

00574  
3  
201



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

TEORIA DE CRECIMIENTO DENTRITICO  
—COMPARACION DE TEORIA CON DATOS  
EXPERIMENTALES—

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS  
METALURGIA

P R E S E N T A :  
I.Q.M. ARTURO JUAREZ HERNANDEZ



MEXICO, D. F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1994



## **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.

## **AGRADECIMIENTOS**

**A Sonia López Maldonado, que con su valioso tiempo me permitió llevar acabo los tramites y finalizar este trabajo.**

**Al M. en I Bernardo Campillo I. por la ayuda desinteresada durante el periodo de elaboración de este trabajo.**

**Especialmente al M. en C. Carlos González Rivera , que con sus conocimientos, y paciencia permitieron lograr un trabajo de mayor calidad.**

## JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. Ramiro Pérez Campos
Primer Vocal	Dr. Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás
Secretario	M. en C. Carlos González Rivera
Primer Suplente	M. en C. María Eugenia Noguez Amaya
Segundo Suplente	M. en C. José Alejandro García Hinojosa

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA  
Departamento de Materiales, Instituto de Física ,  
IFUNAM, Cuernavaca, Morelos.

Sustentante:



I.Q.M. Arturo Juárez Hernández

Asesor:



Dr. Julio A. Juárez Islas

## ÍNDICE

RESUMEN.....	2
OBJETIVOS.....	3
INTRODUCCIÓN.....	4
SIMBOLOGÍA.....	7
<b>CAPITULO I</b>	
<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	
I.-GENERALIDADES.....	10
II.-INESTABILIDAD DE LA INTERFASE.....	11
1.1.-SUBENFRIAMIENTO CONSTITUCIONAL.....	15
1.2.-INESTABILIDAD ABSOLUTA.....	17
III.- TEORÍAS DE CRECIMIENTO DENDRÍTICO	
2.1.- METALES PUROS.....	21
2.2.-	
ALEACIONES.....	28
2.2.1.- CRITERIO DE ESTABILIDAD.....	35
2.2.2.- ESPACIAMIENTO DENDRÍTICO PRIMARIO.....	45
2.2.3.- CRECIMIENTO EUTÉCTICO.....	53
<b>CAPITULO II</b>	
MODELO PROPUESTO.....	64
<b>CAPITULO III</b>	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	74
CONCLUSIONES.....	93
ANEXO I.....	96
ANEXO II.....	98
ANEXO III.....	103
BIBLIOGRAFÍA.....	105

## RESUMEN

Se presenta un modelo para estudiar la teoría de crecimiento dendrítico en aleaciones Al-Mn solidificadas rápidamente, se estudian los resultados que involucran las mediciones del subenfriamiento, concentración del soluto y espaciamiento dendrítico para diferentes velocidades de solidificación en condiciones cercanas e inferiores al límite de estabilidad absoluta. Se consideran los efectos del coeficiente de difusión, rapidez de enfriamiento, coeficiente de partición y concentración. Además se compara la rapidez de crecimiento al límite de estabilidad absoluta para diferentes coeficientes de partición con el valor de la rapidez de crecimiento experimental observada. Se compara y se discuten el espaciamiento dendrítico de las teorías de Kurz-Fisher y Hunt. Finalmente se presenta un modelo para predecir la zona de crecimiento eutectico acoplado, el cual se compara con resultados experimentales. Los resultados teóricos se encontraron en un razonable acuerdo con los resultados experimentales reportados previamente en la literatura [2,50].

## **OBJETIVOS**

- Proponer un modelo teórico para predecir el crecimiento dendrítico en una aleación Al-Mn solidificada rápidamente en condiciones inferiores al límite de estabilidad absoluta.
- Proponer un segundo modelo para predecir la zona de crecimiento eutéctico acoplado en una aleación Al-Mn.
- Contrastar las predicciones de estos modelos con los resultados experimentales reportados en la literatura.

## INTRODUCCIÓN

La solidificación rápida (SR) de aleaciones ligeras tales como aluminio, magnesio, titanio etc; nos puede conducir al mejoramiento de las propiedades mecánicas tales como, resistencia a la tensión, resistencia a la fatiga, dureza, así como su resistencia a la corrosión, las cuales se relacionan con en el comportamiento que tienen en operación dichas aleaciones como lo es en la industria del transporte. El aumento en la demanda de mejores materiales, especialmente para la industria del transporte, ha conducido al mejoramiento de estos , con el objeto de darles mayor vida útil y seguridad, cuando las consideraciones de peso son de gran interés (i.e. en el consumo de combustible) y funcionamiento (rapidez, maniobrabilidad, etc.) ya que el uso de materiales de baja densidad es esencial.

La rapidez de enfriamiento durante la solidificación de un metal juega un papel importante en su desarrollo microestructural y aleaciones. La curiosidad científica incitó a explorar los efectos de altos valores de rapidez de enfriamiento ( tan altas como  $10^6$ - $10^7$  K / s) sobre el comportamiento en los metales solidificados rápidamente. Esto ha establecido que tal rapidez de enfriamiento da como resultado un refinamiento significativo de la microestructura lo que resulta en un aumento substancial de las propiedades mecánicas y una mejora en su comportamiento a altas temperaturas. Durante los 1970's[1], los esfuerzos se concentraron en determinar los efectos de la solidificación rápida sobre la microestructura de los materiales y demostrar que el mejoramiento de las propiedades podría ser obtenida por esta técnica. En los 1980's, se puso un gran énfasis para desarrollar nuevas aplicaciones utilizando materiales de SR. Aunque algunos expertos predicen que va pasar otra década antes de que la SR tenga un impacto comercial, están disponibles comercialmente algunos productos , y se observa un gran potencial técnico para un nuevo desarrollo.

Como definición general, los procesos de solidificación rápida son aquellos procesos en los cuales se emplea una rapidez de enfriamiento mayor de  $10^5$  ó  $10^7$  K/seg durante la solidificación del metal. Tal rapidez de enfriamiento tienen varios efectos importantes sobre la estructura del material producido incluyendo:

- (1) refinamiento del tamaño de grano,
- (2) aumento de la solubilidad del sólido,
- (3) refinamiento de la segregación,
- (4) desarrollo de fases metaestables,
- (5) desarrollo de vidrios metálicos.

En términos simples, los altos valores de rapidez de enfriamiento alcanzados en los procesos de solidificación rápida limitan el tiempo permitido para amplios intervalos de difusión, dando como resultado estructuras con grano fino y encontrándolas a mayor homogeneidad en composición química, en comparación a los materiales procesados por técnicas tradicionales. De hecho, se ha observado un rango amplio de microestructuras en materiales solidificados rápidamente dependiendo principalmente de la composición de la aleación y las condiciones de enfriamiento. Los altos valores de rapidez de enfriamiento llevados a cabo por los procesos de solidificación rápida proporcionan un incremento en el subenfriamiento y en la rapidez de avance del frente de solidificación; así, los efectos de la SR sobre el desarrollo microestructural puede ser entendido considerando cómo los altos valores de rapidez de enfriamiento afectan los procesos de nucleación y crecimiento.

El mayor reto para la teoría de solidificación rápida en las últimas tres décadas ha sido el entendimiento, la predicción y el control de las microestructuras solidificadas rápidamente ya que las características microestructurales finales observadas en los

productos de solidificación rápida son los responsables de las propiedades mostradas por estos materiales. El desarrollo de modelos predictivos para los procesos de solidificación rápida requieren del acoplamiento de los fenómenos de flujo de calor y de transporte de masa con el fin de generar las ecuaciones que describan el crecimiento en condiciones cercanas e inferiores al límite de estabilidad absoluta, además de ecuaciones que describan la cinética de crecimiento de la punta de las dendritas, incluyendo relaciones que ligan al subenfriamiento con la rapidez de avance y el radio de la punta de la dendrita, así como ecuaciones que describan la evolución de la fracción solidificada en la zona pastosa y proporcionen los espaciamientos dendríticos primario y secundario y la distribución de fases presentes en función de las condiciones de proceso. Otro punto importante de predicción es del crecimiento eutéctico, ya que sabemos que en la práctica no sólo observamos morfologías de crecimiento dendríticas, sino también morfologías de crecimiento eutécticas, las cuales se caracterizan por el crecimiento simultáneo de dos (o más) fases; este tipo de morfologías son de suma importancia debido a su efecto sobre las propiedades mecánicas finales del material, el cual al presentar una segunda fase presenta un comportamiento equivalente al de un compuesto.

Dentro de este marco este trabajo propone un modelo predictivo que parte de las ideas planteadas por Kurz<sup>[33]</sup> el cual es modificado introduciendo una solución simplificada de la aproximación de Ivantsov. Este modelo permite predecir algunas características microestructurales presentes en el producto de solidificación rápida en función de las condiciones de proceso durante la solidificación. De la misma manera se presenta un modelo para predecir la zona de crecimiento eutéctica basado en los estudios de Jackson y Hunt<sup>[48]</sup> el cual nos permite predecir la zona de crecimiento acoplada de una fase simple (i.e.  $\alpha$ -Al) y la fase eutéctica.

## SIMBOLOGÍA

<b>a</b>	constante del material	--
<b>A</b>	constante = $\pi^2 \Gamma / P^2 D^2$	--
<b>A'</b>	constante = $K_1 (ab)^{1/2}$	--
<b>B</b>	constante = $m C_0 \rho \xi_c / D_L [1-p I_v(P)]$	--
<b>b</b>	constante del material	--
<b>C</b>	= <b>G</b> gradiente de temperatura	K / m
<b>C<sub>EU</sub></b>	composición eutectica	% en peso
<b>C<sub>l</sub></b>	concentración en la fase líquida	% en peso
<b>C<sub>s</sub></b>	concentración en la fase sólida	% en peso
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentración inicial de la aleación	% en peso
<b>C<sub>p</sub></b>	capacidad calorífica a presión constante	J/mol K
<b>C<sub>t</sub></b>	concentración en la punta	% en peso
<b>D<sub>L</sub></b>	coeficiente de difusión de soluto en la solución líquida	m <sup>2</sup> /seg
<b>do</b>	distancia capilar que asocia el punto de fusión <b>T<sub>m</sub></b> de el material	--
<b>G</b>	gradiente de temperatura	K / m
<b>G<sub>L</sub></b>	gradiente de temperatura en el líquido	K
<b>H</b>	entalpía de fusión por mol	J/mol
<b>k</b>	= <b>C<sub>s</sub>/C<sub>l</sub></b> relación de partición	--
<b>K<sub>L</sub></b>	conductividad térmica del líquido	W/m <sup>2</sup> K
<b>K<sub>S</sub></b>	conductividad térmica del sólido	W/m <sup>2</sup> K
<b>l</b>	longitud de difusividad térmica	
<b>L</b>	calor latente por unidad de volumen. <b>L=ρ<sub>s</sub>H</b>	J/m <sup>3</sup>
<b>m<sub>L</sub></b>	valor de la pendiente de la línea de liquidus	K / % en peso
<b>p</b>	coeficiente de distribución complementario = 1 - k	--
<b>P</b>	= <b>P<sub>c</sub></b> = <b>VR/2D<sub>L</sub></b> número de Peclet solutal	--
<b>Pt</b>	= <b>VR/2α</b> número de Peclet térmico	--
<b>R , R<sub>t</sub></b>	radio de la punta de la dendrita	m
<b>T<sub>EU</sub></b>	temperatura eutectica	K
<b>T<sub>L</sub></b>	temperatura de equilibrio liquidus	K
<b>T<sub>m</sub></b>	temperatura de fusión	K
<b>T<sub>S</sub></b>	temperatura de equilibrio solidus	K
<b>T<sub>co</sub></b>	temperatura del baño	K
<b>V</b>	rapidez de crecimiento de la intercara	mm/seg
<b>V<sub>a</sub></b>	rapidez critica de crecimiento para el criterio de subenfriamiento constitucional	cm/seg
<b>V<sub>ab</sub></b>	rapidez critica de crecimiento para el criterio de estabilidad absoluta en el cual el número <b>A</b> = 1	cm/seg
<b>V<sub>max</sub></b>	rapidez de crecimiento máxima	cm/seg

$\alpha$	difusividad térmica	--
$\Delta S_f$	entropía de fusión por unidad de volumen	$J/m^3 K$
$\Delta\theta$	$= \Delta T_0 C_p / \Delta H_f$	--
$\Delta T_0$	$= (T_L - T_s)$	K
$\Delta T$	$= (T_L - T_t)$	K
$\Gamma$	parámetro Gibbs-Thompson $= \sigma/\Delta S_f$	K m
$\varphi$	función de estabilidad adimensional de un número adimensional <b>A</b>	--
$\lambda_s$	longitud de onda de estabilidad	m
$\lambda$	espaciamiento interdendrítico	m
$\rho_s$	densidad del sólido	$Kg / m^3$
$\sigma$	energía superficial sólido-líquido	$J / m^2$
$\sigma^*$	parámetro de estabilidad crítico	--
$\pi$	$= 3.1416$	--
$\xi_c$	constante $= 1 - (2k / [1 + (2\pi/P)^2]^{1/2} - 1 + 2k)$	--

# **CAPITULO I**

## **FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

En este capítulo se presenta el resultado de una extensa revisión bibliográfica de los modelos existentes para describir crecimiento columnar dendrítico, presentándose de la manera siguiente:

### **I.- Generalidades**

#### **II.- Inestabilidad de la interfase en una aleación:**

- Inestabilidad de la interfase
- Subenfriamiento constitucional y
- Los límites de la estabilidad absoluta

#### **III.-Teorías de crecimiento dendrítico, el cual involucra**

- Crecimiento en metales puros
- En aleaciones
- Los criterios de estabilidad
- Estudios del espaciamiento dendrítico y
- Estudios sobre el crecimiento eutéctico y formación de la zona acoplada

## I. GENERALIDADES

Existen esencialmente dos morfologías básicas de crecimiento durante la solidificación de aleaciones, la morfología eutéctica y la dendrítica. Generalmente una mezcla de ambas estará presente en la mayor parte de interés comercial y para interpretar la microestructura de solidificación de cualquier aleación se requiere de la comprensión de estas dos formas de crecimiento durante la solidificación.

Adicionalmente estas dos morfologías básicas pueden presentarse adoptando dos estructuras de crecimiento: crecimiento columnar y crecimiento equiaxial. En la figura 1.0 se ilustran las posibilidades enunciadas.

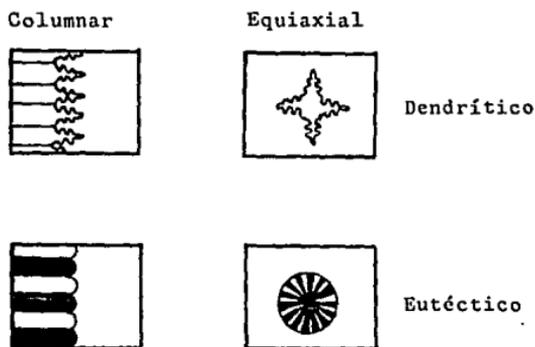
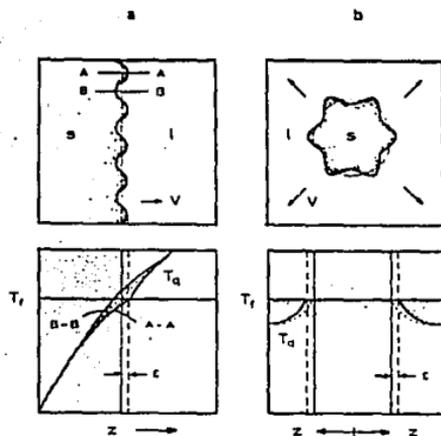


Figura 1.0 Morfologías y estructuras básicas de crecimiento durante la solidificación.

Este trabajo esta enfocado al estudio del crecimiento dendrítico en el caso de estructuras columnares. En las estructuras columnares (también llamadas de crecimiento forzado) la rapidez de avance de la punta de la dendrita esta directamente relacionada con la rapidez a la cual se mueve la correspondiente isoterma de liquidus. En este capitulo se mencionan diferentes teorías que han sido planteadas con el fin de relacionar las condiciones en las cuales se realiza el crecimiento columnar dendrítico, con los aspectos microestructurales observados en las microestructuras de solidificación.

## II. INESTABILIDAD DE LA INTERFASE .

La condición que lleva a la inestabilidad puede entenderse con facilidad en el caso de una sustancia pura. La figura 1.1[3] 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 la solidificación unidireccional, así como en la zona columnar durante la 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  $E$  se genera en una intercara originalmente plana (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; ya que el flux de calor es proporcional al gradiente térmico, fluirá más calor hacia la punta de la perturbación y menos calor fluirá de la punta de la dendrita hacia el sólido. Como resultado de esta situación la perturbación se vuelve a fundir estabilizándose el frente plano, la situación opuesta se ilustra en la figura 1.1 (b). En este caso la perturbación crecen en una región subenfriada

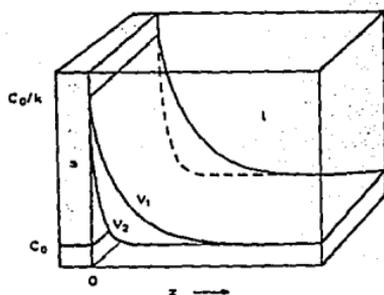


**Figura 1.1 Solidificación columnar y equiaxial de una sustancia pura.**

[ W. Kurz and D.J. Fisher "Fundamentals of Solidification, 1984]

(región rayada) y el calor latente producido durante el crecimiento, fluye hacia la región de menor temperatura en el sistema que en este caso es el líquido en cual los gradientes de temperatura son negativos. Una perturbación que se formada en una esfera inicial hace este gradiente más brusco (línea llena comparada con la punteada) y permite a la punta rechace más calor. Como resultado, se incrementa la rapidez de crecimiento local y la intercara es morfológicamente inestable.

En el caso de una aleación, los argumentos de estabilidad son similares a aquellos sugeridos para una sustancia pura, excepto que adicionalmente debe ser considerada la difusión de soluto, y los efectos de flujo de calor.



**Figura 1.2** Capa límite en estado estable, de una interfase plana sólido/líquido.  
 [ W. Kurz and D.J. Fisher "Fundamentals of Solidification, 1984]

Primeramente, a medida que avanza la intercara (ver figura 1.2), el soluto se rechaza 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 un corto tiempo, la distribución de concentración llega a ser independiente del tiempo (estado estable).

Si una intercara plana avanza 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 líquido original. Bajo estas circunstancias, la concentración en el líquido 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 rechazo de soluto se lleva acabo por

difusión bajo los gradientes de concentración interfacial.

Como se ha visto, durante la solidificación de una aleación, hay un cambio substancial de la concentración en la interfase. Este cambio afecta la temperatura de equilibrio liquidus,  $T_L$ , la cual esta relacionada directamente con la composición por:

$$T_L(C_0) - T_L = m(C_0 - C_L)$$

donde  $T_L(C_0)$  es la temperatura liquidus que corresponde a la composición inicial de la aleación. Esta relación se muestra en la figura 1.2.1, la cual muestra como se leer la composición de la capa límite, usando el diagrama de fases. La temperatura liquidus se incrementa con el aumento de  $z$ , cuando el valor de  $k$  es menor que uno, ya que la pendiente es negativa. Para poder conocer el grado de inestabilidad es necesario determinar el valor de la temperatura  $T_q$ , impuesta por el flujo de calor. Ambas temperaturas alcanzan el mismo valor en la interfase.

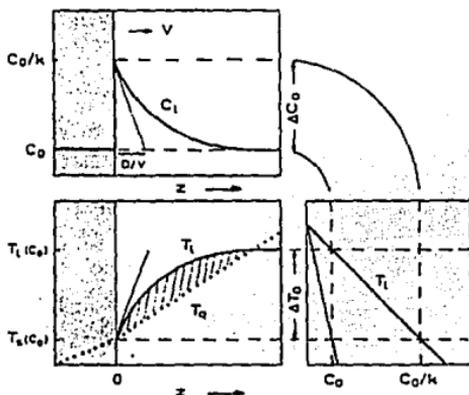


Figura 1.2.1 Subenfriamiento constitucional en aleaciones.

[ W. Kurz and D.J. Fisher "Fundamentals of Solidification, 1984]

En estado estable crece en forma de frente plano, que corresponde a la temperatura solidus de composición  $C_0$ , como se muestra en la figura 1.2.1. Dependiendo del gradiente de temperatura,  $G = (dT_q/dz)_{z=0}$  en el líquido con la interfase sólido líquido (el cual es impuesto por el flux externo) puede que exista, o no una zona de subenfriamiento constitucional. Esta zona se define como el volumen de metal líquido en el cual la temperatura real impuesta  $T_q$ , sea más baja que la temperatura de equilibrio liquidus  $T_L$ . El metal que se encuentre en esta zona se dice que esta subenfriado esto es encuentra en un estado metaestable. Observamos rápidamente que para que esta condición se cumpla se requiere de la existencia de la zona de subenfriamiento constitucional, esto es que el gradiente de temperatura  $G$ , entre la interfase y el líquido debe de estar por debajo del gradiente de temperatura liquidus. Este ultimo gradiente se obtiene de multiplicar el gradiente de concentración,  $G_C$  por el valor de la pendiente liquidus  $m$ . Por lo tanto, la interfase se encuentra subenfriada constitucionalmente cuando  $G < G_C$ .

## 1.1 SUBENFRIAMIENTO CONSTITUCIONAL.

De acuerdo a la teoría de subenfriamiento constitucional, este subenfriamiento da lugar a un frente plano inestable. De acuerdo con este criterio 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 líquido,  $V$  la rapidez de crecimiento,  $m_L$  es el valor de la pendiente de la línea de liquidus y  $D_L$  el coeficiente de difusión de soluto

en la solución líquida. Se han obtenido una gran cantidad de teorías cuantitativas y cualitativas de la teoría de subenfriamiento constitucional. La prueba más directa se ha observado en material transparente orgánico<sup>[4]</sup>, donde las intercaras planas llegan a ser onduladas y a medida que la relación  $G_1/V$  disminuye cambian a celulares.

La Teoría de subenfriamiento 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 evoluciona adoptando un frente irregular. Como siempre, la termodinámica representa parte del problema, la otra parte trata el problema de qué estado se alcanza primero (o sea, la cinética).

Como hemos visto el criterio de subenfriamiento constitucional presenta un análisis simplificado de la estabilidad de una interfase plana sólido-líquido. La teoría predice, que la interfase plana dejará de serlo sí y solo sí la capa enriquecida de soluto llegará a estar "subenfriada". Este razonamiento sólo presenta las consecuencias del subenfriamiento e ignora los efectos asociados a la tensión superficial, ignora los campos térmicos asociados con el calor latente involucrados durante el crecimiento, los cuales puede tener cierta influencia sobre la interfase. Todos estos factores fueron considerados por la teoría morfológica de Mullins y Sekerka, quienes presentaron elementos adicionales que permiten un análisis de este modelo bajo hipótesis simplificadas menos restrictivas. Estas consideraciones son tratadas con más detalle en la sección 1.2.

## 1.2 ESTABILIDAD ABSOLUTA, $V_{ab}$ .

En el tratamiento inicial de Sekerka<sup>[5]</sup>, se asume el equilibrio de la intercara sólido-líquido, energía superficial isotrópica y no convección. La ecuación de estabilidad obtenida es:

$$\frac{G_L}{V} + \frac{\rho_s H}{2 K_L} \geq \frac{-m_L C_o (1-k) K_S + K_L}{k D_L} \varphi \quad (1.2)$$

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

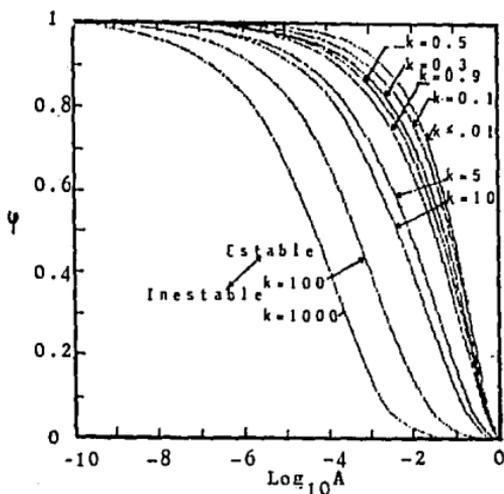
$$A = \frac{k^2 \sigma V T_m}{(1-k) \rho_L H D_L m_L C_o} \quad (13)$$

donde  $\sigma$  es la energía superficial sólido-líquido y  $T_m$  es la temperatura de fusión del solvente puro. Para una aleación de composición  $C_o$ , la temperatura de equilibrio liquidus  $T_L$  puede ser substituido por  $T_m$ .

Reescribiendo la ecuación 1.3

$$V_{ab} = \frac{\rho_s H D_L m_L C_o (k-1)}{\gamma T_L k^2} \quad (1.4)$$

donde  $V_{ab}$  es la rapidez de crecimiento en la cual el parámetro de estabilidad  $A=1$ .



**Figura 1.3** Parámetro de estabilidad adimensional  $\psi$  contra  $\log_{10} A$ .  
 [Sckerka, J.Appl. Phys., 36 (1965) 264]

Nótese que  $V_{ab}$  es independiente de  $G_L$ . Para  $V > V_{ab}$ , el parámetro de estabilidad  $A > 1$  por lo que la teoría de estabilidad morfológica predice que una interfase plana quedará absolutamente estable bajo estas condiciones. Esto es llamado criterio de "estabilidad absoluta". La estabilidad absoluta implica que cualquier perturbación desarrollada en la interfase plana no puede crecer ya que decae rápidamente, reestableciendo la forma del plano. El caso contrario se observa a bajas valores de rapidez de crecimiento, donde el gradiente térmico tiene una fuerte influencia sobre la interfase. Se toma ahora el criterio de estabilidad de la ecuación 1.2 el cual es conocido como criterio modificado  $V_a$ , el cual expresa la rapidez a la cual la interfase plana llega a ser estable, de acuerdo a el criterio de estabilidad modificado o relación de subenfriamiento modificado:

$$V_a = \frac{k D_L G_L}{m_L C_o (k-1)} = \frac{D_L G_L}{\Delta T_o} \quad (1.4a)$$

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

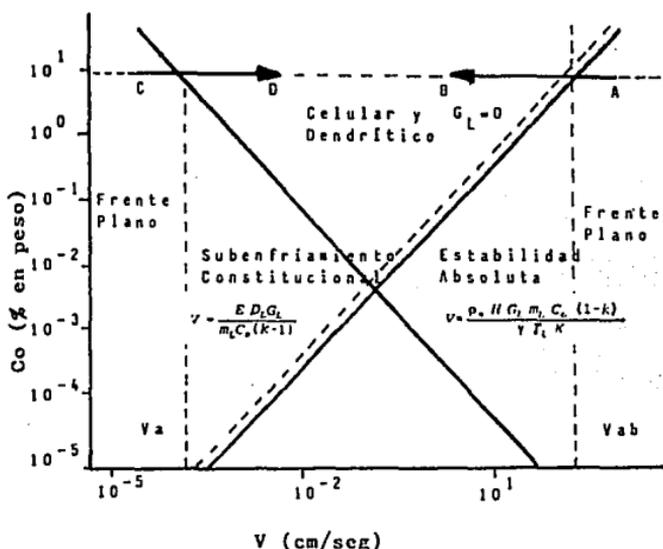


Figura 1.4 Sistemas de solidificación plana, celular y dendrítica.

[Laxmanan, Acta metall., Vol 33, No.6, pp.1037-1049.1985]

## II. 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, y en no metales, esto ha sido objeto de muchas teorías e investigaciones experimentales a través de los años. En metales puros, el crecimiento dendrítico es fundamentalmente un problema de flujo de calor. El calor puede igualmente extraerse a través del sólido (crecimiento columnar) o del líquido (crecimiento equiaxial) y el gradiente térmico en la punta de la dendrita en el líquido puede ser negativo, presentando la interfase sólido-líquido la temperatura más alta en el sistema. El crecimiento dendrítico en un metal puro subenfriado se ha llamado crecimiento no forzado o crecimiento libre<sup>[6]</sup>. En el crecimiento libre dendrítico, la rapidez de avance del crecimiento' de las puntas esta determinada únicamente por la temperatura local y la forma de la dendrita es afectada por las condiciones de crecimiento local.

El análisis del crecimiento dendrítico en aleaciones es más complejo ya que debe considerarse acopladamente los aspectos térmicos y solutales. Además, las aleaciones dendríticas pueden crecer en un metal altamente subenfriado (solidificación equiaxial dendrítica), que es de esta manera no forzado, o puede crecer con un gradiente térmico positivo en el líquido (solidificación columnar dendrítica), con calor removido a través del sólido. Un crecimiento dendrítico con un gradiente térmico positivo se le llama crecimiento forzado. Los problemas de crecimiento dendrítico forzado se consideran en los estudios realizados por y Burden y Hunt<sup>[7]</sup>.

Muchas mediciones experimentales estudian el crecimiento dendrítico libre en materiales subenfriados, los cuales incluyen un gran número de metales puros; titanio,

níquel, cobalto, plomo, algunas aleaciones Pb-Sn y Ni-Cu y no metales como son Ge, Bi, P y hielo. Más recientemente, se han realizado mediciones experimentales en materiales transparentes de fusión baja, como es el succinonitrilo, los cuales facilitan la investigación. Esto ha dado un mejor seguimiento de datos experimentales, teniendo un mejor estudio en crecimiento dendrítico forzado o crecimiento dendrítico unidireccional en un número de aleaciones por lo que se ha estudiado el efecto de gradientes térmicos  $G_L$ , rapidez de crecimiento  $V$  y rapidez de enfriamiento  $\epsilon = G_L V$  sobre la distancia de los brazos dendríticos primarios y secundarios<sup>[8,9]</sup>.

Las observaciones experimentales durante el crecimiento de dendritas de succinonitrilo muestran claramente que las regiones de la punta de la dendrita son cuerpos de revolución muy cercanas a un paraboloides de revolución. 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, muestra un eje de simetría casi perfecto, pudiéndose aplicar la aproximación de un material isotrópico. Esta consideración es adoptada por todas las teorías de crecimiento dendrítico aplicadas a las puntas, reportadas en la literatura.

## 2.1 METALES PUROS.

El tratamiento matemático del crecimiento dendrítico libre en un metal subenfriado ha sido determinado por varios investigadores. Se ha observado experimentalmente como las dendritas crecen aproximadamente a rapidez constante y que existe la solución de un estado-estable para un paraboloides de revolución. Una solución matemática rigurosa en forma de un paraboloides de revolución fue obtenida por Ivantsov<sup>[10]</sup> y Horvay y Cahn<sup>[11]</sup> con la suposición de que el avance del frente de

interfase de la dendrita es isotérmica. La dendrita de Ivantsov es un 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 mostraron que un paraboloides con una sección transversal elíptica avanza bajo condiciones de estado-estable (por ejemplo los brazos de la dendrita avanzan a una rapidez constante y preservando su forma). La rapidez resultante de subenfriamiento relacionada es:

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

donde  $T_\infty$  es la temperatura del baño subenfriado lejos de la punta de la dendrita, y el exponente  $n$  tiene un valor de 1.2 para un paraboloides de sección transversal circular y casi 2 para una dendrita elíptica.

El trabajo teórico de Ivantsov y de Horvay y Cahn, muestra la descripción cuantitativa de diferentes aspectos de crecimiento dendrítico a partir de la aplicación conveniente de la teoría de flujo de calor a un nivel microscópico. Estudios experimentales posteriores, muestran que las dendritas representan la etapa 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, concentrándose en el análisis de los papeles desempeñados por los flujos de calor y de masa, junto con las consideraciones de los procesos interfaciales involucrados como son: la capilaridad y la cinética de acoplamiento molecular en la interfase con el fin de describir el crecimiento dendrítico con mejor detalle.

Los resultados propuestos por estas teorías expresan la rapidez axial de crecimiento dendrítico como una función del subenfriamiento asumiendo que la

propagación de la dendrita se realiza a la máxima velocidad posible, impuesta por el límite de estabilidad absoluta, se proponen expresiones del tipo  $V_{max} = \beta (\Delta\theta)^b$  para  $\theta < 1$  donde  $V_{max}$  es la rapidez máxima de crecimiento,  $\beta = [(2\alpha \Delta S_f \Delta H_f) / (C_p \gamma_{s-l})]$  donde  $\alpha$  y  $C_p$  son la difusividad térmica y el calor específico del líquido,  $\gamma_{s-l}$  es la energía interfacial sólido-líquido,  $\Delta S_f$  y  $\Delta H_f$  son la entropía y la entalpía de fusión respectivamente, y  $\Delta\theta = \Delta T_o C_p / \Delta H_f$ ,  $\Delta T_o = (T_L - T_s)$ , donde  $\beta$  y  $b$  son coeficientes numéricos y exponentes, los cuales son determinados específicamente para cada modelo.

Las teorías previas que consideran<sup>[12,13]</sup> el problema de crecimiento dendrítico en estado-estable en el límite de estabilidad absoluta fueron categorizadas y clasificadas por Nash y Glicksman<sup>[14]</sup> de la manera siguiente:

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

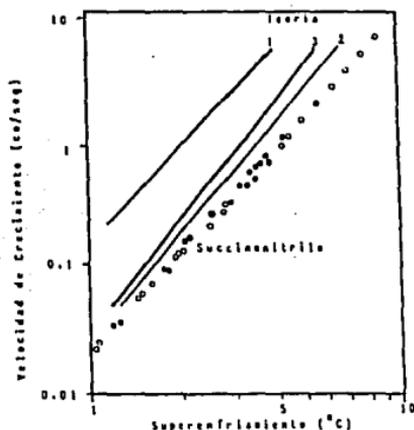
$$V_{max} = 0.025(\Delta\theta)^{2.65} \quad (\text{Teoría de Trivedi}) \quad (2.3)$$

$$V_{max} = 0.040(\Delta\theta)^{2.21} \quad (\text{Teoría modificada de Ivantsov}) \quad (2.4)$$

La ecuación 2.4 predice la rapidez de crecimiento más alta, 2.3 para la más baja y 2.2 el caso intermedio. Comparando los resultados de los modelos contra datos experimentales<sup>[18]</sup> en dendritas de succinonitrilo, en una gráfica de rapidez vs radio de punta de las dendritas de succinonitrilo (figura 2.1), observamos que, la relación funcional entre rapidez de crecimiento y subenfriamiento es totalmente predecible aunque la constante de proporcionalidad propuesta por estos autores no corresponde al comportamiento experimental del succinonitrilo, se puede constatar una concordancia aceptable entre las tendencias mostradas por las tres teorías y los datos experimentales del succinonitrilo, siendo en este caso particular la ecuación 2.3 la que más se aproxima a los resultados experimentales.

Langer y Müller-Kumbhaar<sup>[19]</sup> propusieron que las condiciones de rapidez máxima de crecimiento deberían ser reemplazadas por un criterio de estabilidad. La idea de usar un criterio de estabilidad reemplaza o justifica la condición de rapidez máxima que aparece frecuentemente en la literatura. Glicksman et al<sup>[18]</sup> menciona la necesidad de considerar las dependencias del tiempo. Oldfield<sup>[20]</sup>, con sus estudios numéricos de la dendrita, propuso un criterio simple de estabilidad el cual es similar a la idea básica de la referencia<sup>[19]</sup>. Langer y Müller-Krumbhaar<sup>[19]</sup> analizaron el comportamiento de ramificaciones dendríticas iniciales (que es una dendrita que no tiene brazos secundarios o terciarios) y obtuvieron una ecuación diferencial integral lineal la cual describe una función  $F$  en términos de parámetros adimensionales  $\sigma$  dado por:

$$\sigma = \frac{l d_p}{R_t^2} \quad (2.6)$$



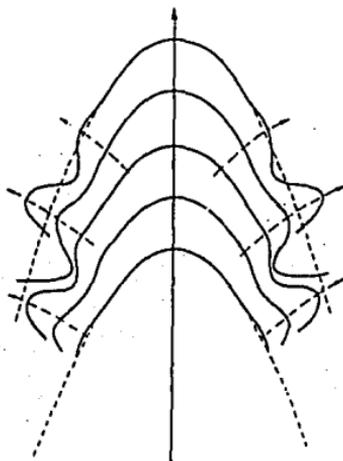
**Figura 2.1** Rapidez de crecimiento dendrítico vs subenfriamiento. Los símbolos vacíos son datos obtenidos con una muestra de pureza media, los símbolos llenos son de una muestra ultra pura. Las líneas rectas son las gráficas de las teorías en estado estable de las ecuaciones (1, ec 2.2; 2, ec 2.3; 3, ec 2.4) [Glicksman et al., Met. Trans. 7A(1976)1747].]

donde

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

$$y \quad d_0 = \frac{T_m \gamma C_p}{L^1} \quad (2.8)$$

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



**Figura 2.2** Tiempo secuencial de la forma de las puntas para un crecimiento dendrítico de simetría cilíndrica a una rapidez normal ( $\sigma = 0.025$ )  
[Langer and Muller-Krumbhaar, Acta Met., 26(1978)1681]

La función  $F$  mide el desplazamiento de la superficie dendrítica desbrazada considerando el sistema en estado-estable. La primera aproximación supone la superficie dendrítica desbrazada en forma de un paraboloides de revolución. El desplazamiento o deformación,  $F$ , de la superficie dendrítica en estado-estable dependerá del valor de  $\sigma$  que depende del cambio en el valor de  $R_t^2$ .

La característica de la dependencia del tiempo con los resultados obtenidos es que para alguna  $\sigma$  finita, cualquier perturbación en la punta siempre genera un tren de deformaciones el cual baja a la dendrita a una rapidez de crecimiento cercana a la estacionaria. El tamaño y espacios de las protuberancias y zonas de bajas presiones aparecen principalmente dependiendo de  $\sigma$  y sólo 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  $\sigma$ , estas protuberancias crecen en amplitud mientras se mueven (ver figura 2.2).

Mullins y Sekerka<sup>[2]</sup> analizaron previamente la estabilidad de una interfase plana sólido - líquido con respecto a perturbaciones pequeñas lejos de una forma plana. Sus análisis conducen a una longitud de onda mínima,  $\lambda_s$ , que es el valor crítico para que la interfase plana se vuelva inestable. Asumiendo que el radio  $R_t$  de la punta de la dendrita es igual a sus longitudes de onda mínimas, entonces  $\lambda_s = 2\pi(1d_0)^{1/2}$  dando  $\sigma = 1/4 \pi^2$ . Este valor de  $\sigma$  es muy cercano al valor crítico  $\sigma^* = 0.025 \pm 0.005$  obtenido por Langer y Müller-Krumbhaar para definir el punto de operación estable 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 uniformemente subenfriado o sobresaturado, donde la rapidez de crecimiento es controlada 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 el flujo de calor o especies químicas dentro del sólido. Para valores muy pequeños de  $\sigma < \sigma^*$ , la predicción de los resultados muestra que la punta dendrítica es inestable produciendo una separación entre las puntas y así nuevas dendritas con radio de punta relativamente 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, las 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 ramificación de brazos.

El modelo para crecimiento dendrítico de Langer y Müller-Krumbhaar, muestra que las condiciones de crecimiento en estado estable involucran la estabilización del radio en la punta de la dendrita mientras que la inestabilidad de los brazos persiste. El punto de operación para el crecimiento dendrítico, caracterizado por rapidez de crecimiento y radio de la punta ( $V R t = Cte$ ) se encuentra cerca de  $\sigma = \sigma^* = 0.025$ . Huang y Glicksman<sup>[21]</sup> fueron capaces de reproducir aproximadamente los mismos resultados (el punto de operación encontrado fue  $\sigma = \sigma^* = 0.019$ ), asumiendo que las perturbaciones de la punta de la dendrita son semejantes a las propuestas por Mullins y Sekerka<sup>[1]</sup> para un modelo de crecimiento esférico. Laxmanan<sup>[22]</sup> notó que para la dendrita de Fisher  $\alpha_L d_0 / V R t^2 = 0.25$  en la rapidez máxima de crecimiento. De esta manera, en la rapidez 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. Langer y colaboradores han estado preocupados por los efectos no lineales en la suposición obtenida de un único valor de  $\sigma$  el cual especifica el radio de dendrita y la rapidez. El rango de validación del criterio de estabilidad es desconocido e importantes características tales, como el tamaño y espaciamiento entre brazos no pueden ser aun predichos satisfactoriamente.

## 2.2 ALEACIONES.

En metales puros, un pequeño gradiente de temperatura positivo en el líquido impide la formación de dendritas. Por otra parte, en un metal aleado el crecimiento dendrítico ocurre aún en presencia de gradientes térmicos y ligeramente positivos en el líquido frente a las puntas. Esto es debido a la influencia del campo solutal presente en el líquido el cual puede dar lugar a la formación de una solidificación de tipo celular o dendrítica.

Trivedi<sup>[22]</sup> y Kurz y Fisher<sup>[23]</sup> profundizaron en este aspecto analizando la solidificación de aleaciones binarias en presencia de gradientes térmicos positivos en la fase líquida (crecimiento columnar). Consideraron únicamente el crecimiento de una célula dendrítica, aislada del resto, y aplicaron un análisis de la perturbación de Mullins y Sekerka<sup>[3]</sup> en la punta de la célula, así pudieron predecir el radio de la punta de la dendrita como una función de la rapidez de crecimiento para algunas condiciones experimentales específicas.

La figura 2.3 muestra esquemáticamente el modelo básico de solidificación para el crecimiento dendrítico bajo un gradiente térmico  $G_L$  positivo, para una aleación de composición  $C_0$ . La punta de la dendrita se localiza a  $X=X_t$ , a la temperatura  $T_t$  y composición  $C_t$ , mientras que la raíz de la dendrita se encuentra en  $X_{Eu}$ , a la temperatura eutéctica  $T_{Eu}$  y composición eutéctica  $C_{Eu}$  (Figura 2.3)

El subenfriamiento total en la punta es así,  $\Delta T = (T_L - T_t)$  donde  $T_L$  es la temperatura del líquido al frente de la punta de la dendrita. Note que la composición líquida en equilibrio con las puntas de la dendrita es  $C_t > C_0$ . La región líquido-mas-sólido se extiende desde  $X = X_{Eu}$  a  $X = X_t$ . La aleación es totalmente líquida en  $X > X_t$  y

completamente sólida en  $X < X_{E_u}$ . Debido al gradiente térmico  $G_L$  impuesto en el líquido, resulta que todo el calor tiene que ser extraído del seno del sólido. La temperatura se incrementa dentro de la región bifásica de  $T_{E_u}$  en la isoterma localizada en  $X = X_{E_u}$  (raíz de la dendrita) a  $T_f$  de la isoterma localizada en  $X = X_f$  (punta de la dendrita).

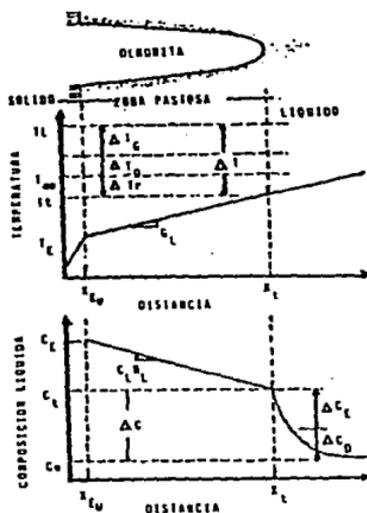


Figura 2.3. Modelo básico de solidificación para crecimiento dendrítico, en una aleación binaria. [Laxmanan, Acta Metall., 33(6), (1985) 1023]

Se debe notar en esta figura que la punta de la dendrita se encuentra subenfriada por debajo de la temperatura de equilibrio  $T_L$  de la aleación de composición inicial  $C_0$  en una magnitud  $\Delta T$  dada por:

$$\Delta T = \Delta T_G + \Delta T_D + \Delta T_f + \Delta T_k$$

donde  $(\Delta T_G + \Delta T_D)$  representan el subenfriamiento provocado por el rechazo de soluto (subenfriamiento constitucional) y  $\Delta T_r$  representa el subenfriamiento capilar provocado por la curvatura de la punta de la dendrita y  $\Delta T_k$  es el subenfriamiento cinético asociado al acoplamiento molecular del líquido en el sólido.

Burden y Hunt<sup>[7,27]</sup> llevaron a cabo investigaciones en aleaciones Al-Cu con el fin de reducir el subenfriamiento  $\Delta T$  como una función de la rapidez de crecimiento  $V$  y el gradiente térmico impuesto  $GL$  resolvieron las aparentes inconsistencias de estudios previos, para determinar las temperaturas de interfase celular asociadas al crecimiento dendrítico como una función de la rapidez de crecimiento, gradiente de temperatura y composición. Ellos encontraron que a altos gradientes y valores bajos de rapidez de crecimiento, la temperatura de la punta crece con incremento de la rapidez, y a valores de rapidez suficientemente altos la temperatura de la punta decrece con aumento en la rapidez y la temperatura se vuelve independiente del gradiente.

Una solución analítica para dendritas no isotérmicas (por ejemplo dendritas creciendo bajo un gradiente de temperatura positivo) fue obtenida en un análisis previo, ellos asumieron que la punta de la dendrita o célula puede ser aproximada a una forma estable, aun que los brazos de la dendrita comienzan a formarse.

La ecuación básica de la punta subenfriada,  $\Delta T$ , obtenida por Burden y Hunt es:

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

donde  $G_L$  es el gradiente de temperatura liquidus,  $D_L$  es el coeficiente de difusividad de soluto en el líquido,  $V$  la rapidez de crecimiento,  $m_L$  el valor de la pendiente de la línea liquidus,  $C_0$  la composición de la aleación al inicio,  $\Gamma$  el parámetro de Gibbs-Thompson,  $R$  el radio de la punta de la dendrita y  $k$  el coeficiente de partición. Es de notarse que bajo las condiciones estudiadas, y debido a consideraciones de orden de magnitud, no se considera al subenfriamiento cinético.

Se observa que a gradientes altos y valores de rapidez bajos el primer efecto es dominante y el subenfriamiento es principalmente determinado por  $\Delta T = GD/V$  para un modelo aproximado en la interfase dendrítica creciendo bajo condiciones de solidificación controlada. También se puede predecir que en el subenfriamiento  $\Delta T$ , la temperatura en la punta esta dada principalmente por  $\Delta T = GD/V$ . La formulación es valida bajo condiciones de gradientes altos y valores de rapidez bajos, y como fue señalado por Trivedi<sup>[8]</sup>, aun bajo esas condiciones es erróneo ya que predice incrementos de  $\Delta T$  con decrementos de la rapidez sin algún límite. En realidad,  $\Delta T$  puede tener un valor tan grande tan alto como el rango de enfriamiento de la aleación el cual indica que la interfase puede ser plana. A valores de rapidez de crecimiento altos, el primer término  $G_L D_L / V$  es pequeño y las segundos dos productos se hacen dominantes. La figura 2.4 muestra la comparación entre experimento y teoría para subenfriamientos gráficos contra composición<sup>[7]</sup>.

Tassa y Hunt<sup>[26]</sup> 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 que las mediciones de temperatura en la punta de la dendrita estaban en función de la rapidez y los gradiente de temperatura, concordando bien con la condición de subenfriamiento mínimo de Burder y Hunt<sup>[7]</sup> (crecimiento dendrítico a una rapidez 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, encontraron que los resultados para la aleación Al-31.7% en peso Cu mostraban un comportamiento similar al encontrado por Burden y Hunt<sup>[27]</sup> en la aleación Al-2 % en peso Cu. Para un gradiente de temperatura finito, la temperatura de la punta primero se incrementa cuando decrece con la rapidez y a valores de rapidez suficientemente altos la temperatura será independiente del gradiente de temperatura.

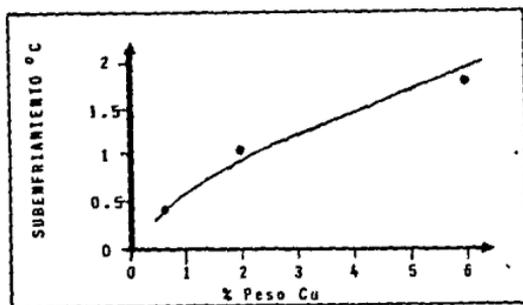


Figura 2.4 Comparación entre experimentos y teoría de subenfriamiento contra composición para una rapidez de 0.5 mm/seg y un gradiente de 0.005 K/mm.

[Burden and Hunt, *J of Cris. Growth*, 22(2),(1974) 109]

Corrigieron la solución analítica para el caso de dendritas no isotérmicas reportadas por Burden y Hunt<sup>[22]</sup>:

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

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

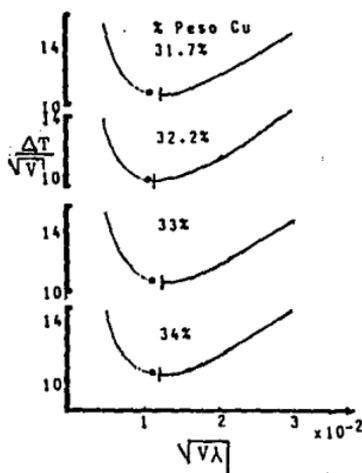


Figura 2.5. Gráfica teórica de  $\Delta T/V^{1/2}$  vs  $(V/\lambda)^{1/2}$  mostrando la posición de los puntos experimentales (●) relacionados a la condición de mínimo enfriamiento (1) para aleaciones Al-31.7, 32.2, 33 y 34 % en peso Cu. [Tassa and Hunt, J. of Cryst. Growth, 34 (1976) 38]

Sin embargo, como se asume en la referencia [7], Tassa y Hunt<sup>[26]</sup> despreciaron el tercer término de la ecuación corregida ( $R \ll 1$  y  $k < 1$ ), finalizando exactamente con la misma ecuación reportada en la referencia<sup>[22]</sup>, ver ecuación (2.9). La figura 2.5 muestra los resultados obtenidos por Tassa y Hunt para aleaciones Al-31.7, 32.2, 33 y 34 % en peso Cu. Regresando a la ecuación (2.9), la punta subenfriada,  $\Delta T$ , es una función de  $G_L$  y  $V$ , la variable principal experimental en un sistema de solidificación direccional, es el

radio desconocido de la punta  $R$ . Al eliminar el radio  $R$ , se asume<sup>[22]</sup> que el crecimiento dendrítico 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:

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

Hiller<sup>[28]</sup> señaló que en la ecuación (2.12) del radio de curvatura de la punta mostraba que no depende de  $G_L$ , aunque esta se vuelve infinita a valores bajos de rapidez de crecimiento. Trivedi<sup>[8]</sup> mencionó que durante el crecimiento dendrítico 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 punta de la dendrita dado en la ecuación (2.12), el subenfriamiento en la punta de la dendrita esta dado por:

$$\Delta T = \frac{D_L G_L}{V} + \{-8 m_L V (1-k) C_s \Gamma\}^{\frac{1}{2}} D_L^{\frac{1}{2}} \quad (2.13)$$

Para esta ecuación, tanto la constante  $G_L$  como la rapidez 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 ( $\Delta T = G_L D_L / V$ ). Para valores de rapidez de crecimiento grandes se incrementa la punta a causa del segundo término, predominando los valores de rapidez de crecimiento grandes. Sin embargo, la punta subenfriada alcanza un límite finito,  $\Delta T_0 (= m_L C_0 (k-1) / k)$ , a valores de rapidez de crecimiento muy grandes, como es expuesto en la referencia<sup>[28]</sup>.

## 2.2.1 CRITERIO DE ESTABILIDAD.

Usando el criterio de estabilidad, propuesto por Langer y Müller-Krumbhaar<sup>[29]</sup>, en lugar del criterio usual de rapidez máxima o subenfriamiento mínimo, Kurz y Fisher<sup>[23]</sup> 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 ( $\Delta T = T_L - T_i$ ) y el espaciamiento primario durante el crecimiento dendrítico de la aleación. El crecimiento morfológico (pox, célula, dendrita) desarrollado entre los límites morfológicos a bajos y altos valores de rapidez de crecimiento son descritos usando un elipsoide de revolución como forma propuesta de la dendrita.

Usando el análisis de estabilidad de Müllins y Sekerka<sup>[3]</sup>, Kurz y Fisher<sup>[23]</sup> obtienen una expresión de la longitud de onda corta ( $\lambda_c$ ) 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  $\lambda_c$  esta relacionada con el gradiente de concentración en el líquido en la interfase, y aplicando el criterio de estabilidad ( $\lambda = R$ ), obtienen algunas aproximaciones que proporcionan el radio de la punta de la dendrita, las cuales para valores de rapidez de crecimiento bajas son:

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

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

y para valores de rapidez de crecimiento alta

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

$$\Delta T = (T_L - T_1) = m C_s \left( 1 - \frac{1}{1 - \left\{ (1-k) \pi \left( V \frac{\Gamma}{D} \Delta T_s k \right)^{\frac{1}{2}} \right\}} \right) \quad (2.17)$$

La figura 2.6 muestra la variación del radio de la punta como una función de la rapidez de crecimiento para la aleación Al-2 % en peso Cu en un gradiente de temperatura de 10 K/mm.

Trivedi<sup>[8]</sup> 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 en aleaciones binarias. La transferencia de calor y transferencia de masa presentes cerca del crecimiento dendrítico se consideraron y se desarrollo un criterio de estabilidad para determinar las dimensiones de la punta de la dendrítica.

La solución obtenida para el radio de curvatura es:

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

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.

$$VR^2 = \frac{2\gamma D_i L}{\gamma \Delta T_s} \quad (2.19)$$

donde  $L$  es una constante (considerando la región de la punta de la dendrita de aproximadamente una partícula esférica) la cual adopta un valor para sólidos cristalinos entre 10 y 28. De esta manera, como en el caso de crecimiento libre de una dendrita,  $VR^2 = \text{cte}$  para un sistema que esta bajo condiciones de crecimiento forzado cuando los efectos del gradiente son despreciables.

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

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

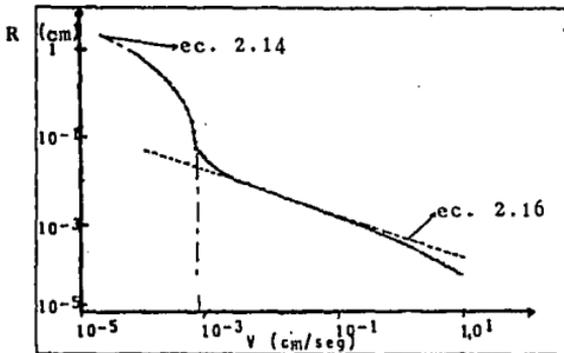


Figura 2.6 Radio de la punta,  $R$ , como una función de la rapidez de crecimiento,  $V$ , para Al-2% en peso Cu a  $G= 10$  K/cm.

[Trivedi J. of Cryst. Growth, 49(1980) 219]

donde  $Iv = (P \exp(P) E^1(P))$ ,  $E^1(P)$  es una integral exponencial <sup>[30]</sup>,  $P$  es el número de Peclet para difusión de masa y  $\xi = 2 D_L G_L / V k \Delta T_0$ .

Cuando 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 valores de rapidez muy grandes, donde los efectos del gradiente predominan. Para efectos de gradiente despreciable

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

La figura 2.7 muestra el comportamiento predicho por las teorías de Trivedi Esaka y Kurz<sup>[31]</sup> comparando los resultados del modelo simple<sup>[23]</sup> con aquellos análisis más rigurosos<sup>[8]</sup>:

El modelo simple de Kurz y Fisher <sup>[23]</sup> se expresa de la siguiente manera  
(para una punta semiesférica)

$$V = \frac{4 \pi^3 D_L \Gamma}{k \Delta T_0 R} \quad (2.25)$$

(para una punta parabólica)

$$\frac{V^2 \Gamma \pi^2}{D^2 P^2} = \frac{V_m (1-k) C}{D [1 - (1-k) I_0(P)]} + G = 0 \quad (2.26)$$

El modelo complejo de Trivedi <sup>[8]</sup> es:

$$\frac{G_L D_L}{V k \Delta T_0} + \frac{\Gamma V L}{2 D_L \Delta T_0 k P^2} - 1 = \frac{(1-k) I_0(P)}{1 - (1-k) I_0(P)} \left[ \frac{1}{4} \left( \frac{1 - I_0(P)}{I_0(P) - P + P I_0(P)} - \frac{1}{I_0(P)} \right) - \frac{4P}{I_0(P)} \right] \quad (2.27)$$

Esaka y Kurz sugirieron la aplicación de la tercera ecuación a aleaciones Al-2 % en peso Cu. La ecuación (2.25) trabaja bien para condiciones normales de fundición con dendritas columnares. Para la rapidez 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<sup>[27]</sup>. A valores de rapidez de crecimiento donde se desarrollen bien las dendritas, los resultados de la ecuación (2.26) parecen presentar una buena tendencia con el comportamiento que muestra el crecimiento dendrítico a valores de rapidez de crecimiento altos, tan altos como para que el criterio de estabilidad marginal sea aun aplicable y el limite de estabilidad absoluta no halla sido alcanzado, (ver Figura 2.8). Más tarde se desarrolló una ecuación que describe el crecimiento en dendritas libres, las cuales crecen en aleaciones líquidas donde el calor y el soluto son rechazados, relacionando la difusión de una punta parabólica y el criterio de estabilidad para dar:

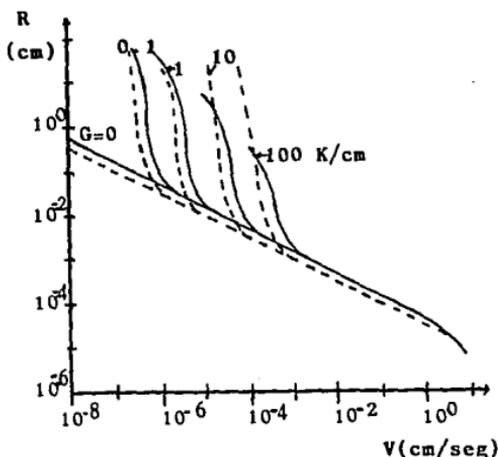


Figura 2.7 Radio de la punta, R, como función de V para diferentes gradientes de temperatura (Al- 2% en peso Cu).

[Trivedi J. of Cryst. Growth, 49 (1980) 219]

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

donde  $P_t = \frac{lR}{2\alpha}$ ,  $P_c = \frac{lR}{2D}$  y  $R = \left[ \frac{\Gamma}{\sigma^* (mLG_c - GL)} \right]^{1/2}$ , 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 rapidez de crecimiento deberá incrementarse con el aumento de la concentración de

soluto y entonces disminuir la concentración de soluto en la medida que es rechazado.

Laxmanan<sup>[32]</sup> modifica el análisis de Burden y Hunt<sup>[7]</sup> proponiendo la transición de una dendrita a una interfase plana a valores de rapidez de crecimiento muy bajos ó muy grandes. Su modelo explica la transición de una interfase dendrítica a una interfase plana con incremento en valores de  $G_L/V$ . En particular, el radio de la punta dendrítica muestra ser una función de  $V$  y  $G_L$ . A valores de rapidez 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 subenfriamiento constitucional. La rapidez de crecimiento crítico esta en función de  $G_L$  y esta íntimamente relacionada con la rapidez de crecimiento en la cual la estabilidad absoluta es predicha por las teorías de estabilidad morfológica. El análisis de subenfriamiento modificado de Burden y Hunt es:

$$\Delta T = \frac{D_L G_L}{V} + \left[ \frac{V m_1 (1-k) C}{D_L} \right] R_1 - k R_1 G_L + \frac{2 \gamma T_m}{\rho_s H R_1} \quad (2.29)$$

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

$$R_1 = \left[ \frac{2 \gamma T_m}{\rho_s H V k \left( \frac{m_1 C_0 (1-k)}{k D_L} - \frac{G_L}{V} \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.30)$$

La ecuación 2.30 indica que el radio de la punta de curvatura  $R_1$  es una función de  $V$  y  $G_L$ . A una rapidez de crecimiento constante, el radio se incrementa con el aumento de  $G_L$ . Además, el radio se vuelve infinito exactamente al valor  $G_L/V$  proporcionado por

el criterio de subenfriamiento constitucional. La aplicación de la aproximación de Zener para solidificación de la dendrita da:

$$R = \left[ \frac{2 l_c D_L}{\lambda (V - V_p)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.31)$$

donde

$$l_c = \frac{\gamma}{k \Delta S \Delta T_c} = \frac{\gamma T_m}{\rho_s H k \Delta T_c}$$

y  $V_p$  es la rapidez a la cual la interfase plana se vuelve estable de acuerdo a el criterio de subenfriamiento constitucional.

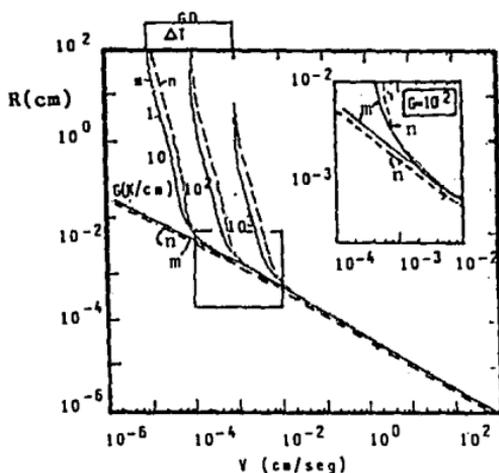


Figura 2.8 Radio de la punta como una función de la rapidez de crecimiento y gradiente de temperatura para Al-2 % en peso Cu.

[Esaka and Kurz J. of Cryst. Growth, 69 (1984) 326 ]

Finalmente, Kurz, Giovanola y Trivedi<sup>[33]</sup> usaron el análisis establecido por Mullins y Sekerka<sup>[31]</sup>, y el criterio de estabilidad marginal<sup>[29]</sup> aplicando las soluciones de Ivantsov de transporte de masa a la punta de la dendrita, obteniendo una ecuación de la forma:

$$V^3 A + VB + C = 0 \quad (2.32)$$

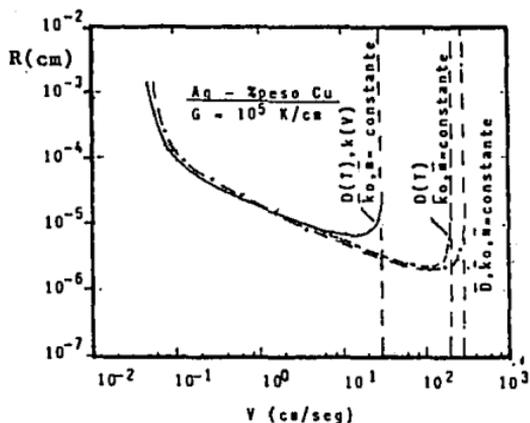
donde  $A = \frac{\pi^2 \Gamma}{P^3 D^2}$

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

y  $C = GL$

la cual describe crecimiento columnar de dendritas hasta la rapidez de crecimiento de estabilidad absoluta. A valores de rapidez bajos, la ecuación (2.43) considera los resultados de Langer y Müller-Krumbhaar;  $VR^2 = \lambda$ , mientras a valores altos,  $VR^2$  primero decrece y finalmente tiende a infinito cuando alcanza el límite de estabilidad absoluta, como son mostrada en la figura 2.9. Las dendritas son mostradas a una rapidez de crecimiento máxima en la cual es muy cercano el límite de estabilidad absoluta de Mullins y Sekerka.

Los resultados muestran que la temperatura de la punta depende del coeficiente de difusión, y que la forma (metaestable) del diagrama de fases tiene que ser tomada en cuenta.



**Figura 2.9.** Radio de la punta,  $R$ , como una función de la rapidez de crecimiento,  $V$ , el efecto de la temperatura sobre el coeficiente de difusión  $D(T)$  y la dependencia de la rapidez de crecimiento sobre el coeficiente de partición  $k(V)$  en la gráfica  $R-V$  para una aleación  $\text{Al}-5\% \text{Mn}$  a  $G=10^5 \text{K/cm}$ .  
 [Kurz et al; Acta Metall, 34, No. 5 (1986) 826]

## 2.2.2 ESPACIAMIENTO DENDRÍTICO PRIMARIO

Otro punto de estudio de gran importancia dentro de las características microestructurales del crecimiento dendrítico, es el espaciamiento dendrítico. Como se han llevado a cabo mediciones sobre algunos parámetros parcialmente controlados (i.e. rapidez de enfriamiento, tiempo de solidificación) en fundiciones, como lo es en lingotes solidificados, se ha obtenido información acerca del espacio entre los brazos dendríticos, lo cual ha contribuido gradualmente al entendimiento de la morfología de las dendritas.

También se han llevado a cabo algunos intentos para controlar más precisamente la solidificación estableciendo condiciones de crecimiento en estado estable con la rapidez de crecimiento controlada y gradientes de temperatura conocidos. Bell y Winegard y Kotler et al [34] utilizaron el espacio de dendritas primarias para caracterizar el arreglo de las dendritas. Las variables experimentales (gradiente de temperatura en el líquido y rapidez en estado estable) fueron medidas y algunas veces controladas independientemente, así Bell y Winegard propusieron una ecuación para el espacio dendrítico en una aleación Sn-Pb de la forma:

$$\lambda = (A - B \ln G_L) V^{-n} \quad (2.33)$$

donde  $n < 1$  y los valores de  $A$ ,  $B$  y  $n$  se encontraron por un análisis de regresión multinomial no lineal de estos estudios.

Bolling y Fainstein-Pedraza [35] describieron el espacio interdendrítico para el caso de crecimiento dendrítico en una aleación líquida sobrecalentada por medio de la ecuación:

$$\lambda = \frac{8 D_L}{V_0} \quad (2.34)$$

donde  $V_0 = V + K_L G_L / \Delta H$ ,  $V$  es la rapidez de crecimiento en estado estable,  $K_L$  la conductividad térmica de el líquido y  $\Delta H$  la entalpía de fusión. De igual manera compararon su ecuación con los resultados experimentales de Bell y Winegard y Kotler et al [34] como se muestra en la figura 2.10, obteniendo un buen acercamiento entre la ecuación 2.34 y los resultados experimentales reportados en las referencias[34].

Rohatgi y Adams [36] obtuvieron de un análisis simplificado de la difusión del soluto alrededor de la dendrita en un arreglo bidimensional del crecimiento de los brazos dendríticos, que el espacio dendrítico era una función directamente proporcional a el inverso de la raíz cuadrada de la rapidez de enfriamiento en las aleaciones Al-Cu hipo e hipereutécticas.

$$\lambda = \left[ \frac{8 \Delta T}{G_L V} \right]^{1/2} \quad (2.35)$$

Sharp y Hellawell usaron aleaciones Al-Cu, las cuales se enfriaron durante el crecimiento en estado estable para obtener la morfología del crecimiento. Sin embargo, a causa de los altos gradientes de temperatura que fueron empleados, la mayoría de los estudios se encuentran dentro del rango de morfologías celulares o celulares fragmentadas. Young y Kirwood [37] usaron una aproximación experimental similar a la usada por Sharp y Hellawell[34] sobre el mismo sistema de aleación bajo condiciones de solidificación a altos valores de rapidez de crecimiento y bajos gradientes de temperatura para asegurar la formación dendrítica.

A pesar de la geometría irrealista del modelo de Adams y la ausencia de una justificación teórica para una constante de subenfriamiento interdendrítico, Young y Kirwood confirmaron la relación  $\lambda^2 (G_L V) = \text{cte}$  para la variación independiente de  $G_L$  y  $V$ . Resultados similares se obtuvieron en aleaciones Sn-Pb y aleaciones Pb-Sn<sup>[34]</sup>, usando técnicas que permiten el crecimiento en estado estable para controlar  $G_L$  y  $V$ . Otros autores mostraron la relación equivalente que aplica en aleaciones Al bajo condiciones en las cuales las variables de solidificación no fueron controladas ni constantes. La relación empírica obtenida entre  $\lambda$  y  $G_L V$  (ecuación 2.35) implica que cuando  $G_L$  o  $V$  llegan a ser pequeñas,  $\lambda$ , aumenta ampliamente. Este razonamiento da una información errónea, ya que la relación caerá para pequeños valores de  $V$  a medida que la morfología de crecimiento cambia de dendrítica a celular. Young y Kirwood observaron que con el incremento en el contenido del soluto, el espacio de los brazos primarios también se incrementaba como se reportó en la referencia <sup>[34]</sup>.

Klaren, Verhoeven y Trivedi <sup>[38]</sup> llevaron a cabo experimentos en sistemas solidificados direccionalmente en aleaciones dendríticas de Pb-Sn y Pb-Au como una función del gradiente de temperatura, rapidez de solidificación y composición de la aleación. Basándose en esos experimentos, los espacios dendríticos primarios,  $\lambda$ , se encontraron siguiendo la correlación mostrada en la ecuación (2.35) sólo que a valores de rapidez de crecimiento superiores a 45  $\mu\text{m/s}$  en aleaciones Pb-Sn y superiores a 10  $\mu\text{m/s}$  en aleaciones Pb-Au. Algunos datos<sup>[39,40]</sup> del espaciamiento dendrítico primario observados en los experimentos de crecimiento en estado estable en Al, Fe y aleaciones Pb mostraron un comportamiento que sigue una relación de la forma:

$$\lambda = k G_L^{-a} V^{-b} \quad (2.36)$$

(ver Tabla 2.2.1)

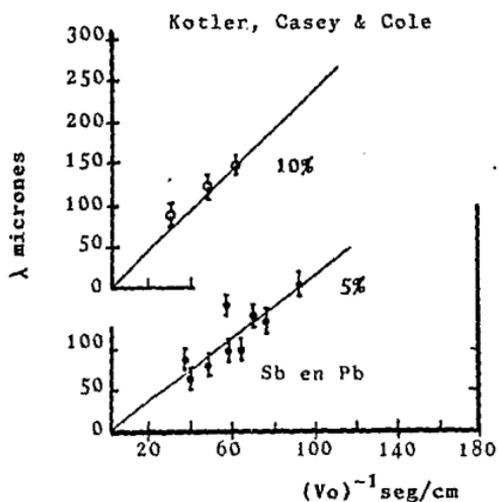
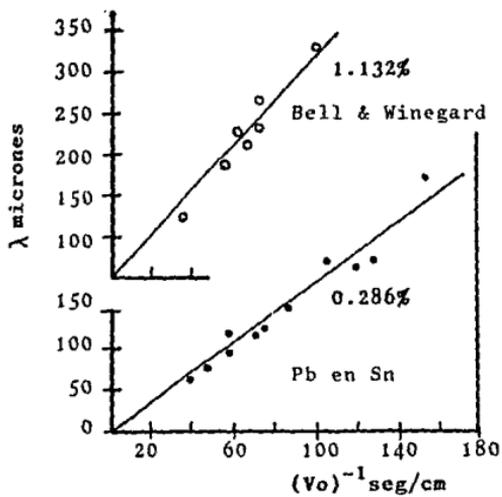


Figura 2.10. Resultados obtenidos por Bell y Winegard y Kotler, Casey y Cole graficados por Bolling y Fainstein-Pedraza de acuerdo a la relación  $\lambda = 8 D_L / V_o$ .

[Bolling and Fainstein-Pedraza, Acta Metall., 22 (1974) 1033]

De la examinación de esos datos, observamos que la proporción del exponente, b, es alrededor de 1/4 para el caso de dendritas de Fe y 1/2 para Pb y Al. La pendiente del exponente, a, toma un valor cercano a 1/3 para dendritas de Pb, pero más cercano a 1/2 para dendritas de Al y Fe. Ver Figura 2.11 y Tabla 2.2.1

Hunt [9] presento un modelo más completo el cual predice la relación del espaciamiento primario de la forma:

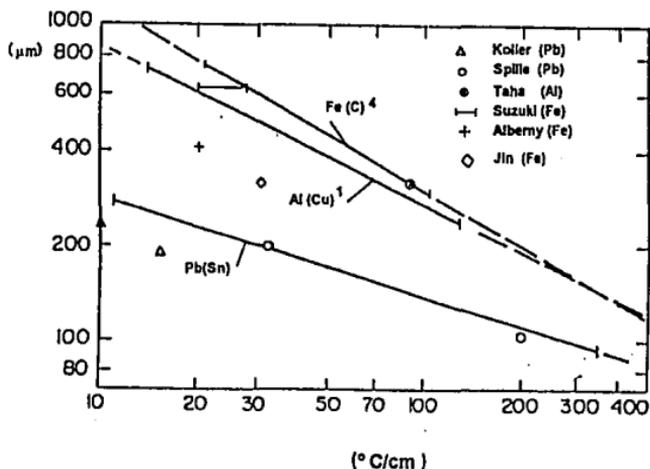
$$\lambda = 2.83 (k \Delta T D_L \Gamma)^{1/4} V^{-1/4} G^{-1/4} \quad (2.37)$$

para condiciones donde se excedió significativamente la condición crítica para así poder romper el frente plano.

Kurz y Fisher relacionaron el radio de la punta de la dendrita, la intercara de subenfriamiento y el espacio de los brazos primarios en el crecimiento de dendritas aleadas. Aplicaron el principio de Langer y Muller-Krumbhaar para aleaciones con crecimiento dendrítico con un gradiente de temperatura positivo (crecimiento columnar) usando una solución simplificada con la inestabilidad de la longitud de onda para obtener así, una relación entre las condiciones de crecimiento y el espaciamiento de los brazos primarios:

$$\lambda = \left[ \frac{6 (T_L - T_{EU} - (T_L - T_S))}{G_L (1-k)} \left( \frac{D_L}{V} \cdot \frac{\Delta T}{G_L} \right) \right]^{1/2} \quad (2.38)$$

para bajos valores de rapidez de crecimiento, y:



**Figura 2.11** Datos del espaciamiento dendrítico primario contra el gradiente de temperatura, a rapidez de crecimiento igual a 33 m/seg. [Klaren, Verhoeven and Trivedi, Met. Trans. A, 11A (1980) 1853]

$$\lambda = 4.3 \left( \frac{\Delta T D_L \Gamma}{k} \right)^{1/4} V^{-1/4} G^{-1/4} \quad (2.39)$$

para altos valores de rapidez de crecimiento y  $\Delta T^* = \Delta T_0$

La figura 2.12 muestra la variación en el espaciamiento dendrítico primario como una función de los valores de rapidez de crecimiento, la cual compara los resultados teóricos y experimentales de acuerdo a Kurtz y Fisher. El primer tratamiento significativo del espaciamiento dendrítico fue presentado por Hunt, su modelo se basó en dos suposiciones

importantes: (1) una intercara dendrítica con brazos laterales se aproxima a una intercara en estado estable, y (2) condiciones de temperatura constante y composición líquida constante en la dirección del crecimiento dendrítico primario. Hunt derivó la forma de las celdas siguiendo el procedimiento desarrollado previamente [9]. Kurtz y Fisher

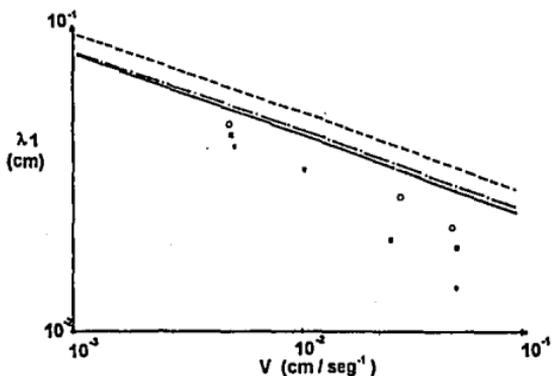


Figura 2.12. Espaciamento celular como una función de la rapidez de crecimiento sobre aleaciones Al-Cu. Línea llena, línea rayada, línea rayada-punteada; para Al-2.4 ( $G=27$ ), Al-4.4 ( $G=26$ ) y Al-10.1 % en peso Cu ( $G=53$  K/cm), respectivamente.

[Kurtz and Fisher, Acta Metall.,29 (1981) 11]

asumieron que la forma de la dendrita podía ser aproximada a un elipsoide, de manera que:

$$R = \frac{\lambda^2 G_i}{3 \Delta T} \tag{2.40}$$

Así, en el régimen de alta rapidez, los resultados predichos por las dos teorías difieren solo por una constante. Sin embargo, en el régimen de baja rapidez, estas dos teorías dan resultados diferentes significativamente. El modelo de Kurtz y Fisher predice un incremento en el espacio dendrítico primario con decremento en la rapidez a  $V = V_{CS} / k$  donde  $C_{CS} = G_L D_L / \Delta T_0$ .

**Tabla 2.2.1 Parámetros del espaciamiento dendrítico primario**

Matriz dendrítica	Soluto (% peso)	Valor del exponente "a"	Valor del exponente "b"	Ref.
Pb	Sn 10-15	0.45	0.33	51
"	Au 8	0.44	----	51
"	Sb 5-10	----	0.35	34
"	Sb 2-7	0.42	----	34
Al	Cu 2.2-10	0.43	0.44	37
Fe	0.4C, 1Cr, 0.2 Mo	0.2	0.4	52
"	8 Ni	0.19	----	53
"	0.6-1.5C, 1.1-1.4 Mn	0.25	0.56	40
"	0.035 C, 0.3 Si	0.26	----	54

De la misma manera se llevaron a cabo estudios de la morfología en dendritas de varias aleaciones base Fe solidificadas unidireccionalmente en estado estable, los resultados para el espacio de los brazos dendríticos se relacionaron con la ecuación :

$$\lambda = K V^m G_L^n.$$

Los exponentes m y n para los brazos primarios se acercaron ligeramente a los valores teóricos (m = 0.25, n = 0.5). Como se muestra en la figura 2.13, sus resultados se sitúan entre las predicciones de los dos modelos (Hunt y Kurtz y Fisher).

### 2.2.3 CRECIMIENTO EUTÉCTICO Y FORMACIÓN DE LA ZONA ACOPLADA

El sólido que se forma durante la solidificación puede adoptar varias formas morfológicas, y estas pueden ser presentadas en un amplio rango de tamaños. Las dendritas constituyen las mayoría de la microestructuras en muchas aleaciones, pero un número importante de aleaciones eutécticas importantes también se usan en la práctica. Las morfologías eutécticas se caracterizan por el crecimiento simultáneo de dos (o más) fases en el líquido. Se han llevado a cabo estudios teóricos y experimentales extensivos sobre el crecimiento de eutécticos laminares, pero no ha sido posible llevar a cabo detalladas comparaciones entre la teoría y la experimentación por que ciertas constantes físicas (i.e. energía superficial y coeficientes de difusión) no son conocidas con un alto grado de certeza.

Los primeros trabajos teóricos fueron enfocados a los estudios de los crecimientos de perlita. Tiller <sup>[43]</sup> extendió su trabajo a otros eutécticos, pero en todos esos estudios se supuso arbitrariamente que las estructuras laminares crecían con el mayor espaciamiento (i.e. el espacio el cual da el crecimiento máximo o el subenfriamiento mínimo). Tiller <sup>[43]</sup> predijo que el subenfriamiento ( $\Delta T$ ), bajo la temperatura de enfriamiento eutéctica de equilibrio y la rapidez de solidificación ( $V$ ) deberían ser dadas por la relación:

$$\Delta T^2 = B V \quad (2.41)$$

donde  $B$  es una constante.

**Tabla 2.2.2 Resultados de subenfriamientos para eutécticos**

Eutéctico	$\frac{\Delta T}{V^{1/2}} = 2(K_1 K_2)^{1/2}$	Referencia
Ag-Pb	4.4	54
Ag <sub>3</sub> Sn-Sn	4.2	54
Al-Al <sub>2</sub> Cu	0.73	54
Al-Al <sub>6</sub> Mn	31.60	55
Al-Si	25-63	56
Al-Zn	1.5	54
Bi-Zn	1.3	54
Cd-Pb	2.6	54
Cd-Sn	1.5	54
	>18.0	57
Fe-C	>100.0	58
Pb-Sn	1.2	59
	4.1	60
Sn-Zn	8.2	54

Más tarde se mostró bajo condiciones de estado estable que el espacio interlaminar de la aleación eutéctica CuAl<sub>2</sub>-Al era una función de la rapidez de crecimiento,  $V$ , de acuerdo a la relación:

$$\lambda = A V^{-1/2} \quad (2.42)$$

donde  $A$  es una constante. Cuando Hunt y Chilton <sup>[59]</sup> llevaron a cabo mediciones del espacio y subenfriamiento en el eutéctico en aleaciones Pb-Sn, reportaron ecuaciones similares para el subenfriamiento ( $\Delta T^2 = 4 (\epsilon_1 \epsilon_2) V$ ; donde  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  son constantes) y espacios interlaminares ( $\lambda^2 = \epsilon_2 / \epsilon_1 R$ ).

Algunos tratamientos teóricos <sup>[43]</sup>, especialmente los de Jackson y Hunt, del

crecimiento eutéctico o eutéctico laminar o fibroso mostraron cierta relación entre el espaciamiento de la interfase,  $\lambda$ , subenfriamiento,  $\Delta T$ , para la rapidez de crecimiento,  $V$ , de la forma general:

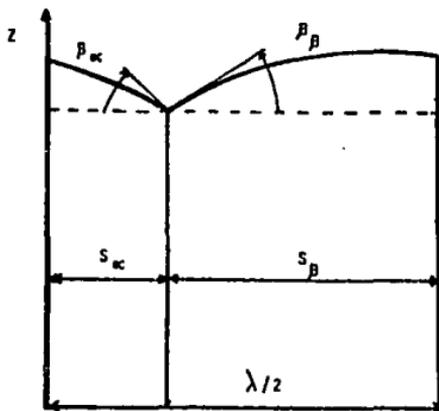
$$\Delta T = K_1 \lambda V + \frac{K_2}{\lambda} \quad (2.43)$$

donde 
$$K_1 = \frac{m_\alpha m_\beta C_s P (1+G)^2}{(m_\alpha + m_\beta) G D_L \pi^2}$$

y 
$$K_2 = \frac{2(1+G)}{(m_\alpha + m_\beta)} \left[ m_\beta \Gamma_\alpha \text{sen}\Theta_\alpha + \frac{m_\alpha \Gamma_\beta \text{sen}\Theta_\beta}{G} \right]$$

$m_\alpha$  y  $m_\beta$  son las pendientes de liquidus de las fase  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente,  $C_0 = C_0^\alpha + C_0^\beta$  donde  $C_0^\alpha$ ,  $C_0^\beta$  son la diferencia de composiciones entre el eutéctico y la solubilidad máxima de  $\alpha$  o  $\beta$ ,  $P = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} \text{sen}(n\pi/1+G)$ , la relación  $G = S_\alpha / S_\beta$  de el ancho de las fases,  $S_\alpha$ ,  $S_\beta$  son la mitad del ancho de la fase  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\Theta$  es el ángulo en la conjunción de las tres fases, ver figura 2.13.

La ecuación 2.43 describe la curva en la figura 2.14. Si se supone que el eutéctico cambia el valor de  $\lambda$  a un valor de subenfriamiento mínimo, la diferencia de la ecuación 2.43 con respecto a  $\lambda$  e igualando a cero da las relaciones:



**Figura 2.13. Geometría de la interfase eutéctica supuesta por Jackson y Hunt.**  
 [Jackson and Hunt, Trans of Metall. Soc. of AIME, 236 (1966) 1129]

$$\lambda^2 v = \frac{K_2}{K_1} \quad (2.44)$$

$$\frac{\Delta T}{v^{1/2}} = 2 (K_1 K_2)^{1/2} \quad (2.45)$$

y

$$\Delta T = 2K_2$$

Como se reportó en la referencia <sup>[44]</sup>, las constantes de la aleación  $B_9 = K_2 / K_1$ ,  $B_{10} = 2 (K_1 K_2)^{1/2}$  y  $B_{11} = 2 K_2$  tienen magnitudes típicas de  $10 \mu\text{m}^{3/2} \text{s}^{1/2}$ ,  $0.1 \text{K}^{1/2}/\mu$

$m^{1/2}$  y  $1 \mu \text{ mK}$ , respectivamente (ver tabla 2.2.3). Tales cinéticas de crecimiento eutéctico son importantes en la rapidez de solidificación tanto como un indicador de la rapidez en el frente  $V$  como en el crecimiento eutéctico ya que es un proceso competitivo para la formación de vidrios metálicos, fases intermedias cristalinas fuera del equilibrio y soluciones sólidas extendidas, especialmente cerca de la composición eutéctica. Los experimentos de crecimiento unidireccional en estado estable para un número regular de eutécticos muestra la evidencia de que las relaciones paramétricas empleadas por las ecuaciones 2.44 y 2.45 se cumplen cercanamente y las magnitudes de las medidas  $\lambda$  y  $\Delta T$  indica que el crecimiento ocurre cerca de una condición límite.

Los resultados correspondientes para los eutécticos irregulares tales como Al-Si y Fe-C indican que el espaciamiento promedio ( $\lambda$ ) es usualmente muy grande siendo más grande que la de la mayoría de los eutécticos, los cuales se forman a la misma rapidez de crecimiento y más grande que la que predice la ecuación de Jackson y Hunt. En la figura 2.15, se muestra una gráfica de  $\lambda^2 V$  (una constante para un eutéctico dado) contra la fracción volumínica de la fase facetada. Las ecuaciones de Jackson y Hunt predicen valores grandes de  $\lambda^2$  aún para eutécticos regulares cuando la fracción de volumen es más pequeña que 5%. Se ve claramente de la figura 2.14 que los eutécticos facetados-nofacetados típicos tienen espacios grandes cuando se comparan con los eutécticos nofacetados-nofacetados y las predicciones teóricas, se observa el mismo comportamiento para el subenfriamiento de eutécticos cuando se comparan con el subenfriamiento de eutécticos regulares y las predicciones de las ecuaciones de Jackson y Hunt (ver tabla 2.2.2).

La habilidad para mantener completamente el crecimiento eutéctico a altos valores de rapidez de crecimiento,  $V$ , y subenfriamiento  $< \Delta T$ , depende de la forma y relación que gobierna la zona acoplada. El rango de composición y las condiciones de

solidificación las cuales dan una microestructura eutéctica completa ,son añadidas a la zona acoplada. Dos tipos de zonas acopladas se observan en aleaciones metálicas (ver tabla 2.2.4)

La zona B de Kofler el cual siempre incluye la composición eutéctica, es típica de los eutécticos no facetados-no facetados (donde ambas fase tienen una baja entropía de fusión y la zona-A, la cuál es distorsionada hacia el componente facetado, no siempre incluye la composición eutéctica y conduce a microestructuras inesperadas (i.e. dendritas de Al en una aleación hiper-eutéctica). Las zonas acopladas descritas por Kofler fueron observadas bajo condiciones de alto subenfriamiento (alta rapidez de crecimiento). Mollar y Flemings mostraron que la zona también ensancho bajo condiciones de alto gradiente de temperatura y bajo rapidez de crecimiento.

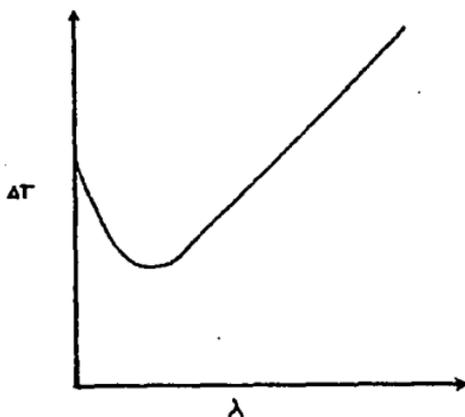


Figura 2.14. Esquema del subenfriamiento en la interfase eutéctica de la relación  $(\Delta T) /$  el espaciado interfacial  $(\lambda)$  para una rapidez de crecimiento dada.

[Fisher and Kurz, Acta Metall.,28(1980) 777]

Tabla 2.2.3 Dependencia del espaciamento eutéctico,  $\lambda$ , sobre la rapidez frontal,  $V$ , y subenfriamiento,  $\Delta T$ . [W.Kurz and D.J.Fisher, Int.Met.Rev., 516 (1979) 177]

Sistema	$B_9 = \lambda V^{1/2}$	$B_{10} = \Delta T / V^{1/2}$	$B_{11} = \lambda \Delta T$
Al-Al <sub>2</sub> Cu	10.5 a 11.8	0.23 a 0.107	0.24 a 1.26
Al-Zn	8.0	0.048	0.38
Bi-Zn	8.3	0.042	0.38
Cd-Zn	5.3	0.048	0.25
Pb-Ag	11.0	0.14	1.54
Pb-Cd	4.5	0.082	0.37
Sn-Ag	16.7	0.134	2.24
Sn-Cd	8.5	0.048	0.41
Sn-Pb	5.5	0.129	0.71
Sn-Zn	8.3	0.26	2.16

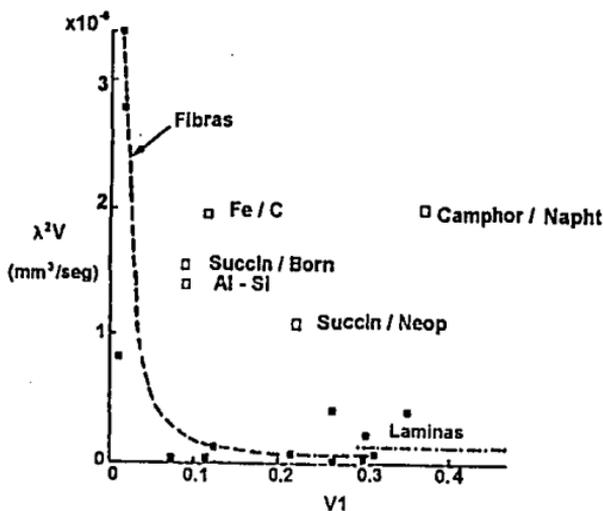


Figura 2.15. Espacio interfacial, expresado como  $\lambda^2 V$ , dado como una función de la fracción volumétrica para varios eutécticos. Los cuadros llenos son los eutécticos que siguen las predicciones (línea punteada). Los cuadros vacíos los que están fuera de las predicciones.

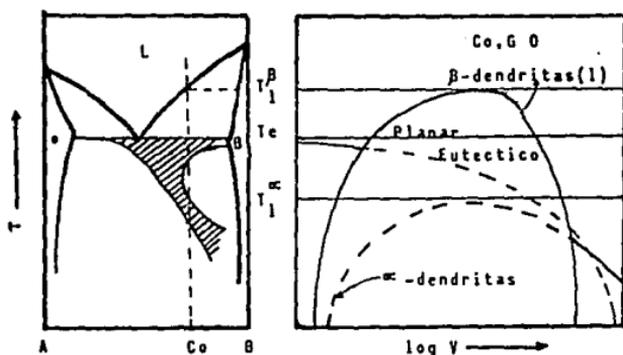
[Fisher and Kurz, Acta Metall., 28(1980) 777]

La figura 2.16 ilustra el origen de la zona acoplada distorsionada bajo condiciones de estado estable. Cada morfología de crecimiento, eutéctica o dendritas primarias (o ambas fases), tiene su propia relación rapidez/temperatura de interfase. Para derivar la zona acoplada de estas curvas es necesario aplicar un criterio de crecimiento competitivo, i.e. que la morfología tenga la temperatura de interfase más alta para una rapidez de crecimiento, o la rapidez de crecimiento más alta para un subenfriamiento. El rango de temperatura de temperatura, como una función de la composición dentro de la cual el eutéctico cumple esta condición, i.e. la zona acoplada, se gráfica usualmente en el mismo diagrama. De las consideraciones de el diagrama de equilibrio hipoeutéctico aislado, se puede pensar que las microestructuras consisten únicamente del eutéctico que se pueden obtener únicamente a la composición eutéctica exacta.

De hecho, debido a las características de crecimiento de las dendritas y los eutécticos, estos últimos pueden normalmente crecer más rápidamente que las dendritas y por consiguiente independientemente del crecimiento de ellos en intervalo de condiciones de crecimiento. Esto ocurre durante el crecimiento direccional, cuando la temperatura en la punta de las dendritas es baja. Esto puede pasar a bajas y altas valores de rapidez de crecimiento, la zona acoplada representa la región temperatura/composición de crecimiento donde los eutécticos crecen mas rápidamente ( o a más bajo subenfriamiento) que las dendritas de las fases  $\alpha$  o  $\beta$  (Figura 2.16). Esta zona corresponde a una microestructura eutéctica únicamente, puede tomar la forma microestructural de un yunque (forma de A), donde el ensanchamiento más grande se detecto en experimentos llevados acabo a bajos valores de rapidez de crecimiento y altos gradientes de temperatura, y los ensanchamientos más bajos se encuentran a altos valores de rapidez de crecimiento, correspondientes a altos subenfriamientos. Dentro de la zona acoplada, un incremento en la rapidez de crecimiento desestabilizará la interfase sólido-líquido debido a la presencia de impurezas. Esto lleva primeramente a la formación de

dos fases celulares y más tarde a la formación de dos fases dendríticas. Fuera de la zona acoplada, las dendritas primarias y eutécticos interdendríticos crecerán simultáneamente.

Las zonas acopladas simétricas se asocian con los eutécticos regulares y reflejan un subenfriamiento similar de los dos tipos de dendritas primarias. Cuando el eutéctico es irregular, se le asocian los subenfriamientos altos a altos valores de rapidez de crecimiento del eutéctico y la fase primaria facetada; comparada con la de la fase no facetada que permite establecer la zona distorsionada (Figura 2.16). El efecto práctico más importante de esto es que una microestructura completamente eutéctica se obtiene cuando una aleación de composición eutéctica solidifica lo suficientemente rápido. Como la zona se distorsiona en la fase se crean algunos tales como Si en el sistema Al-Si, por lo que es necesario usar una composición inicial la cual sea más rica que el CEU en el elemento facetado para obtener microestructuras eutécticas libres de dendritas.



**Figura 2.18. Origen de las zonas acopladas distorsionadas.**

[Kurz and Fisher "Fundamentals of solidification"(1984)110]

**Tabla 2.2.3 Zonas acopladas en aleaciones metálicas**

Eutéctico	Microestructura	Fase facetada	Fase facetada (estructura)
Al-Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub>	R	Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub>	Monoclínico
Al-Al <sub>2</sub> Cu	R	Al <sub>2</sub> Cu	Tetragonal
Al-Al <sub>3</sub> Fe	I	Al <sub>3</sub> Fe	Monoclínico
Al-Al <sub>6</sub> Fe	R	Al <sub>6</sub> Fe	Ortorrombico
Al-Al <sub>6</sub> Mn	I	Al <sub>6</sub> Mn	Ortorrombico
Al-Al <sub>3</sub> Ni	R	Al <sub>3</sub> Ni	Ortorrombico
Al-Si	I	Si	Cubico
Ni-Ni <sub>3</sub> Nb	R	Ni <sub>3</sub> Nb	Ortorrombico
Sn-Bi	I	Bi	Rombohedral
Zn-Zn <sub>15</sub> Ti	R	----	Compleja
Ag-Cu	R	----	----
Cd-Zn	R	----	----



## CAPITULO II

### MODELO PROPUESTO

En este capítulo se presenta a el modelo que constituye el punto de partida de nuestro modelo simplificado y se especifican las simplificaciones y consideraciones . En el ANEXO II se presenta el algoritmo y el programa que permite el calculo del modelo de Kurtz y así poderle dar solución. Una vez resuelto se procede a calcular algunas de las características microestructurales del crecimiento dendrítico en una aleación Al-Mn solidificada rápidamente a valores de rapidez de crecimiento cercanos e inferiores al límite de estabilidad absoluta. Finalmente se presentan el modelo para predecir la la zona de crecimiento eutéctico y las consideraciones que se tomaron para poder predecir dicha zona.

marginal y aplicando las soluciones de Ivantsov de transporte<sup>[46]</sup> a partir de la ecuación:

$$V^2 A + V B + C = 0$$

esta ecuación es la 2.32 mencionada anteriormente y se puede simplificar, si tomamos en cuenta a altos valores de rapidez de solidificación se considera que  $C = GL = 0$  se tiene:

$$V A + B = 0 \quad (3.0)$$

donde

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

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

donde **A** y **B** se toman los valores de la ecuación 2.32<sup>[23]</sup>.

La solución de la ecuación 3.0 requiere del conocimiento de la función de **Iv(P)**, la cual es una función continua que depende del número de Peclet, en la literatura <sup>[3,30]</sup> se proponen soluciones a la ecuación de Ivantsov asumiendo que esta puede ser representada como una función discontinua que consiste de dos expresiones para nuestro caso, las cuales representan la dependencia del Ivantsov en función del número de Peclet, una de ellas aplicable para el caso  $P < 1$  y otra aplicable para el caso  $P > 1$ . El número de Ivantsov fue la solución matemática de Ivantsov para la forma del paraboloides de revolución propuesta por Papapetrou, dando así:

$$Iv = P \exp(P) E_1(P)$$

donde, **E1** es una función integral exponencial, definida por:

$$I_v = P \exp(P) E_1(P)$$

donde,  $E_1$  es una función integral exponencial, definida por:

$$E_1(P) = \int_P^{\infty} \frac{\exp(-z)}{z} dz = -Ei(-P)$$

Su valor (figura 3.0) puede determinarse por medio de series<sup>[30]</sup>:

$$\begin{aligned} E_1(P) &= -0.5772157 - \ln(P) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n P^n}{n \cdot n!} \\ &\cong -0.577 - \ln(P) + \frac{4P}{P+4} \end{aligned}$$

para valores intermedios de  $P$ . Para propósitos de cálculo, una buena aproximación de  $E_1(P)$  es<sup>[30]</sup>; para  $0 \leq P \leq 1$ :

$$E_1(P) = a_0 + a_1 P + a_2 P^2 + a_3 P^3 + a_4 P^4 + a_5 P^5 - \ln(P) \quad (3.1a)$$

donde

$$\begin{array}{ll} a_0 = -0.57721566 & a_1 = 0.99999193 \\ a_2 = -0.24991055 & a_3 = 0.05519968 \\ a_4 = -0.00976004 & a_5 = 0.00107857 \end{array}$$

y, para  $1 < P \leq \infty$

$$I(P) = P \exp(P) E_1(P) = \frac{P^4 + a_1 P^3 + a_2 P^2 + a_3 P + a_4}{P^4 + b_1 P^3 + b_2 P^2 + b_3 P + b_4} \quad (3.1b)$$

donde

$$\begin{array}{ll} a_1 = 8.573328740 & b_1 = 9.5733223454 \\ a_2 = 18.0590169730 & b_2 = 25.6329561486 \\ a_3 = 8.6347608925 & b_3 = 21.0996530827 \\ a_4 = 0.2677737343 & b_4 = 3.9584969228 \end{array}$$

La solución de la función de Ivantsov  $I(P)$ , puede ser escrita de manera fraccional

$$I(P) = \frac{P}{P + \frac{1}{1 + \frac{1}{P + \frac{2}{1 + \frac{2}{P + \dots}}}}}$$

Truncando esta aproximación a la ceroésima, primera, y a términos más grandes, nos permite varias aproximaciones:

$$I_0 = P$$

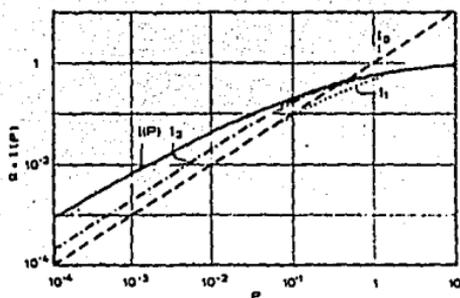
$$I_1 = \frac{P}{P+1}$$

$$I_2 = \frac{2P}{2P+1}$$

$$I_\infty = I(P) = P \exp(P) E_1(P)$$

Estas aproximaciones se muestran gráficamente en la figura 3.0

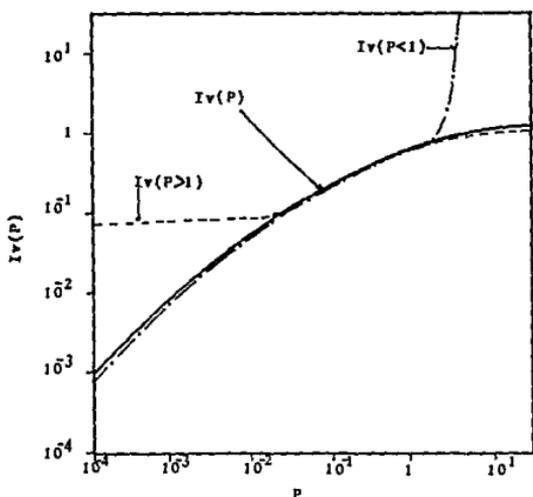
La figura 3.1 muestra una gráfica de el número de  $I_v(P)$  vs número de  $P$  para la solución propuesta de las series (ecuaciones 3.1 a y b) en la cuál observamos que para este caso dicha solución condicional puede ser omitida para nuestro caso, dado que la gráfica de  $I_v$  para  $P < 1$  se aleja muy poco de la segunda ecuación, dando una pequeña diferencia que al aplicarlas al modelo se obtienen resultados con una diferencia muy pequeña, la cual no tiene efecto significativo sobre el resto de las variables, por lo que se puede simplificar este modelo utilizando sólo una solución (ec. 3.1b).



**Figura 3.0. Gráfica de la función  $I_v(P)$  vs  $P$ . Para la solución de las fracciones comparada con la solución de  $I_{\infty}$ .**

[ W. Kurz and D.J. Fisher "Fundamentals of Solidification, 1984]

Así modelo inicial se puede simplificar un poco más utilizando sólo una solución del número de Ivantsov. Por otra parte cabe señalar que en esta solución, aunque el parámetro de estabilidad  $\sigma^*$  depende de la anisotropía de energía superficial, los resultados experimentales  $\sigma^*$  no parecen mostrar dicha dependencia. Por lo que en nuestro caso toma un valor de  $\sigma^* = 0.025 = 1/(2*\pi^2)$  de acuerdo a [33][45].



**Figura 3.1. Gráfica de la función discontinua de  $Iv(P)$  vs  $P$ . Donde observamos que para pequeños valores del No. de  $P$  ambas gráficas se comportan de la misma manera, pero a valores mayores ( $P > 1$ ) la primera función tiende hacia  $\infty$  lo cual se explica debido a el termino exponencial que tiene dicha ecuación. Pero la segunda función tiende a el valor de 1.**

Para conocer los valores de las constantes  $A$  y  $B$  es necesario conocer las propiedades termofísicas del sistema Al-Mn por lo que estos datos son obtenidos de otras referencias.

$$\Gamma = 1.08 \times 10^{-4} \text{ K-mm } [\sigma \text{ de}^{[64]} \text{ y } \Delta Sf \text{ de}^{[65]}]$$

$$G = 10 \text{ K / mm para los experimentos por la técnica de UDS }^{[63]}$$

$$D = 0.0024 \text{ mm}^2\text{s}^{-1} \text{ de}^{[62]}$$

$$k = 0.7 \text{ de}^{[61]}$$

$$m = 0.75 \text{ K / \% en peso de}^{[61]}$$

Para resolver ecuación 3.0 es necesario aplicar un método iterativo. El algoritmo propuesto se resume en el diagrama de flujo del anexo II en donde se incluye un listado del programa que permite alcanzar los objetivos inicialmente trazados. Una vez fijadas las propiedades termofísicas del sistema, el programa inicia pidiendo los valores de:

-La concentración del sistema "Co" (% en peso e Mn)

-Rapidez de crecimiento "Vs" ( en mm/seg)

La concentración es una variable para nuestro caso., por lo que se trabajan con las siguientes concentraciones 1.3, 2.11, 2.68, 3.18, y 4.84 % en peso de Mn , que fueron las de los datos obtenidos experimentalmente; de la misma manera los valores de rapidez de crecimiento van de 0.1 a 24 mm/seg.

Para iniciar los cálculos, es necesario suponer un valor de radió dendrítico, el cual impone un valor de **P** y permite resolver la ecuación 3.0. Con el valor de **P** se resuelve el **Iv(P)** para así resolver iterativamente la ecuación 3.0

Una vez resuelta la ecuación obtenemos el valor de **R**, **P** y **Iv(P)** para así calcular los valores de **CL** [33],  $\Delta T$ [33], **Cs\***, **LK\_F**[23], **L-H**[9], a partir de las ecuaciones 2.24, 3.2, 2.37 y 2.38 respectivamente. Para validar el modelo se comparan los resultados teóricos con resultados experimentales reportados en la literatura [2] y se discuten.

## Predicción de la zona de crecimiento eutéctico

La zona de crecimiento eutéctico puede ser predicha partiendo del modelo propuesto por Jackson y Hunt[48], en el cual se puede conocer el valor de temperatura de crecimiento  $T_G$  para el caso del crecimiento eutéctico a partir de :

$$T_{Eu} - T_G = A V_s^{1/2} \quad (3.1.1)$$

donde  $T_{Eu}$  es la temperatura de equilibrio eutéctica,  $V_s$  la velocidad de crecimiento y  $A$  es una constante para un sistema dado.

De la misma manera Kurtz desarrollo un modelo más complejo para describir el crecimiento dendrítico, representado por:

$$T_L - T_G = \frac{GD}{V_s} + B V_s^n \quad (3.1.2)$$

donde  $T_L$  es la temperatura de equilibrio liquidus de la fase  $\alpha$  o  $\beta$ ,  $B$  es una constante que depende de la composición del sistema  $n$  depende de la morfología de crecimiento, pero normalmente toma un valor cercano a 0.5.

Partiendo de estos estudios podemos predecir la condición límite, en la cual una fase simple (i.e. la solución sólida  $\alpha$ -Al ) puede crecer a la misma temperatura que la fase eutéctica, esto se logra resolviendo las ecuaciones 3.1.1 y 3.1.2 simultáneamente, cuya solución es una función de la velocidad de crecimiento

$$T_L - T_{Eu} = \frac{GD}{V_s} + B V_s^n - A V_s^{1/2} \quad (3.1.3)$$

La constante **A** para el crecimiento eutéctico toma un valor igual a  $K(ab)^{1/2}$ , donde **a** y **b** son constantes de los materiales que se pueden predecir teóricamente (ver ANEXO III) y **K** es teóricamente igual a 2, pero se puede conocer el valor experimental a través de la gráfica de  $T_G$  vs  $V_S^{1/2}$  de la ecuación 3.1.1 donde la pendiente de la gráfica es **A**. Conocidos los valores de teóricos **a** y **b** podemos despejar el valor de **K** y conocer su valor experimental.

El valor de **B** se calcula a partir de la ecuación 3.1.3 por sustitución de los valores de  $T_{Eu}$ , **G** y **D**, los cuales son valores conocidos y constantes,  $V_S$  que es una de las variables experimentales a controlar por lo que tiene un valor conocido y se puede determinar a partir de estudios previos reportados en la literatura[2] (ver figura 3.11) donde se presenta la relación que guarda  $V_S$  con respecto a  $C_o$ , el valor de **A** es determinado previamente. Finalmente se sustituye  $T_L$  para las fases  $\alpha$  o  $\beta$  según sea el caso, utilizando expresiones del tipo:

$$T\alpha(^{\circ}C) = 660 - 0.75 C_o \text{ (% peso) y}$$

$$T\beta(^{\circ}C) = 658.5 + 28.87(C_o-2)^{0.18} \text{ (% peso)}$$

estas son expresiones termodinámica que describen a el diagrama de fases del sistema Al-Mn en estado estable. Conocidos los valores anteriores podemos despejar el valor de  $B\alpha$  o  $B\beta$  según sea el caso.

De esta manera podemos predecir la zona de crecimiento acoplado a partir de estos modelos, donde algunas de constantes tienen que ser evaluadas de manera experimental para un sistema dado. Finalmente comparamos dichas predicciones con los datos experimentales reportados anteriormente en la literatura[50].



## CAPITULO III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Partiendo del modelo propuesto se elaboro un programa que permite obtener para valores específicos de  $V_s$  y  $C_0$  los valores del radio dendrítico, el número de Peclet  $P$  y con este el número de Ivantsov  $Iv$ . Conocidos estos valores se calculan las variables microestructurales del crecimiento dendrítico y se analizan los efectos que tienen la concentración y la rapidez sobre estas. Se presenta un modelo para predecir la zona de crecimiento eutéctico acoplado. Las predicciones de ambos modelos se comparan con las mediciones experimentales reportadas en la literatura [2]. El ANEXO I se presenta una breve descripción del procedimiento experimental, el cual esta fuera del alcance de este trabajo.

### 3.1 Resultados de los números adimensionales Iv y P

Los primeros resultados que se obtienen del modelo, son los que da solución al modelo de Kurz<sup>[33]</sup> obteniendo primeramente las gráficas del radio dendrítico como una función de la rapidez de solidificación, observando como se tiene una disminución en el valor del radio con el incremento de la rapidez hasta llegar a un punto en el cual el radio empieza a incrementarse rápidamente, este punto es conocido como el límite de estabilidad absoluta (Figura 3.2). Además observamos que al incrementarse la concentración el límite de estabilidad tiende a incrementarse de una manera proporcional.

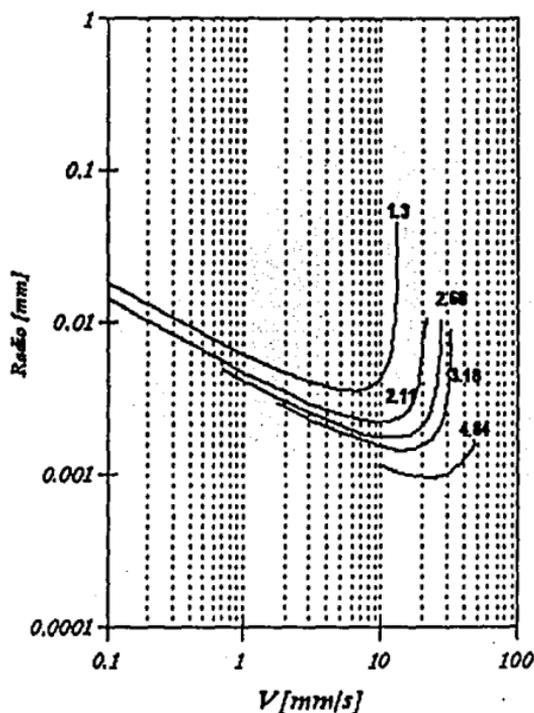


Figura 3.2 Resultados del radio dendrítico  $R$  (mm), como una función de la rapidez de crecimiento  $V_s$  (mm/seg).

El siguiente valor obtenido es el número de Peclet vs  $V_s$ . La figura 3.3 muestra dicha gráfica en la cual podemos observar como  $P$  tiene una cierta tendencia a aumentar a medida que se incrementa la rapidez hasta llegar a un punto en el cual tiende a infinito, en dicho punto se ha llegado al limite de estabilidad absoluta. Otra observación que se tiene es que a medida que aumenta la concentración, el valor de la rapidez limite también aumenta, esto es claro ya que el  $P$  es una función lineal de  $R$ .

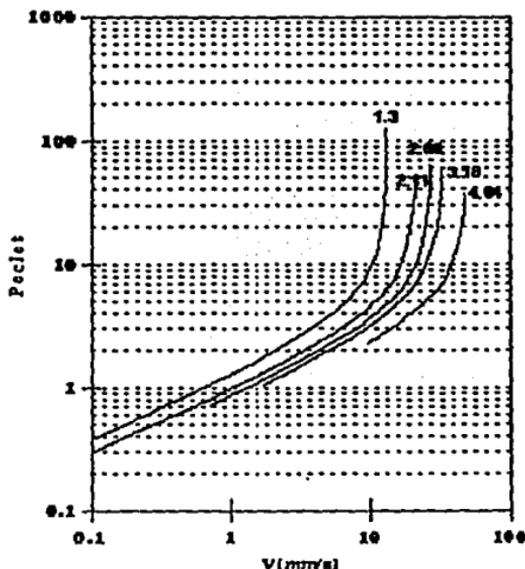


Figura 3.3 Resultados del número de Peclet vs  $V_s$  para diferentes valores de  $Co$ .

La siguiente gráfica presentada es la de  $Iv(P)$  (figura 3.4) vs  $V_s$ . Aquí el comportamiento de la gráfica va directamente relacionado con el número de Peclet, ya que observamos en esta gráfica, que a medida que aumenta la rapidez  $Iv(P)$  tiende a incrementarse, pero llega a un valor de rapidez, en el cual tiende a uno esto matemáticamente indica que  $P$  ha aumentado de tal manera que el cociente en la función  $Iv(P)$  es uno, lo cual es otra manera de observar también que se ha alcanzado el límite de estabilidad absoluta; esto sería cuando  $P$  tiende a infinito. De igual manera que en el caso anterior aquí observamos que a medida que aumenta la concentración los valores de rapidez máxima también tienden a aumentar.

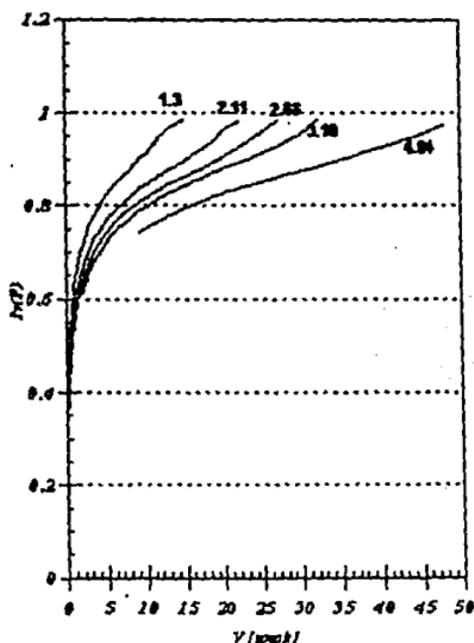


Figura 3.4 Resultados del número de  $Iv(P)$  vs  $V_s$  para diferentes valores de  $Co$ .

### 3.2 Formación de la solución sólida $\alpha$ -Al.

Las predicciones para el modelo de Kurz et al [23] para caso la concentración de la punta  $C_s^*$  ( $= k C_l^*$ ) en el metal y la temperatura de la punta,  $T^*$ , esta dada por:

$$C_l^* = \frac{C_0}{[1 - p I_v(P)]} \quad (3.2)$$

y

$$T^* = T_f + m C_l^* - \frac{2\Gamma}{R} \quad (3.3)$$

La figura 3.5 muestra zonas de crecimiento estructural dominante como una función de la rapidez de crecimiento del frente de solidificación,  $V_S$ , y concentración de la aleación,  $C_0$ , para aleaciones Al-Mn ricas en aluminio. Los valores de la rapidez de crecimiento en los rangos de 0.1-2 mm/s se llevaron acabo por la técnica de solidificación unidireccional de Bridgman (UDS). Los resultados para 2.5-24 mm/s son por la técnica de soldadura con gas inerte de tungsteno (TIG) mientras que aquellos para 21-290 mm/s fueron por la técnica de rayo láser (LSM) [47] La figura 3.6 a-e muestra microestructuras de solidificación representativas para las aleaciones y condiciones estudiadas.

Con los modelos anteriores propuestos por Kurtz se permitió la predicción de los valores  $C_s^*$  y  $\Delta T$  comparándolos con los valores experimentales. La figura 3.7 muestra la punta de la dendrita subenfriada de  $\alpha$ -Al,  $\Delta T$ , como una función de  $V_S$  para aleaciones de Al-1.3 y 2.11% en peso de Mn por la técnica de UDS. Las predicciones muestran una buena concordancia con las mediciones como las correspondientes a la concentración de la punta  $C_s^*$  (por los resultados de UDS y TIG). La tabla 3.1 muestra un resumen de las medidas [2] y predicciones para el crecimiento de soluciones solidas de  $\alpha$ -Al extendidas y desextendidas (1.3% peso Mn) por los experimentos por UDS y TIG.



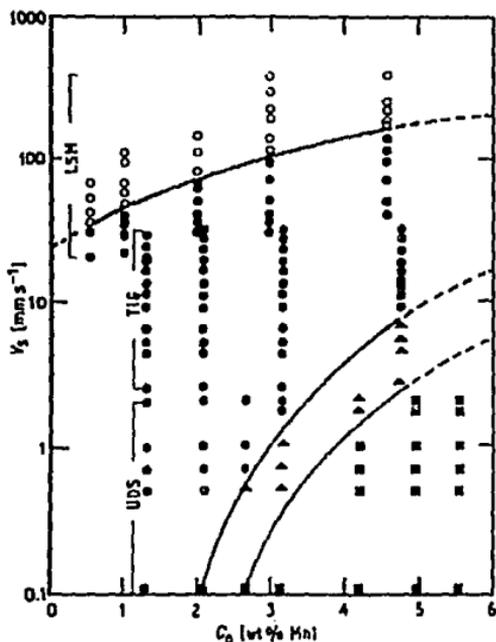


Figura 3.5 Microestructura de solidificación como una función de la rapidez frontal de solidificación,  $V_s$ , y concentración de la aleación,  $C_0$ , para aleaciones Al-Mn ricas en aluminio, por las técnicas de Bridgman UDS, TIG y LSM. (●) Presencia de partículas  $Al_6Mn$ , (▲) microestructura completamente eutéctica, (◐) solución sólida  $\alpha$ -Al celular dendrítica primaria, (○) solución sólida  $\alpha$ -Al de microsegregación libre.

[J.A. Juárez. J of Met. Science 26 (1991)5005]

Algunos de las mediciones más altas de la concentración de la punta por los experimentos con UDS podrían reflejar una contribución de la difusión inversa del soluto en el sólido solidificado el cual no es tomado en cuenta por el modelo. El contenido de Mn,  $C_s^*$ , es una función de la rapidez de crecimiento para los experimentos llevados a cabo por la técnica de TIG mostrando un pequeño incremento en el contenido de Mn en la solución sólida con incremento en la rapidez de crecimiento (como  $V_s$  se aproxima a el valor de  $V_{ab}$  límite de estabilidad absoluta la concordancia con la predicción es excelente).

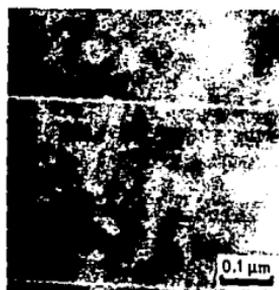
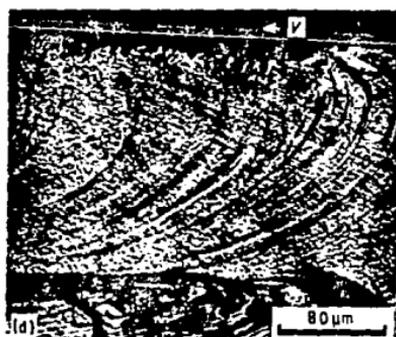


Figura 3.6 Microestructuras de solidificación representativas de las condiciones estudiadas. (a) Solución sólida extendida  $\alpha$ -Al en Al-2.11 % peso de Mn a 0.514 mm /seg, x 150. (b) Microestructura eutéctica en Al-3.18 % peso de Mn a 0.714 mm /seg, x100. (c)  $Al_6Mn$  primario en solución sólida  $\alpha$ -Al en Al-4.2 % en peso de Mn a 0.101 mm /seg, x 100. (d) Sección longitudinal de Al-2.0 % en peso tomada a 250 mm /seg (izq.) Micrografía electronica de transmisión de la microestructura celular observada en esta aleación a esta rapidez. (e) Sección longitudinal Al-3.0 % en peso de Mn tomada a 400 mm /seg, (izq.) . Micrografía electronica de transmisión de la microestructura de microsegregación libre observada en esta aleación a esta rapidez.

[J.A. Juárez. J of Met.Science 26 (1991)5007]

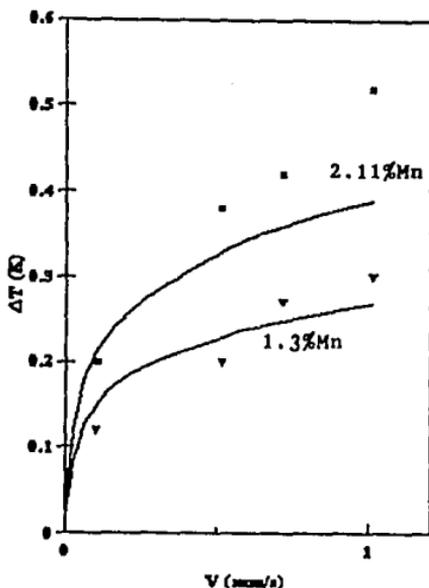


Figura 3.7 Resultados del  $\Delta T$  vs  $V^S$  para diferentes valores de  $C_0$  para soluciones de  $\alpha$ -Al, los puntos representan las mediciones[2]

La interpretación de los resultados obtenidos depende de la temperatura punta de la dendrita,  $T^*$  (resultados UDS), y del contenido de manganeso,  $C_S^*$  en el sólido (resultados de UDS y TIG), como una función de  $V_S$  y  $C_0$  se muestran en las figuras 3.7 y 3.8, respectivamente, los cuales fueron obtenidos recurriendo a la teoría de crecimiento dendrítico. Esta dependencia está de acuerdo con las predicciones, pero en ambos casos observamos que tanto la temperatura como la concentración en la punta, se encuentran por debajo de los resultados experimentales, lo cual se explica debido a la difusión inversa del soluto, la cual no es tomada en cuenta por el modelo.

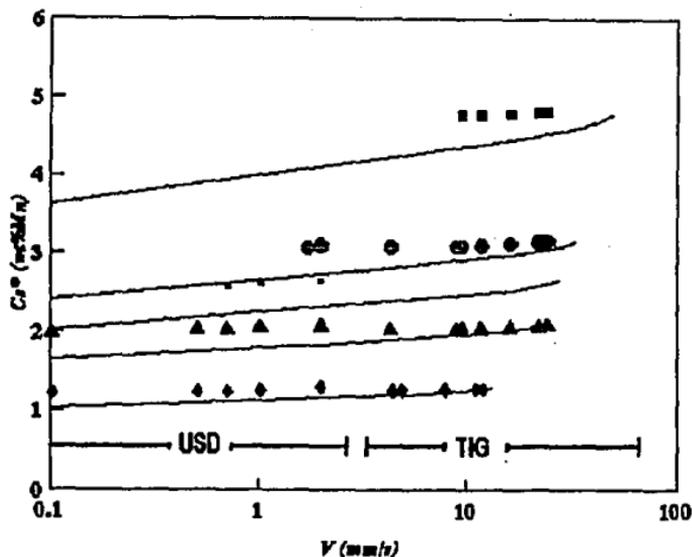


Figura 3.8 (●, ■, ▲, ◆) Mediciones[2] y (—) predicciones de la concentración de manganeso,  $C_s^*$ , determinado por un microanálisis como una función de la rapidez de crecimiento,  $V_s$ , y concentración de la aleación,  $C_0$ , para la solución sólida  $\alpha$ -Al celular obtenida por las técnicas UDS y TIG. (●)Al-1.3% Mn, (■) Al-2.11% Mn, (▲)Al-3.18% Mn, (◆)Al-4.8% Mn peso.

Como se muestra en la figura 3.5, los resultados de Bridgman USD, TIG y LSM muestran que la solución sólida  $\alpha$ -Al celular puede ser obtenida en aleaciones Al-Mn con contenidos de manganeso superiores que ( $C_{Eu} = 2.0$  % peso Mn) la composición eutéctica. Anteriormente, Schaefer et al realizó algunos estudios en aleaciones de Al-0.1, 0.25 y 1.0 % peso Mn, usando de un haz de electrones en el rango de rapidez de crecimiento fue de  $10^{-2}$  a 1 m/seg y reportó una estructura celular libre para las primeras

dos aleaciones. Sin embargo, la rapidez de transición de una estructura celular a una estructura celular libre no se especifico. Las microestructuras de microsegregación libre se han reportado en aleaciones Ag-Cu a valores de rapidez de solidificación frontal de 150 mm/s (Ag-1.0 % en peso de Cu) y 600 mm/s (Ag-5 % en peso de Cu). Las velocidades cercanas, 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, las microestructuras de microsegregación libre se forman a valores de rapidez de crecimiento bajos por que se encuentran cercanos a los valores del limite de estabilidad absoluta, la cual puede ser predicha para una aleación dada, conociendo la concentración inicial,  $C_0$ , si la rapidez de crecimiento,  $V_{ab}$ , excede un valor critico dado por :

$$V_{ab} = m D (1-k) C_0 / k^2 \Gamma \quad (3.4)$$

**Tabla 3.2** Predicciones de la rapidez,  $V_{ab}$ , para el limite de estabilidad absoluta en la solidificación de las aleaciones Al-Mn, comparada con la rapidez observada ,  $V_{obs}$  [2], requerida para la solidificación de segregación libre

Aleación (% peso)	$V_{ab1}$ ( $k=0.7$ ) (mm seg <sup>-1</sup> )	$V_{ab2}$ ( $k=0.5$ ) (mm seg <sup>-1</sup> )	$V_{obs}$ (mm seg <sup>-1</sup> )	$V_{obs}$	$V_{obs}$
				$V_{ab1}$	$V_{ab2}$
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	1.2
Al-3.0Mn	30.6	100.0	100	3.2	1.0
Al-4.6Mn	46.9	153.3	176	3.7	1.1

Las condiciones de estabilidad absoluta se han publicado para algunos experimentos por la técnica de LSM. La tabla 3.2 resume los valores de  $V_{ab}$  predichos (para  $k=0.5$  y  $0.,7$ ) de acuerdo a la ecuación 3.6 y los compara con los valores de  $V_{obs}$  [2] encontrados para solidificación de segregación libre de aleaciones Al-0.5, 1.0, 2.0, 3.0 y 4.6 % en peso de Mn. Esta tabla muestra que las velocidades observadas en estos sistemas guardan una relación de 6, 5 y 4 (para  $k=0.7$ ), superiores que las predichas por el criterio del límite estabilidad absoluta para Al-0.5, 1.0 y 2-4.6 % en peso de Mn, respectivamente. Esto se puede considerar para presentar resultados más razonables en vista de posibles alejamientos en valores aplicados de  $k$ ,  $m$  y  $D$ . Por ejemplo, una reducción en  $k$  de 0.7 a 0.5 virtualmente eliminara estas discrepancias entre los valores observados y predichos de  $V_{ab}$ .

### 3.3 Resultados para las predicciones de espaciamiento dendrítico

La figura 3.9 muestra el espaciamiento de la celda  $\alpha$ -Al como una función de la rapidez del frente de solidificación y concentración inicial de manganeso. En la figura se muestra una dependencia más fuerte de  $\lambda$  sobre  $V_s$ , que la predicha por los modelos de Hunt<sup>[9]</sup> y Kurz y Fisher<sup>[23]</sup>. Para los resultados de UDS,  $\lambda$  a una rapidez de crecimiento fija se observa que disminuye con el incremento de la concentración de manganeso mientras que los valores predichos tienen un comportamiento inverso(ver[50]).

Sin embargo,  $\Delta T$  disminuye con el incremento de  $Co$  en este rango debido a un mínimo en las curvas solidus-liquidus  $\alpha$ -Al, a valores más altos de  $Co$ ,  $\lambda$  se espera que disminuya con el incremento de  $Co$ . Para determinar si o no se observa dependencia de  $\lambda$  sobre  $V_s$  y  $Co$  a altas  $V_s$  se representan por una función simple de el radio de la punta de la dendrita predicha,  $R$ , como se determinó por ejemplo, para las consideraciones

estabilidad marginal aplicadas a el desarrollo de la punta de la celda a altas velocidades  $V_s$ , Kurtz et. al [33] se muestra una buena aproximación para  $R$  para condiciones donde el número de Peclet es alto:

$$R = 2 \pi \left( \frac{D\Gamma}{V_s \Delta T_0} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

Esta ecuación predice que  $R$  disminuirá parabólicamente con el incremento de  $V_s$  y  $\Delta T$  (o  $Co$ ). En contraste, la ecuación de Hunt<sup>[9]</sup> y Kurtz y Fisher<sup>[23]</sup> para  $\lambda_1$  da, respectivamente

$$\lambda_1 = 2.83 \left( \frac{k \Delta T_0 D \Gamma}{V_s} \right)^{1/2} G^{-1/2} \quad (3.6)$$

y

$$\lambda_1 = 4.3 \left( \frac{\Delta T_0 D \Gamma}{k V_s} \right)^{1/2} G^{-1/2} \quad (3.7)$$

mostrando una dependencia sobre el gradiente de temperatura,  $G$ , que esta ausente en la ecuación 3.5, una menor dependencia sobre  $V_s$  y un incremento en  $\lambda_1$  con el incremento de  $\Delta T$  ó  $Co$ .

La figura 3.10 muestra una gráfica de  $RV^{1/2}$ ,  $2RV^{1/2}$  y  $3RV^{1/2}$  contra la concentración de la aleación,  $Co$ , junto con las predicciones de las ecuaciones 3.6 y 3.7 para  $\lambda_1 V^{1/2}$ . Los datos experimentales para  $\lambda_1$  muestran una excelente concordancia con la dependencia de  $Co$  predicha por la ecuación 3.5 mientras que las ecuaciones 3.6 y 3.7

pronostican un incremento en  $\lambda_1 V^{1/2}$  con el incremento de Co, el cual no se observa en este caso. Mientras hay la posibilidad de que un mínimo en las curvas solidus-liquidus en  $\alpha$ -Al extendida en algunos valores más altos de Co, podría invertirse la dependencia de la concentración pronosticada por las ecuaciones 3.6 y 3.7 en este rango de concentración.

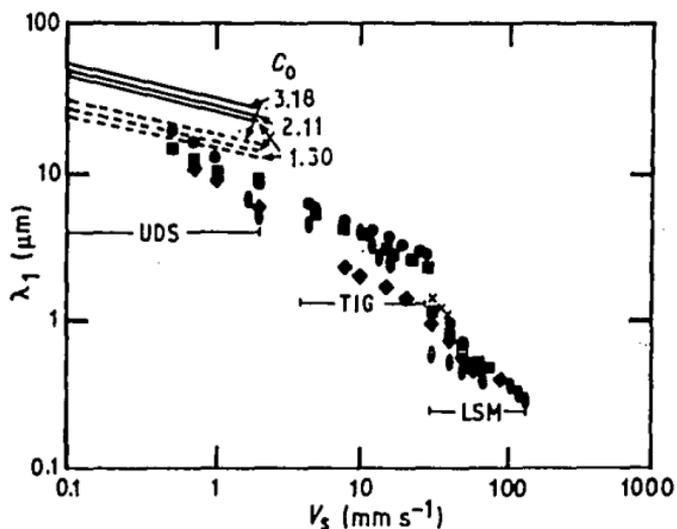


Figura 3.9 (●, ■, ◐, ◆, +) Mediciones[2] y (—[ec.3.6], - -[ec.3.7]) predicciones del espaciamiento celular,  $\lambda_1$ , como una función de la rapidez de crecimiento,  $V_s$ , y concentración inicial de Mn en la aleación,  $C_0$ , para la solución sólida  $\alpha$ -Al celular obtenida por las técnicas Bridgman UDS, TIG LSM. (+) Al-0.5% Mn en peso, (●) Al-1(LSM)-1.3(UDS y TIG)% Mn, (◐) Al-2(LSM)-2.11(UDS y TIG)% Mn, (■) Al-2.7(UDS)% Mn, (◐) Al-3(LSM)-3.18 (UDS y TIG)% Mn, (◆) Al-4.8(TIG)% Mn, (●) Al-4.6 (LSM)% Mn.

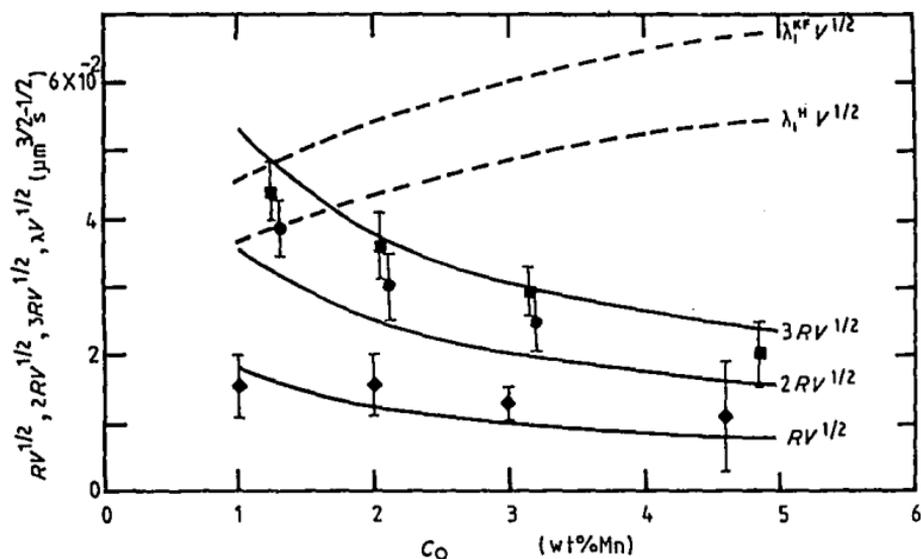


Figura 3.10  $RV^{1/2}$ ,  $2RV^{1/2}$ ,  $3RV^{1/2}$  y  $\lambda_1 V^{1/2}$  gráficoado contra  $C_{\text{O}}$  junto con  $\lambda_{1H} V^{1/2}$  y  $\lambda_{1K-F} V^{1/2}$  de acuerdo con las ecuaciones 3.11 y 3.12, respectivamente. Los puntos experimentales[2] son valores promedio, con los rangos de dispersión mostrados para los rangos de  $V_s$  estudiados para cada concentración de aleación,  $C_{\text{O}}$ . (●) UDS, (■) TIG, (◼) LSM.

### 3.4 Crecimiento eutéctico acoplado

Las condiciones limitantes para una fase simple (i.e. la solución sólida  $\alpha\text{-Al}$ ) crezca a la misma temperatura que un eutéctico se obtienen resolviendo un sistema de ecuaciones simultáneamente para dar la velocidad de crecimiento limitante como la solución siguiente:

$$T_L - T_{EU} = \frac{GD}{V_s} + BV_s' - AV_s'^{1/2} \quad (3.8)$$

Los valores predichos (ver tabla 3.4) para  $a=0.269 \mu\text{m K}$  y  $b=0.000403 \text{ Ks } \mu\text{m}^{-2} \text{ s}$  muestran una dependencia de la composición dando así un valor de  $K=5.78$  comparado con el valor teórico de 2. Los valores de  $B_\alpha$  y  $B_\beta$  (Tabla 3.4) se encuentra a partir de  $B'$  como una función de la concentración de la aleación  $C_0$  para una solución sólida extendida  $\alpha\text{-Al}$  y la solución primaria consistente de  $\text{Al}_6\text{Mn}$  con sitio en la zona acoplada de  $\alpha\text{-Al}$ /eutéctico(EU) y  $\text{Al}_6\text{Mn}$ /EU en las fronteras como se muestra en la figura 3.11 que fue obtenida de la ecuación 3.8 por la sustitución de  $A'=5.78(ab)^{1/2}$ ,  $T_\alpha(^{\circ}\text{C}) = 660 - 0.75 \text{ Co}(\% \text{ peso})$ ,  $T_\beta(^{\circ}\text{C}) = 658.5 + 28.87(\text{Co}-2)^{0.18}$  y  $T_{EU} = 658.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Obteniendo de esta manera el valor de  $B_\alpha(0.043 \pm 0.003 \text{ K s}^{1/2} \mu\text{m}^{-1/2})$ .

**Tabla 3.3** Análisis de las mediciones del eutéctico Al-Al<sub>6</sub>Mn conteniendo 3.18 % en peso de Mn [J.A. Juárez. J of Met Science 26 (1991) 5007]

Velocidad de crecimiento $V(\text{mm}/\text{seg})$	Temp. de transición $T_G(^{\circ}\text{C})$	Velocidad de sub-enfriamiento $\Delta$ $T(\text{K})$	Espacio de interfase $\lambda(\mu\text{m})$	$\Delta T / V^{1/2}$ $(\text{K s}^{1/2} \mu\text{m}^{-1/2})$	$\lambda V^{1/2}$ $(\mu\text{m}^{3/2} \text{ s}^{-1/2})$	$\Delta T \lambda$ $(\text{K} \mu\text{m})$	$\Delta T / V \lambda$ $(\text{K s} \mu\text{m}^{-2})$
0.102	657.8 ± 0.10	0.60	1.75 ± 0.09	0.0595	17.7	1.05	0.00336
0.514	657.1 ± 0.10	1.35	0.94 ± 0.08	0.0595	21.3	1.26	0.00279
0.715	656.8 ± 0.09	1.61	0.65 ± 0.07	0.0602	17.3	1.04	0.00347
1.010	656.5 ± 0.10	1.96	0.49 ± 0.07	0.0617	15.5	0.96	0.00399

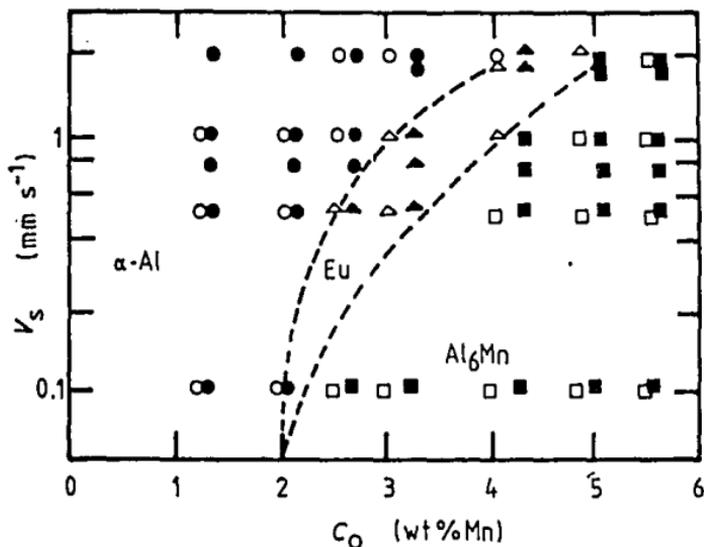


Figura 3.11 Estructura de solidificación en función de la velocidad de crecimiento  $V_s$ , y concentración  $C_o$ , en aleación de aluminio Al-Mn. (●,○)  $\alpha$ -Al primario, (▲,△)  $Al_6Mn$  primario, (▲,△) eutéctica (●,○) solución sólida  $\alpha$ -Al.

[J.A. Juárez. J of Met Science 26 (1991) 5007]

Tabla 3.4 Velocidades límite  $V_\alpha$ ,  $V_\beta$  para el crecimiento de  $\alpha$ -Al primario y  $Al_6Mn$  primario como una función de la concentración de la aleación  $C_o$ , con los parámetros derivados de B para el crecimiento dendrítico de  $\alpha$ -Al y  $Al_6Mn$ .

$C_o$ (% peso Mn)	$V_\alpha$ (mm /seg)	$V_\beta$ (mm /seg)	a ( $\mu m$ K)	b ( $10^{-4} Ks \mu m^{-1/2}$ )	$\Lambda=5.78 (ab)^{1/2}$ ( $Ks^{1/2} \mu m^{-1/2}$ )	$B_\alpha$ ( $Ks^{1/2} \mu m^{-1/2}$ )	$B_\beta$ ( $Ks^{1/2} \mu m^{-1/2}$ )
2.11	0.10	-	0.300	2.39	0.0490	0.0408	-
2.68	0.65	0.25	0.293	2.57	0.0591	0.0391	1.410
3.18	1.01	0.51	0.269	4.03	0.0602	0.0293	1.509
4.26	2.00	1.15	0.255	5.55	0.0688	0.0310	1.667
4.84	5.90	1.80	0.254	5.65	0.0690	0.0423	1.606
5.08	7.00	2.00	0.235	6.41	0.0737	0.0461	1.595

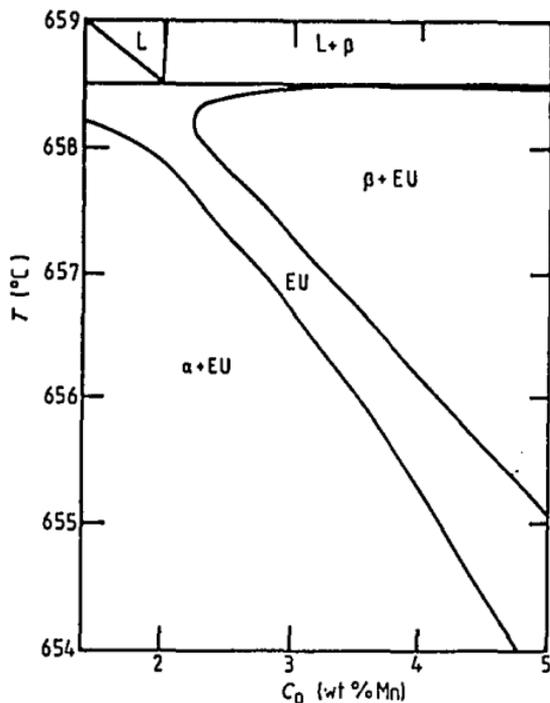


Figura 3.12 Diagrama de fases Al-Mn rico en aluminio, mostrando la zona acoplada predicha para el crecimiento eutéctico  $\alpha$ -Al-Al<sub>6</sub>Mn.

El valor de  $B_{\beta}$  ( $1.56 \pm 0.11 \text{ K s}^{1/2} \mu\text{m}^{-1/2}$ ) es significativamente más grande que  $B_{\alpha}$  donde se requiere un subenfriamiento más grande para sustentar el crecimiento de la fase facetada de una estructura relativamente de cristal complejo. Esos valores de  $B_{\alpha}$  y  $B_{\beta}$  pueden ser empleados para derivar las temperaturas de crecimiento en los límites de concentración para el crecimiento eutéctico acoplado por la substitución de  $V_5$  de la ecuación 3.8 dentro de la ecuación 3.1.1 o 3.1.2 con  $n=1/2$ . Los resultados de la zona acoplada se sobreponen sobre el diagrama de fases de la figura 3.12 y sobre la gráfica de  $V_5$  vs  $C_0$  en la figura 3.13.

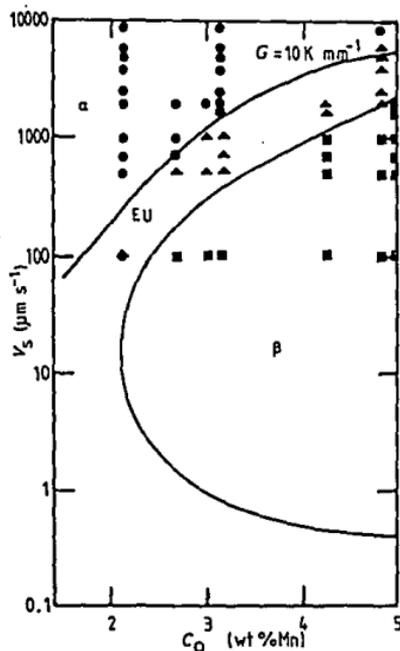


Figura 3.13. Predicción de la zona acoplada comparada con la microestructura de solidificación como una función de la velocidad de crecimiento,  $V_s$ , y composición de la aleación,  $C_o$ , para aleaciones Al-Mn ricas en aluminio. (■)  $\text{Al}_6\text{Mn}$  primario, (▲) eutéctico, (●) solución sólida  $\alpha$ -Al.

## CONCLUSIONES

El presente modelo presenta una aceptable predicción de los resultados teóricos con los experimentales para sobre aleaciones Al-Mn solidificadas rápidamente.

La gráfica del radio R como una función de la rapidez de crecimiento para las diferentes concentraciones muestran un comportamiento decreciente a medida que se incrementa la rapidez de crecimiento pero llega a un punto en el cual aumenta rápidamente hasta infinito lo cual indica que se ha alcanzado el límite de estabilidad absoluta.

Las mediciones de la temperatura de crecimiento y de la concentración de la punta de la dendrita sobre la rapidez frontal,  $V_s$ , y concentración inicial de manganeso, Co, para una solución sólida extendida por solidificación rápida se encontró muy cercana a las predicciones de la teoría de crecimiento dendrítico.

La solidificación de segregación libre fue obtenida a velocidades de frente de solidificación que se incrementaban con el incremento en la concentración de manganeso. Los valores pronosticados de la rapidez requeridos para el crecimiento de estabilidad absoluta de la solución sólida extendida  $\alpha$ -Al (para  $k = 0.7$ ) son de cuatro a seis veces más bajo que los determinados experimentalmente, esto puede ser razonable si se considera la incertidumbre de los datos de diagrama de fase y de difusión.

La disminución del espacio celular con el incremento de la rapidez de crecimiento, se acerca a las predicciones. Se observa que los valores disminuyen con el incremento en los niveles de manganeso el cual requerirá un mínimo en la curva solidus-liquidus de  $\alpha$ -Al a valores altos de Co para que sea consistente con las predicciones.

Las medidas de el subenfriamiento (tabla 3.3) como una función de la velocidad de crecimiento ( $> 0.1 \text{ mm s}^{-1}$ ) para el eutéctico  $\alpha\text{-Al-Al}_6\text{Mn}$  junto con las mediciones de las velocidades límite para el crecimiento de las fases  $\alpha\text{-Al}$  y  $\text{Al}_6\text{Mn}$  en función de la concentración de la aleación, han sido usadas para derivar los valores de los parámetros **A** y **B** del crecimiento dendrítico de  $\alpha\text{-Al}$  y  $\text{Al}_6\text{Mn}$ , y las correspondientes temperaturas de crecimiento contra concentración en las fronteras de la zona acoplada para el sistema  $\alpha\text{-Al-Al}_6\text{Mn}$  dando una buena aproximación con los resultados experimentales.

## ANEXO I

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

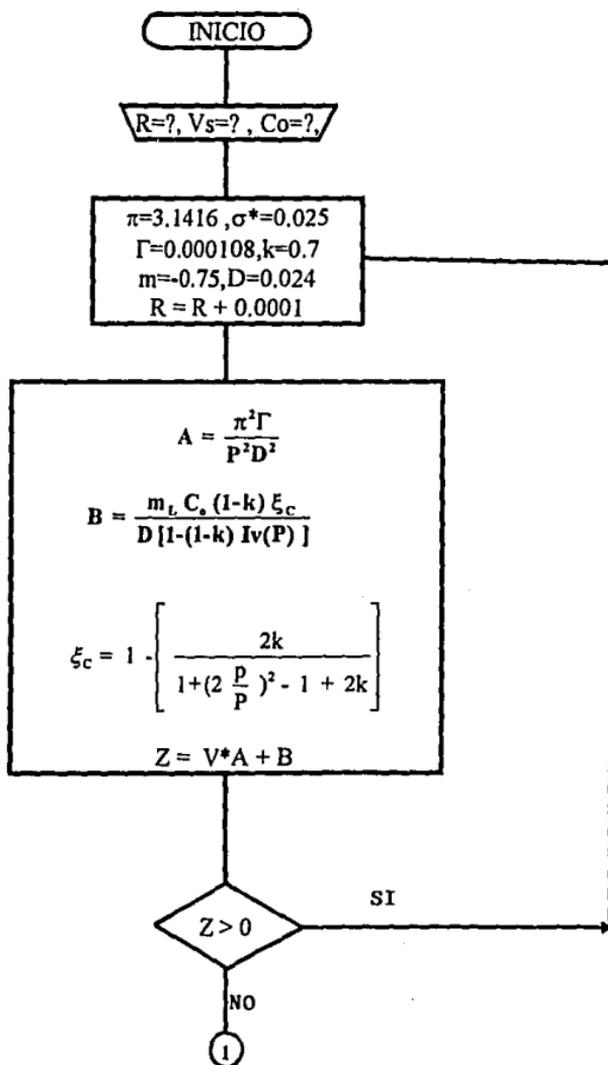
Se fabricaron las aleaciones Al-Mn con concentraciones de 0.5, 1.0, 1.3, 2.0, 2.11, 3.0, 4.6 y 4.84 % en peso de Mn, a partir de un aluminio de alta pureza y manganeso electrolítico en un crisol de grafito al vacío, calentado con un horno de gas. Se le hizo pasar un fluido de hexacloroetano para poder remover algunos óxidos atrapados y gases pudieran llegar a disolverse, después de esta operación la solución se paso a un molde de acero de 25 mm de espesor, 127.5 mm de ancho y 370 mm de largo.

La solidificación direccional se llevo acabo por la refusión a través de la técnica de inducción de las aleaciones, en crisoles de grafito de 3.2 o 1.6 mm de diámetro interno. Las muestras trabajadas por la técnica de TIG y LSM se fabricaron por la técnica de rolado en caliente, produciendo lingotes de 10 mm de espesor. En las solidificaciones por TIG se trabajaron cuatro de las aleaciones entre 1.3 y 4.84 % Mn a valores de rapidez de crecimiento Vs entre 10 y 40 mm/seg y en las solidificaciones por láser LSM se trabajaron cinco aleaciones entre 0.5 y 4.6 % Mn a valores de rapidez de crecimiento de 50 y 500 mm/seg. .

El gradiente de temperatura del frente de solidificación se determino como una función de la composición, por medio de un termopar recubierto de alumina inmerso en el metal. Las microestructuras de solidificación se determinaron por el pulido y ataque de las secciones longitudinales. Las microestructuras de solidificación resultantes se caracterizaron por un microscopio electrónico y uno óptico, una microsonda y un difractometro de rayos X

El parámetro  $a$  de la solución sólida  $\alpha$ -Al se determinó por medio de un difractómetro, usando una radiación  $\text{CoK}\alpha$  y extrapolación  $\cos^2\theta$ . Los contenidos de Mn de la solución  $\alpha$ -Al extendida se determinaron para cada una de las condiciones de proceso, a través de la medición de por lo menos 15 puntos por el microanálisis de un microscopio electrónico, usando puntos de 64 nm.

**ANEXO II**  
**DIAGRAMA DE FLUJO**



1

$$CL = Co / [1 - (1-k) \cdot Iv]$$

$$Cs^* = k CL$$

$$\Delta T = m CL - 2\Gamma / R, G = 10$$

$$\lambda K - F = 4.30 (\Delta T D \Gamma / k V_s)^{1/4} G^{-1/2}$$

$$\lambda H = 2.83 (k \Delta T D \Gamma / V_s)^{1/4} G^{-1/2}$$

R, P, Iv  
CL, Cs,  $\Delta T$   
 $\lambda K - F, \lambda H$

FIN

## LISTADO DEL PROGRAMA

```
CLS : '-----ENTRADA DE DATOS-----'
LOCATE 10, 10: PRINT "PROGRAMA PARA CALCULAR ALGUNOS PARAMETROS FISICOS EN"
LOCATE 11, 10: PRINT "EL CRECIMIENTO DENDRITICO DURANTE LA SOLIDIFICACION"
LOCATE 12, 10: PRINT "RAPIDA, PARA UNA ALEACION Al-Mn A DIFERENTES VELOCIDADES"
LOCATE 13, 10: PRINT "DE ENFRIAMIENTO Y % DE Mn, DANDO UN VALOR INICIAL SUPUESTO"
LOCATE 14, 10: PRINT "DE RADIO DENDRITICO"
LOCATE 24, 40: INPUT "Presiona <ENTER> para continuar", ES
CLS : LOCATE 5, 10: PRINT "CONDICIONES DE EXPERIMENTALES"
LOCATE 10, 10: INPUT "Concentraci3n de la aleaci3n % de Mn Co="; C
LOCATE 11, 10: INPUT "Velocidad de crecimiento (mm/s) Vs="; V
LOCATE 12, 10: INPUT "Radio dendritico supuesto (um) R="; R
CLS : GOTO 100
90 LOCATE 10, 20: PRINT "-----"
LOCATE 11, 20: PRINT "| ESPERA UN MOMENTO |"
LOCATE 12, 20: PRINT "| |"
LOCATE 13, 20: PRINT "-----"
LOCATE 12, 22: PRINT "Z="; Z
LOCATE 12, 40: PRINT "R="; R
100 R = R + .00001
GOSUB 1000
IF Z < 0 THEN GOTO 200
IF Z > 0 THEN GOTO 90
200 R = R - .00001
PRINT , Z: PRINT , R
```



5070 2000

1000 P = V \* R / .0040

IV = IP ^ 4 + 8.573328 \* P ^ 3 + 18.0590178 \* P ^ 2 + 8.634761 \* P + .267774) /

(P ^ 4 + 9.513322 \* P ^ 3 + 25.6329568 \* P ^ 2 + 21.04965 \* P + 3.958497)

A = .00426 / (V ^ 2 \* R ^ 2)

D = -.75 \* D \* .3

EC = 1 - (1.4 / ((1 + (39.478 / P ^ 2)) ^ .5) - 1 + 1.4))

F = .0026 \* I) - (1.3 \* IV))

B = D \* EC / F

J = V \* A

K = B

I = J \* K

RETURN

2000 END

### ANEXO III

Predicciones de la temperatura de crecimiento eutéctico como una función de  $V$ . Jackson y Hunt modelaron el problema para describir el crecimiento eutéctico, obtenido en las condiciones límites de máxima velocidad y mínimo subenfriamiento.

$$(T_{EU} - T_G) / V^{1/2} = A = 2 (a b)^{1/2} \quad \text{y} \quad \lambda V^{1/2} = A' = (a / b)^{1/2}$$

donde  $a$  y  $b$  se pueden calcular a partir de:

$$a = 2\bar{m} \left[ \frac{\Gamma_\alpha \operatorname{sen} \theta_\alpha}{f_\alpha m_\alpha} + \frac{\Gamma_\beta \operatorname{sen} \theta_\beta}{f_\beta m_\beta} \right]$$

y

$$b = \frac{\bar{m} P \Delta C}{f_\alpha f_\beta D}$$

donde

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{\operatorname{sen}^2(n\pi f_\beta)}{(n\pi)^2} \right]$$

$\bar{m} = m_\alpha m_\beta / (m_\alpha + m_\beta)$ ,  $\Gamma_\alpha = \sigma_\alpha T_{EU} / \Delta H_\alpha$ ,  $\Gamma_\beta = \sigma_\beta T_{EU} / \Delta H_\beta$ ,  $m_\alpha$  y  $m_\beta$  son los valores de las pendientes de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ .  $\sigma_\alpha$  y  $\sigma_\beta$  son los valores de las energías interfaciales,  $\theta_\alpha$  y  $\theta_\beta$  son los valores de los ángulos en la unión de la interfase entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$ . normales a la interfase  $\alpha / \beta$ .  $f_\alpha$  y  $f_\beta$  son las fracciones en volumen de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  en el eutéctico,  $\Delta H_\alpha$  y  $\Delta H_\beta$  son las entalpías de fusión de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ ,  $T_{EU}$  es la

temperatura eutéctica ( en el equilibrio ),  $\Delta C$  es la diferencia de concentración de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  a  $T_{EU}$ , y  $D$  es el coeficiente de difusión del soluto en el metal a  $T_{EU}$ .

Para los casos como  $\alpha$  Al-Al<sub>6</sub>Mn donde  $\sigma_\alpha$  y  $\sigma_\beta$  toman valores muy cercanos, podemos hacer la aproximación de  $\sigma_\alpha \sin \theta_\alpha = \sigma_\beta \sin \theta_\beta = \sigma_{\alpha\beta}/2$  para dar:

$$a = \bar{m} \sigma_{\alpha\beta} T_{EU} \left[ \frac{1}{f_\alpha m_\alpha \Delta H_\alpha} + \frac{1}{f_\beta m_\beta \Delta H_\beta} \right]$$

## BIBLIOGRAFÍA

- 1 Das,, The Int. J. of Power Metallurgy, 24 No.2 (1988) 174-175
- 2 J. A. Juárez,,J of Material Science 26 (1991) 5004-5012.
- 3 W. Kurz and D. J. Fisher in "Fundamentals of Solidification", Trans Tech Publications, 1984.
- 4 K. A. Jackson and J. D. Hunt, Acta Met., 13(1965) 1212.
- 5 R. F. Sekerka, J. Appl. Phys., 36(1965) 254.
- 6 M.E. Glicksman, R. J. Schaefer and J. D. Ayers, Met. Trans A, 7A(1976) 1747.
- 7 M. H. Burden and J. D. Hunt, J. Cryst. Growth, 22(1974) 109.
- 8 R. Trivedi, J. Cryst. Growth, 49(1980) 219.
- 9 J. D. Hunt. Proc. Int. Conf. on Solidification, Univ. of Sheffield, pp. 3-9(1977).
- 10 G. R. Ivantsov, Dokl. Akad. Nauk. USSR., 58 (1947) 567.
- 11 G. Horvay and J. W. Cahn, Acta Met., 9 (1961) 695.
- 12 D.E. Temkin, Dokl. Akad. Nauk. USSR, 132 (1960) 1307.
- 13 G. F. Bolling and W. A. Tiller, J. Appl. Phys., 32(1961)2587.
- 14 G. E. Nash and M. E. Glicksman, Acta Met., 22(1974)291.
- 15 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.
- 16 R. Trivedi, Acta Met., 18(1970)287.
- 17 M. E. Glicksman and R. J. Schaefer, J. Cryst. Growth, 1(1967)297.
- 18 M. E. Glicksman, R. J. Dcaefier and J. D. Ayers, Met. Trans. A, 7a(1976)1747.
- 19 J. S. Langer and H. Muller-Krumbhaar, Acta Met., 26(1978)1681.
- 20 N. Oldfield, Mater. Sci. Eng., 11(1973)211.
- 21 S. C. Huang and M. E. Glicksman, Acta Met., 29(1981)701.
- 22 R. Trivedi, J. Cryst. Growth, 49(1980)219.
- 23 W. Kurz and D. J. Fisher, Acta Met., 29(1981) 11.
- 24 L. Backerud and B. Clamers, Trans. AIME, 245 (1969) 309.
- 25 R. D. Doherty, E. A. Feest and K. Hilm, Met. Trans. A, 4A(1973) 115.
- 26 M. Tassa and J. D. Hunt, J. Cryst. Growth, 242(1968) 38.
- 27 M. H. Burden and J. D. Hunt, J. Cryst. Growth 22(1974) 99.
- 28 M. Hillert, Fundamentals of Aligned Growth, Key-Note Lecture at Conf. on In-Situ Composite III, Boston, Ma., 1978.
- 29 A. S. Langer and H. Muller-Krumbahaar, J. Crys. Growth, 42(1977) 11.
- 30 M. Abramowitz and I. A. Stengun, "Mathematical Functions", Handbook, Dover Publications, New York, (1972) p. 231.

- 31 H. Esaka and W. Kurz, *J. Cryst. Growth*, 72(1985) 578.
- 32 V. Laxmanan, *Acta Met.*, 33(1985) 1037.
- 33 W. Kurz, B. Giovanola and R. Trivedi, *Acta Met.*, 5(1986) 823.
- 34 G. R. Kotler, K. W. Casey and G. S. Cole, *Met. Trans. A*, 3A(1972)723.
- 35 G. F. Bolling and D. Fainstein-Pedraza, *Acta Met.*, 22(1974)1033.
- 36 P. K. Rohatgi and C. M. Adams, *Trans. TMS-AIME*, 239(1967)1737.
- 37 K. P. Young and D. H. Kirkwood, *Met. Trans. A*, 6A(1975)197.
- 39 C.M. Klaren, J.D. Verhoeven and Trivedi.,*Met.Trans.A*,11A (1980) 1853.
- 40 M. A. Taha, *Met. Sci.*,13(1979)9.
- 41 D. G. McCartney and J. D. Hunt, *Acta Metall.*, 29(1981)1851.
- 42 R. Trivedi, *Met. Trans. A*, 15A(1984)977.
- 43 W. A. Tiller in "Liquid Metals and Solidificatin", ASM> Cleveland, Ohio, 1958.,
- 44 H.Jones "Rapid Solidification Proccesing": Principles and Technologies, edited by R. Mehrmbian et.al. 1978 p.p.28-45
- 45 W.Mullins and R.F. Sekerka, *J.Appl. Phys.*, 35 (1964) 444.
- 46 H. Esaka and W. Kurz *J. of Crystal Growth* 69 (1984) 362.
- 47 J.A. Juárez-Islas H. Jones and W. Kurz *Mat. Soc. Enging* 98 (1988) 201.
- 48 K.A. Jackson and J.D. Hunt. *Trans. Met. Soc. AIME* 236 (1966) 1129.
- 49 W. Kurz and D.J. Fisher, *Int. Met. Rev* 24 (1979) 177.
- 50 J.A. Juárez-Islas and H. Jones, *Acta Metall.* 35 (1987) 499.
- 51 C.M. Klaren, J.D. Verhoeven and R. Trivedi, *Met. Trans. A*, 11A (1980) 1853.
- 52 J.C. Ward, *Univ. Sheffield*, 1981.
- 53 I. Jin: Ph.D Thesis, Mc Masters Univ., Hamilton, Ont., 1973, *Acta, Metall.*, 22 (1974) 1033.
- 54 A. More and R. Elliot in "The Solidification of Metals",p. 167, The Iron and Steel Institute, London (1968).
- 55 J. Eady, L.M. Hogan and P.G. Davies,*J.Autralian Int. Metals*, 20 (1),(1975) 23.
- 56 S.M. Borland and R. Elliot, *Met. Trans. A*, 9A (1978) 1053.
- 57 D.J. Fisher and W. Kurz, *Proc.Int Conf. on Solidification*, University of Sheffield, p.57,1977.
- 58 H. Jones and W. Kurz, *Met. Trans A*. 11A (1980) 1265.
- 59 J. D. Hunt and J. P. Chilton, *J. of the Inst. of Metals*, 92(1963-64)21.
- 60 R.M. Jordan and J.D. Hunt, *Met. Trans.*,3 (1972) 1385
- 61 M. Hansen and K. Anderko "Constitution of Binary Alloys" (McGraw-Hill, N.Y.,1958.

- 62 M. Sugiyama, T. Umeda and H. Kato, *J. Jpn Inst. Light Metals* 24 (1974) 263.
- 63 J.A. Juárez-Islas, PhD thesis, Sheffield University (1986).
- 64 R. H. Ewing, *Phil Mag.* 25 (1972)779.
- 65 C.J. Smithells and E.A. Brandes, "Metals Reference Book", 5th Edn (Butterwoths, London, 1976).