

24
203



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CRECIMIENTO DENDRITICO EN ALEACIONES
Al-Mn.
-Teoría y Experimento-

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A :
HUGO HERIBERTO VARGAS RICO



MEXICO, D. F.

1894

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 está 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.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

Jurado Asignado:

- Presidente: Prof. BERNARDO FABIAN CAMPILLO ILLAÑES.
Vocal: Prof. JULIO ALBERTO JUAREZ ISLAS.
Secretario: Prof. E. CÁNDIDO ATLATENCO TLAPANCO.
1er. Suplente: Prof. JOSÉ ALEJANDRO GARCÍA HINOJOSA.
2do. Suplente: Prof. ARTURO ALEJANDRO SÁNCHEZ SANTIAGO.

Sitio donde se desarrollo el tema:

INSTITUTO DE FÍSICA, LABORATORIO DE CUERNAVACA.

Asesor del tema:

Dr. JULIO ALBERTO JUAREZ ISLAS.

Sustentante:

HUGO HERIBERTO VARGAS RICO.

Agradezco a todos mis maestros por su invaluable enseñanza durante mi formación profesional y a mis amigos por su valiosa amistad.

*Ustedes me dicen, entonces, que tengo que pensar
como también las flores que cultivé perecerán.
¿De mí nombre nada quedará,
nadie mi fama recordará?
Pero los jardines que planté, son jóvenes y
crecerán...
Las canciones que canté, ¡Cantándose seguirán!*

*Huexotzincoatlán,
Príncipe de Texcoco, 1484.*

*A mis padres:
Josefina y Angel
Por todo... gracias.*

*A mis Hermanos:
Lorena, Lupe, Noé; Graciela, Antonio y Lety.*

*Ya Paty:
Por que su amor es el más grande motivo...*

**Hugo
1994**

RESUMEN

Se estudia la teoría de solidificación rápida en microestructuras solidificadas rápidamente. Se presenta un reporte de resultados de las condiciones de solidificación rápida sistemática y controlada en aleaciones de Al-Mn, la cual involucra mediciones de subenfriamiento, concentración de soluto y espaciamiento dendrítico para diferentes velocidades de solidificación, la cual aumenta progresivamente, al nivel necesario para dar lugar a la condición de microestructuras libres la cual, en principio puede ser cristalina, cuasicristalina o amorfa. Comparando mediciones experimentales con predicciones teóricas se obtiene una buena correlación.

INTRODUCCIÓN.

La extensión de solubilidad sólida es uno de los mayores efectos constitucionales de la solidificación rápida de aleaciones. Las condiciones termodinámicas para que esto ocurra, así como las consideraciones cinéticas de soluciones sólidas extendidas de metales o aleaciones de composición particular han sido reportados (i.e. estabilidad morfológica y soluto atrapado). Recientemente se han llevado a cabo avances en el modelo de crecimiento de dendritas en el rango aproximado al de estabilidad absoluta. Las condiciones para obtener estructuras libres de microsegregación para aleaciones de Ag-Cu, medidas de subenfriamiento, concentración de soluto y espacio dendrítico de soluciones sólidas extendidas de Al-Mn formadas a velocidades suficientemente altas, han mostrando buena correlación entre experimento y predicción. El presente propósito es el de resumir los resultados obtenidos para aleaciones Al-Mn usando las técnicas de solidificación unidireccional de Brighman (UDS), gas inerte de tungsteno (TIG) y rayo láser en términos de la formación de la solución sólida de α -Al, extendida y espaciamiento celular.

CONTENIDO

RESUMEN	i
INTRODUCCION	ii
CONTENIDO	iii
SIMBOLOGIA UTILIZADA	iv
1. LIMITES DE CRECIMIENTO DENDRITICO	1
1.1 SUPERENFRIAMIENTO CONSTITUCIONAL	3
1.2 ESTABILIDAD ABSOLUTA	4
2. TEORIA DE CRECIMIENTO	7
2.1 METALES PUROS	9
2.2 ALEACIONES	15
2.2.1 MAXIMA VELOCIDAD DE CRECIMIENTO	17
2.2.2 CRITERIO DE ESTABILIDAD	22
3. DESARROLLO	31
4. RESULTADOS Y DISCUSION	35
5. CONCLUSIONES	50
REFERENCIAS	51

SIMBOLOGIA UTILIZADA

SIMBOLO	SIGNIFICADO	UNIDADES
φ	Función de Estabilidad	-
γ	Energía Superficial s-l	J/m ²
σ	Energía interfacial s-l	J/m ²
α	Difusividad térmica	-
Γ	Coefficiente de Gibbs-Thomson	Km
ρ_s	Densidad del Sólido	Kg/m ³
λ_s	Longitud de onda	m
ΔT	Gradiente de temperatura	K
A	Número dimensional	-
C_L	Concentración en el Líquido	at%, wt%
C_0	Concentración al inicio	at%, wt%
C_D	Capacidad Calorífica	J/Kg K
C_S	Concentración en el Sólido	at%, wt%
C_t	Concentración en la punta de la dendrita	at%, wt%
D_L	Coefficiente de Difusión	m ² /s
do	Distancia capilar	m
E	Amplitud de Perturbación	m
G_L	Gradiente de Temperatura en el Líquido	K/m
H	Calor Latente de Fusión	J/mol
Iv(F)	Ivantsov en función del número de pecllet	-
K_L	Conductividad Térmica del Líquido	W/Km
K_S	Conductividad Térmica del Sólido	W/Km
k	Coefficiente de Distribución en el equilibrio	-
L	Calor latente	J/mol
l	longitud	m
m_L	Línea Líquidus	K/at%, K/wt%
P	Número de pecllet	-
R_t .K	Radio de la punta de la dendrita	m

SÍMBOLO	SIGNIFICADO	UNIDADES
T_{α}	Temperatura en un punto Infinito	K
T_{Eu}	Temperatura eutectica	K
T_f	Punto de Fusión de una sustancia pura	K
T_L	Temperatura Líquidus	K
T_m	Temperatura de Fusión	K
T_{σ}	Flux de Calor	K
T_t	Temperatura de la punta de la dendrita	K
V	Velocidad de crecimiento	m/s
V_{ab}	Velocidad absoluta de crecimiento	m/s
V_p	Velocidad de interface plana	m/s
Z	Coordenada perpendicular a la interface planar	m
	s/l	

1. LIMITES DE CRECIMIENTO DENDRITICO.

La condición que lleva a la inestabilidad puede fácilmente ser entendida en el caso de una sustancia pura. La figura 1.1^[2] ilustra, en una forma esquemática, el desarrollo de una perturbación durante el crecimiento columnar y equiaxial. En una sustancia pura, la estabilidad depende de la dirección de flujo de calor. En solidificación unidireccional, como en la zona columnar de una solidificación, la temperatura siempre se incrementa con la distancia en frente de la intercara (figura 1.1 (a)). Por lo tanto, la dirección de flujo de calor es contraria a la de solidificación. Cuando una perturbación de amplitud ϵ se genera en una intercara (línea delgada en la figura 1.1 (a)), el gradiente de temperatura en el líquido se incrementa mientras que el gradiente en el sólido disminuye. Entonces el flujo de calor es proporcional al gradiente térmico, habiendo flujos hacia la punta de la perturbación y flujos menores dentro del sólido. Como resultado, la perturbación se refunde y la intercara planar es restablecida. En solidificación equiaxial se presenta un comportamiento diferente que se ilustra en la fig. 1.1 (b). En este punto los cristales crecen en una región subenfriada (región de mezclado) y el calor latente producido durante el crecimiento, fluye hacia los gradientes de temperatura negativos en el líquido. Una perturbación que es formada en la esfera hace este gradiente más brusco (línea llena comparada con la punteada) y permite a la punta el rechazo de calor. Como resultado, se incrementa la velocidad de crecimiento local y la intercara es morfológicamente inestable.

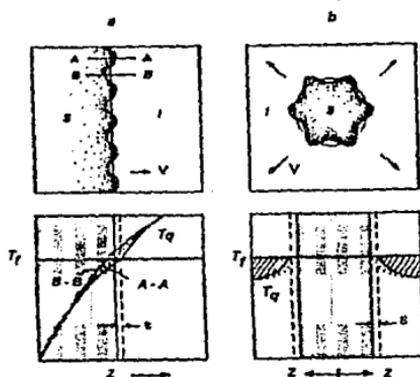
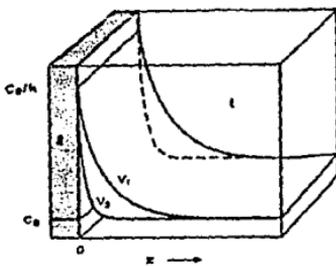


Fig. 1.1 Solidificación (a) columnar y (b) equiaxial para una sustancia pura.

En el caso de una aleación, los argumentos de estabilidad son similares a aquellos sugeridos para una sustancia pura, excepto que la difusión de soluto, como los efectos de flujo de calor deben de ser considerados. Primeramente, a medida que avanza la intercara (ver figura 1.2), el soluto es rechazado si la solubilidad del soluto en el sólido es menor que en el líquido (la relación de partición de equilibrio $k = C_s/C_l$ es menor que la unidad). Cuando



la intercara ha avanzado por unos cortos tiempos, la distribución de concentración llega a ser independiente del tiempo (estado estable).

Fig. 1.2 Figura que muestra líneas para unidos velocidades de crecimiento, $V_2 > V_1$ en una interface planar sólido/líquido

Si una intercara planar esta avanzando bajo condiciones de estado estable con una rapidez que permita el equilibrio local, se asume, que la concentración de soluto en el sólido es la misma que la del liquido original. Bajo estas circunstancias, la concentración en el liquido decrece exponencialmente, C_0/k , (donde C_0 es la concentración inicial de la aleación), en la intercara. En general, la rapidez de rechazo de soluto en la intercara es proporcional a la rapidez de crecimiento. El soluto rechazado se lleva acabo por difusión bajo los gradientes de concentración interfacial.

1.1. SUPERENFRIAMIENTO CONSTITUCIONAL.

Papapetrou^[3] fue uno de los primeros investigadores en presentar cualitativamente a la dendrita como una parábola de revolución. Estas ideas fueron cuantificadas por Chalmers y colaboradores^[4,5], aplicándolas al crecimiento de metales fundidos.

De acuerdo a la teoría de superenfriamiento constitucional, este superenfriamiento da lugar a la inestabilidad del frente plano.

De acuerdo con el criterio de superenfriamiento constitucional^[10,11] un frente plano es estable cuando:

$$\frac{G_L}{V} \geq \frac{m_L C_0 (1-k)}{k D_L} \quad (1.1)$$

donde G_L es el gradiente de temperatura en el liquido, V la velocidad de crecimiento, m_L es la línea de liquidus y D_L el coeficiente de difusión de soluto en la solución líquida. Una gran cantidad de teorías cuantitativas y

cualitativas de la teoría de superenfriamiento constitucional han sido obtenidas^[12-15]. La prueba más directa es un material transparente orgánico^[12], donde intercara planas se han visto que llegan a ser onduladas y entonces celulares a medida que la relación G_L/V disminuye. Otra prueba se encontró en la solidificación de aleaciones de Sn-Pb^[13,14] y Ga-Ge^[15].

La Teoría de superenfriamiento constitucional trata la pregunta de cual estado sólido o líquido es termodinámicamente estable en una intercara de frente plano. Si el líquido es estable se asume que la intercara continua plana; si el sólido es estable se asume que la intercara se disipa. Como siempre, la termodinámica representa parte del problema, la otra parte trata el problema de que estado se alcanza primero.

1.2. ESTABILIDAD ABSOLUTA, V_{ab}

En el tratamiento inicial de Mullins y Sekerka^[1] y Sekerka^[7], se asume el equilibrio de la intercara sólido-líquido, energía superficial isotrópica y no convección. La ecuación de estabilidad obtenida es:

$$\frac{G_L}{V} + \frac{\rho_S H}{2K_L} \geq \frac{-m_L C_0 (1-k) K_S + K_L}{KD_L} \varphi \quad (1.2)$$

donde K_S y K_L son la conductividad térmica del sólido y líquido respectivamente, ρ_S es la densidad del sólido, H es el calor latente de fusión y φ es una función de estabilidad adimensional. Esta función de estabilidad φ es función de un número adimensional A , el cual se presenta gráficamente en la figura 1.3 donde:

$$A = \frac{k^2 \gamma T_m}{(1-k) \rho_z H D_1 m_1 C_0} \quad (1.3)$$

donde γ es la energía superficial sólido-líquido y T_m es la temperatura de difusión del solvente puro. Para una aleación de composición C_0 , el equilibrio líquido T_L puede ser substituido por T_m .

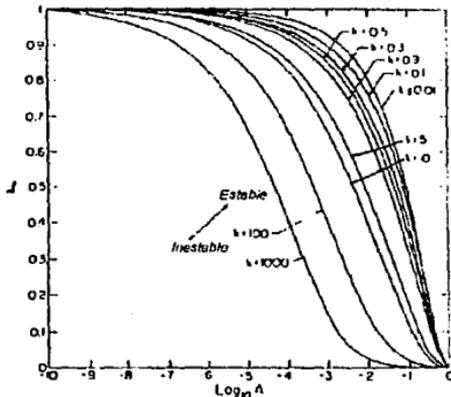


Fig. 1.3 Parámetro de estabilidad adimensional A contra $\log_{10} A$.

Reescribiendo la ecuación 1.3

$$V_{ab} = \frac{\rho_z H D_1 m_1 C_0 (1-k)}{\gamma T_m k^2} \quad (1.4)$$

donde V_{ab} es la velocidad de crecimiento en la cual el parámetro de estabilidad $A=1$. Notese que V_{ab} es independiente de G_L . Para $V > V_{ab}$, el parámetro de estabilidad $A > 1$ y la teoría de estabilidad morfológica predice que una interfase planar quedara absolutamente estable bajo estas condiciones. Esto es llamado criterio de "estabilidad absoluta". La estabilidad absoluta implica que alguna perturbación desarrollada en la

interfase planar no puede crecer sino decae rápidamente, restableciendo la forma del plano.

La figura 1.4 ilustra esquemáticamente la estabilidad de una interfase planar de un sistema. La línea de la derecha con la pendiente positiva es el punto de la ecuación 1.4, mientras la línea izquierda con la pendiente negativa es el criterio de estabilidad, ecuación 1.1. A velocidades de crecimiento $V_a < V < V_{ab}$ la interfase planar es inestable. Este es el régimen de solidificación celular y dendrítico.

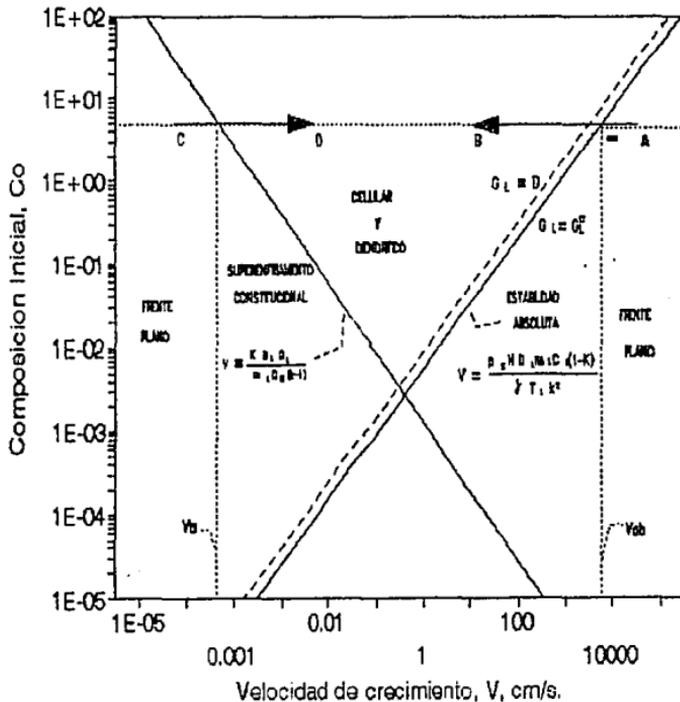


Fig. 1.4 Sistemas de solidificación planar, celular y dendrítica.

2. TEORÍAS DE CRECIMIENTO DENDRÍTICO.

El crecimiento dendrítico es un proceso acoplado de dos procesos de crecimiento independientes: La propagación estable de la dendrita, tema principal, y la evolución de los brazos secundarios. La solidificación dendrítica ocurre en metales puros y aleaciones, ambos metálicos y no-metálicos, y han sido objeto de muchas teorías e investigaciones experimentales a través de los años. En metales puros, el crecimiento dendrítico es estrictamente un problema de flujo de calor. El calor puede igualmente extraerse a través del sólido o el líquido y el gradiente térmico en la punta de la dendrita del líquido puede ser negativo, presentando la interfase sólido-líquido la temperatura más alta en el sistema^[16].

El crecimiento dendrítico en un metal puro subenfriado se ha llamado crecimiento no forzado o crecimiento libre^[17,18]. En el crecimiento libre de dendritas, la velocidad de avance del crecimiento de las puntas son determinadas únicamente por la temperatura local (y composición, para aleaciones dendríticas). La forma de la dendrita es afectada por las condiciones de crecimiento local.

Las aleaciones dendríticas tienen mayor dificultad, ya que el flujo de calor y soluto tienen que ser considerados. Además, las aleaciones dendríticas pueden crecer en un metal altamente subenfriado^[19], que es de esta manera no forzado, o puede crecer con un gradiente térmico positivo en el líquido, con calor removido a través del sólido. Un crecimiento dendrítico con un gradiente térmico impuesto se le llama crecimiento

forzado. Los problemas de crecimiento dendritico forzado se consideran en los estudios realizados por Fleming et al^[20,21] y Burden y Hunt^[22].

Muchas mediciones experimentales estudian el crecimiento dendritico libre en materiales subenfriados, los cuales incluyen un gran número de metales puros; titanio, níquel, cobalto, plomo^[23], algunas aleaciones Pb-Sn^[23] y Ni-Cu y no-metales como son Ge^[24], Bi^[25], P^[26] y H₂O^[23]. Más recientemente, se han realizado mediciones experimentales en materiales transparentes de fusión baja, como es el succinonitrilo, los cuales permiten mejores investigaciones^[18,29]. Esto ha dado un mejor seguimiento de datos experimentales en crecimiento dendritico forzado o crecimiento dendritico unidireccional en un número de aleaciones y el efecto de gradientes térmicos G_L , velocidades de crecimiento V y velocidad de enfriamiento $\epsilon = G_L V$ en las distancias de los brazos de la dendrita primaria y secundaria, teniendo un mejor estudio^[20,22,30-32].

Observaciones en dendritas de succinonitrilo claramente muestran que las regiones de la punta de la dendrita son cuerpos de revolución muy cercanas a una parábola. La sección transversal cercana a la punta de la dendrita es circular; su curvatura total en la punta es igual a $2/R_t$, donde R_t es el radio medio de la punta. Esta región, además, se aproxima a un cuerpo cercano a un eje de simetría perfecto, aplicándose a la aproximación de un material isotrópico, llevado a cabo en todas las teorías de crecimiento dendritico aplicadas a las puntas^[29].

2.1. METALES PUROS.

El tratamiento matemático del crecimiento dendrítico libre en un líquido superenfriado ha sido determinado por varios investigadores. Papapetrou^[3] fue el primero en señalar que la punta de la dendrita crece a velocidad constante como una paraboloides de revolución. Una rigurosa solución matemática de la paraboloides de revolución fue obtenida por Ivantsov^[33] y Horvay y Cahn^[34] con la suposición de que el avance del frente de interfase de la dendrita es isotérmica. La dendrita de Ivantsov es una paraboloides de revolución con una sección transversal circular. La solución obtenida asume que la superficie dendrítica total es isotérmica y esta a una temperatura T_m . Horvay y Cahn muestran que una paraboloides con una sección transversal elíptica avanzaría bajo condiciones de estado-estable (por ejemplo los brazos de la dendrita a una velocidad constante y también preserva su forma en los avances). La velocidad resultante de superenfriamiento relacionada es:

$$V = \frac{(T_m - T_\infty)^n}{R_i} \quad (2.1)$$

donde T_∞ es la temperatura del baño superenfriado al infinito de la punta de la dendrita, y el exponente n tendrá un valor de 1.2 para una paraboloides de sección transversal circular y casi 2 para una dendrita plana.

Con el trabajo teórico de Ivantsov y de Horvay y Cahn, quienes mostraron cuantitativamente como varios aspectos de crecimiento dendrítico pueden ser descritos con la aplicación de la teoría de flujo de calor a un nivel microscópico conveniente, y con los estudios

experimentales de Chalmers y sus colaboradores^[35-37], quienes demostraron que estas dendritas representan la fase más avanzada de inestabilidad interfacial en una amplia clase de materiales; a partir de estos estudios la teoría del crecimiento dendrítico toma un nuevo impulso.

Las teorías previas consideradas^[38,39,41-52] de el problema de crecimiento dendrítico en estado-estable son categorizadas por Nash y Glickman^[49] como la modificación de Ivantsov, quien aprovecho el desarrollo por Sekerka et al^[51] y Glikman y Schaefer^[45]; y las consideraciones de Bolling-Tiller^[39] y Temkin^[38], fueron mejoradas mas tarde por Trivedi^[42].

De acuerdo con la referencia [49], la modificación de Ivantsov predice las velocidades de crecimiento más grandes, Trivedi analiza las más bajas y también la referencia [49] predice las velocidades de crecimiento entre ellas. Los resultados de estos modelos (mostrados en la figura 2.1) son los siguientes:

$$V_{\max} = 0.057(\Delta\theta)^{2.65} \text{ (Teoría de Nash y Glickman) } \quad (2.2)$$

$$V_{\max} = 0.025(\Delta\theta)^{2.65} \text{ (Teoría de Trivedi) } \quad (2.3)$$

$$V_{\max} = 0.04(\Delta\theta)^{2.21} \text{ (Teoría modificada de Ivantsov) } \quad (2.4)$$

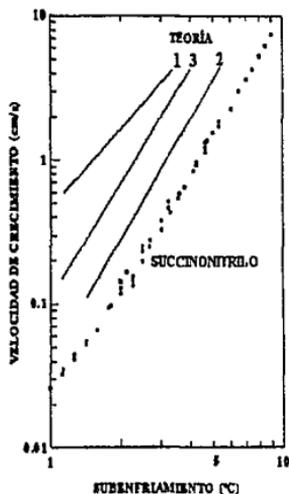


Fig. 2.1 Velocidad de crecimiento dendrítico libre contra subenfriamiento, los (•) son datos obtenidos de succinonitrilo y las líneas son pendientes de las teorías de estado estable (línea 1 es la ecuación 2.4, la línea 2 es la ecuación 2.3 y la línea 3 es la ecuación 2.2).

Comparando los resultados de los modelos contra datos experimentales^[53] en dendritas de succinonitrilo, la velocidad y radio de punta de las dendritas de succinonitrilo fueron medidas como una función del subenfriamiento, mostrando que, la relación funcional entre velocidad de crecimiento y subenfriamiento es totalmente predecible y la constante de proporcionalidad puede ser estimada. La relación con los datos experimentales están determinados por las ecuaciones 2.2 y 2.3.

Langer y Müller-Kumbhaar^[57] proponen que las condiciones de velocidad máxima de crecimiento sean reemplazadas por un criterio de estabilidad. La idea de usar un criterio de estabilidad reemplaza o justifica la condición de velocidad máxima que aparece frecuentemente en la literatura. Glickman et al^[53] se refieren a la necesidad de considerar futuras dependencias del tiempo. Oldfield^[60], con sus estudios numéricos de la dendrita, propone un simple criterio de estabilidad que es similar a la idea básica de la referencia^[57].

Langer y Müller-Krumbhaar^[57-59] analizan el comportamiento de ramificaciones dendríticas iniciales (que es una dendrita que no tiene brazos secundarios o terciarios) y obteniendo una ecuación diferencial integral lineal la cual describe una función F en términos de parámetros dimensionales σ dado por:

$$\sigma = \frac{ld_0}{R_i^2} \quad (2.6)$$

$$\text{donde } l = \frac{2\alpha}{V} \quad (2.7)$$

$$\text{y } d_0 = \frac{T_m \gamma C_p}{L^2} \quad (2.8)$$

donde l es la longitud de difusividad térmica, α la difusividad térmica, V la velocidad de crecimiento de la punta de la dendrita y d_0 es la distancia capilar que asocia el punto de fusión T_m de el material, la energía superficial sólido-liquido γ , la capacidad calorífica C_p por unidad de volumen y el calor latente L por unidad de volumen. $L = \rho_s H$ donde ρ_s es la densidad del sólido y H el calor latente por unidad de masa.

La función F mide el desplazamiento de la superficie dendrítica desbrazada por esta posición de estado estable. La superficie dendrítica desbrazada asume la primera aproximación de ser una paraboloides de revolución. El desplazamiento o deformación, F , de la superficie dendrítica de esta forma de estado estable depende del valor de σ que depende del cambio en el valor de R_i^2 .

La característica de la dependencia del tiempo en los resultados obtenidos en las referencias [57-59] es que para alguna σ finita, una perturbación en la punta siempre genera un tren de deformación que avanza exactamente debajo de la dendrita semejjando una velocidad quedando como estacionaria. El tamaño y espacios de las protuberancias y

zonas de bajas presiones aparecen principalmente dependiendo de σ y solamente muy poco en la naturaleza de la perturbación. El espacio entre protuberancias es siempre proporcional a la distancia de estabilidad

$\lambda_s = 2\pi (1d_0)^{1/2}$. Invariablemente, hasta para valores grandes de σ , estas protuberancias crecen en amplitud mientras se mueven (ver figura 2.2).

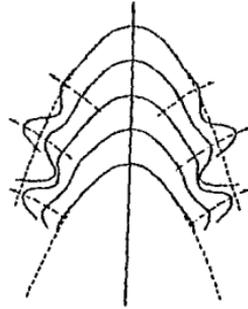


Fig 2.2 Tiempo secuencial de la formación de la punta para un crecimiento dendrítico de simetría cilíndrica a una velocidad normal ($\sigma=0.25$).

Mullins y Sekerka^[1] analizaron previamente la estabilidad de una interfase planar sólido-líquido con respecto a perturbaciones pequeñas para una forma plana. Sus análisis conducen a una longitud de onda mínima, λ_s , por que la interfase planar se vuelve inestable. Asumiendo que el radio R_f de la punta de la dendrita es igual a sus longitudes de onda mínimas, entonces $\lambda_s = 2\pi (1d_0)^{1/2}$ dando $\sigma = 1/1\pi^2$. Su valor de σ es muy cercano al valor crítico $\sigma^* = 0.025 \pm 0.005$ obtenido por Langer y Müller-Krumbhaar como definición de punto estable de operación de una dendrita.

La teoría de Langer y Müller-Krumbhaar asume que la fase sólida crece en la dirección de un eje de simetría dentro de un fluido superenfriado o sobresaturado uniformemente, donde el proceso a velocidad controlada es por difusión térmica o difusión química, pero no ambas, y donde la cinética de interfase puede ser ignorada. La teoría además considera solamente difusión en la fase líquida, y desprecia

cualquier flujo de calor o especies químicas dentro del sólido. Para valores muy pequeños de $\sigma < \sigma^*$, la predicción de los resultados es la misma que para una punta dendrítica inestable, y nuevas dendritas de radio de punta pequeño aparecen en una región localizada cerca de la superficie de la punta de la dendrita. Las nuevas dendritas crecen rápidamente mientras se hacen puntiagudas y con espacios más cerrados. Además, perturbaciones cerca de la punta generan perturbaciones secundarias las cuales disminuyen el tallo de la dendrita. Las perturbaciones secundarias crecen en amplitud mientras se apartan de las puntas; esto es llamado inestabilidad de los brazos.

El modelo de Langer y Müller-Krumbhaar para crecimiento dendrítico, muestra que las condiciones de crecimiento en estado estable involucran la estabilización del radio en la punta de la dendrita persistiendo la inestabilidad de los brazos. El punto de operación para el crecimiento dendrítico, caracterizado por velocidad de crecimiento y radio de la punta ($VR_t = Cte$) se encuentra cerca de $\sigma = \sigma^* = 0.025$. Huang y Glicksman^[61] reprodujeron aproximadamente los mismos resultados (el punto de operación encontrado fue $\sigma = \sigma^* = 0.019$), asumiendo que perturbaciones de la punta de la dendrita son semejantes a las propuestas por Mullins y Sekerka^[1] para un modelo de crecimiento esférico. Laxman^[62] noto que para la dendrita Fisher $\alpha_{Ldc}/VR_t^2 = 0.25$ en la velocidad máxima de crecimiento. De esta manera, en la velocidad máxima de crecimiento, la dendrita de Fisher opera con $\sigma = 0.50$, casi superior a veinte veces el valor obtenido por Langer y Müller-Krumbhaar en el punto de operación.

Langer y colaboradores^[63,64] examinaron efectos no-lineales con la posibilidad de obtener un único valor de σ el cual especifica el radio y velocidad de la dendrita. El rango de validación del criterio de estabilidad es desconocido e importantes factores semejantes, como espaciamiento entre brazos que todavía no han podido ser predecidos satisfactoriamente.

2.2. ALEACIONES.

En metales puros, un pequeño gradiente de temperatura positivo en el líquido impide la formación de dendritas. En un metal aleado, hay otra influencia, el crecimiento dendrítico ocurre seguido de gradientes positivos bruscos de temperatura en el líquido frente a las puntas. Esto es debido a la influencia de la desestabilización del soluto en la interfase planar la cual separa primero formas celulares y finalmente dendritas.

Trivedi^[65] y Kurz y Fisher^[75] profundizan este acercamiento de solidificación de aleaciones binarias creciendo bajo un gradiente térmico positivo en la fase líquida. Considerando únicamente el crecimiento de una célula dendrítica, aislada de el resto, y aplicando un análisis de perturbación en la punta de la célula, Mulling y Sekerka^[1] pudieron predecir el radio de la punta de la dendrita como una función de la velocidad de crecimiento por algunas condiciones experimentales dadas. La suposición más importante fue que el punto de operación del crecimiento celular es tal que permite a la célula quedar estable contra las inestabilidades de los brazos.

La figura 2.3 muestra esquemáticamente el modelo básico de solidificación para crecimiento dendritico bajo un gradiente térmico G_L impuesto, para una aleación de composición C_0 . Las puntas de la dendrita son localizadas a $X=X_{Eu}$ y la temperatura de la punta T_t está a la temperatura de equilibrio liquidus T_L . El subenfriamiento total en la punta es así, $\Delta T=(T_L-T_t)$. Note que la composición líquida en equilibrio con las puntas de la dendrita es $C_p > C_0$. La región líquido más sólido se extiende desde $X=X_{Eu}$ a $X=X_t$. La aleación es totalmente líquida en $X > X_t$ y completamente sólida en $X < X_{Eu}$. Debido al gradiente térmico G_L impuesto en el líquido, todos los calores siguientes deben ser extraídos del seno del sólido. La temperatura se incrementa dentro de la región bifásica de T_{Eu} en la isoterma localizada en $X=X_{Eu}$ (raíz de la dendrita) a T_t de la isoterma localizada en $X=X_t$ (la punta de la dendrita). La temperatura decrece en la temperatura de equilibrio liquidus T_L suficientemente lejos de la punta y el líquido puede ser calentando por encima de la temperatura de equilibrio liquidus de la aleación. En toda la región sólida, la temperatura decrece en T_{Eu} por alguna temperatura en la cual el límite es igual a el calor yéndose a pique la temperatura.

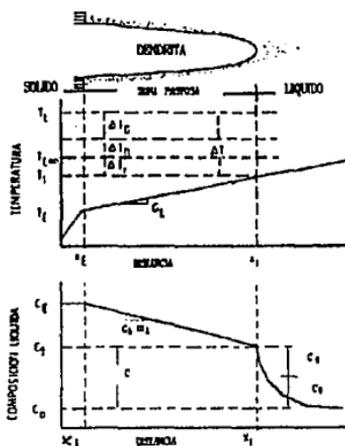


Fig. 2.3 Modelo básico de solidificación para crecimiento dendrítico en una aleación binaria.

Con respecto a el gradiente de temperatura G_L también presenta un gradiente de concentración, G_L/m_L en el líquido interdendrítico. La composición del líquido interdendrítico decrece de C_{E0} en la raíz de la dendrita a C_i en las puntas. La tarea es ahora calcular el subenfriamiento total, ΔT , en las puntas de la dendrita como una función de la velocidad de crecimiento, V , y el gradiente térmico impuesto G_L .

2.2.1. MÁXIMA VELOCIDAD DE CRECIMIENTO.

Mediciones de temperatura llevadas a cabo en la interfase celular de aleaciones Sn-Pb^[66] y mediciones de concentración de soluto en las puntas de las células y dendritas de aleaciones Al-Cu^[67] muestran que el subenfriamiento total en la interfase decrece y se aproxima a cero

conforme la velocidad de crecimiento aumenta. Resultados diferentes fueron obtenidos por Backerud y Chalmers^[68] y por Doherty y Feest^[69], en sus experimentos encontraron que el subenfriamiento aumenta con el aumento de la velocidad en aleaciones Al-Cu^[68] y Al-Ni^[69].

Para resolver las aparentes inconsistencias de esos previos estudios^[66-69], Burden y Hunt^[22,70] llevaron acabo investigaciones en aleaciones Al-Cu para determinar las temperaturas de interfase celular y dendrítica como una función de la velocidad de crecimiento, gradiente de temperatura y composición. Ellos encontraron que a altos gradientes y bajas velocidades, la temperatura de la punta crece con incremento de la velocidad, y velocidades suficientemente altas la temperatura de la punta decrece con aumento en la velocidad y la temperatura se vuelve independiente del gradiente.

Una solución analítica de dendritas no-isotérmicas (por ejemplo dendritas creciendo bajo un gradiente de temperatura impuesto) fue obtenida en un análisis previo^[33,34,38,39,41,42], ellos asumen que la punta de la dendrita o célula puede ser aproximada por un estado estacionario en donde los brazos de la dendrita comienzan a formarse.

La ecuación básica de la punta subenfriada, ΔT , obtenida por Burden y Hunt es:

$$\Delta T = \frac{D_L G_L}{V} - \frac{m_L V R (1-k) C_0}{D_L} + \frac{2\Gamma}{R} \quad (2.9)$$

donde G_L es el gradiente de temperatura liquidus, D_L es el coeficiente de difusividad de soluto en el liquido, V la velocidad de crecimiento, m_L la línea liquidus, C_0 la composición de la aleación al

inicio, Γ el parámetro de Gibbs-Thompson, R el radio de la punta de la dendrita y k el coeficiente de partición.

Ellos observaron que a gradientes altos y velocidades bajas el primer efecto es dominante y el subenfriamiento es principalmente determinado por $\Delta T = GD/V$ para un modelo aproximado de la interfase dendrítica creciendo bajo condiciones de solidificación controlada proporcionadas por Bower et al^[20]. Ellos predijeron que en el subenfriamiento, ΔT , la temperatura en la punta es principalmente por $\Delta T = GD/V$. La formulación parecida es válida bajo condiciones de gradientes altos y velocidades bajas, y como fue señalado por Trivedi^[30], aun bajo esas condiciones es erróneo ya que predice incrementos de ΔT con decrementos de la velocidad sin algún límite. En realidad, ΔT puede ser un valor tan grande como el rango de enfriamiento de la aleación la cual señala que la interfase puede ser planar. En velocidades de crecimiento altas, el primer término $G_L D_L/V$ es pequeño y los segundos dos productos se hacen dominantes. La figura 2.4 muestra la comparación entre experimento y teoría para subenfriamientos graficados contra composición^[22].

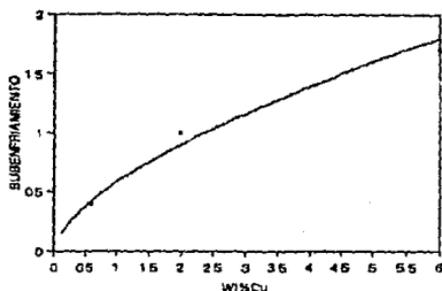


Fig. 2.4 Comparación entre experimento y teoría de subenfriamiento contra composición para una velocidad de 0.5 mm/s y un gradiente de 0.005 K/mm.

Tassa y Hunt^[71] estudiaron el sistema Al-Cu cerca de la composición eutéctica para medir las temperaturas de la punta de la dendrita Al-Cu y temperaturas de interfase eutéctica. Según sus resultados, ellos encontraron las mediciones de temperatura en la punta de la dendrita como una función de la velocidad y los gradiente de temperatura, concordando bien con la condición de subenfriamiento mínimo de Burder y Hunt^[22] (crecimiento dendritico a una velocidad máxima equivalentemente a un subenfriamiento mínimo $\Delta T = \{G_L D_L / V\} + \{2\}^{2/3} \{-m_L V(1-k)C_0 \Gamma\}^{1/2} / D^{1/2}$). En sus trabajos, ellos encontraron que sus resultados para la aleación Al-31.7wt%Cu mostraban similar comportamiento a los encontrados por Burden y Hunt^[70] en la aleación Al-2wt%Cu. Para un gradiente de temperatura finito, la temperatura de la punta primero se incrementa cuando decrece con la velocidad y a velocidades suficientemente altas la temperatura sería independiente del gradiente de temperatura.

Ellos corrigieron la solución analítica para dendritas no-isotérmicas reportadas por Burden y Hunt^[22]:

$$\Delta T = \frac{G_L D_L}{V} - \frac{m_L V R (1-k) C_0}{D_L} - \frac{k R G_L D_L}{V} + \frac{2\Gamma}{R} \quad (2.10)$$

$$\Delta T = \frac{G_L D_L}{V} - \frac{m_L V R (1-k) C_0}{D_L} - k R G_L + \frac{2\Gamma}{R} \quad (2.11)$$

Sin embargo, como se asume en la referencia [22], Tassa y Hunt^[71] despreciaron el tercer término de la ecuación corregida ($R \ll 1$ y $k < 1$), finalizando exactamente con la misma ecuación reportada en la referencia^[22], ver ecuación (2.9).

Regresando a la ecuación (2.9), la punta subenfriada, ΔT , es una función de G_L y V , las principal variable experimental en un experimento de solidificación direccional, es el desconocido radio de punta R . Al eliminar el radio R , se asume^[22] que el crecimiento dendritico es un subenfriamiento mínimo para valores constantes de G_L y V . El radio de curvatura para el subenfriamiento mínimo de la dendrita es dado por:

$$R = \left(\frac{2\Gamma D_L}{-m_L V (1-k) C_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

Hiller^[72] señaló que la ecuación (2.12) de el radio de curvatura de la punta muestra que no depende de G_L , aunque esta se vuelve infinita a muy baja velocidad de crecimiento. Trivedi^[30] menciona que durante el crecimiento dendritico forzado, el efecto del gradiente térmico sería incrementar el radio de curvatura, para incrementar el área de superficie disponible a través de la cual el calor y soluto se disipan.

Para el radio de la dendrita dado en la ecuación (2.12), el subenfriamiento en la punta de la dendrita está dado por:

$$\Delta T = \frac{D_i G_i}{V} + [-8m_i V(1-k)C_0 \Gamma]^{\frac{1}{2}} D_i^{-\frac{1}{2}} \quad (2.13)$$

De esta ecuación, la constante G_L como la velocidad de crecimiento decrecen, el segundo término es despreciable y el comportamiento de la dendrita es idéntico al que es descrito por el modelo de Flemings et al^[20,21] ($\Delta T = G_L D_L / V$). Para velocidades de crecimiento grandes se incrementa la punta a causa del segundo término, predominando velocidades de crecimiento grandes. Sin embargo, la punta subenfriada alcanza un límite finito, ΔT_0 ($=m_L C_0 (k-1)/k$), en velocidades de crecimiento muy grandes, como es expuesto en la referencia^[72-74].

2.2.2. CRITERIO DE ESTABILIDAD.

Usando el criterio de estabilidad, propuesto por Langer y Müller-Krumbhaar^[76], en lugar del usual criterio de velocidad máxima o subenfriamiento mínimo, Kurz y Fisher^[75] realizaron un análisis aproximado del crecimiento dendrítico en aleaciones con un gradiente de temperatura positivo con el propósito de relacionar el radio de las puntas de la interfase subenfriada ($\Delta T = T_L - T$) y espaciamiento primario en crecimiento dendrítico de aleación. El crecimiento morfológico (célula, dendritas) desarrollado entre el límite morfológico a bajas y altas velocidades son descritas usando una elipsoide de revolución.

Usando el análisis de estabilidad de Müllins y Sekerka^[1], Kurz y Fisher^[75] obtienen una expresión de la longitud de onda corta (λ_c) de la perturbación la cual crece y conduce a la inestabilidad (el criterio de estabilidad es que el radio de la punta de la dendrita es igual a la longitud de onda de estabilidad en la interfase sólido-líquido). La λ_c esta relacionada con el gradiente de concentración en el líquido de la interfase, y aplicando el criterio de estabilidad ($\lambda = R$), ellos obtienen algunas aproximaciones del radio de la punta de la dendrita:

$$R = \frac{2D_L}{V(1-k)} + \frac{2m_L C_0}{G_L} \quad (2.14)$$

$$\Delta T = (T_L - T_f) = m_L C_0 \left(1 - \frac{D_L G_L}{V \Delta T k} \right) \quad (2.15)$$

y para velocidades de crecimiento alta

$$R = 2\pi \left(\frac{D_L \Gamma}{V k \Delta T_0} \right) \quad (2.16)$$

$$\Delta T = (T_L - T_f) = m C_0 \left(1 - \frac{1}{1 - \left[(1-k)\pi \left(V \frac{\Gamma}{D_L \Delta T_0 k} \right)^{\frac{1}{2}} \right]} \right) \quad (2.17)$$

La figura 2.5 muestra la variación del radio de la punta como una función de la velocidad de crecimiento para la aleación Al-2Wt%Cu en un gradiente de temperatura de 10 K/mm.

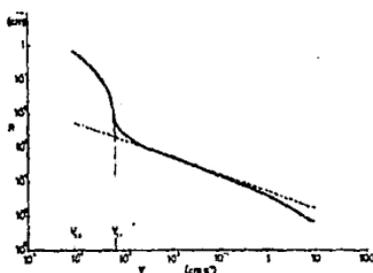


Fig. 2.5 Radio de punta, R , como una función de la velocidad de crecimiento, V , para Al-2wt%Cu a $G=100$ K/cm.

Trivedi^[30] desarrollo una ecuación más compleja en la cual considera correcciones de capilaridad. Él desarrolló un modelo teórico para predecir las características de la interfase dendrítica durante la solidificación controlada de aleaciones binarias. La transferencia de calor y transferencia de masa presentes cerca del crecimiento dendrítico fueron consideradas y un criterio de estabilidad se desarrollo para determinar las dimensiones de una punta dendrítica.

La solución obtenida para el radio de curvatura es:

$$R = \frac{2D_L(1-k)}{V} \frac{G_L D_L}{V \Delta T_0} \left[1 - \frac{G_L D_L}{V \Delta T_0} \right]^{-1} \quad (2.18)$$

De esta manera si $k < 1$ en un radio finito de la dendrita es obtenido únicamente si $G_L D_L / V \Delta T_0 < 1$. Además una condición de la interfase plana, $R^2 V$, es obtenida si $G_L D_L / V \Delta T_0 \rightarrow 1$ donde los efectos del gradiente son despreciables

$$V R^2 = \frac{2\gamma D_L L}{\gamma \Delta T_0} \quad (2.19)$$

donde L es una constante (considerando la región de la punta de la dendrita de aproximadamente una partícula esférica) la cual es un valor para sólidos cristalinos entre 10 y 28.

De esta manera, como en el caso de crecimiento libre de una dendrita, $VR^2 = Cte.$ para un sistema que está bajo condiciones de crecimiento forzado cuando los efectos del gradiente son despreciables.

La solución para la temperatura de la punta de la dendrita es

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_0} = \frac{Iv(P)k}{1-(1-k)Iv(P)} \left[1 + \frac{1}{2} \phi V(P) \right] \quad (2.20)$$

donde $Iv = (Pe \exp(P))E^1(P)$, $E^1(P)$ es una integral exponencial^[77], P es el número de Peclet para difusión de masa y $\phi = 2D_L G_L / V k \Delta T_0$

Donde el efecto del gradiente es pequeño

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_0} = Iv(P)k [1 - (1-K)Iv(P)] \quad (2.21)$$

y donde el efecto del gradiente se vuelve predominante

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_0} = \frac{k}{1-k} \left[\frac{G_L D_L}{V k \Delta T_0} - 1 \right] \quad (2.22)$$

La solución para la composición de la punta es

$$C = \frac{G_L D_L}{V k \Delta T_0} \quad (2.23)$$

para velocidades muy grandes, donde los efectos del gradiente predominan. Para efectos de gradiente despreciable

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{[1 - (1-k)Iv(P)]} \quad (2.24)$$

La figura 2.6 muestra el comportamiento predicho por las teorías de Trivedi.

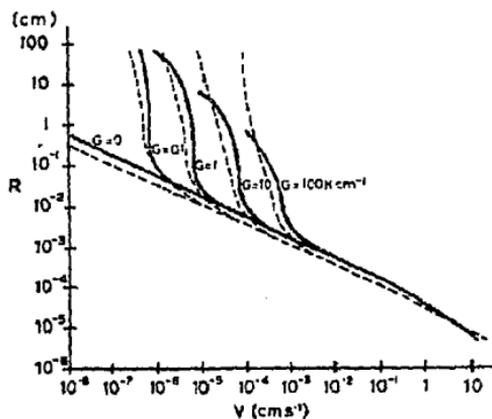


Fig. 2.6 Radio de punta, como una función de V para diferentes gradientes de temperatura (Al-2wt%Cu).

Esaka y Kurz^[78] compararon los resultados del modelo simple^[75] con aquellos análisis más rigurosos^[30]:

Modelo simple (ref. 75)

$$V = \frac{4\pi^2 D_i \Gamma}{k \Delta T_0 R} \quad (\text{Para una punta semiesférica}) \quad (2.25)$$

$$\frac{V^2 \Gamma \pi^2}{D^2 P^2} + \frac{Vm(1-k)C}{D[1-(1-k)lv(P)]} + G = 0 \quad (\text{Para una punta parabólica}) \quad (2.26)$$

Modelo complejo (ref. 30)

$$\frac{G_i D_i}{V k \Delta T_0} + \frac{\Gamma V L}{2 D_i \Delta T_0^2 k P^2} - 1 = \frac{(1-k)lv(P)}{1-(1-k)lv(P)} \left[\frac{1}{4} \left(\frac{1-lv(P)}{lv(P)-P+Plv(P)} - \frac{1}{lv(P)} \right) - \frac{4P}{lv(P)} \right] \quad (2.27)$$

Ellos sugieren la aplicación de la tercera ecuación a aleaciones Al-2Wt%Cu. La ecuación (2.25) trabaja bien para condiciones normales de fundición con dendritas columnares. Para la velocidad de subenfriamiento relacionada con la punta, la tercera ecuación indica el mismo resultado para la región de crecimiento celular. Cerca del subenfriamiento mínimo de la punta, la ecuación (2.27) muestra un valor del 50% más que las otras dos ecuaciones, los resultados corresponden mucho mejor a las mediciones de Burden y Hunt^[70]. A velocidades de crecimiento donde se desarrollen bien las dendritas, los resultados de la ecuación (2.26) parecen representar bien el actual comportamiento de la dendrita.

Lipton et al^[79] desarrollaron una ecuación de crecimiento para dendritas libres, creciendo en aleaciones líquidas donde el calor y el soluto son rechazados, la difusión de una punta parabólica y el criterio de estabilidad fueron relacionadas para dar:

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{C_p} l v (P_i) + m_1 C_0 \left[1 - \frac{1}{1 - (1-k) l v (P_c)} \right] + \frac{2\Gamma}{R} \quad (2.28)$$

donde $P_i = \frac{lR}{2\alpha}$, $P_c = \frac{lR}{2D}$ y $R = \left[\frac{\Gamma}{\sigma^* (m_t G_c - G_i)} \right]^{\frac{1}{2}}$, y $\sigma^* = 0.025$

La relación (2.28) indica que el radio de la punta de la dendrita pasa a través de un mínimo con incremento de la concentración del soluto y a un subenfriamiento dado la velocidad de crecimiento se incrementa con el aumento de la concentración de soluto y entonces disminuye cuando niveles altos de soluto son rechazados.

Laxmanan^[80] modifica el análisis de Burden y Hunt^[22] prediciendo la transición para una dendrita de interfase planar a velocidades de

crecimiento muy bajas y muy grandes. Su modelo explica la transición de una interfase dendrítica a una interfase planar con valores incrementados de G_L/V . En particular, el radio de la punta dendrítica muestra ser una función de V y G_L . A velocidades de crecimiento constante, el radio de la punta de la dendrita aumenta con el incremento de G_L , haciéndose infinita cuando G_L/V se aproxima a el valor dado por el criterio de superenfriamiento constitucional. La velocidad de crecimiento crítico esta en función de G_L y esta intimamente relacionada con la velocidad de crecimiento en la cual la estabilidad absoluta es precedida por teorías de estabilidad morfológica. El subenfriamiento del análisis modificado de Burden y Hunt es:

$$\Delta T = \frac{D_L G_L}{V} + \left[\frac{V m_L (1-K) C}{D_L} \right] R_i - k R_i G_L + \frac{2\gamma T_m}{\rho_s H R_i} \quad (2.29)$$

A determinado radio de punta de la dendrita, el asume que las puntas de las dendritas crecen con un subenfriamiento mínimo, de manera que:

$$R_i = \left[\frac{2\gamma T_m}{\rho_s H V k \left[\frac{m_L C_0 (1-k)}{k D_L} - \frac{G_L}{V} \right]} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.30)$$

La ecuación 2.30 indica que el radio de la punta de curvatura R_i es una función de V y G_L . A una velocidad de crecimiento constante, el radio se incrementa con el aumento de G_L . Además, el radio se vuelve infinito a exactamente el valor G_L/V proporcionado por el criterio de superenfriamiento constitucional.

La aplicación de la aproximación de Zener a solidificación de la dendrita da:

$$R = \left[\frac{2l_c D_L}{\lambda(V - V_P)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

donde $l_c = \frac{\gamma}{k\Delta S\Delta T_0} = \frac{\gamma_{\alpha}^*}{\rho_c H k \Delta T_0}$ y V_P es la velocidad a la cual la interfase planar se vuelve estable de acuerdo a el criterio de superenfriamiento constitucional.

Finalmente, Kurz, Giovanola y Trivedi^[81] usaron el análisis establecido por Mullins y Sekerka^[1], y el criterio de estabilidad marginal^[76] aplicando las soluciones de Ivantsov de transporte de masa a la punta de la dendrita, obteniendo una ecuación de la forma:

$$V^2 A + VB + C = 0 \quad (2.31)$$

donde

$$A = \frac{\pi^2 \Gamma}{P^2 D^4}$$

$$B = \frac{m_i C_0 (1-k) \xi_c}{D[1 - (1-k)Iv(P)]}, \quad \xi_c = 1 - \frac{2k}{1 + \left(2\frac{\pi}{P}\right)^{\frac{1}{2}} - 1 + 2k}$$

$$\text{y } C = G_L$$

la cual describe crecimiento columnar de dendritas hasta la velocidad de crecimiento de estabilidad absoluta. En velocidades bajas, la ecuación (2.31) considera los resultados de Langer y Müller-Krumbhaar, $VR^2 = \lambda$, mientras a velocidades altas, VR^2 primero decrece y finalmente tiende a infinito cuando alcanza el límite de estabilidad absoluta, como son mostrada en la figura 2.7.

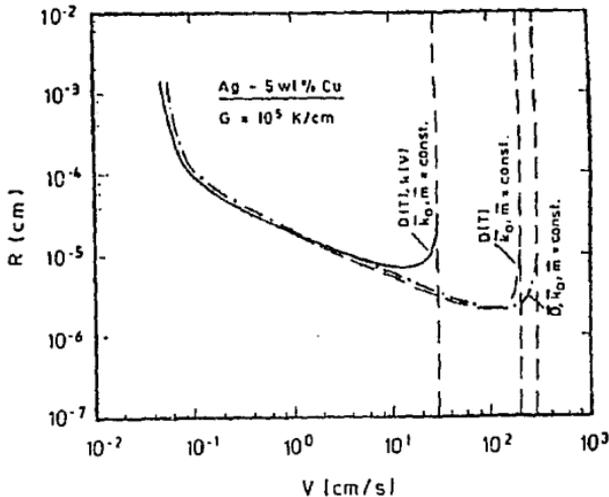


Fig 2.7 Radio de punta de dendrita, R , como una función de la velocidad de crecimiento, V .

Las dendritas son mostradas a una velocidad máxima en la cual es muy cerrado el límite de estabilidad absoluta para Mullins y Sekerka. Sus resultados mostraron que la temperatura depende del coeficiente de difusión, y que la forma (metaestable) del diagrama de fases tiene que ser tomada en cuenta.

3. DESARROLLO

Se desarrolla un programa de computo a partir del modelo matemático de Kurz y Fisher utilizando el criterio de estabilidad absoluta marginal y aplicando las soluciones de Ivantsov de transporte de masa, a partir de:

$$V^2 A + VB + C = 0 \quad (3.1)$$

considerando que $C=GL=0$ se tiene

$$VA + B = 0 \quad (3.2)$$

donde

$$A = \frac{\pi^2 \Gamma}{P^2 D^2} \quad (3.3)$$

$$B = \frac{m_t C_o (1-k) \xi_c}{D [1 - (1-k) Iv(P)]} \quad (3.4)$$

$$\xi_c = 1 - \frac{2k}{1 + \left(2 \frac{\pi}{P}\right)^2 - 1 + 2K} \quad (3.5)$$

Las soluciones de Ivantsov aplicables son:

para:

$$0 \leq P \leq 1$$

$$Iv(P) = (a_0 + a_1 P + a_2 P^2 + a_3 P^3 + a_4 P^4 + a_5 P^5 - \ln(P)) (P e^P) \quad (3.6)$$

donde

$$a_0 = -0.57721566 \quad a_2 = 0.05519968$$

$$a_1 = 0.99999193 \quad a_3 = -0.00976004$$

$$a_4 = -0.24991055 \quad a_5 = 0.00107857$$

y para:

$$1 \leq P < \infty$$

$$lv(P) = \frac{P^4 + a_1 P^3 + a_2 P^2 + a_3 P + a_4}{P^4 + b_1 P^3 + b_2 P^2 + b_3 P + b_4} \quad (3.7)$$

donde

$$\begin{aligned} a_1 &= 8.5733287401 & b_1 &= 9.5733223454 \\ a_2 &= 18.0590169730 & b_2 &= 25.6329561486 \\ a_3 &= 8.6347608925 & b_3 &= 21.0996561486 \\ a_4 &= 0.2677737343 & b_4 &= 3.9584969228 \end{aligned}$$

En el desarrollo de este programa se fijan algunas propiedades termofísicas involucradas para el sistema Al-Mn.

$$\begin{aligned} \pi &= 3.14159 & \Gamma &= 1.08 \cdot 10^4 \text{ K mm} \\ m &= 0.75 \text{ K/wt\%} & k &= 0.7 \\ p = (1-k) &= 0.3 & D &= 2.4E-3 \text{ mm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

El programa inicia con la entrada de datos de concentración inicial, C_0 , y Velocidad de crecimiento, V_s . Las Concentraciones utilizadas fueron 1.3 wt%, 2.11 wt%, 2.68 wt%, 3.18 wt% y 4.87 wt% y Velocidades de crecimiento que van de 0.1 a 48 mm/s.

Posteriormente se pide el radio dendrítico supuesto el cual da solución al modelo de Kurz y Fisher.

Los valores de P , R calculan la condición del $lv(P)$ para así resolver iterativamente la ecuación 3.2

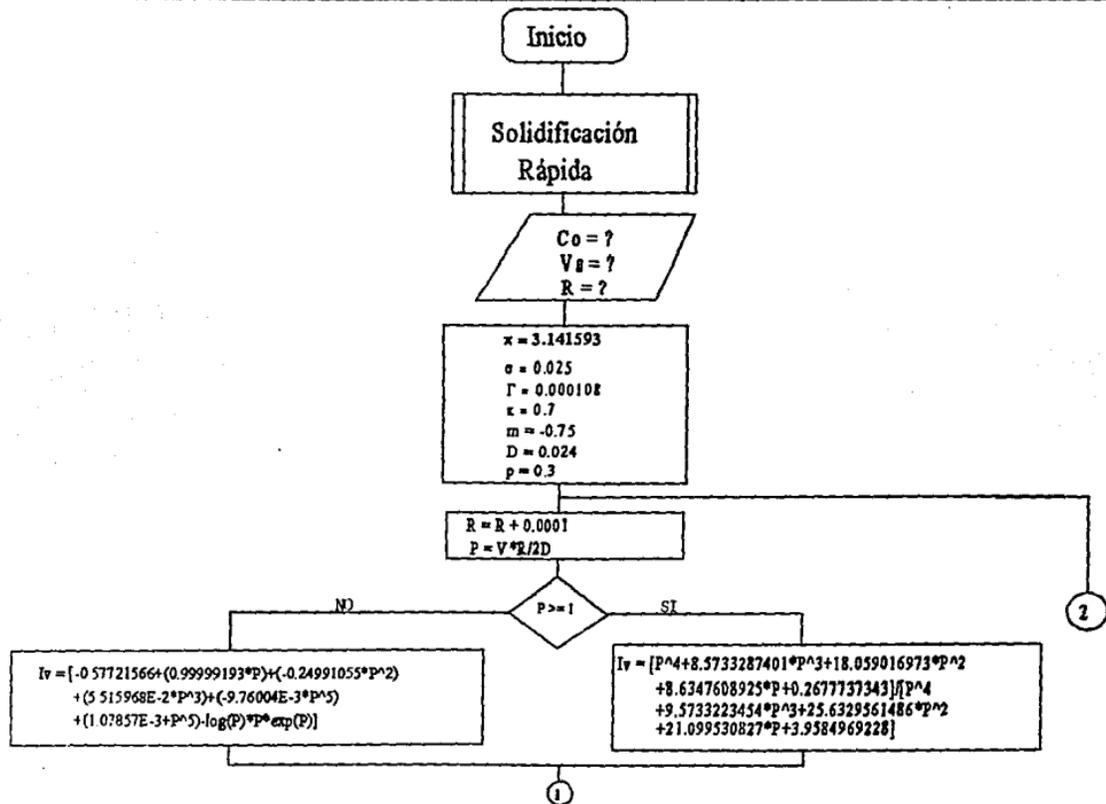
Una vez resuelta la ecuación son calculados los valores de C_S , C_L y ΔT donde

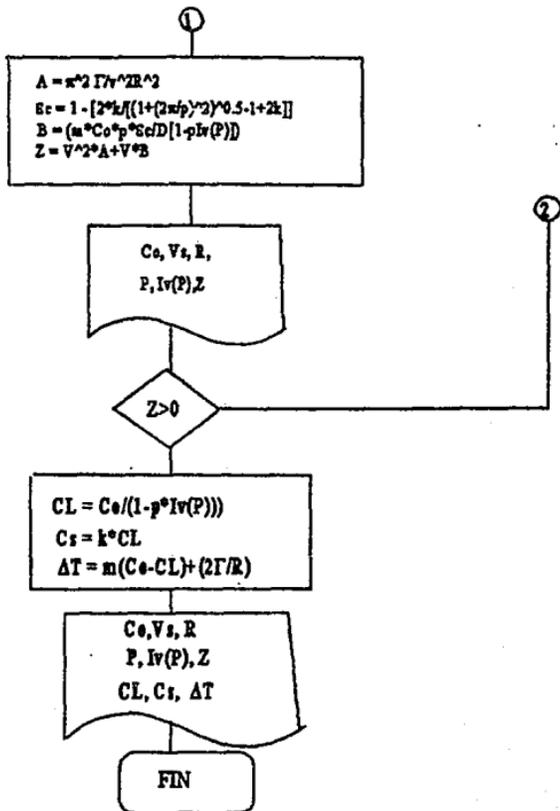
$$C_L = \frac{C_0}{(1 - plv(P))} \quad (3.8)$$

$$C_S = kC_L \quad (3.9)$$

$$\Delta T = m_L(C_0 - C_L) + \frac{2\Gamma}{R} \quad (3.10)$$

El programa es resumido en el siguiente diagrama de flujo:





4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La figura 4.1 muestra zonas de crecimiento estructural como una función de la velocidad del frente de solidificación, V_S , y concentración de la aleación, C_0 , para aleaciones Al-Mn ricas en aluminio. Las velocidades de crecimiento en los rangos 0.1-2 mm/s son por la técnica de Bridgman. Los resultados para 2.5-24 mm/s son por la técnica de soldadura TIG mientras que aquellos para 21-290 mm/s son por la técnica LSM. La figura 4.2a-e muestra una representación de las microestructuras solidificadas para aleaciones y condiciones estudiadas.

4.1. FORMACIÓN DE LA SOLUCIÓN SOLIDA α -Al.

La tabla 4.1 muestra las mediciones experimentales y predicciones para el crecimiento de soluciones sólidas de α -Al extendidas y desextendidas en los experimentos por las técnicas de UDS y TIG.

Las predicciones son para el modelo de Kurz et al.[81] para el problema de crecimiento celular forzado o dendrítico a altas velocidades de crecimiento. Su modelo es una extensión del de Kurz y Fisher[75] pero usando la solución de Ivantsov para el problema de transporte. En este caso la concentración de la punta C_s^* ($= kC_L^*$) en el metal y la temperatura de la punta, T^* , esta dada por

$$C_L^* = \frac{C_0}{[1 - P \cdot f(P)]} \quad (4.1)$$

y

$$T^* = T_f + mC_L^* - \frac{2\Gamma}{R} \quad (4.2)$$

Los valores desconocidos de P y R están dados por la solución de

$$V_S^2 A + V_S B + C = 0 \quad (4.3)$$

La ecuación 4.3 puede ser resuelta numéricamente con la simplificación de $G=0$ a altas velocidades dado $P (= RV_S/2D)$ para valores de C_0 y V_S usados en los experimentos, así se permitió la predicción de los valores C_S^* y T^* para compararlos con los valores experimentales. Los resultados de P y R se encuentran tabulados en la tabla 4.1 y graficados en las figuras 4.5 y 4.7 respectivamente.

La figura 4.3 muestra la punta de la dendrita subenfriada de α -Al, T^* , como una función de V_S para aleaciones de Al-1.3 y 2.11 wt% Mn por los resultados de la técnica UDS. Las predicciones muestran una buena concordancia con las mediciones experimentales al igual que aquellas correspondientes a la concentración de la punta C_S^* (por los resultados de las técnicas UDS y TIG) como se muestran en la figura 4.4. Algunos de los valores medidos más altos en la concentración de la punta por los experimentos con la técnica UDS podrían reflejar una contribución de la difusión inversa del soluto en el metal solidificado el cual no es tomado en cuenta por el modelo. El contenido de Mn, C_S^* , es una función de la velocidad de crecimiento, con los experimentos por la técnica de TIG se muestra un pequeño incremento en el contenido de Mn de la solución sólida con incremento en la velocidad de crecimiento (como V_S se aproxima a el valor de V_{ob} la concordancia con las predicciones es excelente).

La cantidad de manganeso (wt%) retenido en la solución sólida por los experimentos por la técnica LSM se muestran en la tabla 4.2 para estructuras celular y de micro segregación libre. Los datos muestran que esta retención fue uniforme dentro de los límites experimentales de la composición del metal de origen.

El microanálisis por microscopio electrónico sobre el contenido de manganeso como una función de V_S confirma que la solución sólida extendida de manganeso en α -Al contiene arriba de 4.84 wt%Mn, producido por las técnicas de soldadura TIG y LSM en condiciones experimentales.

La interpretación de lo observado depende de la punta de la dendrita subenfriada, T^* (resultados por la técnica UDS), y del contenido de manganeso, C_S^* (resultados de las técnicas UDS y TIG), como una función de V_S y C_0 mostradas en las figuras 4.3 y 4.4, respectivamente, recurriendo a la teoría de crecimiento dendrítico. Esta dependencia es un buen acuerdo con las predicciones.

Como es mostrado en la figura 4.1, los resultados de las técnicas de Bridgman USD, soldadura TIG y LSM muestran que la solución sólida α -Al celular puede ser obtenida en aleaciones Al-Mn con contenidos de manganeso superiores que la composición eutectica ($C_{Eu} = 2.0$ wt%Mn). Incluso fue eliminada la velocidad de solidificación frontal (llevadas a cabo en experimentos por la técnica LSM) sobre 36, 58, 80, 106 y 176 mm/s para Al-0.5, 1, 2, 3 y 4.6 wt%Mn, respectivamente, produciendo una microestructura celular libre. Anteriormente, Schaefer et al.^[82] llevo a cabo experimentos de fusión con un rayo de electrones en aleaciones de Al-0.1,

0.25 y 1.0 wt%Mn, usando un barrido en el rango de 10^{-2} a 1 m/s y reporto una estructura celular libre para las primeras dos aleaciones. Sin embargo, la velocidad de transición de una estructura celular a una estructura celular libre no fue especificada. Microestructuras de microsegregación libre han sido reportadas^[82] para aleaciones Ag-Cu en velocidades de solidificación frontal de 150 mm/s (Ag-1.0 wt% Cu) y 600 mm/s (Ag-5 wt%Cu). Velocidades semejantes, a las de Ag-Cu y Al-Mn, están alrededor de 5 m/s normalmente asociadas a aleaciones diluidas con atrapamiento de soluto. Sin embargo, microestructuras de microsegregación libre llegan a formarse en velocidades bajas por que están en la extensión de la estabilidad absoluta interfacial, la cual es precedida por un elemento de concentración de aleación inicial, C_0 , si la velocidad de crecimiento, V_{ab} , excede un valor crítico dado por

$$V_{ab} = \frac{mD(1-k)C_0}{k^2\Gamma} \quad (4.4)$$

Las condiciones de estabilidad absoluta han sido publicadas en experimentos por la técnica LSM. La tabla 4.3 resume los valores de V_{ab} precedidos (para $k=0.5$ y 0.7) de acuerdo a la ecuación 4.4 para compararlos con los valores de V_{obs} encontrados para solidificación de segregación libre de aleaciones Al-0.5, 1.0, 2.0, 3.0 y 4.6 wt%Mn. Esta tabla muestra que las velocidades observadas para la solidificación de microsegregación libre son factores de 6, 5 y 4 (para $k=0.7$), superiores que las precedidas por el criterio de estabilidad absoluta para Al-0.5, 1.0 y 2-4.6wt%Mn, respectivamente. Esto puede ser considerado para representar valores razonables en vista de posibles discrepancias en valores aplicados

de k , m y D . Por ejemplo, una reducción en k de 0.7 a 0.5 virtualmente elimina las discrepancias entre lo observado o predicciones de V_{ab} .

de k , m y D . Por ejemplo, una reducción en k de 0.7 a 0.5 virtualmente elimina las discrepancias entre lo observado o predicciones de V_{ab} .

TABLA 4.1 Resumen de mediciones experimentales y predicciones para crecimiento de solución sólida α -Al extendida y desextendida (1.3 wt% Mn) para los experimentos USD y TG.

Velocidad de crecimiento V_3 (mm/s)	Predicciones					Mediciones Experimentales		
	Número de Paclet	$h(P)$	Radio de la punta de la dendrita $R(\mu\text{m})$	Concentración de la punta C_x^* (wt% Mn)	Subenfriamiento $\Delta T(^{\circ}\text{C})$	Temperatura de crecimiento $T_G(^{\circ}\text{C})$	Subenfriamiento $\Delta T(K)$	Concentración de la Punta de la célula. $C_x^*(\text{wt}\% \text{Mn})$
Co = 1.3 wt%								
0,102	0,3846247	0,4118328	0,01819999	1,036279233	0,149310174	658,90 \pm 0,10	0,12	1,22 \pm 0,02
0,514	0,8909354	0,5739668	0,008320021	1,099294069	0,228776568	658,82 \pm 0,12	0,20	1,24 \pm 0,02
0,715	1,065057	0,6084541	0,007150036	1,113199182	0,247923047	658,75 \pm 0,15	0,27	1,24 \pm 0,03
1,01	1,291934	0,6443584	0,006140028	1,12631484	0,26908775	658,72 \pm 0,12	0,30	1,25 \pm 0,03
2	1,941674	0,7179637	0,004660017	1,159677543	0,313963415			1,30 \pm 0,03
4,4	3,362509	0,8032075	0,003690001	1,198866353	0,368057519			1,25 \pm 0,03
4,9	3,715843	0,8158573	0,003640009	1,204910511	0,37531606			1,25 \pm 0,03
7,9	6,106057	0,8733702	0,00371001	1,23309081	0,404378878			1,265 \pm 0,02
11,1	12,09442	0,928405	0,005230021	1,261298847	0,417691647			1,27 \pm 0,02
12	17,07507	0,9473101	0,006930029	1,271292455	0,418724107			1,272 \pm 0,04
13	4593347	0,9791202	0,01696005	1,288470143	0,418239537			
13,2	123,4197	0,9820258	0,04487389	1,295572363	0,417826092			
Co = 2.11 wt%								
0,102	0,3013215	0,367995	0,01417984	1,660288384	0,211613284	658,28 \pm 0,12	0,20	2,01 \pm 0,05
0,514	0,6885491	0,5236518	0,006430031	1,75227451	0,328529349	658,28 \pm 0,07	0,38	2,05 \pm 0,03
0,715	0,8192725	0,5576468	0,005500012	1,773735225	0,35720324	658,06 \pm 0,10	0,42	2,06 \pm 0,03
1,01	0,9688568	0,5897954	0,004690013	1,797140704	0,369063207	657,96 \pm 0,15	0,52	2,07 \pm 0,09
2	1,450002	0,6662283	0,003480005	1,845946549	0,457368751			2,10 \pm 0,03
4,3	2,329158	0,747641	0,002600001	1,904067731	0,54064946			2,051 \pm 0,024
9	4,124996	0,8292576	0,002199938	1,966127969	0,622247587			2,060 \pm 0,030
9,5	4,354163	0,8359195	0,002199938	1,971372653	0,627866892			2,067 \pm 0,028
11,8	5,506653	0,8826909	0,002239599	1,992734063	0,649000824			2,075 \pm 0,026
16,1	8,95653	0,9073736	0,002670002	2,029437367	0,672785995			2,083 \pm 0,031
21	40,03124	0,9761823	0,009149598	2,069679624	0,678977598			
21,1	45,88242	0,9791023	0,01043958	2,091270255	0,678836397			

Continua.

Velocidad de crecimiento V_s (mm/s)	Numero de Píeet	Predicciones			Subenfriamiento ΔT (°C)	Mediciones Experimentales Concentración de la Punta de la dendrita Ca^* (wt% Mn)
		$h(F)$	Radio de la punta de la dendrita R (mm.)	Concentración de la punta C_s^* (wt% Mn)		
Co = 2.68 wt%						
0,715	0,7224506	0,5300556	0,004850019	2,23311183	0,427155726	2,58 ± 0,50
1,01	0,6665201	0,5666668	0,004120016	2,261676618	0,465666358	2,62 ± 0,08
2	1,262502	0,6406534	0,003030005	2,322345577	0,549514415	2,66 ± 0,09
5	2,197918	0,7362769	0,002110031	2,409709667	0,67420162	
10	3,666666	0,8140982	0,00176	2,462234666	0,77226465	
20	8,541668	0,903628	0,002050031	2,573700295	0,852301833	
27	62,36123	0,9844602	0,01109	2,662269513	0,961906628	
Co = 3.18 wt%						
1,72	1,053501	0,6063643	0,002940004	2,720969659	0,603793922	3,08 ± 0,03
2	1,45634	0,6223674	0,002750002	2,737052004	0,626101116	3,10 ± 0,02
4,3	1,791664	0,7036608	0,001999997	2,821680185	0,74543217	3,065 ± 0,021
9	2,943746	0,7834655	0,001566698	2,909966982	0,870425131	3,090 ± 0,021
9,5	3,067704	0,7894721	0,001546698	2,91682577	0,879525486	3,096 ± 0,017
11,8	3,636328	0,8130686	0,001479998	2,944135154	0,915376666	3,101 ± 0,020
16,1	4,697077	0,8497538	0,001459998	2,987623267	0,963970337	3,123 ± 0,021
22	7,424968	0,8918019	0,001619997	3,039076171	1,004466521	3,151 ± 0,056
24	8,748985	0,9055504	0,001749997	3,056285416	1,013021372	3,157 ± 0,036
30	19,75001	0,9538424	0,003160001	3,118314045	1,024405172	
32	58,7333	0,9835259	0,006609995	3,157705561	1,022773566	
Co = 4.84 wt%						
9,5	2,276041	0,7439379	0,00115	4,361378408	1,230731524	4,765 ± 0,010
11,8	2,630416	0,766665	0,00107	4,399997143	1,266151812	4,790 ± 0,018
16,1	3,320625	0,800657	0,00099	4,459051157	1,365735607	4,797 ± 0,025
22	4,400004	0,8371863	0,000960001	4,524309759	1,442474554	4,813 ± 0,030
24	4,800004	0,8474569	0,000960001	4,543002143	1,462502109	4,825 ± 0,052
35	8,02093	0,8984558	0,0011	4,638152506	1,53581275	
48	36,70001	0,9741272	0,003670002	4,786920979	1,55769946	

TABLA 4.2 Resultados de la concentración en la punta de la célula, C_p^* , para microsegregación libre y estructuras celulares elongadas de una muestra fundida con láser.

Composición de la aleación (wt%)	En retículo en la rotación sólida celular a velocidades de crecimiento en el rango de 30-40 mm/s (wt%)	En retículo en la microestructura de microsegregación libre a velocidades de crecimiento de 112 mm/s (wt%)
Al-0.5Mn	0.490 ± 0.005	0.50 ± 0.009
Al-1.0Mn	1.052 ± 0.001	1.00 ± 0.0011
Al-2.0Mn	1.984 ± 0.004	1.99 ± 0.017
Al-3.0Mn	2.953 ± 0.011	3.00 ± 0.010
Al-4.6Mn	4.572 ± 0.007	4.60 ± 0.030

TABLA 4.3 Velocidad predecida, V_{ab} , de estabilidad absoluta en la solidificación de aleaciones Al-Mn comparada con velocidades observadas, V_{ob} , necesarias para la solidificación de segregación libre.

Composición de la aleación (wt%)	V_{ab1} (para $k = 0.7$) (mm s^{-1})	V_{ab2} (para $k = 0.5$) (mm s^{-1})	V_{ob} (mm s^{-1})	V_{ob}/V_{ab1}	V_{ob}/V_{ab2}
Al-0.5Mn	5.3	16.6	36	6.8	2.1
Al-1.0Mn	10.2	33.3	58	5.7	1.7
Al-2.0Mn	20.4	66.6	80	3.9	1.52
Al-3.0Mn	30.6	100.0	100	3.2	1.0
Al-4.6Mn	46.9	153.3	176	3.7	1.1

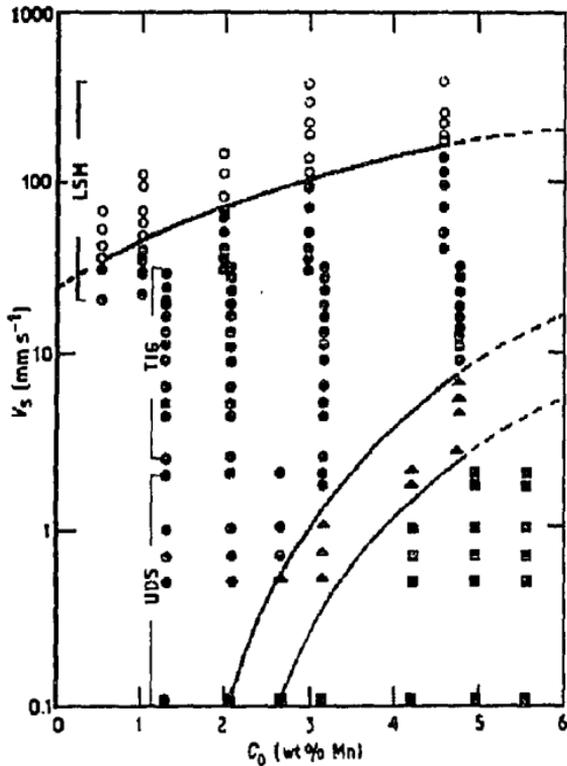


Fig. 4.1 Solidificación microestructural como una función de la velocidad frontal, V_s , y concentración de aleaciones, C_0 , para aleaciones Al-Mn ricas en aluminio, para Brigman USD, soldadura TIG y LSM. (■) Presencia de agujas primarias de Al_6Mn , (▲) Microestructura eutéctica, (⊙) dendrita primaria celular de solución sólida α -Al, (○) microsegregación libre de solución sólida α -Al.

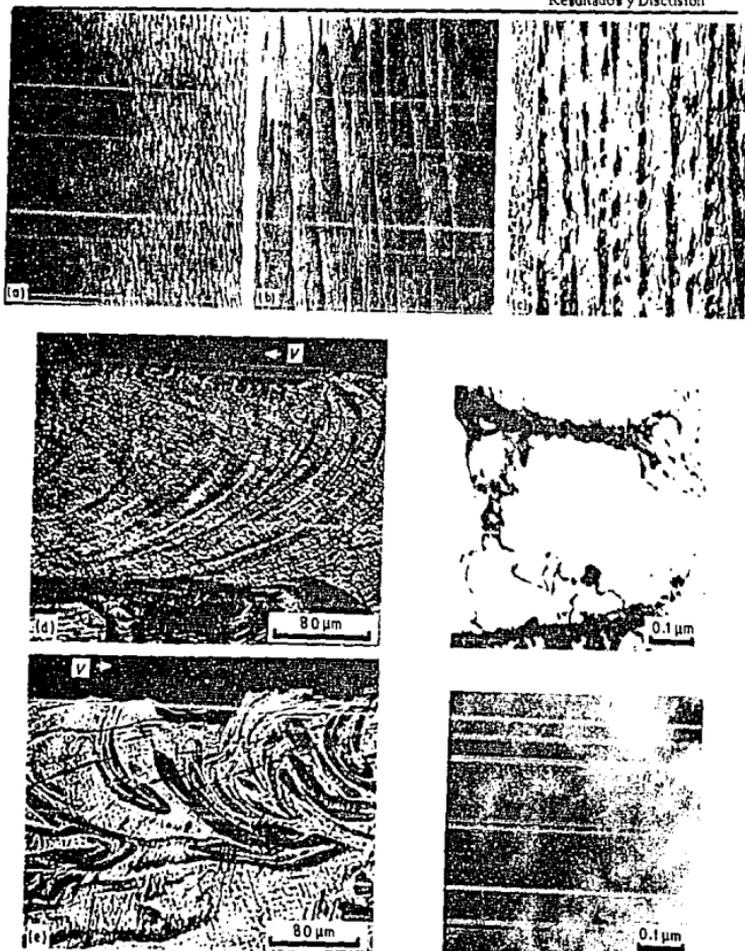


Fig. 3.2 Solidificaciones representativas de microestructuras para aleaciones y condiciones estudiadas. (a) Solución sólida extendida de α -Al en Al-2.11 wt%Mn a 0.514 mms^{-1} , 105x (b) Microestructura eutéctica en Al-3.18 wt%Mn a 0.714 mms^{-1} , 100x (c) Al_3Mn primario en solución sólida α -Al en Al-4.2 wt%Mn a 0.101 mms^{-1} , 100x (d) Sección longitudinal por LSM de una aleación Al-2.0 wt%Mn barrida a 250 mms^{-1} . Micrografía de transmisión electrónica de una microestructura celular observada en esta aleación a esta velocidad de barrido. (e) Sección longitudinal por LSM de una aleación Al-3.0 wt%Mn barrida a 400 mms^{-1} . Micrografía de transmisión electrónica de una estructura de microsegregación libre observada en esta aleación a esta velocidad de barrido.

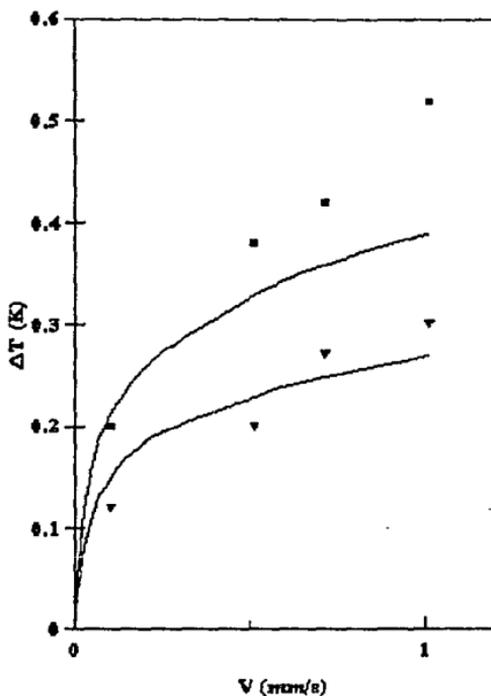


Fig 4.3 Subenfriamiento como una función de V_s para soluciones sólidas α -Al inextendida (∇ , 1.3 wt%Mn) y desextendida (\blacksquare , 2.11 wt%Mn). Los puntos representan mediciones experimentales y las líneas las predicciones.

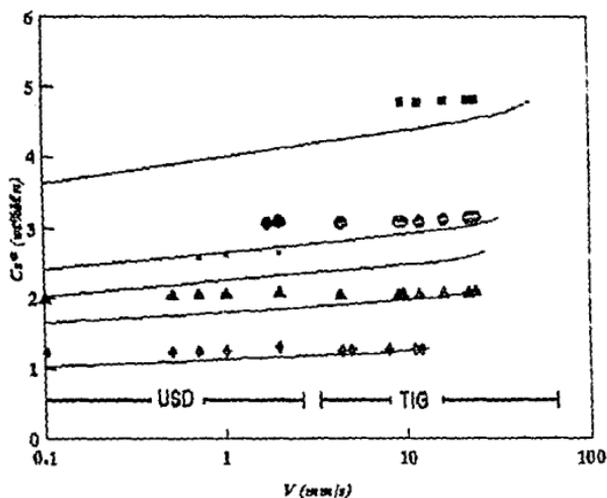


Fig. 4.4 Los puntos representan las mediciones experimentales, determinados por microanálisis electrónico y las líneas representan las predicciones de la concentración de manganeso, Cs^* , como una función de la velocidad de crecimiento, V_s , y concentración de aleaciones, C_0 , para una solución sólida α -Al obtenida por Brngman USD y soldadura TIG. (♦) Al-1.3 wt%Mn, (▲) Al-2.11 wt%Mn, (△) Al-2.68 wt%Mn, (●) Al-3.18 wt%Mn, (■) Al-4.80 wt%Mn.

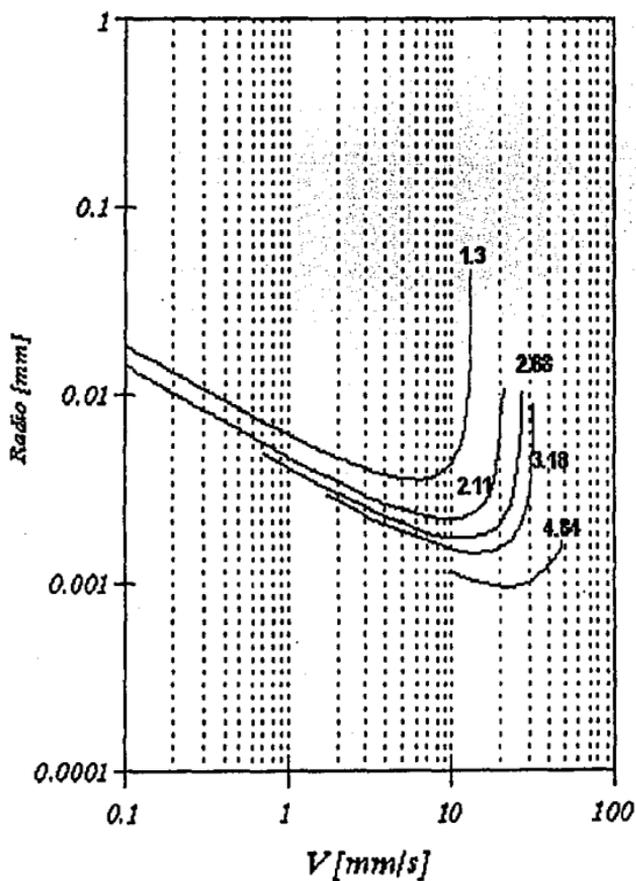


Fig. 4.3 Las líneas representan el Radio de punta de la dendrita, R , como una función de la velocidad de crecimiento, V , para diferentes concentraciones C_0 . Los resultados describen que a velocidades altas R decrece y finalmente tiende a infinito cuando alcanza el límite de estabilidad absoluta V_{ab} .

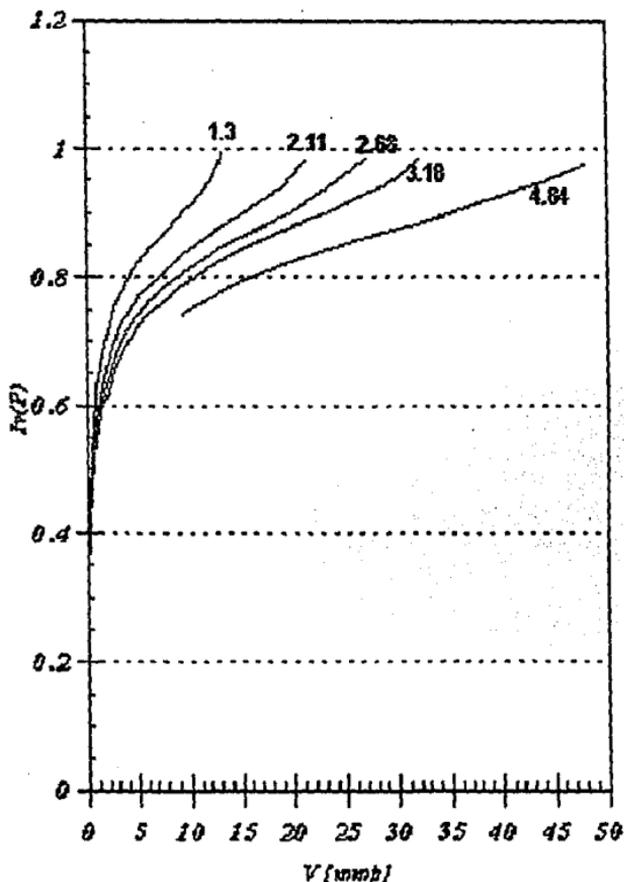


Fig. 4.6 Las líneas describen el $Iv(P)$ para las diferentes concentraciones utilizadas, C_0 . El Ivantsov es utilizado para resolver el problema de transporte de masa en la punta de la dendrita ($Iv = (P_{exp}(P)E^I(P))$). Los resultados son de forma exponencial los cuales tienden a 1.

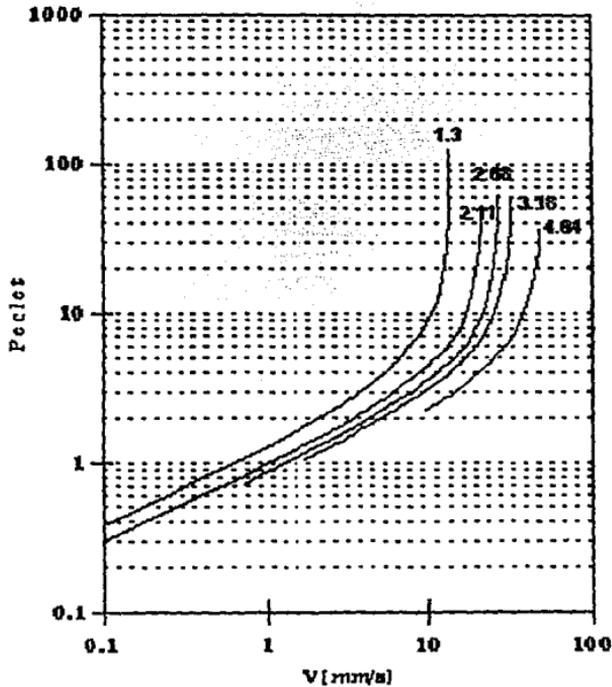


Fig. 4.7 Resultados del Peclet ($P=RVT/D$) para valores de C_0 y V_s obtenidos en las predicciones para la determinación de C_s y T^* .

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

5. C O N C L U S I O N E S

- Las predicciones de la teoría de crecimiento dendrítico para temperatura de crecimiento y concentración de la punta (C_s^*) a velocidad frontal, V_s , y concentración de manganeso, C_0 , para una solución sólida extendida final de solidificación rápida son una buena aproximación a las mediciones experimentales.

- La gráfica de R como una función de la velocidad de crecimiento, para las diferentes concentraciones describen que a velocidades altas su comportamiento es decreciente, y finalmente tienden a infinito cuando alcanzan el límite de estabilidad absoluta, obteniendo con esto una buena concordancia con las teorías de crecimiento dendrítico.

- La solidificación de segregación libre fue obtenida a velocidades con un frente de solidificación que se incrementa con el aumento de la concentración de manganeso. Los valores pronosticados de la velocidad requeridos para el crecimiento de velocidad absoluta de solución sólida extendida α -Al ($k=0.7$) son de cuatro a seis más bajo que los determinados experimentalmente, esto puede ser razonable si se considera la insertidumbre de los datos del diagrama de fases y de difusión.

REFERENCIAS

- 1 W. W. Mullins and R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.*, 35(1964) 444.
- 2 W. Kurz and D. J. Fisher in "Fundamentals of Solidification", Trans Tech Publications, 1984.
- 3 A. Papapetrou, Z. Krist., A92 (1935)89.
- 4 J. W. Rutter and B. Chalmers, *Can. J. Phys.*, 31(1953)15.
- 5 W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers, *Acta Met.* 1(1953)428.
- 6 M. C. Flemings in "Solidification Processing", McGraw-Hill, Inc., 1974, Chapter 3.
- 7 R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.*, 36(1965) 254.
- 8 R. F. Sekerka, *J. Phys. Chem. Solids*, 28(1967) 983.
- 9 R. F. Sekerka, *J. Crystal Growth*, 3(1968) 71.
- 10 E. Hucke, C. Adams, M. C. Fleming and H. F. Taylor in "Physical Chemistry of Process Metallurgy", pT II, p. 815, Interscience Publisher, Inc., New York, 1961.
- 11 D. T. J. Hurle, *Solid-State Electron*, 3(1961) 37.
- 12 K. A. Jackson and J. D. Hunt, *Acta Met.*, 13(1965) 1212.
- 13 D. Walton, W. A. Tiller, J. W. Rutter and W. C. Winegard, *Trans. AIME*, 203(1955) 203.
- 14 J. D. Hunt, J. A. Spittle and R. W. Smith, "The Solidification of Metals", p. 57, Iron and Steel Inst. Publ., No. 110, 1968.
- 15 W. Bardsley, J. M. Callan, H. A. Chedzey and D. T. J. Hurle, *Solid-State Electron*, 3(1961) 142.
- 16 B. Chalmers, *Trans. AIME*, 200(1954) 519.
- 17 R. Trivedi and W. A. Tiller, *Acta Met.*, 26(1978) 671.
- 18 M.E. Glicksman, R. J. Schaefer and J. D. Ayers, *Met. Trans A*, 7A(1976) 1747.
- 19 T. Z. Kattamis and M. C. Flemings, *Trans. AIME*, 236(1966) 1523.
- 20 T. F. Bower, H. D. Brody and M. C. Flemings, *Trans. AIME*, 236 (1966) 624.
- 21 M. R. Sharp and M. C. Flemings, *Met. Trans. A*, 5A (1974) 823.
- 22 M. H. Burden and J. D. Hunt, *J. Cryst. Growth*, 22(1974) 109.

- 23 B. Chalmers in "Principles of Solidification", Wiley, New York, 1964 p. 92-170.
- 24 D. R. Hamilton and R. G. Seidensticker, *J. Appl. Phys.*, 36(1963) 1450.
- 25 M. E. Glicksman and R. J. Schaefer, in "The Solidification of Metals", Iron and Steel Institute, Pub. No. 10(1968) 43.
- 26 M. E. Glicksman and Schaefer, *Acta Met.*, 14(1966) 1126.
- 27 R. J. Schaefer and M. E. Glicksman, *Trans. AIME*, 239(1967) 257.
- 28 S. O'Hara, *Acta Met.*, 15(1967) 231.
- 29 S. C. Huang and M. E. Glicksman, *Acta Mat.*, 29(1981) 701.
- 30 R. Trivedi, *J. Cryst. Growth*, 49(1980) 219.
- 31 J. D. Hunt. Proc. Int. Conf. on Solidification, Univ. of Sheffield, pp. 3-9(1977).
- 32 H. D. Brody and M. C. Fleming, *Trans AIME*, 236(1966) 615.
- 33 G. R. Ivantsov, *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, 58 (1947) 567.
- 34 G. Horvay and J. W. Cahn, *Acta Met.*, 9 (1961) 695.
- 35 F. Weinberg and B. Chalmers, *Can. J. Phys.*, 29 (1951) 282.
- 36 F. Weimberg and B. Chalmers, *Can. J. Phys.*, 30(1952) 488.
- 37 C. S. Lindenmeyer and B. Chalmers, *J. Chem. Phys.*, 45(1966)2807.
- 38 D.E. Temkin, *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, 132 (1960) 1307.
- 39 G. F. Bolling and W. A. Tiller, *J. Appl. Phys.*, 32(1961)2587.
- 40 J. W. Cahn, *Crystal Growth*, p.681, Pergamon Press, 1967.
- 41 G. R. Kotler and L. A. Tarshis, *J. Cryst. Growth*, 5(1960)90.
- 42 R. Trivedi, *Acta Met.*, 18(1970)287.
- 43 R. Trivedi, *Scripta Met.*, 33(1969)613.
- 44 J. C. Fisher: Unpublished research, reported in "Principles of Solidification", Chap.4, B. Chalmers, John Wiley & Sons, New York, 1964
- 45 M. E. Glicksman and R. J. Schaefer, *J. Cryst. Growth*, 1(1967)297.
- 46 M. E. Glicksman and R. J. Schaefer, *J. Cryst. Growth*, 2(1968)239.
- 47 E. G. Holtzman, *J. Appl. Phys.*, 41(1970)1460.
- 48 E. G. Holtzman, *J. Appl. Phys.*, 41(1970)4760.
- 49 G. E. Nash and M. E. Glicksman, *Acta Met.*, 22(1974)291.
- 50 J. Timmermans, *J. Phys. Chem Solidus*, 18(1961)1.
- 51 R. F. Sekerka, R. G. Seidensticker, D. R. Hamilton and J. D. Harrison: Investigation of Desalination by Freezing, Westinghouse Research Lab. Report, Chap. 3, 1967.

- 52 L. A. Tarshis and G. R. Kotler, *J. Cryst. Growth*, 2(1968)222.
- 53 M. E. Glicksman, R. J. Dcaefar and J. D. Ayers, *Met. Trans. A*, 7a(1976)1747.
- 54 G. R. Kloter and L.A. Tarshis, *J. Cryst. Growth*, 3(4),(1968)603.
- 55 W. P. Bosze and R. Trivedi, *Acta Met.*, 23(1975)713
- 56 D. R. Hamilton and R. G. Seidensticker, *J. Appl. Phys.*, 36(1964)92.
- 57 J. S. Langer and H. Muller-Krumbhaar, *Acta Met.*, 26(1978)1681.
- 58 J. S. Langer and H. Muller-Krumbhaar, *Acta Met.*, 26(1978)1689.
- 59 H. Muller-Krumbhaar and J. S. Langer, *Acta Met.*, 26(1978)1697.
- 60 N. Oldfield, *Mater. Sci. Eng.*, 11(1973)211.
- 61 S. C. Huang and M. E. Glicksman, *Acta Met.*, 29(1981)701.
- 62 V. Laxmanan, *Acta Met.*, 6(1985)1023.
- 63 J. S. Langer and H. Muller-Krumbhaar, *Phys. Rev. A*, 27(1983)499.
- 64 G. Dee and J. S. Langer, *Phys. Rev. Letters*, 50(1983)383.
- 65 R. Trivedi, *J. Cryst. Growth*, 49(1980)219.
- 66 J. J. Kramer, G.F. Bolling and W. A. Tiller, *Trans. AIME*, 227(1963) 374.
- 67 R. M. Sharp and A. Hellawell, *J. Cryst. Growth*, 6 (1970) 253.
- 68 L. Backerud and B. Clamers, *Trans. AIME*, 245 (1969) 309.
- 69 R. D. Doherty, E. A. Feest and K. Hilm, *Met. Trans. A*, 4A(1973) 115.
- 70 M. H. Burden and J. D. Hunt, *J. Cryst. Growth* 22(1974) 99.
- 71 M. Tassa and J. D. Hunt, *J. Cryst. Growth*, 242(1968) 38.
- 72 M. Hillert, *Fundamentals of Aligned Growth*, Key-Note Lecture at Conf. on In-Situ Composite III, Boston, Ma., 1978.
- 73 M. C. Flemings, in "Met. Treatises", Am. Soc. Metals. Metals Park, OH (1981).
- 74 V. Laxmanan, *Proc. Symp. Rapidly Solidified Metastable Materials*, MRS Ann. Meet., Boston, Ma, 28(1983) 21.
- 75 W. Kurz and D. J. Fisher, *Acta Met.*, 29(1981) 11.
- 76 A. S. Langer and H. Muller-Krumbhaar, *J. Cryst. Growth*, 42(1977) 11.
- 77 M. Abramowitz and I. A. Stegun, "Mathematical Functions", Handbook, Dover Publications, New York, (1972) p. 231.
- 78 H. Esaka and W. Kurz, *J. Cryst. Growth*, 72(1985) 578.
- 79 J. Lipton, M. E. Glicksman and W. Kurz, *Mat. Sci. and Engineering*, 65(1984) 57.
- 80 V. Laxmanan, *Acta Met.*, 33(1985) 1037.

- 81 W. Kurz, B. Giovanola and R. Trivedi, *Acta Met.*, **5**(1986) 823.