex, cuarzo y vycor solamente el cuarzo y el vycor resistieron los gradientes de temperatura empleados.

## 2.- De los ensayos realizados

En la primera corrida se observó una morfología dendrítica. Las dendritas de la fase primaria (estaño) sin orientación definida se observaron rodeadas de compuestos laminares orientados en una dirección longitudinal (la del flujo térmico), lo que demuestra que se llevó a cabo la solidificación direccional. En cambio las estructuras compuestas resultantes de la segunda corrida son estructuras típicas del crecimiento con frente plano.

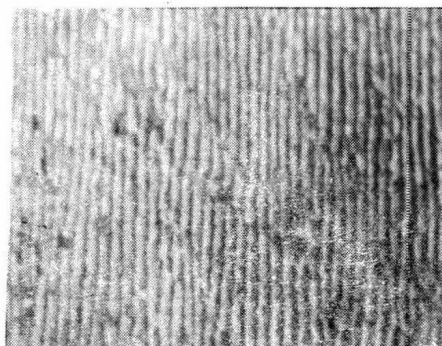


Fig. I3. Estructura típica compuesta  
 $G=227^{\circ}\text{C/cm}$ .  $R=4.06 \times 10$   $\text{Co}=26.2\%$  at.  
 de plomo. Sección longitudinal. 360x



Fig. I4. Estructura Dendrítica  
 $G=78.74^{\circ}\text{C/cm}$ .  $R=4.06 \times 10$   $\text{Co}=$   
 $26.2\%$  at. de Pb. Sección longi-  
 tudinal

En el caso de el enfriamiento normal, el espaciamiento laminar depende de la velocidad de crecimiento. Desafortunadamente no se pudo medir el espaciamiento laminar en este trabajo y no se pueden aportar datos al respecto.

En una corrida se encontró que hubo algo de convección en las partes cercanas a la pared de el tubo de cuarzo. Con la finalidad de probar el origen de ésta, sería deseable usar lingotes con el diámetro tan pequeño como sea posible.

En general la evidencia experimental esta de acuerdo con las predicciones teóricas. Sin embargo hubo una discrepancia a la que no se le puede dar explicación teorica. Cuando se tuvo un cociente de  $G/R = 0.0194 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C seg/cm}^2$  se produjo una estructura dendrítica a pesar de tener una composición eutéctica. Para este caso la teoría de el subenfriamiento constitucional predice una estructura de crecimiento con frente plano para un rango calculado de  $G/R$  de 0 a  $3.5 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C seg/cm}^2$

En todos los demás trabajos reportados nunca se obtuvieron estructuras dendríticas para la composición eutéctica a  $G/R$  en un rango de  $0.03$  a  $0.5 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C seg/cm}^2$

## CONCLUSIONES

Se diseñó, se construyó y se empleó en este trabajo un aparato de crecimiento de cristales por medio de un enfriamiento normal capaz de mantener altos gradientes térmicos y una buena interfaz plana líquido-sólido en aleaciones metálicas de bajo punto de fusión. Este aparato se probó con magníficos resultados a pesar de la alta velocidad de crecimiento.

Se obtuvieron estructuras dendríticas y compuestas con la técnica de enfriamiento normal conforme a la teoría. Las estructuras compuestas se obtuvieron a una alta velocidad de crecimiento. Esta alta velocidad no ha sido reportado en ningún trabajo anterior.

## SUGESTIONES PARA FUTUROS TRABAJOS

Sobre la misma línea de procedimiento experimental sería interesante estudiar la influencia de el cambio de velocidad de crecimiento sobre la estructura y la redistribución de soluto. Para esto es necesario contar con un motor síncrono capaz de cambiar de velocidad instantáneamente.

Con objeto de evitar en lo posible la convección debida a el gradiente de temperatura resultante de el flujo de calor de el horno hacia la muestra se recomienda reducir el diámetro interior de el horno de suerte que quede casi ajustado a el tubo de cuarzo e introducir el termopar no por arriba de el horno, sino por la parte media de el horno de forma que - traspase el horno y únicamente sobresalga la punta.

En los termopares se recomienda seguir usando la gota de vidrio. De esta forma se evita que las aleaciones se contaminen con materias extrañas que pudieran causar perturbaciones en la interfaz plana líquido-sólido, como pudiera suceder con la pasta de nitruro de boro que también se puede usar para rellenas los agujeros de los aisladores. Además la gota de vidrio en los termopares hizo que estos tuvieran muy buena aproximación en el registro de temperaturas con una diferencia de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Otra posible sugestión es la de usar dos termopares para el registro de temperaturas en vez de usar solamente uno.



Estos dos termopares irían encontrados, es decir, un termopar se introduciría en un extremo y el otro termopar se introduciría en el otro extremo. De esta forma habría un registro mucho mejor de la temperatura y por tanto tendríamos una historia térmica más precisa.

## BIBLIOGRAFIA

- I.- Mollard, F. y Flemings, M.C.,  
"Growth of Composites from the melt." Parte I y II  
Transactions of the Metallurgical Society of AIME  
Vol. 239, Pag. I526, Octubre de 1967
- 2.- Flemings, M. C.  
"Solidification Processing"  
Ia. Edición, Mc Graw Hill  
1974
- 3.- Davies, V. de L.  
"Mechanism of Crystallization in Binary Eutectic Systems"  
Journal of the Institute of Metals,  
Vol. 93, Pag. 10 1964-1965
- 4.- Tiller, W. A., Jackson, K. A., Rutter, J. W. y Chalmers, B.  
"The Redistribution of Solute Atoms during the Solidificat  
tion of Metals"  
Acta Metallurgica  
Vol. I, Pag. 428, Julio de 1953
- 5.- Cole, G. S.  
"Temperature Measurements and Fluid Flow Distributions  
Ahead of Solid-Liquid Interfaces.  
Transactions of the Metallurgical Society of AIME '  
Vol. 239, Pag. I287, Septiembre de 1967

6.- Cline, H. E.

"Theory of the Lamellar Dendritic Transition in Eutectic Alloys"

Transactions of the Metallurgical Society of AIME

Vol. 242, Pag. 1613, Agosto de 1968

7.- Jackson, K. A.

"The Dendrite-Eutectic Transition in Sn-Pb Alloys"

Transactions Of The Metallurgical Society of AIME

Vol. 242, Pag. 1275, Julio de 1968

8.- Cline, H. E. y Livingston, J.D.

"High Speed Directional Solidification of Sn-Pb Eutectic Alloys"

Transactions of the Metallurgical Society of AIME

Vol. 245, Pag. 1987, Septiembre de 1969