

NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO EN LA ZONA EQUIAXIAL DE PROBETAS DE ALEACIONES BINARIAS Pb-Sn

A.E. Ares^{1,2}, S.F. Gueijman² and C.E. Schvezov²

1 Investigadora Asistente del CONICET.

2 Programa de Materiales, Modelización y Metrología, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552. 3300 Posadas-Misiones.

aares@fceqyn.unam.edu.ar

En el presente trabajo se modela la nucleación y el crecimiento de los granos en la zona equiaxial de las probetas solidificadas unidireccionalmente. Para ello, en primer lugar, se define la diferencia de temperatura instantánea real, que se utiliza en el análisis, su variación, y además, la variación de la fracción de sólido con el tiempo entre el inicio y el fin de la solidificación de aleaciones binarias Pb-Sn. Se determina una ley de crecimiento suponiendo una variación lineal del radio del grano equiaxial en función del tiempo, y además, se expresa la ley que sigue la densidad de granos en función del tiempo. Finalmente, los resultados obtenidos se validan con los valores medidos de densidad de granos en cada posición de las termocuplas de la zona equiaxial de las probetas solidificadas.

In the present work it was simulated nucleation and growth of grains in the equiaxed zone of Pb-Sn samples directionally solidified. In order to do so, first, it was defined the difference between the real temperature at a given instant, which it is used in the analysis, its variation and furthermore, the variation in the solid fraction with time between the beginning and the end of solidification. It was determined a growth law assuming a lineal variation of equiaxed grain radius as a function of time, and also, it was expressed a law of grain density as a function of time. Finally, the results obtained were validated with measured values of grain density at each position of the thermocouples in the equiaxed zone of the solidified samples.

I. INTRODUCCIÓN

A fin de predecir correctamente la formación de microestructura en los procesos de solidificación, se deben tener en cuenta los mecanismos básicos de nucleación y crecimiento a escala microscópica, junto con las ecuaciones de continuidad macroscópicas. Una solución exacta de la parte de crecimiento solamente (por ejemplo, sin nucleación) requeriría que se considerara un método de localización del frente en la escala del proceso entero pero con una forma increíblemente intrincada de la interfase sólido/líquido. Ya que tal tarea es imposible sin una poderosa herramienta computacional, se deben buscar soluciones aproximadas para acoplar el fenómeno microscópico de formación de microestructura a las ecuaciones macroscópicas de continuidad.

Los aspectos microestructurales de las morfologías columnares se pueden predecir utilizando cálculos macroscópicos estándares que incluyen⁽¹⁻⁵⁾ o no^(6,7) el sobreenfriamiento del frente de solidificación en las ecuaciones de continuidad.

Para las microestructuras equiaxiales, el enfoque tiene que ser diferente ya que la velocidad

de crecimiento no está directamente relacionada a la velocidad de las isoterms y además depende en sí misma de la densidad de granos. Aunque los conceptos básicos del modelado de solidificación equiaxial se introdujeron en los trabajos de Oldfield⁽⁸⁾ en 1966, sólo en forma reciente este enfoque se ha extendido a cálculos de solidificación de fundición de hierro gris⁽⁹⁻¹¹⁾, fundición de hierro blanco⁽¹²⁻¹⁵⁾, hierro gris esferoidal^(12-15,16), y aleaciones dendríticas^(6,11,17,18,19).

II. MATERIALES Y MÉTODOS

a. Determinación del $\Delta T(t)$ Instantáneo Real

Para el análisis que se realiza en este trabajo, se requiere definir primero cómo se calcula la diferencia de temperaturas instantánea real entre la temperatura de inicio de la solidificación y la temperatura de la aleación durante la solidificación. Para ello, como se indica en la Figura 1, se determina en primer lugar, la temperatura de liquidus ($T_{Liquidus}$) experimentalmente determinada en una dada posición de la probeta. Luego se calcula la diferencia de temperaturas $\Delta T(t)$ como la diferencia entre la $T_{Liquidus}$ de la aleación y la temperatura

instantánea (T_i) de la aleación en una dada posición de la probeta, lo que permite determinar una diferencia de temperaturas $\Delta T(t)$ que es una función del tiempo y que adopta un valor en cada instante entre el inicio y el fin de la solidificación. Expresando en forma de ecuación:

$$\Delta T(t) = T_{Liquidus} - T_i(t) \quad (1)$$

donde:

$\Delta T(t)$ es la diferencia de temperatura instantánea real. $T_{Liquidus}$ es la temperatura de liquidus experimentalmente determinada en una dada posición para la aleación.

$T_i(t)$ es la temperatura instantánea experimentalmente determinada en una dada posición para la aleación.

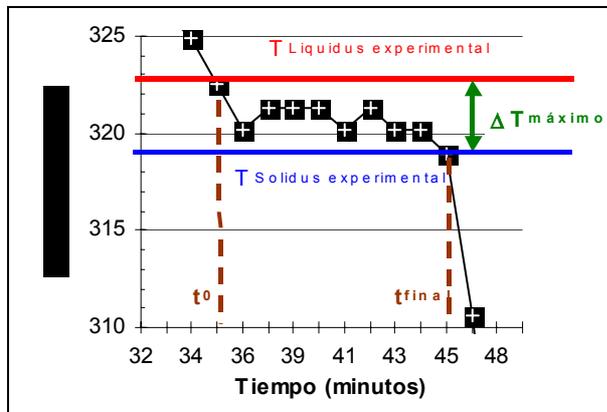


Figura 1. Curva de temperatura versus tiempo para una aleación de Pb-2%Sn. Termocupla T23 (10 cm de la base). Exp. N°4.

b. Determinación de una Ley de Crecimiento

Utilizando las curvas de variación de la temperatura en función del tiempo, $\Delta T = \Delta T(t)$ y de variación de la fracción de sólido en función del tiempo, $f_s = f_s(t)$ de la Figura 2, se determinó que:

$$\Delta T(t) = \Delta T_{máximo} \cdot f_s(t) \quad (2)$$

Esto tiene su justificación en la simetría del diagrama de equilibrio Pb-Sn para concentraciones atómicas entre $0 < x < 0.74$.

Observando la Figura 2 se deduce que las condiciones iniciales para el análisis son:

$$\begin{aligned} f_s = 0 &\rightarrow \Delta T = 0 \\ f_s = 1 &\rightarrow \Delta T = \Delta T_{máximo} \end{aligned} \quad (3)$$

En la misma figura se puede observar que $\Delta T(t)$ y $f_s(t)$ desde el inicio hasta el fin

de la solidificación, siguen un comportamiento similar.

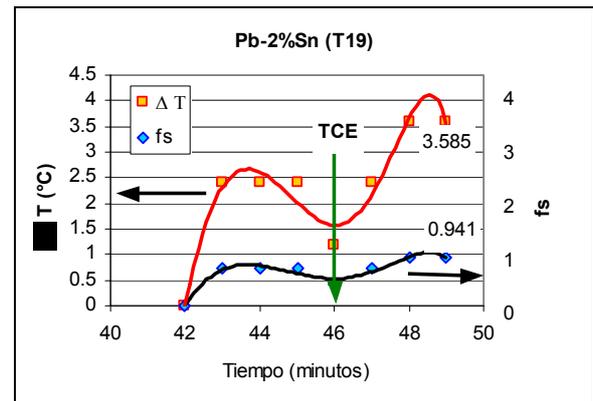


Figura 2. Curvas de ΔT y f_s versus tiempo. Termocupla T19 (5 cm de la base). Experiencia N°2. Pb-2%Sn.

Si se analiza la figura 2 se observa que, cuando finaliza la solidificación, lo que es detectado por una termocupla en una posición fija dada (T19), en el instante del fin de la solidificación ($t = 49$ min.) la diferencia de temperaturas alcanza el valor máximo ($\Delta T = \Delta T_{máx} = 3.585^\circ\text{C}$) y esto corresponde a una fracción de sólido cercana a la unidad ($0.941 \approx 1$). En esta figura, esta termocupla es la más cercana a la posición de la transición de estructura columnar a equiaxial, TCE. La misma ocurre a $t = 46$ min., que como se observa coincide con la zona de la curva donde el $\Delta T = \Delta T_{mín} = 1.195^\circ\text{C}$.

La similitud en el comportamiento de $\Delta T(t)$ y $f_s(t)$, desde el inicio hasta el fin de la solidificación, indica que se puede expresar una ley de crecimiento en función de la variación de ΔT o de la fracción del sólido con el tiempo:

$$v(t) = \frac{dR(t)}{dt} = \mu_1 \cdot \frac{d[\Delta T(t)]}{dt} \quad (4)$$

o bien

$$v(t) = \frac{dR(t)}{dt} = \mu_2 \cdot \frac{d[f_s(t)]}{dt} \quad (5)$$

donde:

t = es el tiempo,

$R(t)$ = es el radio del grano para crecimiento equiaxial

$v(t)$ = es la velocidad de crecimiento equiaxial,

ΔT = es el sobreenfriamiento real instantáneo.

f_s = es la fracción de sólido,

μ_1 y μ_2 = son constantes que se determinan experimentalmente.

Para poder calcular la velocidad de crecimiento equiaxial en función del tiempo se debe determinar en primer lugar como varía el radio con el tiempo. Si se supone una variación lineal del radio con el tiempo:

$$R(t) = \mu[\Delta T(t)] + C \quad (6)$$

las condiciones iniciales son:

$$R(0) = r^* \rightarrow \Delta T(0) = 0$$

$$R(t_f) = R_{\text{promedio}} \rightarrow \Delta T(t_f) = \Delta T_{\text{máximo}}$$

donde r^* es el radio crítico de los núcleos formados, y R_{promedio} es el radio promedio final de los granos equiaxiales.

En la Figura 3 se pueden observar los valores de cálculo del radio del grano equiaxial en función del tiempo durante la solidificación para tres posiciones distintas de las termocuplas ubicadas en la zona equiaxial de la probeta.

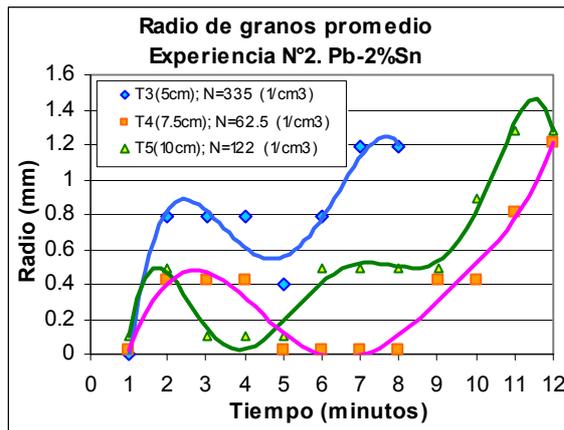


Figura 3. Curva de la variación del radio equiaxial versus tiempo. Experiencia N°2. Pb-2%Sn.

A fin de determinar las constantes μ de las ecuaciones (4) y (5) se utilizan las siguientes condiciones:

$$R(t = 0) = 0$$

$$R(0) = r^* = \mu(0) + C \quad (8)$$

$$\text{Si } \mu(0) = 0 \rightarrow C = r^*$$

$$R(t_f) = R_{\text{promedio}} = \mu \cdot \Delta T_{\text{máximo}} + C \quad (9)$$

$$\mu = \frac{R_{\text{promedio}} - C}{\Delta T_{\text{máximo}}} = \frac{R_{\text{promedio}} - r^*}{\Delta T_{\text{máximo}}} \quad (10)$$

Se calculó el radio crítico de acuerdo con las teorías de nucleación homogénea en el rango de temperaturas entre la temperatura de liquidus de la aleación Pb-2%Sn y la de fusión del Plomo puro⁽²¹⁾. Se realizó esta suposición debido a que no se adicionaron agentes nucleantes y además, las aleaciones fueron preparadas dentro de los moldes de vidrio. Los resultados del cálculo se muestran en la figura 4.

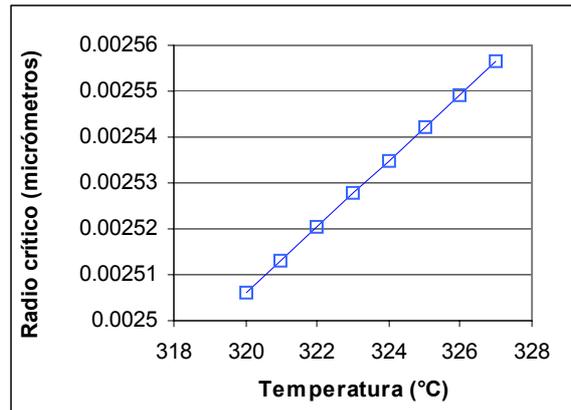


Figura 4. Variación del radio crítico en el rango de temperaturas entre la temperatura de liquidus de la aleación Pb-2%Sn y la temperatura de fusión del plomo puro.

Como se puede observar en la Figura 4 se obtuvo un valor de $r^* = 0.0025 \mu\text{m} = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ para aleaciones Pb-2%Sn. Este valor de r^* se vuelve despreciable para el cálculo de la constante μ en la ecuación (10), con lo que resulta:

$$\mu \approx \frac{R_{\text{promedio}}}{\Delta T_{\text{máximo}}} \left(\frac{\text{cm}}{^\circ\text{C}} \right) \quad (11)$$

Experimentalmente se obtuvo que, μ es igual a $\mu \approx 0.35 \text{ cm}/^\circ\text{C}$ para aleaciones Pb-2%Sn y tiene un valor de $\mu \approx 0.48 \text{ cm}/^\circ\text{C}$ para aleaciones Pb-4%Sn, como se observa en la Figura 5.

Para calcular la velocidad de crecimiento promedio del grano equiaxial conociendo el valor de la constante μ , la variación del radio y del ΔT con el tiempo se empleó la siguiente expresión (4.):

$$v(t) = \frac{dR(t)}{dt} = \mu \cdot \frac{d[\Delta T(t)]}{dt} = \text{velocidad de crecimiento del grano equiaxial}$$

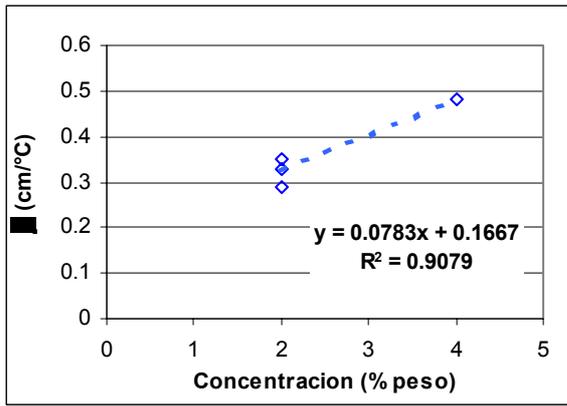


Figura 5. Variación de la constante μ con la concentración. Pb-2%Sn y Pb-4%Sn.

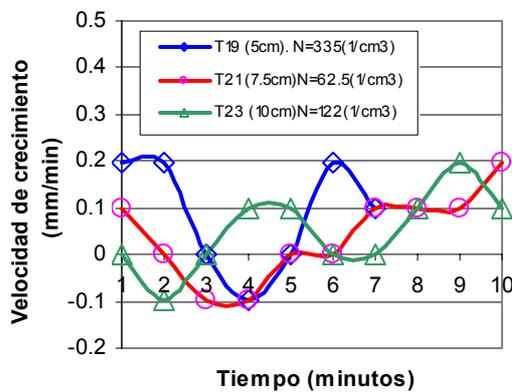


Figura 6. Variación de la velocidad de crecimiento con el tiempo. Experiencia N° 2. Pb-2%Sn.

En la Figura 6 se muestran los resultados del cálculo de la velocidad de crecimiento promedio de los granos equiaxiales. Se puede observar que existe una variación en la velocidad de crecimiento con el tiempo a medida que ocurre la solidificación. Además, se puede observar en la figura 6 que la velocidad de crecimiento es mayor para la posición de la termocupa T19, más próxima a donde ocurre la TCE, y además, su duración en tiempo es menor.

Las velocidades de crecimiento en las dos posiciones de más arriba de la probeta, T21 y T23, empiezan con una velocidad menor y su duración en tiempo es mayor; y en estos casos la velocidad de crecimiento es más alta en los tramos donde los radios de crecimiento son mayores.

También se observa en la Figura 6 valores negativos de la velocidad de crecimiento durante un corto período de tiempo, lo que indicaría que durante el crecimiento del sólido podría existir una disminución del tamaño del grano equiaxial, posiblemente a consecuencia de la elevación de temperaturas producida por la liberación de calor latente.

Para explicar la variación de la velocidad de crecimiento con el tiempo, a continuación y utilizando las Figuras 7 (a) hasta (d), se explican los correspondientes estados de solidificación entre T_L y T_S en la posición de la termocupa T19, ubicada en la zona de la TCE. Experiencia N°2. Pb-2%Sn.

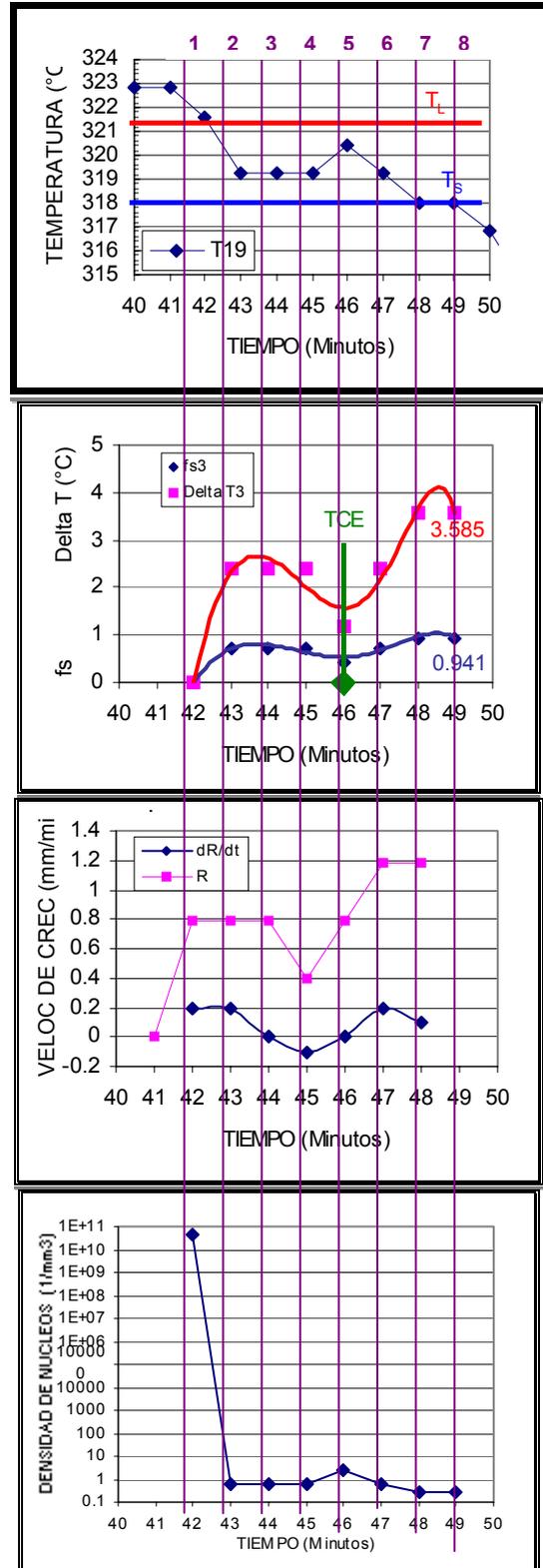


Figura 7. Estados de solidificación. (a) Curva de enfriamiento. (b) fs . (c) Velocidad y radio de crecimiento, (d) Densidad de núcleos. Experiencia N° 2. Pb-2%Sn

Las suposiciones adoptadas son:

- Ocurre nucleación instantánea a la $T_{Liquidus}$, posteriormente no hay formación de nuevos núcleos a partir del líquido.
- Un grano equivale a un cierto número de núcleos.
- La densidad de granos en función del tiempo es constante.
- Cuando se alcanza la $T_{Solidus}$ el número de núcleos es igual al número de granos.

Analizando la figura 7 se tiene que en el punto 1 de la figura 7 (42 min.), ocurre la nucleación (supuesta instantánea) a la $T_{Liquidus}$. Hay una densidad muy elevada de núcleos con radio crítico.

En el punto 2 (43 min.), la fracción de sólido aumenta, los núcleos que tienen un radio crítico se unen para formar granos cuyo radio va creciendo a una velocidad de 0.2 mm/min. La densidad de núcleos disminuye a 1 (1/mm³) en forma abrupta.

En el punto 3 (44 min.), la fracción de sólido permanece constante, la velocidad de crecimiento se hace cero, esto indica que el radio del grano permanece constante. La densidad de núcleos permanece constante.

En el punto 4 (45 min.), la fracción de sólido disminuye, la velocidad de crecimiento es negativa, esto indica que el grano disminuye su tamaño, algunos núcleos se desprenden y van al líquido. Ocurre la disolución del grano.

En el punto 5 (46 min.), la velocidad de crecimiento vuelve a ser cero, es el punto donde ocurre la TCE, se observa que las curvas de ΔT vs. tiempo y f_s vs. tiempo tienen su valor mínimo en este instante. La densidad de núcleos aumenta hasta un valor de 2.5 (1/mm³).

En el punto 6 (47 min.), el ΔT , la fracción de sólido, la velocidad de crecimiento, y el radio aumentan, los núcleos vuelven a unirse formando granos. La densidad de núcleos disminuye.

En el punto 7 (48 min.), se alcanza la temperatura de solidus, el radio del grano alcanza su valor final, la velocidad de crecimiento se detiene, la fracción de sólido es aproximadamente 1, el ΔT instantáneo real es máximo y la densidad de núcleos continúa disminuyendo.

En el punto 8 (49 min.), la densidad de núcleos es igual al número de granos final en la probeta, igual a 0.28 (1/mm³).

En la sección siguiente se explica cómo se calcula la variación de la densidad de granos en función del tiempo.

c. Determinación de la Densidad de Granos en Función del Tiempo

Si se supone válida la expresión propuesta por Rappaz⁽²²⁾:

$$\frac{df_s(t)}{dt} = n(t)4\pi\bar{R}(t)^2 v(t)\Psi(R) \quad (12)$$

donde $\Psi(R)$ = es la superficie normalizada de la interfase sólida/líquida efectiva, calculada analíticamente por Rappaz y Zou Jie⁽²²⁾, y que para granos esféricos varía entre $1 \geq \Psi(R) \geq 0$.

Si se despeja $f_s(t)$ de la ecuación (2) y se deriva respecto del tiempo se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{df_s(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta T(t)}{\Delta T_{m\acute{a}x}} \right) \quad (13)$$

Igualando las expresiones (12) y (13), se obtiene:

$$\frac{1}{\Delta T_{m\acute{a}x}} \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta T(t)}{dt} \right) = n(t) \cdot 4\pi\bar{R}(t)^2 v(t)\Psi(R) \quad (14)$$

Como $v(t) = \mu \cdot \frac{d[\Delta T(t)]}{dt}$, la expresión (14) queda:

$$\frac{1}{\Delta T_{m\acute{a}x}} \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta T(t)}{dt} \right) = n(t) \cdot 4\pi\bar{R}(t)^2 \cdot \mu \cdot \frac{d[\Delta T(t)]}{dt} \cdot \Psi(R) \quad (15)$$

De donde se deduce que:

$$\frac{1}{\Delta T_{m\acute{a}x}} = n(t) \cdot 4\pi\bar{R}(t)^2 \cdot \mu \cdot \Psi(R) \quad (16)$$

Entonces, se obtiene la densidad de granos en función del tiempo:

$$n(t) = \frac{1}{4\pi\bar{R}(t)^2 \cdot \mu \cdot \Delta T_{m\acute{a}x} \cdot \Psi(R)} \left(\frac{\text{granos}}{\text{volumen}} \right) \quad (17)$$

Del análisis de las probetas se conoce el $n(t_{final})$, y el $R(t_{final})$ de los granos en las posiciones de cada termocupla, además se conoce el

$\Delta T_{\text{máximo}}$ al finalizar la solidificación, y el valor de μ para cada experiencia.

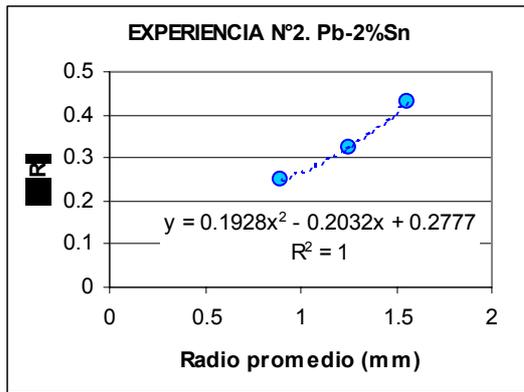


Figura 8. Variación de $\Psi(R)$ con el radio promedio para cada posición de termocupla. Exp. N° 2. Pb-2%Sn.

$\Psi(R)$ depende de factores geométricos. Se calculó su valor para cada posición de termocupla y se determinó su variación en función del radio promedio como se observa en la Figura 8.

En la Figura 8. se puede observar que $\Psi(R)$ aumenta cuando aumenta el radio promedio equiaxial.

Reordenando la expresión (17) de la densidad de granos en función del tiempo, se obtiene:

$$n(t) = \frac{K}{R(t)^2 \cdot \Psi(R)} \left(\frac{\text{granos}}{\text{volumen}} \right) \quad \text{ó} \quad \left(\frac{1}{\text{mm}^3} \right) \quad (18)$$

donde:

$$K = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \mu \cdot \Delta T_{\text{máx}}}$$

Como se supone que la nucleación ocurre cuando se alcanza T_{Liquidus} , T_L , en ese lapso de tiempo los núcleos tienen el radio crítico,

$$R = r^* = 2.5 \cdot 10^{-8} \text{ mm} \quad \text{y} \quad \Psi = \Psi(r^*) \rightarrow n(t = 0).$$

Se determinó experimentalmente el siguiente rango de valores para $\Psi(R)$:

$$0.151 \leq \Psi(R)_{2\%Sn} \leq 0.431$$

$$0.154 \leq \Psi(R)_{4\%Sn} \leq 0.267$$

d. Validación

Se graficó para cada posición de termocupla $n(t)$ vs tiempo como se observa en la Figura 9.

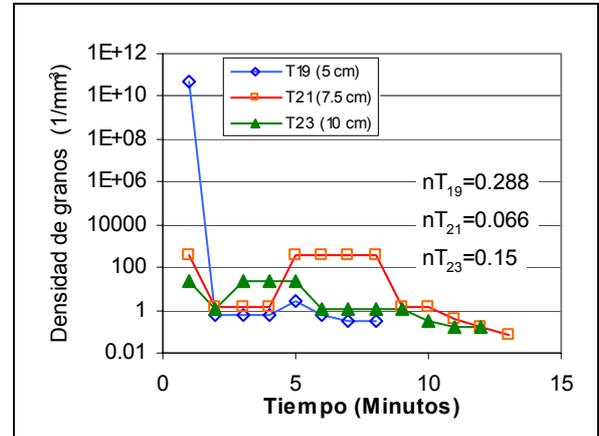


Figura 9. Variación de la densidad de núcleos en la posición de cada termocupla de la zona equiaxial en función del tiempo. Experiencia N° 2. Pb-2%Sn.

Se puede observar en la Figura 9 que, a tiempo $t = 0$ minutos, cuando se alcanza la T_{Liquidus} se tiene la densidad de núcleos con radio crítico, r^* , a medida que transcurre el tiempo, cuando se alcanza la T_{Solidus} , se obtiene la densidad final de granos en la posición de cada termocupla en la probeta.

También se puede observar en la Figura 9. que, la densidad de núcleos con radio crítico al alcanzar la T_{Liquidus} es mayor en la posición de la termocupla T19, ubicada en la zona donde ocurre la TCE ($1 \cdot 10^{10}$ núcleos/mm³), y va disminuyendo hasta un valor de 404.17 núcleos/mm³ en la posición de T21(7.5cm) y 24.88 núcleos/mm³ en la posición de T23(10cm).

En la posición de la termocupla T21, ubicada en la zona equiaxial de la probeta se observa que entre 2 y 4 minutos hay una disminución en la densidad de núcleos, esto indica que los núcleos se están uniendo para formar granos en esta etapa, pero entre 4 y 8 minutos la densidad vuelve a aumentar, esto indica que parte del material de los granos pasa al líquido (ocurre la disolución de granos). Entre 9 y 13 minutos la densidad de núcleos disminuye hasta alcanzar el valor final que se midió en la probeta, igual a 0.066 núcleos/mm³.

Esto también se observa en las otras dos posiciones de las termocuplas T19 y T23, pero en forma menos abrupta.

A fin de validar el modelo propuesto, en la Tabla 1 se muestra la comparación entre los valores de densidad final de granos para cada posición, calculados con esta ley de crecimiento, los valores medidos en cada posición de termocupla, para la Experiencia N°2, Pb-2%Sn y la discrepancia entre ambos.

Se puede apreciar en la Tabla 1 que, la densidad final de granos calculada con el presente modelo es un 14 % menor que la densidad final experimental en la posición de la termocupla donde ocurre la TCE, en las otras dos posiciones el error es menor.

Similares resultados se obtuvieron en otras experiencias.

Tabla 1. Comparación entre los valores de densidad final de granos calculados con la ley de crecimiento propuesta y los valores medidos en cada posición de termocupla. Experiencia N°2. Pb-2%Sn

| Posición en la probeta (cm) | N° termocupla | n(t) final experimental | n(t) final modelo | Discrepancia | Error % |
|-----------------------------|---------------|-------------------------|-------------------|--------------|---------|
| 5 | T19 | 0.335 | 0.288 | 0.047 | 14.02 |
| 7.5 | T21 | 0.0625 | 0.066 | 0.0035 | 5.6 |
| 10 | T23 | 0.122 | 0.15 | 0.028 | 6.55 |

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En resumen, los principales resultados pueden enunciarse como sigue:

1. El modelo predice el número final de granos, el diámetro promedio y la densidad final de granos partiendo de los datos experimentales de temperatura en función del tiempo.

2. La suposición de que $R(t) = \mu[\Delta T(t)] + C$, permite determinar que cuando el $\Delta T = \Delta T_{\text{máximo}}$, el radio promedio es máximo, $R_{\text{promedio}} = R_{\text{máximo}}$.

3. Debido a la suposición anterior, además, debido a la suposición de que la variación de la fracción de sólido con el tiempo sigue la ecuación $\frac{df_s(t)}{dt} = n(t)4\pi\bar{R}(t)^2 v(t)\Psi(R)$, el número de núcleos disminuye en función del tiempo.

4. La densidad de granos en función del tiempo sigue la ley:

$$n(t) = \frac{K}{\bar{R}(t)^2 \cdot \Psi(R)} \quad \left(\frac{1}{\text{mm}^3} \right)$$

donde:

$$K = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \mu \cdot \Delta T_{\text{máx}}}$$

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el soporte financiero.

Referencias

- Clyne, T.W., Metall. Trans., **15B**, 369 (1984).
- Giovanola, B., Ph.D Thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Switzerland, N° 647 (1986).
- Giovanola, B. and W. Kurz in B. H. Fredriksson (ed.): 'State of the Art of Computer Simulation of Casting and Solidification Processes', Paris, Les Editions de Physique, 129 (1986).
- Ley, C.G. and Mehrabian, R., Metall. Trans., **13 A**, 221 (1982).
- Flood, S.C. and Hunt, J.D., J.Cryst. Growth, **82**, 543, 552 (1987).
- Clyne, T.W., Metall. Trans., **13B**, 471 (1982).
- Rappaz, M., Carrupt, B., Zimmermann, M. and Kurz, W., Helv. Phys. Acta, **60**, 924 (1987).
- Oldfield, W., Trans. ASM, **59**, 945 (1966).
- Rappaz, M., Thevoz, Ph., Zou Jie, J., Gabathuler, P. and Lindscheid, H., in Fredriksson, H., (ed.): 'State of the Art of Computer Simulation of Casting and Solidification Processes', Paris, Les Editions de Physique, 277 (1986).
- Stefanesku, D.M and Kanetkar, C. in Fredriksson, H. (ed.): 'State of the art of computer simulation of casting and solidification processes', Paris, Les Editions de Physique, 255 (1986).
- Thevoz, Ph., Zou Jie, and Rappaz, M., in 'Solidification Processing, 168; 1988, London, The Institute of Metals (1987).

12. Stefanescu, D.M., and Kanetkar, C. in 'Computer Simulation of Microstructural Evolution', (ed. Srolovitz, D.J.), 171; Warrendale, PA, Metallurgical Society of AIME (1986).
13. Rappaz, M. and Stefanescu, D.M. in 'Solidification Processing of Eutectic Alloys', (ed. Stefanescu, D.M. et al.), 133; Warrendale, PA, Metallurgical Society of AIME (1988).
14. Fredriksson, H. and Svensson, L. in 'The Physical Metallurgy of Cast Iron', (ed. H. Fredriksson and H. Hillert), Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **34**, 273; New York, North Holland (1985).
15. Castro, M., Lacaze, J., and Lesoult, G., in 'Erstarrung Metalischer Werkstoffe', (ed. Sahm, P.R.), 225; Bad Nauheim, DGM Informationsgesellschaft Verlag (1988).
16. Flood and Hunt: Metals Handbook, Edition 9^a, Chapter 15 "Casting", 130 (1988).
17. Flood, S.C., and Hunt, J.D., J.Cryst. Growth, **82**, 543, 552 (1987).
18. Maxwell, I., and Hellawell, A., Acta Metall., **23**, 29 (1975).
19. Thevoz, Ph., Desbiolles, J., and Rappaz, M. Metallurgical Transactions, **20 A**, 311-322 (1989).
20. Degand, C., Stefanescu, D.M., and Laslaz, G., Solidification Science and Processing, Edited by Ohnaka, I. and Stefanescu, D.M., The Minerals, Metals and Materials Society (1996).
21. Ford, I.J., Phys. Rev., **56**, 5615 (1997).
22. Rappaz, M. Int. Mat., **34**, 93-123 (1989).
23. Zou Jie: PhD Thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Switzerland, N° 774 (1988).