

# SOLIDIFICACIÓN UNIDIRECCIONAL HORIZONTAL DE ALEACIONES HIPEREUTÉCTICAS ZA10

## ONE-DIMENSIONAL SOLIDIFICATION OF HIPEREUTECTIC ZA10 ALLOYS

**S.F. Gueijman**<sup>2,\*</sup>, **A.E. Ares**<sup>1,2,\*</sup>, y **C.E. Schvezov**<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> CONICET.

<sup>2</sup> Programa de Materiales, Molización y Metrología, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552. 3300 Posadas-Misiones.

[sgueijman@fceqyn.unam.edu.ar](mailto:sgueijman@fceqyn.unam.edu.ar), [aares@fceqyn.unam.edu.ar](mailto:aares@fceqyn.unam.edu.ar)

### RESUMEN

La predicción de la estructura de solidificación de aleaciones binarias es de importancia para avanzar en el conocimiento del propio campo y de los materiales en general. La validación y aplicación de los modelos numéricos que se vienen desarrollando contribuyen a ampliar el conocimiento y sus aplicaciones en el área de la metalurgia, sin embargo, existen pocos estudios en la literatura acerca de las condiciones en las que se produce la transición de estructura columnar a equiaxial (TCE) en condiciones de solidificación unidireccional horizontal con dos sentidos de solidificación, cuando los frentes de solidificación de dos superficies enfrentadas se encuentran.

El presente estudio tuvo como objetivo solidificar direccionalmente en forma horizontal la aleación hipereutéctica Zn-10%Al (ZA10), con extracción calórica predominante desde ambos extremos de las probetas, lo cual da lugar a seis interfases de solidificación, dos interfases son líquidas [líquido/(sólido+líquido)], interfases  $[L/(S+L)]$  ó IL, dos interfases son eutécticas, [(sólido+líquido)/(eutéctico+sólido+líquido)] o interfases  $[(S+L)/(E+L)]$  o IE y dos interfases son sólidas, [(eutéctico+sólido+líquido)/sólido], llamadas interfases  $[(E+L)/S]$  o IS, moviéndose en sentidos contrarios. La presencia de estas seis interfases determina que el fin de la solidificación ocurra próximo al centro geométrico de las probetas y aparenta estar relacionada con la presencia de poros u oquedades derivados de la contracción interna subsuperficial. Se determinan las velocidades de las interfases IL, IE e IS en función del tiempo y de la posición y las aceleraciones de las interfases IL, IE e IS en función del tiempo y de la posición. Los resultados obtenidos se comparan con los correspondientes a aleaciones hipoeutéticas solidificadas en similares condiciones en un trabajo previo.

La prédiction de la structure de solidification dans les alliages binaires est important afin d'avancer dans la connaissance du propre domaine et dans le domaine du matériel en général. Le validation et l'application de modèles numériques que nous développons ils projettent de contribuer à l'expansion de la connaissance et ses applications dans le domaine de métallurgique, puisque il y a peu d'étude dans la littérature des conditions dominantes dans lequel la transition de structure columnar à equiaxial (CET) est produit quand les conditions de solidification sont horizontales, un-directionnel et dans deux façons différentes de solidification, et quand les devants de solidification de deux surfaces ont fait face à rencontre. L'étude actuelle a eu l'objectif pour solidifier dans une forme horizontale l'alliage hypereutectic Zn-10%Al (ZA10), quand la chaleur est predominantelly extraite par les deux extremes des échantillons, qui donne six interphases de solidification, deux interphases sont [liquide/(solide+liquide)], appelé interphases  $[L/(S+L)]$ , deux interphases sont [(solide+liquide)/(eutectic+solide+liquide)], appelé interphases  $[(S+L)/(E+L)]$  et deux interphases sont [(eutectic+solide+liquide)/solide], appelé interphases  $[(E+L)/S]$ , les deux déménagement dans les sens contraires. La présence de ces six interphases détermine que la fin du solidification arrive à côté du centre géométrique des échantillons et semble être relaté à la présence de trous ou aux cavités dérivés de la contraction interne « sous-superficiel ». Dans ce travail, les vitesses de interphase comme une fonction de temps et la position sont déterminées pour les deux, les interphases  $[L/(S+L)]$  ou IL, les interphases  $[(S+L)/(E+L)]$ , ou IE, et les interphases  $[(E+L)/S]$ , ou IS comme une fonction du temps et la position. De plus, les accélérations du interphases IL, IE et IS sont été a calculé comme une fonction de temps et la position. Les résultats obtenus sont comparés aux résultats similaires obtenus pour les alliages de hypoeutectic allies solidifié dans les conditions similaires dans un travail précédent.

The prediction of the solidification's structure in binary alloys is important in order to advance in the knowledge of the own field and in the material's field in general. The validation and application of numerical models that we are developing they intend to contribute to the expansion of the knowledge and its applications in the metallurgical area, since there are few studies in the literature about the prevailing conditions in which the transition of structure columnar to equiaxial (CET) is produced when the conditions of solidification are horizontal, one-directional and in two different ways of solidification, and when the fronts of solidification of two surfaces faced meet. The present study had the objective to solidify in an horizontal form the hypereutectic alloy Zn-10%Al (ZA10), when heat is predominantly extracted by both extremes of the samples, which gives six interphases of solidification, two interphases are [liquid/(solid+liquid)], namely  $[L/(S+L)]$  or IL interphases, two interphases are [(solid+liquid)/(eutectic+solid+liquid)], namely  $[(S+L)/(E+L)]$  or IE and two interphases are [(eutectic+solid+liquid)/solid], namely  $[(E+L)/S]$  interphases or IS, both of them being moved in contrary senses. The presence of these six interphases determines that the end of the solidification occur next to the geometric centre of the probes and seems to be related to the presence of holes or cavities derived from the internal subsuperficial contraction. In this work, the interphases speeds as a function of time and position are determined for both, the interphase  $[L/(S+L)]$  or IL, the interphase  $[(S+L)/(E+L)]$  or IE, and the interphase  $[(E+L)/S]$ , or IS as a function of the time and position. Moreover, the accelerations of the interphases IL, IE and IS were calculated as a function of time and position. The results obtained are compared with similar results obtained for hypoeutectic alloys solidified in similar conditions in a prior work.

**Palabras Claves:** Solidificación unidireccional, estudio del movimiento de las interfases, aleaciones Zn-Al hipereutécticas.

**Key words:** one-directional solidification, study of interphases movement, Zinc, hypereutectic Zn-Al alloys.

**Les mots principaux:** solidification un-directionnel, l'étude de mouvement de interfases, le Zinc, le hypereutectic allies Zn-Al.

---

\* Autores a quién debe dirigirse la correspondencia.

## I. INTRODUCCIÓN

Ya a partir de los pioneros trabajos de, Weinberg y Chalmers [1] en la solidificación direccional de metales puros como estaño, plomo y zinc, y las investigaciones realizadas por Plaskett y Winnegard [2] en aleaciones de aluminio magnesio solidificadas direccionalmente en la década del 50, se conocía que la velocidad de crecimiento aumenta con la distancia solidificada y que los gradientes de temperatura disminuyen a medida que la solidificación progresa. Plaskett y Winnegard [2] reportan en 1959 que la velocidad de crecimiento en aleaciones de Mg-Al no sigue la expresión  $V \propto t^{1/2}$ , y ello es atribuido al hecho de que esta ecuación era válida para procesos de fundición donde el metal es vaciado en un molde, estableciendo así una importante diferencia en las cinéticas de solidificación entre aleaciones solidificadas por vaciado y aquellas en las que las aleaciones se solidifican junto con el molde, estando ambos a la misma temperatura inicial. En estos trabajos selectos mencionados, no se hace distinción entre las interfases liquidus o solidus, aproximándose la velocidad de crecimiento de una única interfaz plana a la velocidad de crecimiento del sólido. Ya en 1952, Weinberg y Chalmers [1] hacen notar que la velocidad de crecimiento dendrítico no es la misma

que la velocidad de las interfases sólido-líquido (denominada en este trabajo como "interface sólido líquido general"), determinando que la velocidad de avance de la "interface sólido-líquido" sería inherentemente más pequeña que la velocidad de crecimiento de los brazos dendríticos primarios si el mecanismo de crecimiento que proponían constituía una descripción real del fenómeno de solidificación.

Desde esos tiempos, numerosas especulaciones, experiencias y modelos han sido efectuadas. En "The science of Crystallization" de Tiller [3], que reporta los resultados experimentales de Fleemings se muestra como la velocidad de crecimiento disminuye cuando se incrementa la concentración de soluto en aleaciones Pb-Sn si se mantiene el gradiente de temperatura constante. Allí ya se hace mención que, para un dado radio de los extremos dendríticos. la velocidad de crecimiento de los extremos dendríticos no sigue la misma función si el crecimiento es isotérmico que si el crecimiento es no isotérmico, prediciéndose velocidades de crecimiento más grandes para crecimientos en campos isotérmicos. A pesar de que en estos estudios no se incorporan efectos tales como las restricciones impuestas por la creación de nuevas superficies o por la cinética del flujo pelicular, se reconoce que las velocidades máximas modelizadas de los brazos dendríticos no coincide con las determinadas experimentalmente.

Los fundamentos de la solidificación, establecidos desde hace décadas establecen que las velocidades de crecimiento dependen de la diferencia entre los productos de las conductividades térmicas  $k$  y los gradientes de temperatura  $\nabla T$  en el sólido y en el líquido [4], y que las velocidades máximas de crecimiento que se puede obtener en la práctica se obtienen cuando el gradiente en el líquido es nulo, obteniéndose ecuaciones del tipo:

$$V = \frac{k_S \cdot \nabla T|_S - k_L \cdot \nabla T|_L}{\rho_S \cdot L} \quad (1)$$

$$V_{\max} = \frac{k_S \cdot \nabla T|_S}{\rho_S \cdot L} \quad (2)$$

Donde  $\rho$  es la densidad y  $L$  es el calor latente de cristalización y los subíndices  $S$  y  $L$  se refieren al sólido y al líquido respectivamente. Las ecuaciones (1) y (2) resultan ser válidas para metales puros, allí donde la conductividad térmica pueda considerarse constante e independiente de la temperatura, la densidad del sólido no varíe demasiado y la cantidad de calor latente no sea una función de otras variables como por ejemplo la concentración.

Más aún, desde una perspectiva atómica-molecular la velocidad de crecimiento para un crecimiento continuo ha sido relacionada con el sobreenfriamiento cinético  $\Delta T_K$  mediante expresiones del tipo [4]:

$$V = -a \cdot f_{LS} \frac{\Delta H_m \cdot \Delta T_K}{k_B \cdot T_m^2} \quad (3)$$

O más comúnmente expresada como:

$$V = -\frac{D_L \cdot \Delta H_m \cdot \Delta T_K}{a \cdot k_B \cdot T_m^2} \quad (4)$$

ó

$$V = -B \frac{D_L}{D_{LM}} \Delta T_K \quad (5)$$

Donde la cantidad negativa  $\Delta H_M$  es la diferencia de entalpías molecular (o atómica) o calor latente molecular de fusión,  $k_B$  es la constante de Boltzman,  $T_M$  es la temperatura de equilibrio de la fusión (o cristalización),  $a$  es el espaciado interplanar,  $D_L$  es el coeficiente de difusión en el líquido,  $D_{LM}$  es el coeficiente de difusión en el líquido a la temperatura de fusión,  $B$  es una constante dada por los términos de la ecuación (4) y  $f_{LS}$  es la frecuencia a la que los átomos pasan del estado líquido al estado sólido y que está dado por:

$$f_{LS} = f_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_B}{k_B \cdot T}\right) \quad (6)$$

Donde  $\Delta G_B$  es la energía de activación tomada por encima de la energía libre de Gibbs de la fase líquida.

Desafortunadamente, expresiones simples como las expresadas en las ecuaciones (3) a (6) sólo resultan válidas para metales puros, con una única temperatura de fusión  $T_M$ , allí donde el espaciado interplanar pueda considerarse constante y constituido por una única especie de átomos, y moléculas simétricas que no requieran rotación para unirse al sólido en la interface. Algunas mejoras a las ecuaciones anteriores propuestas por Cahn, Hilling y Sears [5] establecen ecuaciones de la forma:

$$V = -\frac{\beta \cdot D_L \cdot \Delta H_m \cdot \Delta T_K}{a \cdot k_B \cdot T_m^2} \quad (7)$$

Con

$$\beta = \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 \frac{6f_{LS}}{f_L} \quad (8)$$

Sin embargo, como bien fuera puntualizado por Fleemings [4] existen dificultades experimentales en la verificación de esta ley lineal de crecimiento para metales con altas difusividades solutales ya que el sobreenfriamiento cinético es del orden de  $\sim 10^{-4}$  °C, muy difícil de medir experimentalmente.

Más aún, las cinéticas son diferentes, según el crecimiento sea continuo, por nucleación bidimensional, o mediante dislocaciones de hélice.

Así se establece una brecha entre la descripción macroscópica del fenómeno de solidificación, expresado mediante ecuaciones sencillas como la (1) o (2) y la descripción microscópica atómica-molecular dada por ecuaciones del tipo (3) a (8).

#### ***Ecuaciones cinéticas clásicas.***

A partir de los trabajos de J. Stefan [6] publicados en 1891 y dedicados al estudio del espesor de capas de hielo polares, la posición del frente de solidificación para un dominio semiinfinito unidimensional a una temperatura  $T_\infty$  sujeto a una temperatura superficial  $T_0 = 0$  °C puede ser estimado mediante expresiones del tipo parabólico [5,6]:

$$t = \frac{1}{4a_S \cdot \phi^2} \cdot X^2 \quad (9)$$

ó

$$X = 2\lambda(k_S \cdot t)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Donde

$$\phi = \frac{c_S(T_f - T_0)}{M \cdot L \cdot \sqrt{\pi}}; \quad M = \left(\frac{k_S \cdot c_S \cdot \rho_S}{k_m \cdot c_m \cdot \rho_m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$\lambda$  se considera constante,  $a$  es la difusividad térmica,  $c$  es el calor específico,  $k$  la conductividad térmica y

$\rho$  la densidad y los subíndices S se refieren al sólido y m al molde.

La solución de Stefan es un caso especial idealizado para un sumidero perfecto que puede ser obtenida como un caso particular de una solución más general dada por Newmann [7] y Lyubov [8] con las que esencialmente se puede obtener la velocidad de la superficie interfacial sólido-líquido mediante la ecuación (1). La mayor complicación en la resolución del problema radica en rastrear la posición de la superficie interfacial sólido-líquido [9].

A partir de Stefan el problema denominado como “Problemas de Stefan” a sido tratado en incontables libros, trabajos de investigación, ensayos y publicaciones de lo más variadas. Una excelente y exhaustiva recopilación de referencias bibliográficas desde 1831 y hasta el año 2000 que tratan el tema de frontera móvil desde los más diferentes enfoques y en las situaciones más diversas se debe a Tarzia [10].

Diferentes modelos como el “Virtual Adjunct Method” (VAM) [11,12, 13] o como el “Phase-Field Model” (PFM) [14] han sido proclamados como poseedores de una descripción matemática exacta del problema de solidificación y están basados en aproximaciones de las situaciones físicas reales. En el método VAM la cinética de la solidificación durante el proceso es expresada mediante expresiones del tipo:

$$t = \alpha \cdot X^2 + \beta \cdot X \quad (11)$$

Donde,

$$\alpha = \frac{1}{4 \cdot a_s \cdot \phi^2}; \quad \beta = \frac{L \cdot \rho_s}{h_i \cdot (T_f - T_0)}$$

ó mediante la ecuación empírica:

$$X = A\sqrt{t} - B \quad (12)$$

Las cuales constituyen una mejora a las ecuaciones (9) y (10), sin embargo, las ecuaciones (11) y (12) consideran una interfaz sólido-líquido plana, un coeficiente de transferencia de calor constante durante el proceso de solidificación y no contemplan la presencia de interfaces [líquido/(sólido+líquido)] que se forman adelantadas en una cantidad  $\Delta t_0$  con respecto a la superficie del sólido que crece.

Un tratamiento más coherente y elegante del problema cinético basado en el método VAM fue esquematizado por Lipton, García y Heinemann [15] donde el argumento de la función error se considera constante y diferente para la interfase sólido/pastosa ó para la interfase pastosa/líquido, esto es:

$$\phi_{(S+L)/S} = \frac{S'_S}{2\sqrt{a_1 \cdot t'}} \quad (13)$$

$$\phi_{L/(S+L)} = \frac{S'_L}{2\sqrt{a_2 \cdot t'}} \quad (14)$$

Donde  $S'_L = S_L + L_0$  y  $S'_S = S_S + L_0$ ,  $t' = t + t_0$

Lo que permite la determinación de las posiciones de las isothermas liquidus y solidus en función del tiempo.

$$X_S = 2\phi_{(S+L)/S} \sqrt{a_S(t+t_0)} - L_0 \quad (15)$$

$$X_L = 2\phi_{L/(S+L)} \sqrt{a_{SL}(t+t_0)} - L_0 \quad (16)$$

Donde  $L_0$  es la distancia inicial en el instante  $t_0$  de la interfase L/(S+L),  $a_S$  es la difusividad del sólido (S) o de la zona pastosa  $a_{SL}$  (SL).

La velocidad de las isothermas solidus y liquidus, puede ser entonces expresada por (\*):

$$V_S = \frac{dX_S}{dt} = \frac{\phi_{(S+L)/S} \sqrt{a_S}}{\sqrt{t+t_0}} \quad (17)$$

$$V_L = \frac{dX_L}{dt} = \frac{\phi_{L/(S+L)} \sqrt{a_{SL}}}{\sqrt{t+t_0}} \quad (18)$$

A pesar de la elegancia de estas ecuaciones, que constituyen una solución parcial de las complejas ecuaciones diferenciales que intentan describir el fenómeno de la solidificación y que involucran condiciones de frontera no lineales es de notar que las hipótesis en las que se basan estas ecuaciones no siempre se cumplen en la práctica de la solidificación, esto es, la conducción del calor no es perfectamente unidimensional, la resistencia Newtoniana de la interface no es constante, las propiedades de los materiales no son invariantes en cada fase ni son constantes en la zona pastosa, el calor latente de fusión es dependiente de la concentración de soluto local, los sistemas no son semiinfinitos y pueden existir otros factores como, por ejemplo, convección en el líquido. Además, la dificultad principal en el uso de estas ecuaciones, radica en la asignación de un valor a la difusividad térmica de la zona pastosa  $a_{SL}$ , que no es constante y depende de un sinnúmero de factores de muy difícil determinación, ya que depende no solo de la composición local de soluto, del campo térmico presente en la zona pastosa y del tamaño de los sólidos presentes, sino también, de la distribución de los cristales en la zona pastosa y, además, de la forma y separación entre las diferentes “interfaces”.

\* Nota del autor: En el trabajo original de la referencia [15] la raíz cuadrada del denominador no aparece en las ecuaciones del tipo (17) y (18), sin embargo la derivación directa de las ecuaciones (15) y (16) arroja una velocidad de las interfaces que resulta ser inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.

Una derivación directa de las ecuaciones (17) y (18) predice primero que las aceleraciones de las interfaces son en principio negativas (la velocidad disminuye con el tiempo) y segundo que la aceleración de las interfaces es creciente con el tiempo e inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo elevado al cubo, es decir, proporcional a  $t^{-(3/2)}$ , sin embargo, recientes experiencias de solidificación direccional vertical [16] efectuadas en aleaciones Zn-2%Al con cuatro interfaces de solidificación cuando la mayor extracción de calor es desde la base y existe (en menor cantidad) enfriamiento superior, muestran que hay casos donde ésta funcionalidad no se cumple en la práctica, ya que las aceleraciones de las interfaces son primero positivas y segundo crecientes con la distancia a partir del extremo frío, pudiendo ser mejor expresadas por:

$$\bar{a}_S = a_{0S} \cdot e^{(A_S x)} \quad (19)$$

$$\bar{a}_L = a_{0L} \cdot e^{(A_L x)} \quad (20)$$

Donde  $a_0$  y  $A$  son constantes y  $x$  es la distancia medida desde el extremo inferior en contacto con el sistema de enfriamiento y los subíndices S y L se refieren a las interfaces solidus y liquidus respectivamente.

Por otra parte, experiencias realizadas previamente en condiciones controladas de solidificación unidireccional horizontal con enfriamiento desde ambos extremos en sistemas de aleaciones diluidas de Zn-Al hipoeutécticas demuestran que se forman, al menos, cuatro interfaces de solidificación dos interfaces [L/(S+L)] y dos interfaces [(S+L)/S], lo cual produce primero la formación de una zona pastosa o (sólido+líquido) y la ulterior solidificación en zonas internas de las probetas y consecuentemente oquedades, defectos y rechupes internos en las probetas solidificadas unidireccionalmente [17].

Además, experiencias realizadas en condiciones controladas de solidificación unidireccional vertical con enfriamiento desde un único extremo y horizontal con enfriamiento desde ambos extremos en sistemas de aleaciones Zn-Al eutécticas [18] muestran que existen dos interfaces características, la interfase [L/(E+L)], y la interfase [(E+L)/S], y estas interfaces se duplican cada una de ellas en sistemas donde el enfriamiento es desde ambos extremos. Mientras el tiempo de solidificación local cuando existen sólo dos interfaces en el sistema puede ser expresada mediante una ecuación cuadrática del tipo (11), cuando existen cuatro interfaces el tiempo de solidificación local ya no puede ser expresado como suma de funciones cuadráticas expresadas a partir de ambos extremos de la probeta, siendo este fenómeno un tanto más complicado [18], posiblemente debido a la interacción entre las interfaces.

En general, si la aleación tiene una composición diferente a la eutéctica, pero presenta una transformación eutéctica, el número mínimo de interfaces presentes en el sistema es de tres, una interfase [L/(S+L)], una interfase [(S+L)/(E+L)] y una interfase [(E+L)/S], cada una de las interfaces es doble si la solidificación es unidireccional con dos sentidos de extracción calórica. Aquí, el tiempo de solidificación local puede ser subdividido en dos tiempos parciales, un tiempo de solidificación local correspondiente al crecimiento de la fase primigenia y un tiempo de solidificación local correspondiente al crecimiento del eutéctico. La suma de ambos tiempos es el tiempo de solidificación local total. Sin embargo, en el caso de seis interfaces, la determinación de estos tiempos de solidificación local parciales no resulta ser trivial, ni siguen todas ellas funciones de tipo cuadrático como ocurre en el caso de contar con sustancias puras, o eutécticos.

Cuando se tienen seis interfaces de solidificación, las distancias entre las interfaces en función del tiempo y sus velocidades, así como sus aceleraciones en función del tiempo dependen de los gradientes de temperatura impuestos, de las velocidades de enfriamiento, de los flujos de extracción calórica, de los coeficientes de transferencia de calor y de la composición de las aleaciones, entre otros factores, así, las velocidades de cada una de las interfaces y las aceleraciones de cada una de las interfaces resultan ser variables y dependientes del tiempo y/o de la posición. El tamaño de la zona pastosa no es constante, ni cuando la única fase presente en la probeta es la fase (sólido+líquido), ni cuando la fase presente es la fase (sólido+eutéctico+líquido), resultando así los tamaños de las distintas zonas pastosas diferentes, dependiendo de la fase en cuestión, siendo además, dependientes del tiempo y de la posición de las interfaces involucradas.

El presente estudio tuvo como objetivo solidificar direccionalmente en forma horizontal la aleación hipereutéctica Zn-10%Al (ZA10), con extracción calórica predominante desde ambos extremos de las probetas, lo cual da lugar a seis interfaces de solidificación, dos interfaces son líquidas [líquido/(sólido+líquido)], interfaces [L/(S+L)] ó IL, dos interfaces son eutécticas, [(sólido+líquido)/(eutéctico+sólido+líquido)] o interfaces [(S+L)/(E+L)] o IE y dos interfaces son sólidas, [(eutéctico+sólido+líquido)/sólido], llamadas interfaces [(E+L)/S] o IS, moviéndose en sentidos contrarios.

Dado que es de suma importancia en el área de la solidificación el poder acoplar correctamente las determinaciones experimentales macroscópicas con aquellos efectos producidos a escala microscópica. Y que sólo mediante la validación experimental, los modelos de solidificación pueden ser aplicados con suficiente confianza, el presente trabajo tuvo como

objetivo establecer los principios de la cinética de las diferentes interfases, objetivo que dista mucho de haberse cumplido a cabalidad, debido a la complejidad del fenómeno de la solidificación unidireccional con seis interfases de solidificación pero que sienta los rudimentos para encarar estudios más avanzados. La determinación experimental de las velocidades y de las aceleraciones de cada par de interfases presentes y la determinación de las funciones de estas velocidades y aceleraciones de cada una de las interfases se constituyen así en el primer paso necesario para caracterizar las cinéticas de la solidificación de este tipo de aleaciones en las condiciones experimentales impuestas.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS.

El procedimiento experimental que se efectúa para lograr la determinación de los valores de las velocidades de las interfases consiste en la medición de temperaturas a intervalos de tiempo regulares (5 segundos) en diversas posiciones longitudinales equiespaciadas separadas una distancia de ~2 (dos) centímetros. Las curvas de Temperatura-tiempo-posición así determinadas, indican los puntos espacio-temporales de una magnitud escalar considerada aquí como representativa de la energía cinética promedio de un grupo de moléculas (o átomos) del material que solidifica (Zn-10%Al) en un volumen finito y el cual se considera aproximadamente constante durante la solidificación.

### *Hipótesis:*

Para la determinación de las velocidades de las interfases, en primera instancia se adopta que:

- La solidificación es predominantemente unidireccional.
- Las interfases son planas y están dadas cada una de ellas por una superficie que separa a cada una de las fases presentes.
- El espesor de las interfases se considera despreciable en comparación con el tamaño de las fases presentes que delimita.
- Las superficies de las interfases son aproximadamente perpendiculares a la dirección del flujo de calor.
- El coeficiente de transferencia de calor entre la aleación y el molde puede variar en función del tiempo.
- Las interfases  $[L/(S+L)]$  están a la temperatura en que ocurre el cambio de pendiente de las curvas de temperatura vs. tiempo cuando se inicia la liberación de calor latente en la zona sensada por la termocupla.

- Las interfases  $[(E+L)/S]$  están a la temperatura en que ocurre el cambio de pendiente de las curvas de temperatura vs. tiempo cuando finaliza la liberación de calor latente en la zona sensada por la termocupla.

- Las interfases no absorben ni emiten calor durante la solidificación ni durante su movimiento (se consideran transparentes a las radiaciones).

- La temperatura de las interfases puede diferir de la temperatura de equilibrio si las velocidades de enfriamiento del líquido son grandes, es decir, la temperatura de la interfase puede adoptar un valor de temperatura de no-equilibrio ( $T_L' < T_L$ )

- La concentración local en la interfase líquida cambia la temperatura de liquidus de la interfase.

- La concentración local de la interfase sólida cambia la temperatura de solidus de la interfase.

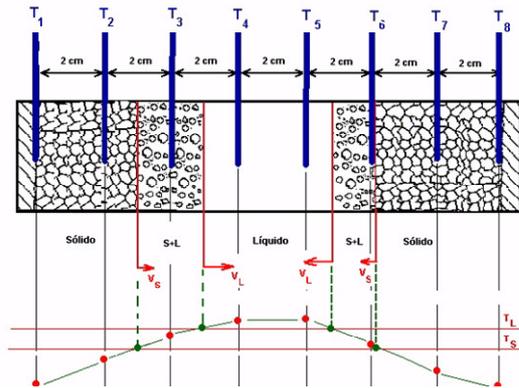
- La temperatura eutéctica puede no corresponder a la temperatura eutéctica dada por el diagrama de equilibrio

Se prepararon y solidificaron direccionalmente probetas de aleaciones Zn-10%Al, (% en peso), preparadas a partir de los elementos puros.

Para realizar las experiencias de solidificación unidireccional con dos sentidos de extracción calórica se utilizó un dispositivo de solidificación direccional especialmente diseñado, construido y ensamblado en nuestro laboratorio, el cual consta de un horno horizontal, dos sistemas de extracción calórica, un sistema de medición y control de la temperatura del horno y un sistema de medición, adquisición y registro de temperaturas mediante termocuplas tipo. Parte del dispositivo se muestra en la fotografía que se presenta en la figura 1. Se utilizaron 8 termocuplas tipo K y la distancia entre termocuplas se seleccionó en ~2 cm. Para las experiencias de solidificación horizontal se utilizaron moldes de cerámica de 5 cm de diámetro interno, los cuales fueron enfriados desde ambos extremos. Las temperaturas se midieron a intervalos regulares de 5 segundos utilizando un registrador electrónico FieldLogger NOVUS ® de ocho canales. En la Figura 2 se muestra un esquema de la disposición de las termocuplas con respecto a la probeta horizontal, destinadas a la medición de las posiciones de las diferentes interfases durante la solidificación y en la figura 3 se muestra una probeta de Zn-10%Al obtenida. Los orificios que se observan en la probeta corresponden a los extremos de los tubos de vidrio que alojan a las termocuplas y que caracterizan a cada una de las regiones de la probeta.



**Figura 1.** Dispositivo de solidificación unidireccional. Horno horizontal con dispositivos de enfriamiento horizontales y sistema de medición de temperaturas.



**Figura 2.** Esquema del dispositivo de medición de las diferentes interfaces durante la solidificación unidireccional horizontal.



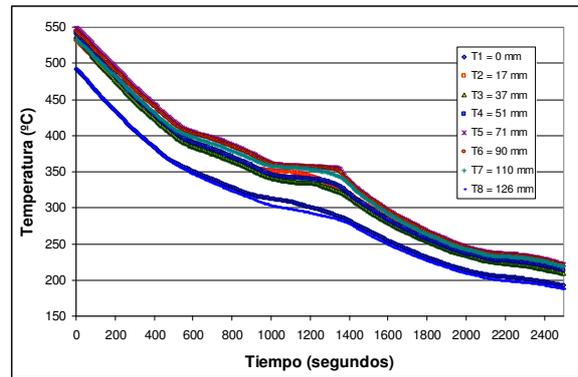
**Figura 3.** Probeta de Zn-10%Al solidificada unidireccionalmente en forma horizontal con dos sentidos predominantes de extracción calórica.

Una vez solidificadas, las probetas se cortaron en la dirección longitudinal, que es paralela a ambos, al eje de la muestra y a la dirección de solidificación, luego las muestras se pulieron con lijas de diferentes granulometrías y se atacaron químicamente con HCl concentrado a temperatura ambiente por un tiempo de 4 minutos aproximadamente a fin de revelar la macroestructura.

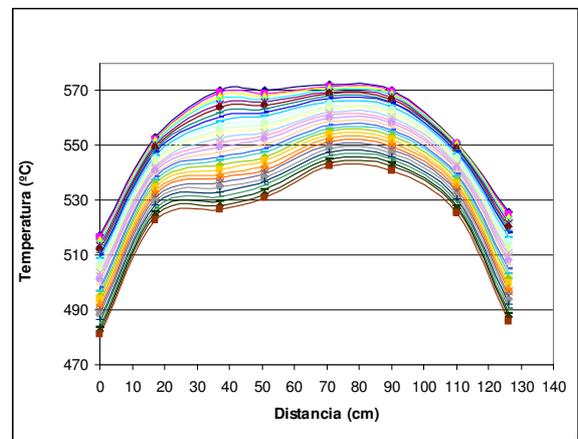
### III. RESULTADOS Y DISCUSION

A partir de obtener los datos de temperatura versus tiempo obtenidos para la aleación considerada, como se indica en la Figura 4, y de las temperaturas en función de la posición como se muestra en la Figura 5, se determinaron las velocidades de enfriamiento en el estado líquido, pastoso y sólido de las aleaciones tomando los valores de las derivadas de la

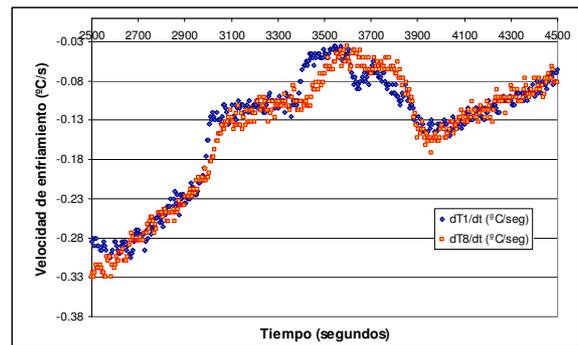
temperatura con respecto del tiempo para cada posición de termocupla considerada como cocientes de diferencias centradas, como se muestra en la Figura 6.



**Figura 4.** Curvas de temperatura vs. tiempo. Zn-10%Al. Solidificación horizontal.



**Figura 5.** Curvas de temperatura vs. posición a partir de la primer termocupla al inicio del enfriamiento. Zn-10%Al.



**Figura 6.** Velocidades de enfriamiento en función del tiempo en los extremos de la probeta. Zn-10%Al.

A partir de los cambios en las derivadas de las velocidades de enfriamiento, se determinaron los instantes aproximados de inicio de la solidificación en el volumen sentido por cada termocupla, o instante en que la interfase IL ó [L/(L+S)] pasa por cada posición en que se encuentra la termocupla, los instantes de inicio del crecimiento eutéctico en el volumen sentido por la termocupla, o instante en que

la interfase IE ó [(S+L)/(E+L)] pasa por la posición considerada y finalmente, los instantes de fin de la solidificación en el volumen considerado, o instante en que cada interfase IS ó [(E+L)/S] pasa por la posición en que se encuentra la termocupla. Dado que la probeta enfría predominantemente desde ambos extremos, es posible determinar un par de interfases para cada tipo de interfase, esto es, dos interfases IL, dos interfases IE y dos interfases IS. Cada par de de interfases del mismo tipo se mueve en la única dirección longitudinal de la probeta pero tienen sentidos de movimiento contrarios.

Para las aleaciones de Zn-10%Al, en las curvas de temperatura versus tiempo determinadas en cada experiencia fue posible identificar un período correspondiente al enfriamiento del líquido, un segundo período de crecimiento de la fase sólida primigenia, un período de crecimiento del eutéctico sobre la fase sólida hasta la solidificación completa y el período final de enfriamiento del sólido hasta la temperatura ambiente. Las pendientes o la variación de las velocidades de enfriamiento de la aleación en estado líquido, en estado pastoso sin fase eutéctica, en estado pastoso con fase eutéctica y en estado sólido son diferentes, existiendo una variación más rápida de la velocidad de enfriamiento cuando la aleación se encuentra en estado líquido que cuando se encuentra en el estado sólido. Esta diferencia en las pendientes de las velocidades de enfriamiento se atribuye no sólo al sistema de enfriamiento involucrado sino también a diferencias en las conductividades térmicas de la aleación en los estados líquido y sólido. Las velocidades de enfriamiento de la zona pastosa también varían con el tiempo, aunque varían más lentamente que las velocidades de enfriamiento de las fases totalmente líquidas y totalmente sólidas, sin embargo su variación no sólo es debido a la liberación de calor latente propia de la zona que solidifica, sino que son afectadas por la liberación de calor latente de otras zonas que se encuentren solidificando en ese momento. Estos efectos térmicos pueden enmascarar el verdadero inicio del crecimiento de la fase considerada y el instante final de crecimiento de la fase considerada, es así que para determinar los instantes en que cada interfase pasa por la posición sensada por la termocupla, es necesario poder diferenciar inequívocamente en cada curva, las variaciones térmicas debidas al cambio de estado propio del volumen considerado, y las variaciones térmicas producidas por el efecto de otras zonas que no corresponden al volumen sensado por la termocupla. Así, se hace necesario comparar, registros de termocuplas adyacentes y no adyacentes para poder determinar cuándo pasa cada interfase por la posición sensada por la termocupla, diferenciando de si es un efecto propio producido por el cambio de fase en el volumen sensado o se debe a un efecto producido por otros volúmenes más alejados. De esta forma se determinaron las posiciones en función del

tiempo de las interfases [líquido/(sólido + líquido)], interfases [L/(S+L)] o interfases líquidas  $I_L$ , de las interfases [(S+L)/(E+L)] ó interfases  $I_E$  y las posiciones de las interfases [(eutéctico+líquido)/sólido], interfases [(E+L)/S] o interfases sólidas  $I_S$ . Su determinación se basa no en la temperatura que adopta la interfase, sino en las variaciones de las curvas de temperatura vs. tiempo (T vs. t) para cada aleación, y en las variaciones de las curvas de las velocidades de enfriamiento en función del tiempo, tomando como referencia los cambios en las derivadas de las curvas T vs. t ( $dT/dt$ ) y los cambios en las derivadas de las velocidades de enfriamiento  $dT/dt$  ( $d^2T/dt^2$ ). Las posiciones de las interfases líquidas ( $I_L$ ), eutécticas ( $I_E$ ) y sólidas ( $I_S$ ) y los períodos de tiempo que dura la solidificación en cada posición de una dada termocupla para una aleación de Zn-10%Al se muestran en la Figura 7.

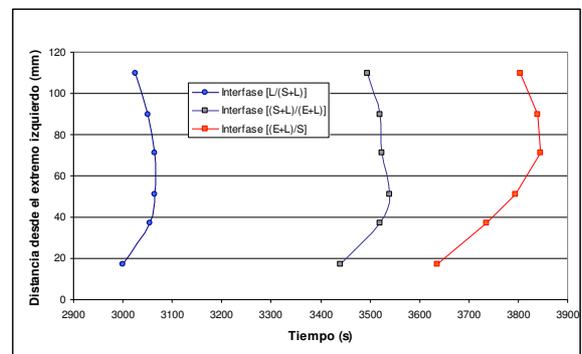


Figura 7. Posición de las distintas interfases  $I_L$ ,  $I_E$  e  $I_S$  vs. tiempo. Zn-10%Al.

En la figura 7 se puede observar que aunque cada par de interfases del mismo tipo se representa por una única línea, cada línea corresponde a dos interfases del mismo tipo, toda vez que cada interfase no puede estar en dos puntos del espacio en el mismo instante. El instante de colisión de ambas interfases del mismo tipo viene caracterizado por el instante máximo en la posición considerada o el punto más alejado de la curva "C". Así, en la figura 7 se representan seis interfases aunque sólo se muestren tres curvas. Cada curva corresponde a un par de interfases avanzantes en sentidos contrarios y que colisionan en algún punto interior de la probeta. Nótese que los puntos de colisión de las interfases o puntos más alejados de las diferentes curvas "C" no coinciden todos en la misma posición de la probeta, lo que equivale a decir que los máximos de las curvas tiempo vs. posición (t vs. x) no son coincidentes para los distintos pares de interfases afines. Nótese además, de la figura 7, que los tiempos de solidificación local total, pueden ser subdivididos en dos tiempos de solidificación local parcial, que quedan establecidos por las diferencias de tiempo entre dos curvas "C" adyacentes y que estos tiempos de solidificación parciales para cada fase considerada, son en general distintos para cada posición considerada. Obviamente, el tiempo de solidificación local total viene representado por la

diferencia de tiempos entre las dos curvas extremas o no adyacentes. Para la experiencia mostrada, el tiempo de solidificación local total es mayor en las inmediaciones del interior de la probeta que en los extremos.

**Tabla 1.** Instante en que la interfase alcanza la posición de la termocupla. Solidificación Horizontal con dos sentidos de extracción calórica. Zn-10%Al.

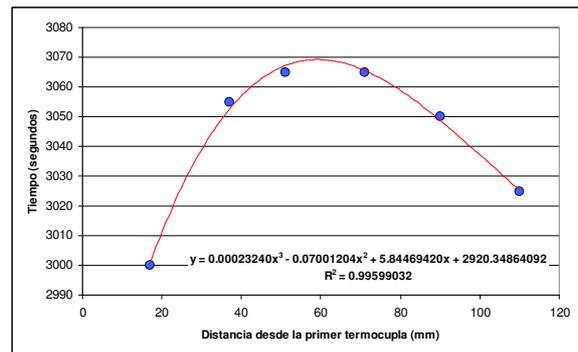
Tiempo de la Interfase (s)			
L/(S+L)	L/(E+L)	(E+L)/S	x (mm)
2990	3400	3610	0
3000	3440	3635	17
3055	3520	3735	37
3065	3540	3795	51
3065	3525	3845	71
3050	3520	3840	90
3025	3495	3805	110
3015	3490	3850	126

La tabla I resume los instantes del paso de cada una de las interfases por las posiciones de cada termocupla, experimentalmente determinadas para una aleación de Zn-10%Al solidificada unidireccionalmente en forma horizontal con dos sentidos de extracción calórica.

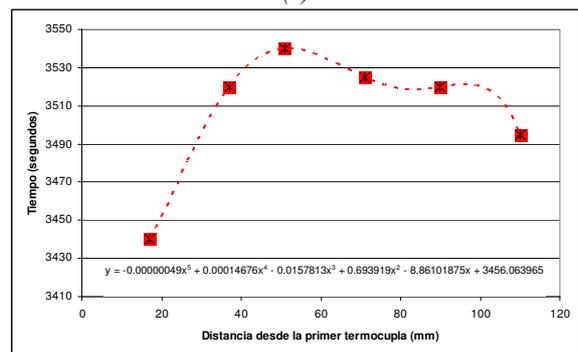
Nótese de la tabla que debido a que el instante cero fuera arbitrariamente fijado al inicio del enfriamiento cuando la aleación se encontraba en estado líquido, el inicio de la solidificación está dado por un valor de 2990 segundos en la primer termocupla T1 correspondiente al extremo izquierdo (0 mm) y a los 3015 segundos comienza la solidificación en la última termocupla T8 correspondiente al extremo derecho de la probeta. Por igual motivo, el fin de la solidificación completa queda determinado en el instante 3845 segundos que corresponde al mayor tiempo de la tabla en la posición aproximada de 71 mm. Sin embargo, no es esta la posición donde concluye la solidificación sino que es el valor del máximo tiempo experimentalmente determinado.

A fin de determinar los instantes de colisión de las interfases que permiten determinar el fin de la existencia de la fase completamente líquida en la probeta, el fin del crecimiento del primer sólido que se forma y el fin de la solidificación, los datos experimentalmente determinados fueron ajustados mediante funciones polinómicas de distintos grados con coeficientes de correlación próximos a la unidad. Dado que la posición vs. tiempo no es una función desde la perspectiva matemática, se determinaron polinomios de ajuste para las funciones tiempo vs. posición. Esto se efectuó tanto para las interfases líquidas, eutécticas y sólidas. Si bien cada polinomio corresponde a un par de interfases, la única forma de determinar que puntos corresponden a cual interfase (derecha o izquierda) es estableciendo los máximos de cada uno de los polinomios, y adoptando que todos aquellos puntos que se encuentran a la derecha

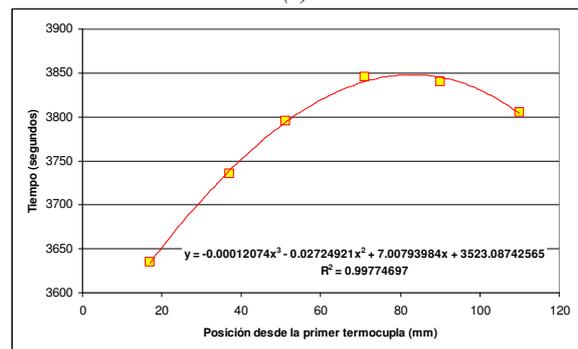
del máximo corresponden a la interfase derecha y todos aquellos puntos que se encuentran a la izquierda del máximo corresponden a la interfase izquierda. Una vez se determinan qué puntos experimentales corresponden a qué interfase, se utilizaron polinomios independientes para ajustar a cada conjunto de puntos asignados a la interfase correspondiente. En la figura 8 (a) (b) y (c) se muestran las gráficas de las curvas de tiempo vs. posición para las interfases [L/(S+L)], [(S+L)/(E+L)] y para las interfases [(E+L)/S] con los correspondientes polinomios de interpolación.



(a)



(b)

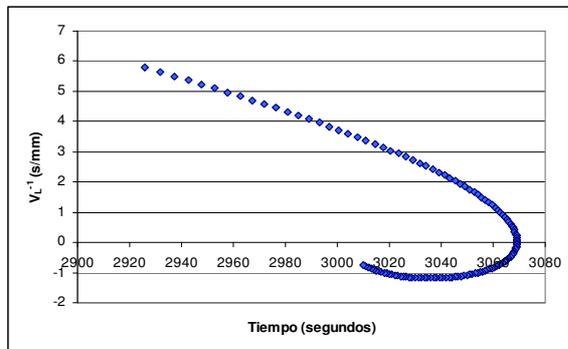


(c)

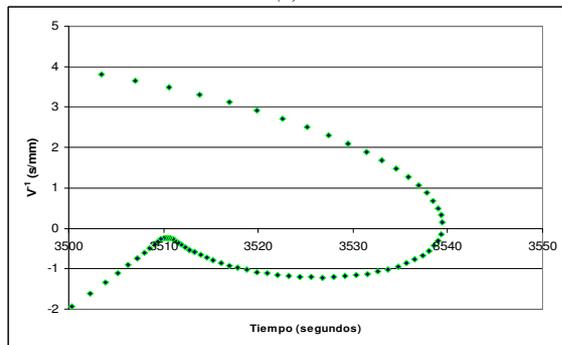
**Figura 8.** (a) Instantes en que las interfases líquidas [L/(S+L)] alcanzan las posiciones de las termocuplas. (b) Instantes en que las interfases eutécticas [(S+L)/(E+L)] alcanzan las posiciones de las termocuplas. (c) Instantes en que las interfases sólidas [(E+L)/S] alcanzan las posiciones de las termocuplas.

A partir de las funciones así determinadas, y una vez determinados los máximos de las funciones t vs. x, los puntos experimentales de cada una de las interfases pueden ser identificados como

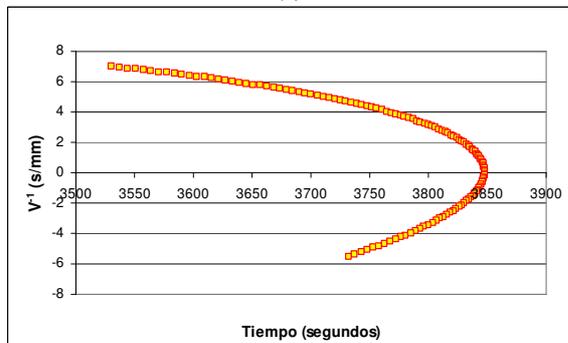
pertenecientes a la interfase dada (derecha o izquierda) moviéndose en cada uno de los sentidos. Nótese que los puntos extremos no se consideran en los ajustes, debido a que las termocupas más extremas T1 y T8 solamente son representativas de la mitad del volumen en cuestión, aunque sirven de puntos de comparación con valores extrapolados a partir de las funciones determinadas.



(a)



(b)



(c)

**Figura 9.** (a)  $V^{-1}$  vs. tiempo para el par de interfases  $[L/(S+L)]$ , (b)  $V^{-1}$  vs. tiempo para el par de interfases  $[(S+L)/(E+L)]$ . (c)  $V^{-1}$  vs. tiempo para el par de interfases  $[(E+L)/S]$ .

La derivada de dichas funciones corresponde al inverso de las velocidades de las interfases, consideradas como una única curva. En las gráficas de la figura 9 se muestran los valores calculados de  $V^{-1}$  a partir de los polinomios construidos del tiempo en función de la posición y expresados en función del tiempo. Valores positivos de  $V^{-1}$  representan interfases que se mueven de izquierda a derecha y valores negativos de  $V^{-1}$  corresponden a interfases que se mueven de derecha a izquierda. El tiempo

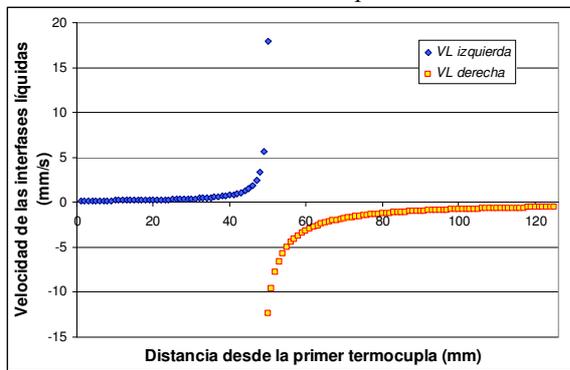
máximo en cada gráfica corresponde al instante de la colisión de ambas interfases avanzantes en sentidos opuestos. Nótese que en el caso de las interfases eutécticas, existe un incremento de la velocidad de la interfase, hasta alcanzar un máximo, luego existe una disminución de la velocidad o desaceleración de la interfase y luego un nuevo incremento justo antes de la colisión con la interfase avanzante opuesta.

Nótese de las gráficas de la figura 9 que las velocidades en el instante de la colisión tienden a valores infinitos ( $V^{-1} \rightarrow 0$ ), pero esto sólo es un efecto del haber considerado una única función para cada par de interfases del mismo tipo. Aunque no queda así determinada la magnitud de la velocidad antes de la colisión, sin embargo, el instante de la colisión queda aproximadamente determinado. Gráficos como los de la figura 9 permiten además determinar si existen sólo dos interfases de un mismo tipo en una misma probeta o hay además interfases nuevas creadas en el interior de la probeta y que avanzan hacia ambos extremos colisionando con las interfases primigenias, como se investigara en un trabajo anterior [18]. En este caso, como no existe cambio de signo en ninguna de las curvas primigenias, es posible asegurar que sólo existieron dos interfases para cada tipo de interfase y existe un único punto (o superficie) de colisión para cada par de interfases.

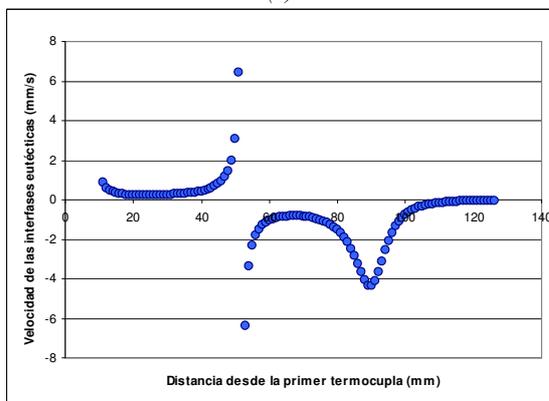
A fin de determinar las velocidades de las interfases, una vez determinadas los puntos experimentales que corresponden a cada una de las interfases del mismo tipo, y una vez identificados los instantes de la colisión de cada par de interfases del mismo tipo presentes en la probeta que se encuentra solidificando, se determinaron funciones independientes para cada una de ellas, esto es, un conjunto de seis funciones que caracterizan a las posiciones que adoptan las interfases en función del tiempo durante la solidificación, tanto para las interfases líquidas  $I_L$ , eutécticas  $I_E$  y sólidas  $I_S$ .

De las seis funciones así determinadas, se determinaron las derivadas de dichas funciones. Los inversos de dichas derivadas representan a las velocidades de cada interfase. En la figura 10 se muestran las velocidades calculadas a partir de los registros experimentales para las interfases  $[L/(S+L)]$ ,  $[(S+L)/(E+L)]$  y  $[(E+L)/S]$  en función de la posición determinada a partir del extremo izquierdo cuyo cero es coincidente con la posición de la primer termocupla T1 y en los gráficos de la figura 11 se presentan las velocidades calculadas para las interfases en función del tiempo, considerando una función independiente para cada interfase. Nótese que, si se considera una función independiente para cada interfase, el instante final de la colisión varía un tanto de los instantes determinados a partir de funciones únicas para cada par de interfases, debido a que la posición de la colisión surge de la extrapolación de funciones independientes para cada

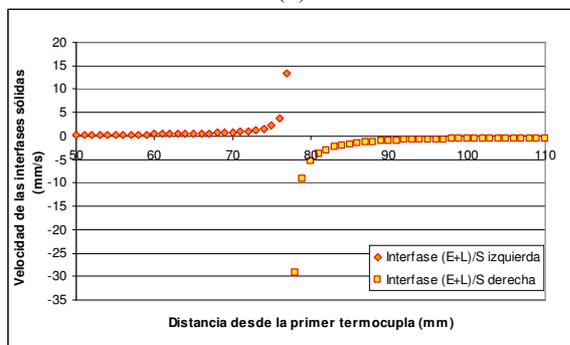
interfase en la zona de la colisión, la cual depende del tipo de función utilizada, sin embargo, el instante y la posición de la colisión de cada par de interfaces no varían mucho de los tiempos y posiciones determinadas mediante un único polinomio.



(a)



(b)



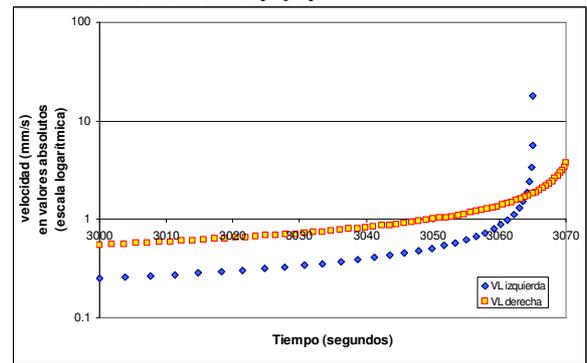
(c)

**Figura 10.** Velocidades de las interfaces en función de la distancia desde la primer termocupla durante la solidificación de Zn-10%Al. Solidificación horizontal. a) Interfases [L/(S+L)]; b) Interfases [(S+L)/(E+L)]; c) Interfases [(E+L)/S].

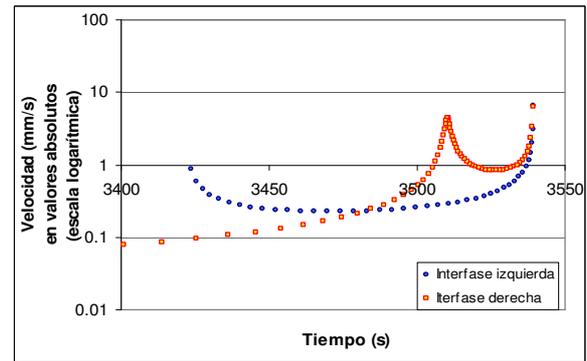
En los gráficos de las figuras 10 (b) y 11 (b) puede observarse como, en el caso de las interfaces eutécticas, una de las interfaces que se mueve de derecha a izquierda sufre una aceleración, luego una deceleración y finalmente la velocidad vuelve a aumentar hasta que ocurre la colisión con la interfaz izquierda que avanza hacia la derecha. Antes de la colisión de las interfaces la velocidad se incrementa. La velocidad de las interfaces en función de la posición puede ser expresada por funciones del tipo:

$$v(x) = v_0 + v_1 \cdot e^{(x-x_0)/\xi_1} + v_2 \cdot e^{(x-x_0)/\xi_2} \quad (1)$$

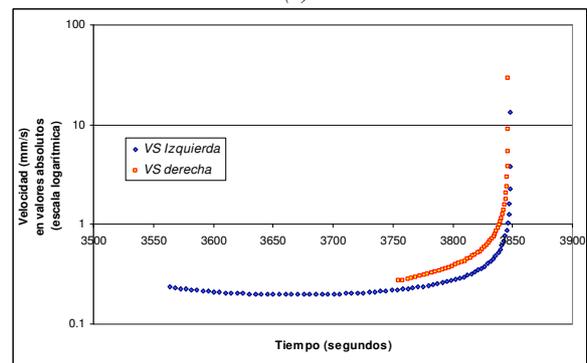
Donde,  $v_0$ ,  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $x_0$ ,  $\xi_1$  y  $\xi_2$  son constantes.



(a)



(b)

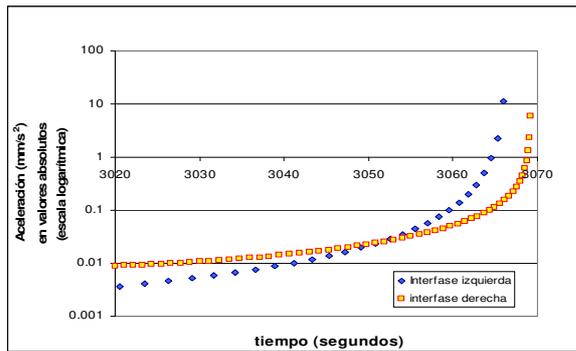


(c)

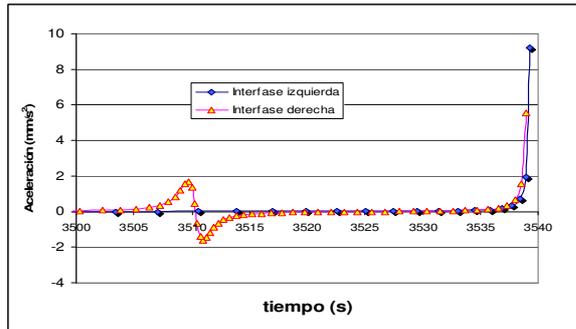
**Figura 11.** Velocidades de las interfaces en función del tiempo durante la solidificación de Zn-10%Al. Solidificación horizontal. a) Interfases [L/(S+L)]; b) Interfases [(S+L)/(E+L)]; c) Interfases [(E+L)/S].

A partir de las velocidades de las interfaces se calcularon las aceleraciones de las interfaces, tanto en función del tiempo, cuanto de la posición. Es dable notar que la aceleración de las interfaces tampoco es constante ni en función del tiempo, ni en función de la posición. La aceleración de las distintas interfaces en función del tiempo se muestra en las gráficas de la figura 12.

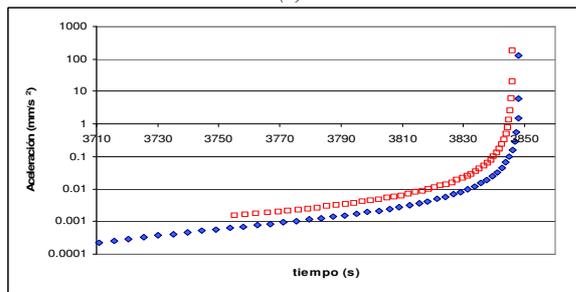
En los gráficos de la figura 12 puede observarse que el logaritmo de la aceleración no sigue en este caso una tendencia lineal como ocurre en el caso de aleaciones Zn-2%Al solidificadas verticalmente con tres o cuatro interfaces de solidificación [16].



(a)



(b)



(c)

**Figura 12.** Aceleraciones de las interfases en función del tiempo durante la solidificación de Zn-10%Al. Solidificación horizontal. a) Interfases [L/(S+L)]; b) Interfases [(S+L)/(E+L)]; c) Interfases [(E+L)/S].

En estos casos, la función que podría caracterizar a las aceleraciones de probetas horizontalmente solidificadas con dos sentidos de extracción calórica y que presenten una temperatura eutéctica, o sistema con seis interfases de solidificación, puede ser expresada en la forma:

$$a(x) = a_0 + a_1 \cdot e^{(x-x_0)/\zeta_1} + a_2 \cdot e^{(x-x_0)/\zeta_2} \quad (2)$$

Donde,  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $x_0$ ,  $\zeta_1$  y  $\zeta_2$  son constantes.

La ecuación (2) resulta ser válida para cualquier distancia  $x$  medida desde cualquier extremo, excepto en el caso de interfases que aceleran y desaceleran antes de colisionar, como se determinara para las interfases eutécticas. En este caso, se determinó que la aceleración de una de las interfases eutécticas alcanza un valor máximo, luego la aceleración se hace cero en el punto de velocidad máxima de la interfase, para posteriormente adquirir un máximo

negativo (desaceleración máxima). Esta desaceleración va disminuyendo progresivamente, es decir, la aceleración vuelve a aumentar hasta que se anula nuevamente en algún momento de la solidificación y se incrementa hasta que se alcanza el momento de la colisión con la interfase avanzante opuesta.

Es de notar que, dependiendo del flujo de extracción calórica en cada extremo, las velocidades de las dos interfases [L/(S+L)] son en general diferentes en magnitud y de sentidos contrarios y asimismo son diferentes las velocidades de cada una de las interfases [(S+L)/S]. Experimentalmente, en este caso también se determinó que, para probetas solidificadas horizontalmente en forma unidireccional y con dos sentidos de extracción calórica, el lugar geométrico en que ambas interfases líquidas colisionan no se encuentra en la misma posición que el lugar en que las dos interfases eutécticas, ni donde las interfases sólidas lo hacen, allí donde concluye la solidificación, debido principalmente a diferencias en las velocidades y en las aceleraciones de las interfases, inhomogeneidades locales, segregación, anisotropía de la zona pastosa y posiblemente, mínimos flujos de calor en otras direcciones, entre otras.

La presencia de seis interfases determina que el fin de la solidificación ocurra en el interior de la probeta, siendo en este lugar donde ocurre la mayor contracción interna, y la mayor cantidad de defectos internos como porosidad, oquedades, etc.

#### IV. CONCLUSIONES

Se realizaron experiencias de solidificación horizontal predominantemente unidireccional con dos sentidos de extracción calórica coincidentes con el eje longitudinal de probetas de aleación Zn-10%Al. Dado que la mayoría de los modelos matemáticos de solidificación direccional no contempla las variaciones de las velocidades de las interfases L/(S+L), [(S+L)/(E+L)] y [(E+L)/S] ni las aceleraciones variables que experimentan dichas interfases, se ha realizado un esfuerzo en determinar los valores numéricos de las velocidades y aceleraciones promedio, así como las funciones que permiten determinar las velocidades y aceleraciones instantáneas y simularlas, tanto en función del tiempo cuanto de la posición en la probeta.

Un mayor trabajo viene siendo realizado para determinar los parámetros fundamentales que afectan a la evolución de las velocidades y aceleraciones de las interfases en un sistema de aleación dado a partir de las condiciones externas de solidificación impuestas.

Se analizaron tres tipos de interfases. Interfases  $[L/(S+L)]$ , interfases  $[(S+L)/(E+L)]$  e interfases  $[(E+L)/S]$ . Estas tres interfases parten de cada uno de los extremos y colisionan en distintos puntos del interior de las probetas. Debido a que la solidificación es unidireccional y con dos sentidos predominantes de extracción calórica se detectaron dos interfases para cada tipo de interfase sin que haya, en estas experiencias, creación de nuevas interfases en el interior de las probetas.

Se determinó que la velocidad de las interfases no es constante durante la solidificación. La mayoría de las interfases se mueve a partir de los extremos incrementando su velocidad a medida que la solidificación progresa.

La aceleración de las interfases tampoco es constante durante la solidificación, y en el caso de interfases eutécticas, su variación aparenta ser dependiente de la fracción de sólido presente en la zona pastosa, además del número de interfases presentes en el sistema además de las condiciones de solidificación impuestas. Para la mayoría de las interfases, la aceleración se incrementa a medida que la solidificación progresa.

Se determinó, que en el caso de interfases eutécticas o interfases  $[(S+L)/(E+L)]$ , la interfase puede sufrir una aceleración, hasta alcanzar un máximo en su velocidad, sin que llegen a formarse nuevas interfases en el seno de la probeta, luego desacelerar, disminuyendo su velocidad en forma exponencial, para finalmente volver a aumentar su velocidad hasta que finalmente colisiona con la interfase opuesta. La aceleración de las interfases avanzantes en un sentido puede ser, entonces, positiva o negativa.

El lugar geométrico de colisión de interfases  $[L/(S+L)]$  no es coincidente con el de la colisión de interfases  $[(S+L)/(E+L)]$  ni con el de la colisión de interfases  $[(E+L)/S]$ .

Las velocidades y las aceleraciones de las interfases pueden ser bien simuladas por funciones del tipo racional, recíproco, polinómico ó suma de funciones exponenciales.

La inhomogeneidad y anisotropía de la zona pastosa debidas a condiciones térmicas y de segregación locales parece ser la responsable de incrementos y disminuciones de las velocidades de las interfases  $[(S+L)/(E+L)]$  e interfases  $[(E+L)/S]$  pero no hay evidencia experimental de que esto afecte a las velocidades de las interfases  $[L/(S+L)]$  que siguen funciones monótonas crecientes.

En el caso de las interfases  $[(S+L)/(E+L)]$ , además de la inhomogeneidad y anisotropía de la zona pastosa formada por el sólido primigenio o primera fase sólida formada durante la solidificación, el efecto de número de núcleos presentes, velocidad de nucleación en función del tiempo, y diferencias en las velocidades de crecimiento de los diferentes cristales sólidos en distintas porciones de las probetas y que afecta principalmente a la fracción localmente solidificada, parece tener un efecto importante en las variaciones de las velocidades de estas interfases, así como en la variación de sus aceleraciones, pero este efecto no se detectó en ningún caso en interfases  $[S/(S+L)]$ .

En resumen, se puede concluir que:

1. Se han realizado experiencias de solidificación unidireccional horizontal con flujo de extracción calórica simultánea predominante en los dos sentidos del eje longitudinal de probetas de aleaciones Zn-10wt%Al, determinándose los principales parámetros térmicos y cinéticos de la solidificación, esto es:

- Los instantes de inicio y de fin de la solidificación en cada posición considerada (~ cada 20 mm),
- Los tiempos de solidificación local, parcial y total.
- Las velocidades de enfriamiento, en cada estado en función del tiempo y de la posición.
- Los gradientes de temperatura promedio y mínimos.
- Las velocidades experimentales promedio de las interfases líquidas  $I_L$  ó interfases  $[L/(S+L)]$ .
- Las velocidades experimentales promedio de las interfases eutécticas  $I_E$  ó interfases  $[(S+L)/(E+L)]$ .
- Las velocidades experimentales promedio de las interfases sólidas  $I_S$  ó interfases  $[(E+L)/S]$ .
- Las aceleraciones experimentales promedio de las interfases líquidas  $I_L$  ó interfases  $[L/(S+L)]$ .
- Las aceleraciones experimentales promedio de las interfases eutécticas  $I_E$  ó interfases  $[(S+L)/(E+L)]$ .
- Las aceleraciones experimentales promedio de las interfases sólidas  $I_S$  ó interfases  $[(E+L)/S]$ .
- La posición de la colisión de las interfases líquidas  $I_L$  ó interfases  $[L/(S+L)]$ .
- La posición de la colisión de las interfases eutécticas  $I_E$  ó interfases  $[(S+L)/(E+L)]$ .
- La posición de la colisión de las interfases sólidas  $I_S$  ó interfases  $[(E+L)/S]$ .
- Las velocidades y aceleraciones experimentales promedio se pueden ajustar por funciones del tipo suma de funciones exponenciales, con buenos coeficientes de correlación.

2. En la solidificación horizontal de Zn-10%Al con seis interfases de solidificación, las interfases líquidas se encuentran en una posición distinta a lo que lo hacen las interfases eutécticas y donde colisionan las interfases sólidas.

El lugar geométrico de la colisión de interfases del mismo tipo parece depender no sólo de las condiciones térmicas impuestas al sistema (por ejemplo flujos de extracción calórica, gradientes de temperatura en los extremos y evolución temporal de las velocidades de enfriamiento), sino que aparenta depender también de la inhomogeneidad de la zona pastosa, anisotropía de la zona pastosa (tanto de la zona pastosa formada por la fase primigenia (sólido+líquido) cuanto de la zona pastosa formada por la fase (sólido+eutéctico+líquido), del número de núcleos iniciales presentes, de la velocidad de generación y desaparición de núcleos, de la velocidad de nucleación, y de diferencias en las velocidades de crecimiento de los núcleos formados, entre otros factores.

3. Si la solidificación es unidireccional con seis interfases de solidificación, la velocidad de las interfases no es constante.

4. Si la solidificación es unidireccional con seis interfases de solidificación, la aceleración de las interfases no es constante y el logaritmo de la aceleración no sigue una tendencia lineal.

5. En la zona donde las interfases sólidas se encuentran se produce la contracción final y se pueden producir oquedades, poros y defectos internos.

## V. AGRADECIMIENTOS

A todas aquellas personas que directa o indirectamente colaboraron desinteresadamente en el desarrollo y ejecución del proyecto, en la realización de parte de las actividades experimentales, y en parte del procesamiento de datos experimentales, en forma muy especial a los becarios Adriana E. Candia, Alejandro J. Bárbaro y Lucas F. Dos Santos.

El presente trabajo ha sido financiado parcialmente mediante subsidio del BID 1728/OC-AR-PICT-O N° 36866 de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. Los autores, A.E. Ares y C.E. Schvezov, agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por proporcionar parte de la ayuda financiera.

## Referencias

1. Weinberg F. and Chalmers B. *Further Observations on Dendritic Growth in Metals*. Canadian Journal of Physics, 30. (1952)

2. Plaskett T. S. and Winegard W. C. *Trans of A.S.M* Vol. 51 (1959)
3. Tiller W. A. *The Science of Crystallization*. Cambridge University Press. (1991)
4. Fleemings M. C. *Solidification Processing*. McGraw-Hill. (1974)
5. Canh, J. W., Hillig, W. B. and Sears, G. W. *Acta Met.*, 12 (1964), mencionado por Fleemings en [4].
6. Stefan J., *Über die Theorie der Eisbildung, Insbesondere über die Eisbildung in Polarmeeren*, *Ann. Phys. Chem.* 42, 269. (1891)
7. Neumann F., *Die Part. Diff. des Math. Physik*, (editado por Riemann and Webber), Vol 2. (1912)
8. Lyubov Y. *Doklady Akad. Nauk. SSSR* 68. 877 (1949) Mencionado por Pires et al. *Zeitschrift für Metallkunde* Bd. 65 H.2 pp. 143-149. (1974)
9. Huang H-Ch. and Usmani A. S. *Finite Element Analysis for Heat Transfer. Theory and Software*. Springer-Verlag (1994)
10. Tarzia, D. A. *A bibliography on FBP. The Stefan problem*, MAT - Serie A, # 2 (2000).
11. Clyne T. W. and García A. *Assesment of a New Model for Heat Flow During Unidirectional Solidification of Metals*. *Int. J. Heat Mass Transfer*. Vol. 23. pp. 773-782 (1980)
12. Pires, O., Prates, M., and Biloni, H. *Unidirectional Solidification of Metals with Zero superheat. Case of Cooled Molds*. *Zeitschrift für Metallkunde*. Bd. 65. H.2. pp. 143-149. (1974)
13. García A., Clyne T. W., and Prates, M. *Mathematical Model for de Unidirectional Solidification of Metals II. Massive Molds*. *Metallurgical Transactions B*. Vol. 10B. pp 85-92. (1979)
14. Kupferman R., Schochet O., Ben-Jacob E., and Schuss Z. *Phase-field model: Boundary layer, velocity of propagation, and the stability spectrum*. *Physical Review B*. Vol. 46. 24. pp. 16045-16057 (1992)
15. Lipton J., García A., and Heinemann W. *An analytical solution of directional solidification with mushy zone*. *Arch. Eisenhüttenwes.* 53 (1982)
16. Gueijman, S.G., Ares, A.E., Schvezov, C.E., *Solidificación de Aleaciones base Zinc: Condiciones en las que se produce la TCE*, Congreso Latinoamericano de Fundición – COLFUN 07, Buenos Aires, Argentina, Noviembre de 2007, editado en CD-ROOM.
17. Gueijman, S. F., Ares, A.E. y Schvezov C. E. *Estudio del movimiento de las interfases durante la solidificación unidireccional horizontal de aleaciones Zn-1%Al y Zn-5%Al*. *Anales AFA*, Vol 20 (2008) (en prensa).
18. Gueijman, S. F.; Ares, A. E. y Schvezov, C. E. *Seguimiento de las interfases en aleaciones binarias Zn-1%Al solidificadas direccionalmente*. Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales, Buenos Aires, SAM-CONAMET 2009. Argentina Octubre de 2009, editado en CD-ROOM.