

ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE COMPUESTOS ORGANICOS SOLIDIFICADOS

UNIDIRECCIONALMENTE

C. A. Cattaneo* - O. P. Evequoz** - H. R. Bertorello***

INTRODUCCION

El primer proceso que sufre una aleacion para llegar a su estado final es el de solidificacion; el modo en que este proceso se realiza deja huellas en las propiedades finales del material, debido a la segregacion de aleantes.

Durante la solidificacion de aleaciones son varias las morfologias de la interfaz solido-liquido que se presentan segun sean las condiciones de la solidificacion; se observan interfaz plana, transicion plana celular, interfaz celular, transicion celular dendritica e interfaz dendritica.

Las morfologias mencionadas dependen de la severidad del sobreenfriamiento constitucional delante de la interfaz solido-liquido.

El presente trabajo apunta a obtener informacion sobre las distintas morfologias de la interfaz solido-liquido durante la solidificacion de succidonitrilo-agua (compuesto organico).

Se trabaja con un compuesto organico porque este solidifica como metal ofreciendo la oportunidad de observar directamente la interfaz solido-liquido durante la solidificacion debido a que este es transparente.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El succidonitrilo es compuesto organico cuya formula es $\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_2-\text{CN}$, su punto de fusion es $58,08^\circ\text{C}$ y su estructura cristalina por encima de los -40°C es del tipo BCC con un parametro de red de $6,37 \text{ \AA}$.

El gradiente termico externo se obtiene mediante un pequeno horno de resistencia separado una distancia d de la fuente fria refrigerada por agua. Este sistema se monta sobre la platina de microscopio de transmision, calibrando todo de forma tal que la interfaz solido-liquido de la muestra se forme sobre la zona d que esta sobre la zona del diafragma del microscopio.

La muestra se coloca en un sobre de vidrio del tipo de porta objeto o cubre objeto. Dentro de la muestra se coloca una termocupla de cromel-alumen, con la cual se midio el gradiente termico en la muestra.

Una vez armada la muestra se fundio todo el material y se lo retiro rapidamente de la fuente caliente hasta que se obtuvo un grano que creciera en la direccion del gradiente externo impuesto. Una vez obtenido este grano se efectuaron los correspondientes crecimientos, a velocidad constante, de la interfaz solido-liquido. Sobre las fotos obtenidas de la interfaz se midio la separacion de las dendritas o celulas, el radio de curvatura de la punta de la dendrita aproximada por una parabola y el radio de la punta de las celulas de gran amplitud aproximada por un circulo.

RESULTADOS

Los datos medidos son la velocidad de crecimiento $V(\frac{\mu\text{m}}{\text{s}})$, el gradiente termico externo $G(\frac{^\circ\text{C}}{\text{cm}})$, el radio de curvatura de la punta $\rho(\mu\text{m})$ y la separacion de ramas primarias $\lambda(\mu\text{m})$. . Ademias los datos de velocidad se

* Becario de CONICET. FaMAF (UNC). Laprida 854. 5000 Cordoba. Rep. Argentina.

** JTP. FaMAF (UNC)

*** Investigador Independiente CONICET

corriegen por gradiente para lo cual se calcula para cada gradiente su correspondiente velocidad critica

$$V_c(G) = - \frac{G k D}{C_o m_l (1-k)}$$

y se obtiene la velocidad adimensional $V/V_c(G)$.

Se utilizo primero una muestra de 0,02 de fraccion molar de agua con velocidades de crecimiento entre $0,76 \mu\text{m/s}$ y $105 \mu\text{m/s}$. La figura 1 muestra la separacion de ramas primarias en funcion de la velocidad adimensional y la figura 2 muestra el radio de curvatura versus la velocidad adimensional.

Tambien se utilizo una muestra cuya concentracion era de 0,012 de fraccion molar de agua con un gradiente promedio de $24 \frac{C}{\text{cm}}$ y se la corrio en un rango de velocidades de $63,5 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$ a $274 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$. Las fotos de la figura 3 muestran la morfologia de la interfaz solido-liquido para las distintas velocidades. En la figura 4 se muestran los parametros medidos, el radio de curvatura de la envolvente paraboloidal del par de celulas $\rho_e (\mu\text{m})$, la longitud del espaciado de los pares de celulas $\lambda_p (\mu\text{m})$ y el ancho de cada celula $\lambda_a (\mu\text{m})$. Considerando el numero de Peclet $p_\lambda = \frac{V \lambda}{2 D}$, se tomo para dendritas λ igual al espaciado primario y para las celulas apareadas $\lambda = \lambda_p$ (espaciado entre pares de celulas). En la figura 5 se grafica p_λ versus V para las dos estructuras.

CONCLUSIONES :

-Se encuentra que para velocidades, entre la velocidad critica, dada por el criterio de sobreenfriamiento constitucional o el modificado por Mullins y Sekerka y la velocidad $V \sim 60 \mu\text{m/s}$ la tendencia de los datos sobre la morfologia de la interfaz solido-liquido para el sistema succinonitrilo-agua coinciden con las tendencias de los datos reportados por Trivedi y colaboradores para los sistemas succinonitrilo-acetona y acido pivalico-etanol^{1,2,3y4}.

-Se observa que el espaciado primario para dendritas con ramas secundarias bien desarrolladas es mayor que el de las dendritas con ramas secundarias poco desarrolladas y punta tipo celular.

-Para velocidades $V > 60 \mu\text{m/s}$ se encuentra una nueva morfologia para la interfaz solido-liquido, no reportada en la bibliografia existente.

La interfaz esta formada por dendritas apareadas en las que no se observan ramas entre ellas pero si en sus lados opuestos. Estas dendritas tienen un aspecto muy similar a las celulas.

Se encuentra que alternadas con estos grupos de dendritas apareadas hay celulas comunes y que el ancho de todas es el mismo.

La secuencia alternada de dendritas apareadas y celulas hacen que la interfaz solido-liquido presente la apariencia de una onda sinusoidal, tendencia que se acentua al aumentar la velocidad.

-Tambien se encuentra que para estas altas velocidades el numero de Peclet se aparta de la relacion $p \sim V^{1/2}$, y su comportamiento ya no se corresponde con una relacion lineal en escala logaritmica. Esto estaria en concordancia con lo predicho por Trivedi y Kurz⁵ en un modelo teorico para estabilidad de la interfaz a altas velocidades.

El efecto es una reversion en el mecanismo de formacion de ramas, indicando una mayor estabilidad en la interfaz al aumentar la velocidad.

-Para interfaz dendritica se tiene que tanto el espaciado primario λ como el desarrollo de ramas secundarias tienen una notable dependencia con la concentracion, aumentando en ambos casos con el aumento de concentracion.

Tambien se encuentra que el desarrollo de ramas secundarias aumenta cuando

disminuye el gradiente térmico externo.

REFERENCIAS

- 1 M.A.ECHELMAN y R.TRIVEDI, Acta metall. 35 (1987) 2443
- 2 R.TRIVEDI y K.SOMBOONSUK, Materials Science and Engineering 65 (1984) 65
- 3 R.TRIVEDI, Metallurgical Transactions A 15 (1984) 977
- 4 M.A.ECHELMAN, V.SETHARAMAN y R.TRIVEDI, a publicarse.
- 5 R.TRIVEDI y W.KURZ, Acta metall. (1986) 1663

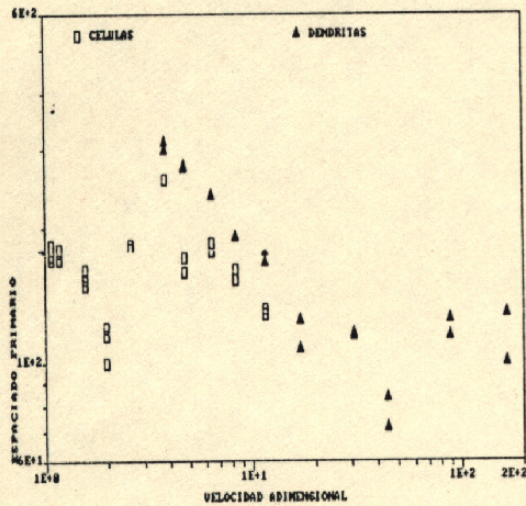


figura 1: gráfico del espaciado primario λ vs. la velocidad adimensional V/V_0 para concentración $C_0 = 0,02$ de fracción molar de agua

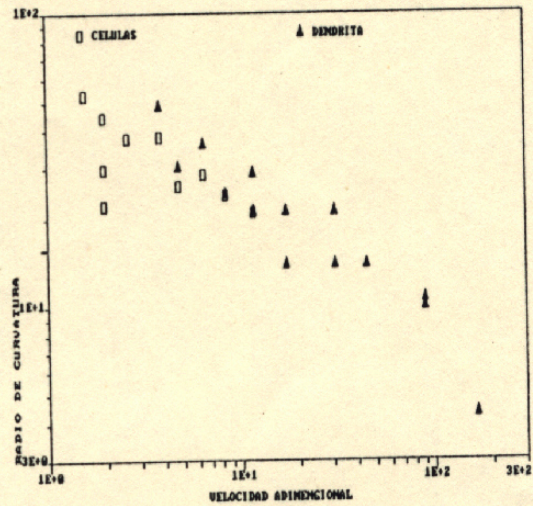


figura 2: gráfico del radio de curvatura ρ vs. la velocidad adimensional V/V_0 para concentración $C_0 = 0,02$ de fracción molar de agua



figura 3.a:

$V = 105,6 \mu\text{m/s}$

escala: 2,5 cm -- 100 μm



figura 3.b:

$V = 142,0 \mu\text{m/s}$

escala: 2,5 cm--100 μm

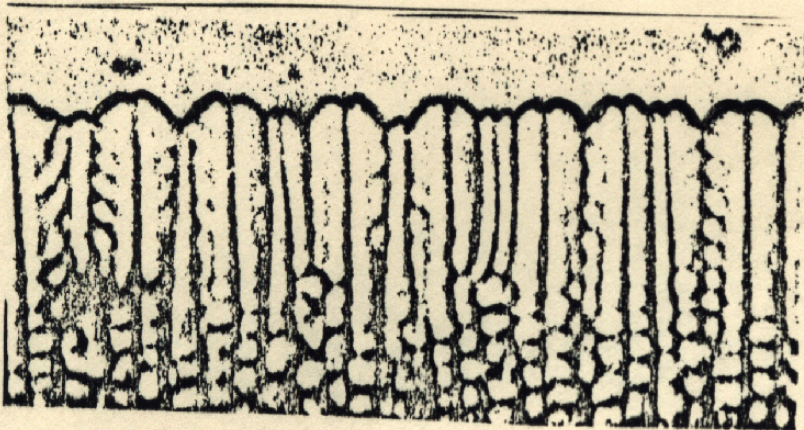


figura 3.c:

$V = 274,5 \mu\text{m/s}$

escala: 2,5 cm--100 μm

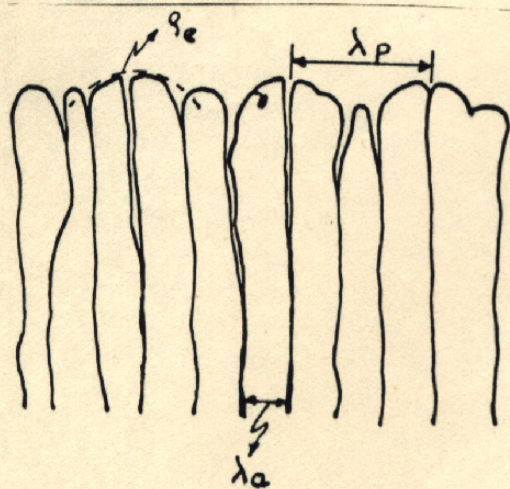


figura 4:
interfaz de células apareadas
en estado estacionario, ilustrando
las longitudes ρ_e , λ_p y λ_d

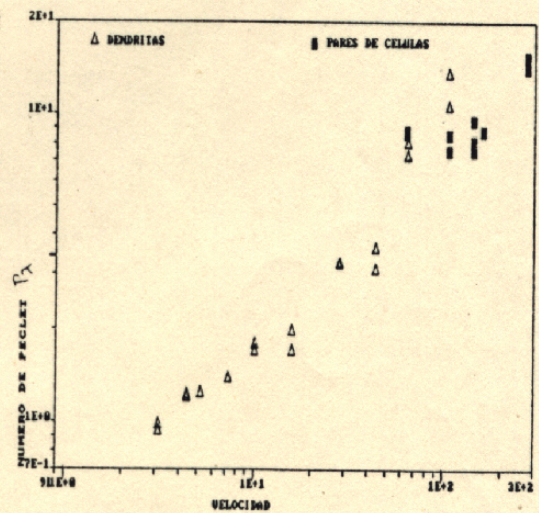


figura 5: gráfico del número de Peclet P_e vs. la
velocidad V para estructura dendrítica
y de células apareadas.