SOBRE LA CARACTERISTICA SUBCRITICA DE LA TRANSICION PLANO CELULAR EN ALEACIONES AlCu DILUIDAS.

O. Fornaro, H. Palacio* y H. Biloni*

IFIMAT (Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires -
Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires)
Pinto 399 (7000) Tandil - Argentina.
e-mail: ofornaro@exa.unicen.edu.ar

* Investigador CICPBA

Se realizó un estudio sistemático para determinar la característica de la transición plano-celular durante la solidificación unidireccional de aleaciones AlCu diluidas. Entre los resultados podemos mencionar que dicha transición se da para valores de los parámetros de solidificación que están en buen acuerdo con la teoría de perturbaciones de Mullins y Sekerka. Sin embargo al estudiar la amplitud de las perturbaciones se encuentra que la misma teoría no puede predecir las longitudes de onda crítica que favorecen el cambio de la microestructura. Se determinó entonces que el tipo de transición para esta aleación y rango de composición fue subcrítica, detectándose además una histéresis en la amplitud de las perturbaciones según se aumentó y disminuyó la velocidad de crecimiento a través de la velocidad crítica.

A systematic study on the characteristic of the transition from a planar to a cellular interface, during the directional solidification of dilute AlCu alloys, was carried out. We found out that such transition is given for solidification parameters, which agree with the perturbations theory of Mullins and Sekerka. However, when we study the amplitude of the perturbations we found that the same theory could not to predict the critical wavelength, which favors the change on the microstructure. We determine that for this alloy family and composition range, the transition was characterized as subcritical, detecting too a hysteresis on the perturbations amplitude as we increased and decreased the interface velocity across the critical velocity.

I. Introducción

Durante la solidificación unidireccional de aleaciones binarias diluidas, las variables de proceso son la velocidad de avance de la interfaz V, el gradiente térmico en el líquido por delante de la interfaz G_L y la composición de la aleación C_0. Manteniendo constante la concentración y el gradiente térmico, es posible tomar la velocidad como un parámetro de control del sistema, estudiando el comportamiento de la microestructura según la variación de dicho parámetro[1]. Cuando una aleación con interfaz atómicamente rugosa es solidificada unidireccionalmente, ésta puede mostrar estructuras en la interfaz del tipo celular o dendrítico. La naturaleza de estas estructuras y su posterior desarrollo ha sido explicada por el efecto competitivo entre la tensión superficial, la difusión de soluto y el gradiente de temperatura en base al concepto de Sobreenfriamiento Constitucional[2-4], el cual fue renovado por medio de un tratamiento dinámico fuera del equilibrio[5-7]. En cercanías de la transición es posible obtener una ecuación del tipo Landau para la amplitud de las perturbaciones A_q correspondiente a una perturbación de vector de onda q.

$$\frac{dA_q}{dt} = a_0 A_q - a_1 A_q^3 - a_2 A_q^5 + \cdots \qquad (1)$$

Las transiciones de fase con parámetros de orden primarios y secundarios, pueden mostrar un camino de transiciones de primer orden que pasan a través de un punto transición tricrítico, transformándose en una transición de segundo orden[8]. Es posible encontrar un fenómeno similar en sistemas dinámicos fuera del equilibrio[9,10]. El análisis de las perturbaciones permite hallar el número de onda crítico q_C para la inestabilidad inicial, la que ocurre para una velocidad crítica

$$V_C = \frac{2k_0 D_L \kappa_L}{C_0 (\kappa_S/\kappa_L) m (k_0 - 1)\kappa_L - k_0 D_L L} G_L \qquad (2)$$

en donde D_L el coeficiente de Difusión en el líquido, m la pendiente de líquidus y k_0 es el coeficiente de partición en el diagrama de fases en equilibrio, κ_L, κ_S las conductividades térmicas en el líquido y el sólido y L el calor latente de fusión. Para velocidades de avance de la interfaz mayores que V_C, existe una banda de números de onda inestables que se ensancha con el incremento de la velocidad y eventualmente disminuye nuevamente si se reduce la velocidad para reestabilizar la interfaz. Usualmente el calor latente de fusión no es tenido en cuenta en los cálculos realizados para los sistemas orgánicos transparentes. Sin embargo el efecto en sistemas metálicos puede ser muy importante. La incorporación del mismo en la ecuación (2) corrige el valor de V_C, entregando de este modo una velocidad crítica mayor[8]. Dentro del mismo análisis, la primera deformación de la interfaz corresponderá a una perturbación de longitud de onda

Presentado a Anales AFA **10** (Versión corregida: 12-05-1999)

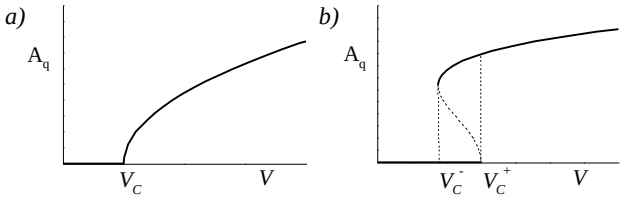


Figura 1: Diagrama esquemático de la amplitud de las perturbaciones vs. la velocidad de avance de la interfaz a) Bifurcación crítica para a1 > 0; b) Bifurcación subcrítica para a1 < 0. El camino estable para cada rama ha sido indicado por la línea llena

$$\lambda_C = 2\pi\left(\frac{2\Gamma k D_L^2}{m(k-1)}\right)^{1/3}\frac{1}{C_0^{1/3}}\frac{1}{V_C^{2/3}} \qquad (3)$$

La característica crítica o subcrítica de la transición no puede ser deducida de un análisis lineal de las perturbaciones, sino del análisis de los signos de los coeficientes de la ecuación (1)[5-7,11]. Así es que a segundo orden tenemos cuatro posibilidades:

(i) $a_1 > 0$: El frente plano es estable cuando $a_0 < 0$ e inestable para $a_0 > 0$. Para el segundo caso existe una deformación estacionaria de amplitud $(a_0/a_1)^{1/2}$ que es estable. La bifurcación ocurre cuando a_0 cambia de signo y corresponde a una transición continua o crítica

(ii) $a_1 < 0$: Para $a_0 < 0$ el frente plano es estable frente a perturbaciones infinitesimales pero inestable frente a amplitudes de deformación finitas. Esta situación corresponde a una inestabilidad subcrítica. Para esta situación se espera que exista una discontinuidad en la amplitud de las perturbaciones y una histéresis con un rango entre dos velocidades que denominamos V_C^+ la superior y V_C^- la velocidad inferior. Esquemáticamente, podemos observar los dos tipos de bifurcación en la *Figura 1*.

Cheveigne et al. realizó una recopilación bibliográfica acerca de la transición de plano a celular para una variedad de materiales mostrando un acuerdo razonable con el concepto de bifurcación crítica o subcrítica en diversos sistemas[12]. Las mediciones experimentales son muy dificultosas, requiriendo largos tiempos para lograr un estado estacionario[13,14]. La observación de muestras volumétricas podría ademas estar complicada por efectos tridimensionales[8]. Por esta razón, se han desarrollado trabajos experimentales fundamentalmente en materiales orgánicos transparentes, tales como tetrabromometano con impurezas de descomposición[13] (CBr_4) o succinonitrilo-acetona[14] $(CH_2CN)_2$, debido a que este tipo de sistemas permite una observación directa de la dinámica de la interfaz. Según nuestro conocimiento, no existen hasta la fecha trabajos en la literatura desarrollados en tal sentido en muestras metálicas[1]. El objetivo de este trabajo fue desarrollar un estudio sistemático en el sistema *Al-0.5%Cu* en la zona cercana a la *Estabilidad Constitucional* para determinar el comportamiento de la interfaz Sólido-Líquido durante la transición de plano a celular y comparar los resultados con las predicciones teóricas de Cheveigne et al. para sistemas metálicos[12].

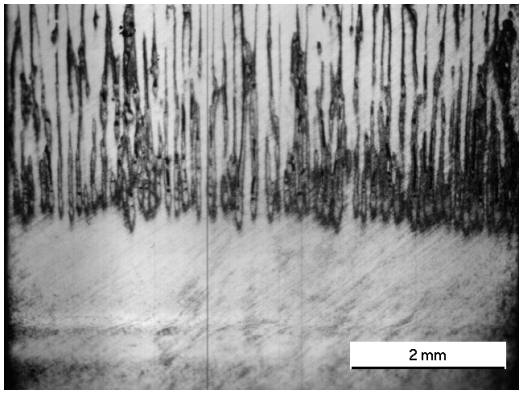
II. Procedimiento Experimental

Se desarrollaron crecimientos unidireccionales de muestras de *Al-0.5%Cu* utilizando un dispositivo de crecimiento del tipo de *Bridgman*[15,16]. La aleación fue preparada bajo atmósfera de *Ar*, partiendo de *Al* de pureza 99.999 % y agregando la cantidad de eutéctico *Al-33.2%Cu* necesaria para obtener la composición deseada. Para evitar o disminuir los efectos de la macrosegregación en los prelingotes, fueron colados en tubos de cuarzo de 8 *mm* de diámetro por 250 *mm* de longitud, haciendo uso de una depresión de 4 *mm* de *Hg*. Los tubos de cuarzo fueron internamente recubiertos con una pintura base grafito. Algunas de las muestras fueron seccionadas y analizadas utilizando un espectrofotómetro de rayos X. Las propiedades físicas del sistema utilizado puede verse en la Tabla I.

El dispositivo experimental consistió de un horno móvil de cámara vertical de corazón de alúmina y dos espiras calefactoras controladas electrónicamente en forma independiente a temperatura constante. Esta disposición permitió mantener un gradiente térmico dentro de la cámara donde colocamos las muestras para ser direccionalmente crecidas. El sistema de movimiento

Tabla I: Propiedades Físicas del sistema Al-Cu diluido

m	-2.6	$K\ (\%\ en\ peso)^{-1}$
k	0.14	–
D_L	$3.0\ 10^{-9}$	$m^2\ s^{-1}$
Γ	$0.9\ 10^{-7}$	$K\ m$
k_S	210	$W\ (K\ m)^{-1}$
k_L	95	$W\ (K\ m)^{-1}$
L	$9.5\ 10^{8}$	$J\ (K\ m^3)^{-1}$

a) 

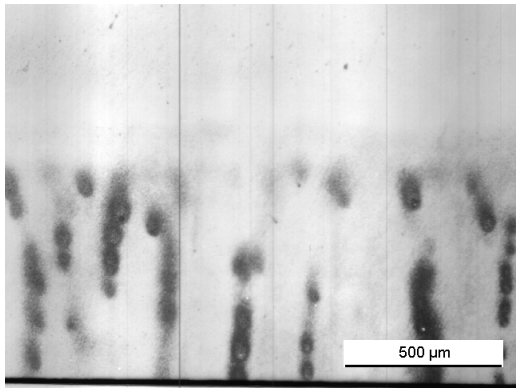
b) 

Figura 2: Micrografías de Al-0.5%Cu crecidos unidireccionalmente. El crecimiento es de abajo hacia arriba. a) Transición de Plana a celular a la velocidad $V^{+}_{C,Exp}$; b) Transición de celular a plana a la velocidad $V^{-}_{C,Exp}$, partiendo de $V \approx 2V_C$

y control de posición del horno estuvo basado en un motor paso a paso y una caja reductora. La posición se obtuvo utilizando un LVDT, enviando dicha información al controlador que estaba basado en una PC, con la que se manejaba el período de arranque y parada del motor. Este esquema permite un muy preciso control de desplazamiento[15-17], obteniendo velocidades en el rango de 0 á 10 $\mu m\, s^{-1}$ con una precisión de ± 0.1 $\mu m\, s^{-1}$.

Las temperaturas en la muestra fueron determinadas mediante dos termocuplas tipo K incluidas previamente en forma transversal en las muestras. Las lecturas fueron realizadas utilizando un sistema de adquisición de datos de 12 bits, junto con un preamplificador multiplexor de bajo ruido. Utilizando una ventana de medición entre 400 y 1000 °C, se estimó un error de ± 0.5 °C. El gradiente térmico fue fijado en 2.5 K mm^{-1}, lo que permitió tomar la velocidad como parámetro de control del problema[16-18]. La velocidad de la interfaz fue calculada en cada momento a partir de las lecturas de temperatura, utilizando ecuaciones de balance de calor. Las experiencias fueron preparadas para obtener primero una morfología estable, para luego cambiar la velocidad y permitir la evolución de la microestructura. Una vez obtenido el cambio en la microestructura el crecimiento se da por concluido. La microestructura fue observada tanto en cortes longitudinales como en secciones transversales a la dirección de crecimiento. La superficie fue preparada con pulido mecánico y electrolítico, mientras que la microestructura fue revelada por medio de ataque químico[17].

III. Resultados y Discusión

En primera instancia se estudió la transición de plano a celular, partiendo de una velocidad menor que V_C para que la interfaz fuera plana y estable. El valor experimental de la velocidad crítica para la transición de plano a celular para el gradiente utilizado era conocida de trabajos anteriores[15], siendo estimado su valor para el gradiente térmico utilizado en $V_{C,exp} = 0.5 \pm 0.05$ µm s^{-1}. Típicamente, se fijó una velocidad inicial de $V = 0.1$ µm s^{-1} para luego establecer externamente una velocidad de $V = 4$ µm s^{-1}. En la *Figura 2 a)* puede apreciarse la zona en la que se produce la transición de plano a celular. La zona inferior de la foto corresponde al sólido homogéneo que estaba creciendo con interfaz plana. Al inestabilizarse el soluto presente frente a la interfaz queda atrapado en el sólido, formando una banda de mayor composición[19]. El soluto se acumula en zonas, generando depresiones nodales, avanzando más lentamente en esos puntos que en las zonas mas puras, favoreciendo de este modo la acumulación de material rico, incluso eutéctico en los espacios intercelulares[19]. El valor de la velocidad crítica para la transición de plano a celular en estas condiciones fue determinado en

$$V^{+}_{C,Exp} = 0.57 \pm 0.05\, \mu m\, s^{-1} \qquad (4)$$

el cual resulta mayor que el hallado para condiciones de velocidad uniforme de crecimiento[15] y muy cercano además al previsto por la teoría de perturbaciones lineales.

Las experiencias con interfaz desacelerada partieron con velocidades del orden de 5 V_C, imponiendo luego una velocidad externa final de $V = 0.1$ µm s^{-1}, de forma de pasar a través del umbral V_C. El análisis metalográfico revela que para estas condiciones de crecimiento, el sólido consta de dos fases, como era de esperar para un crecimiento de morfología celular, hecho que puede ser observado en la *Figura 2 b).* Puede verse también que la microestructura exhibe un cambio que se dio para un valor de velocidad de

$$V^{-}_{C,Exp} = 0.3 \pm 0.05\, \mu m\, s^{-1} \qquad (5)$$

Para esta velocidad, la microsegregación presente en los crecimientos celulares tiende a desaparecer como consecuencia de la disminución en la velocidad de

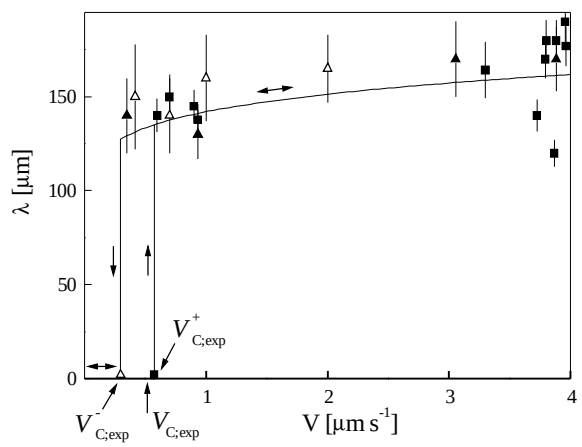


Figura 3: Amplitud de las perturbaciones vs. velocidad de avance de la interfaz. Símbolos: ■ velocidad creciente, ▲▲ : velocidad decreciente . Línea llena: interpretación como una bifurcación subcrítica.

avance de la interfaz[16-18].

Observando las ecuaciones (4) y (5) podemos asignar un comportamiento de histéresis para los valores de la velocidad crítica correspondiente a la transición de plano a celular, o sea

$$V_{C,Exp}^{-} < V_{C,Exp} \lesssim V_{C,Exp}^{+} \qquad (6)$$

El comportamiento puede ser separado en dos partes. En el primer caso se parte de una interfaz estable y plana. Podemos pensar que aplicar la hipótesis de pequeñas perturbaciones es aún válido y por lo tanto la velocidad predicha está en acuerdo razonable con la ecuación (2). En el segundo caso, se parte de un espaciado inicial, de modo que debe utilizarse una expansión no lineal para perturbaciones finitas y pequeñas[5,6,8].

En la *Figura 3* se representa la longitud de onda de las perturbaciones vs. la velocidad de avance de la interfaz S-L. Las flechas representan el camino de la bifurcación según se parte desde una interfaz plana de crecimiento para establecer una estructura celular, a la velocidad $V_{C,Exp}^{+}$ con velocidad creciente, para luego, partiendo de una estructura celular, establecer una microestructura plana a la velocidad $V_{C,Exp}^{-}$, con velocidad decreciente. En la *Figura 3* se puede apreciar que la longitud de onda de las perturbaciones es del orden de $\lambda_C \approx 125\,\mu m$. El valor esperado teóricamente para la longitud de onda de las perturbaciones bajo condiciones de estabilidad neutral para el sistema *Al-0.5%Cu* y un gradiente $G_L = 2.5\ K\ mm^{-1}$ es del orden de $\lambda_C \approx 520\,\mu m$, es decir un factor 4.2 respecto a los valores hallados experimentalmente. Este hecho estaría de acuerdo con las predicciones teóricas de Cheveigne et al.[12], quienes citan una diferencia de entre 4.5 y 6 para el sistema AlCu diluido. La diferencia suele ser atribuida a las técnicas de observación utilizadas[8], como así también al hecho que el espaciado observado puede no ser el crítico, sino el que se hace visible como resultado de la combinación de las longitudes de onda que se inestabilizan en las cercanías del umbral[20].

La *Figura 4* es la representación equivalente del mapa de estabilidad de este sistema, calculado como una expansión lineal de las perturbaciones para la zona de bajas velocidades de crecimiento[1]. La zona encerrada entre las dos ramas encierra las longitudes de onda con velocidad positiva de crecimiento, por lo que representa la región inestable para el frente plano de solidificación. La línea punteada central es la longitud de onda con la máxima velocidad de crecimiento. En la región inferior, las líneas llenas coinciden en un punto con la línea punteada, correspondiendo a una única longitud de onda crítica λ_C. Las líneas inferiores demarcan una proyección de dicho diagrama para contener los puntos correspondientes a la situación de crecimiento con velocidad decreciente. Cheveigné et al.[12] predicen que la diferencia entre V_C^+ y V_C^- estaría en el orden de $0.1V_C$ para el sistema *Al-Cu* diluido. Experimentalmente los resultados de este trabajo arrojan valores mucho mayores, en el rango de $0.4V_C$ para dicha diferencia.

IV. Conclusiones

Se ha estudiado el comportamiento de la transición de plano a celular en forma experimental en el sistema *Al-0.5%Cu* durante la solidificación unidireccional de muestras volumétricas. Se encontró que el umbral para la transición crítica $V_{C,Exp}$ está en buen acuerdo con las predicciones de Mullins y Sekerka para crecimientos desarrollados a velocidad constante. Para los crecimientos desarrollados a velocidad creciente el umbral $V_{C,Exp}^{+}$ está en un valor muy cercano a $V_{C,Exp}$,

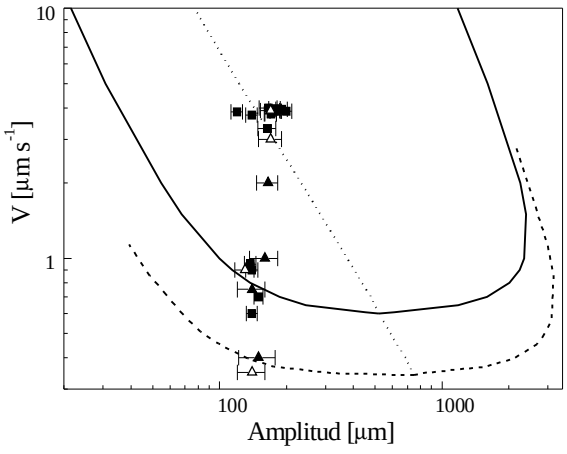


Figura 4: Representación equivalente del mapa de estabilidad del sistema Al-0.5%Cu

mientras que a velocidad decreciente, $V^{-}_{C,Exp}$ resulta menor, tal que aparece una histéresis para la velocidad a la que ocurre la transición de plano a celular. De este modo, es posible concluir que la transición de plano a celular durante la solidificación unidireccional es subcrítica, detectándose una diferencia en la longitud de onda crítica en un factor 4.2 por debajo del valor teórico predicho por la teoría de perturbaciones. Por último, la variación de velocidades en el umbral fue mayor que la propuesta teóricamente por Cheveigne et al[(12)].

Agradecimientos: Este trabajo fue desarrollado en el IFIMAT - Universidad Nacional del Centro - CICPBA y fue soportado parcialmente por CICPBA (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires), CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) y SeCyT - UNICEN (Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional del Centro).

Referencias

1- H. Biloni and W. J. Boettinger, en *Physical Metallurgy*, Ch. 8: Solidification, R. W. Cahn and P. Haasen eds. Elsevier Science BV (1996) 669.
2- W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers, *Acta Metall.* **1** (1953) 428.
3- W. W. Mullins and R. F. Sekerka, *J. App.Phys.*, **35** (1964) 2.
4- R. Trivedi and W. Kurz: *Acta Metall. Matter.* **42** (1994) 15.
5- D. J. Wollkind and L. A. Segel, *Phil. Trans. R. Soc. London*, **268** (1970) 351.
6- R. Sriranganathan, D. J. Wollkind and D. B. Oulton, *J. Crystal Growth*, **62** (1983) 265.
7- B. Caroli, C. Caroli and B. Roulet, *J. Crystal Growth* **68** (1984) 677.
8- D. Liu, L. M. Williams and H. Z. Cummins, *Phys. Rev.* **E50** (1994) 4286.
9- J. S. Langer, *Rev. Modern Phys.* **52** (1980) 1.
10- J. S. Kirkaldy, *Metall. Trans.* **24A** (1993) 1689.
11- H. Haken: *Synergetics. An Introduction*, 3rd ed. Springer-Verlag (1983).
12- S. Cheveigne, C. Guthmann, P. Kurowsky, E. Vicente and H. Biloni, *J. Crystal Growth*, **62** (1983) 265.
13- S. Cheveigné, C. Guthmann, M. M. Lebrun: *J. Physique*, **47** (1986) 2095.
14- M. A. Eshelman, R. Trivedi: *Acta Metall.*, **35** (1987) 2443.
15- O. Fornaro, H. Palacio, *Scripta Metal. Mater.*, **31** (1994) 1265.
16- O. Fornaro, H. Palacio, *Scripta Matter.*, **36** (1997) 439.
17- O. Fornaro, "Inestabilidades Morfológicas en la Solidificación Unidireccional de Aleaciones FCC: Al-Cu Diluidas", Tesis de Doctorado en Física, Fac. Cs. Exactas, Universidad Nacional del Centro (1997).
18- O. Fornaro, H. Palacio and H. Biloni, MRS, Materials Research Society **vol. 481**, (1998) 21.
19- W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of solidification*, 3rd ed. Trans. Tech. Publications (1989).
20- B. Billia and R. Trivedi, en *Handbook of crystal growth*, **vol I,** Ch. 14: Pattern formation in crystal growth, D. T. J. Hurle eds. (1993) 1140.