ESTRUCTURAS SECUNDARIAS DE SEGREGACIÓN EN ALEACIONES Al-Cu DILUIDAS SOLIDIFICADAS UNIDIRECCIONALMENTE

Osvaldo Fornaro[†] y Hugo A. Palacio[‡]

IFIMAT: Instituto de Física de Materiales Tandil
Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires
Pinto 399 (B7000GHG) Tandil, Argentina
*email:*ofornaro@exa.unicen.edu.ar

[†] *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas*
[‡] *Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires*

Se desarrollaron crecimientos unidireccionales de la aleación diluida Al-0.2 % Cu en peso bajo condiciones de solidificación controladas. El análisis metalográfico de las estructuras secundarias de segregación, sobre las paredes celulares y por detrás de la interfaz sólido-líquido (S-L), entrega información acerca del efecto del las condiciones locales de solidificación que determina la microsegregación. Para explicar la evolución de la subestructura de segregación en función del parámetro $\left(\frac{G_L}{VC_0}\right)$, se propone un mecanismo basado en la teoría de estabilidad morfológica.

Directional growth of dilute Al-0.2wt.%Cu alloys, was performed under controlled solidification conditions. The metallographic analysis of the secoundary segregation patterns, located on the cellular walls and behind the solid-liquid (S-L) interface, gives information about the effect of the local solidification conditions that determines the microsegregation. In order to explain the evolution of the solidification substructure as a function of the parameter $\left(\frac{G_L}{VC_0}\right)$, as well as the small segregated instabilities detected at the cellular walls, a mechanism based on the morphological stability theory is proposed.

PACS numbers: 81.30.Fb, 45.70.Qj

I. INTRODUCCIÓN

Durante la solidificación unidireccional de aleaciones diluidas, la teoría de estabilidad morfológica[1–3] define las condiciones bajo las cuales una interfaz sólido-líquido (S-L) inicialmente plana puede tornarse inestable. De acuerdo a esta teoría, a bajas y moderadas velocidades de solidificación el criterio de Sobreenfriamiento Constitucional (CS) puede ser aplicado, y la expresión clásica de Tiller y colaboradores[4] puede ser considerada válida[5]. Desde este punto de vista, la disminución del parámetro $\left(\frac{G_L}{VC_0}\right)$, ($G_L$: Gradiente térmico en el líquido en frente a la interfaz S-L, V: Velocidad de avance del frente de solidificación, C_0 Composición nominal de la aleación) controla la evolución de la interfaz S-L desde plana a dendrítica.

Trabajos extensivos se han desarrollado en este aspecto, tanto en aleaciones diluidas, entregando información en una simetría de 3D, como en sistemas orgánicos transparentes, en simetrías 2D. En el primer caso, las siguientes etapas pueden ser definidas[6]: (i) interfaz Sólido-Liquido (S-L) plana; (ii) nodos o depresiones en la interfaz S-L; (iii) celdas elongadas o bidimensionales; (iv) celdas regulares o hexagonales; (v) celdas con brazos o distorsionadas; (vi) celdas dendríticas o crecimiento cooperativo dendrítico. El estado actual del conocimiento no es claro respecto a los mecanismos involucrados en la evolución de las diferentes etapas. En la literatura solamente aparecen algunos conceptos tales como el mecanismo de nodos[6,7], diferentes expresiones para la transición desde las etapas (v) a (vi)[8–10] y trabajos teóricos respecto a la formación de algunas de las etapas discretas (ii), (iii) y (iv) sin discutir la transición entre ellas[11–13]. Además de esto, los detalles de la microsegregación en la zona intercelular fueron analizados solo en algunos detalles. Por estas razones, consideramos que un trabajo de análisis metalográfico detallado, desarrollado en el sistema Al-Cu diluido podría aclarar algunas áreas: i) la formación de distintas estructuras de segregación de muestras crecidas unidireccionalmente bajo diferentes condiciones del parámetro $\left(\frac{G_L}{VC_0}\right)$; y ii) analizar los posibles mecanismos asociados con las transiciones entre diferentes estructuras.

El objetivo fundamental de este trabajo es evaluar los detalles de la subestructura de microsegregación y obtener una relación de tales estructuras y su evolución con las condiciones de solidificación, dadas durante la solidificación unidireccional del sistema diluido Al-0.2 %Cu en peso, utilizando análisis metalográfico de las muestras, fundamentalmente entre las etapas (ii) a (v).

II. EXPERIMENTAL

Fueron desarrollados crecimientos unidireccionales de muestras de la aleación Al-0.2%Cu en peso. Detalles de la preparación, crecimiento, control de las condiciones térmicas y velocidad de crecimiento G_L y V, y mé-

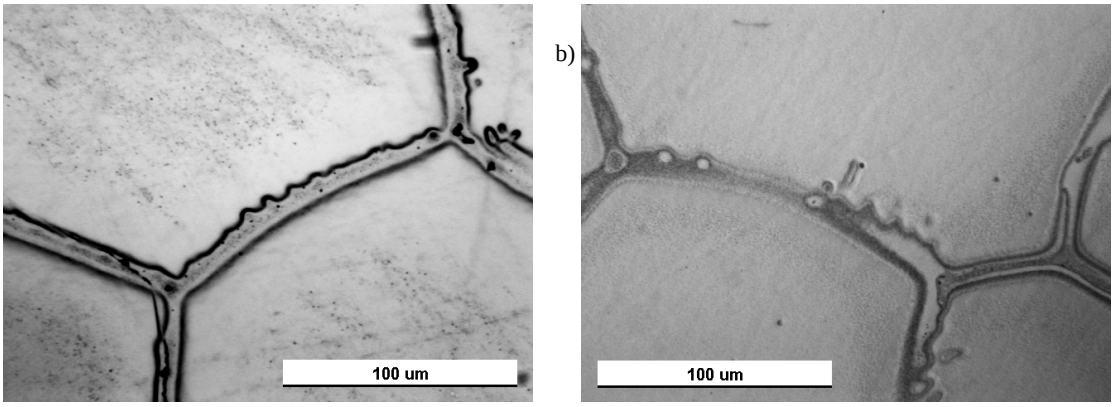

Figura 1: Perturbaciones laterales durante el crecimiento celular. Muestras crecidas a $G_L = 25$ K/cm. a) $V = 1.2\,10^{-3}$ cm/s; 0.25 cm de la interfaz templada; b) $V = 1.3\,10^{-3}$ cm/s; muestra sin templado.

todos de templado de la interfaz S-L fueron publicados previamente[14–16]. En algunas ocasiones, las muestras fueron crecidas hasta una longitud aproximada de 10 cm y no fueron templadas, con el propósito de comparar las estructuras resultantes.

El análisis de la microestructura requiere de gran atención en la preparación de las muestras. La microestructura fue observada tanto en cortes longitudinales como transversales respecto a la dirección de crecimiento. La superficie fue preparada por pulido mecánico hasta papel 600 y luego con solución de alcohol y polvo diamantado de 6 a 1 μm. El pulido electrolítico con 2-butoxy-etanol, 80 ml; glicerina, 10 ml; $HClO_4$, 10 ml; con cátodo de aluminio y una tensión de 33 V, durante 15 a 60 s, entrega una adecuada terminación superficial y permite obtener un buen contraste a alto aumento. Para revelar y resaltar la microestructura, se utilizó la solución de: agua destilada, 190 ml; HCl, 20 ml; HNO_3, 5 ml; HF, 2 ml. Esta solución afecta selectivamente zonas ricas en Cu, tales como el eutéctico Al-Cu o zonas enriquecidas en Cu, brindando diferentes relieves. En algunas ocasiones, esta solución fue diluida al 33% para hacer más lenta la reacción. El tiempo de ataque fue aproximadamente de 20 s a temperatura ambiente .

III. RESULTADOS

Es conocido el hecho que desde un punto de vista cualitativo, para una dada composición de una aleación con coeficiente de partición $k_0 < 1$, según el valor $\left(\frac{G_L}{VC_0}\right)$ disminuye, un crecimiento plano puede evolucionar hacia una subestructura donde zonas enriquecidas corresponden a depresiones en la interfaz S-L. También es conocido que aún para composiciones muy bajas, la concentración de los nodos puede alcanzar la composición eutéctica[17,18].

Los resultados del presente trabajo muestran que la evolución de la subestructura de la etapa (ii) a la (v) presenta una característica común: nodos eutécticos unidos por paredes segregadas con ondulaciones laterales. Esta característica ha sido estudiada en secciones transversales de las muestras crecidas a velocidades de solidificación de bajas a moderadas. La Fig. 1 a) corresponde a la microsegregación intercelular en un corte 2.5 mm por debajo de la interfaz templada. La micrografía corresponde a un crecimiento celular. Para descartar la presunción que la subestructura en la pared celular fuera efecto de la solidificación final del último líquido atrapado durante el templado, las observaciones fueron realizadas a diferentes distancias desde la interfaz templada al mismo tiempo que se realizaron crecimientos obtenidos sin el proceso final de templado. La Fig. 1 b) muestra una estructura muy similar en una muestra sin templado. Es claro que las inestabilidades laterales forman parte de un fenómeno que puede ser interpretado como existente durante todo el proceso de solidificación.

Para interpretar la microsegregación durante el crecimiento, estudiamos muestras crecidas con morfologías desde la etapa (ii) nodos, hasta la (v) celdas irregulares. La Fig. 2 muestra una secuencia de micrografías obtenidas para un dado valor de G_L (25 K/cm) y ordenadas con V creciente. La Fig. 2 a) muestra nodos eutécticos, algunos de ellos interconectados por áreas microsegregadas. Estas paredes corresponden a depresiones de la interfaz S-L enriquecida en soluto pero sin alcanzar necesariamente la composición eutéctica. La Fig. 2 b) y c) corresponden a la formación de estructuras bidimensionales o celdas bidimensionales, donde puede apreciarse que las paredes presentan áreas de diferente concentración y algunas inestabilidades laterales en algunas regiones. Con el incremento de V, la estructura evoluciona hacia celdas hexagonales. En la Fig. 2 d) puede verse una estructura de bandas, cercana a la formación de celdas. Los vértices de la estructura muestra precipitación eutéctica que actúa como anclaje de la estructura, dando forma final a los hexágonos. Una estructura más regular aparece en la Fig. 2 e) en donde en las regiones de las paredes celulares en las que existe una concentración que no alcanza la eutéctica, pueden apreciarse las mismas perturbaciones laterales. Finalmente, la Fig. 2 f) muestra una típica subestructura irregular, en donde

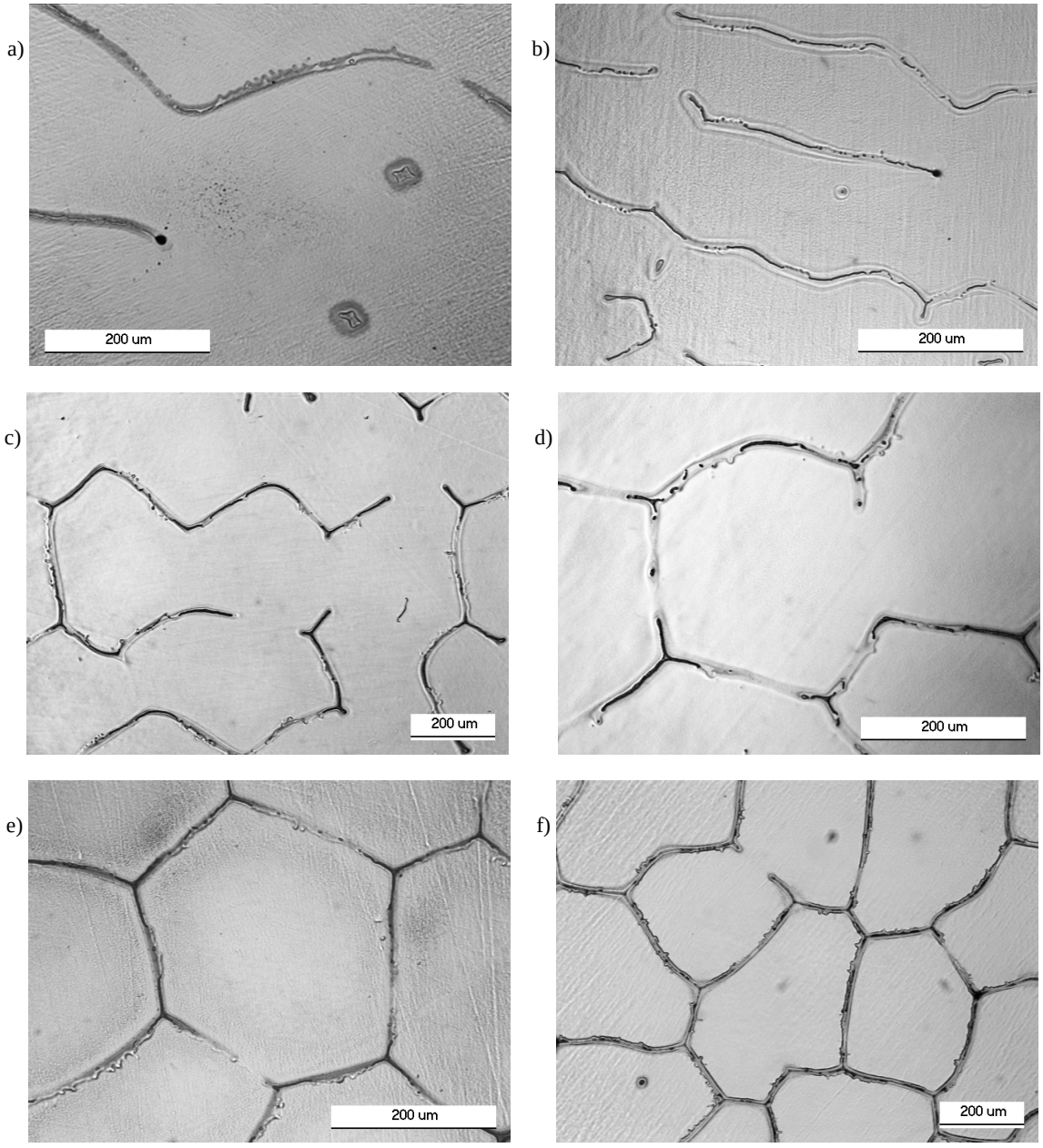

Figura 2: Vista transversal de muestras de Al-0.2.%Cu para $G_L = 25$ K/cm y velocidad V creciente: a) nodos interconectados, $V = 5.2 \cdot 10^{-4}$ cm/s; b) bandas a $V = 1 \cdot 10^{-3}$ cm/s c) celdas bidimensionales, $V = 1.1 \cdot 10^{-3}$ cm/s; d) proto-celda, $V = 1.2 \cdot 10^{-3}$ cm/s; e) celdas regulares hexagonales, $V = 1.3 \cdot 10^{-3}$ cm/s; f) celdas irregulares, $V = 2 \cdot 10^{-3}$ cm/s.

nuevamente aparecen las mismas irregularidades sobre las paredes celulares.

Una situación similar puede observarse en la dirección longitudinal según aumenta V. En la Fig. 3 a) puede observarse el corte longitudinal de un crecimiento celular regular. Sobre la pared intercelular puede observarse que aparece regularmente una pequeña variación en el grosor de la misma y en algunos casos de su composición. En la misma Figura, puede verse que la pared es suave de un lado y rugosa del otro. Cuando V aumenta un poco más, como en la Fig. 3 b) se puede apreciar que el crecimiento lateral permite que tenga lugar la precipitación nodal eutéctica, que al actuar como anclaje de algunos puntos de la pared promueve la formación de un segundo espaciado. Sin embargo, en este caso no se trata de un espaciado secundario, en vista que aún no es un crecimiento del tipo dendrítico.

Al medir las longitudes de onda presentes en todo el rango analizado, dos tipos diferentes fueron notados: el espaciado primario λ_1 con el significado usual, correspondiente a la distancia entre nodos eutécticos y con un valor situado entre 150 a 300 μm, y un espaciado mas peque-

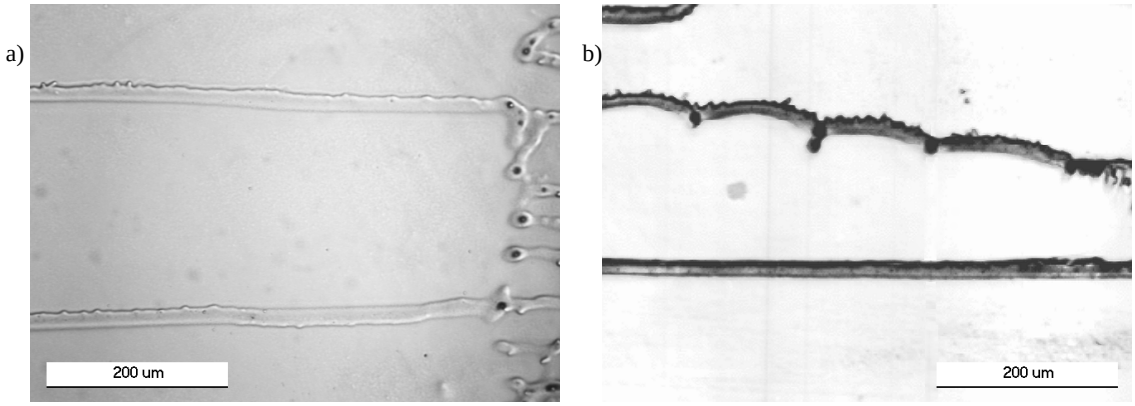

Figura 3: Vista longitudinal de muestras de Al-0.2%Cu crecidas unidireccionalmente con $G_L = 25$ K/cm. El crecimiento es de izquierda a derecha. a) Inestabilidades laterales para $V = 1.2 \cdot 10^{-3}$ cm/s; b) el crecimiento lateral promueve la precipitación nodal, $V = 1.3 \cdot 10^{-3}$ cm/s.

ño, que fue denominado λ_{min} con un rango comprendido entre 15 a 25 μm, y que tiene una dependencia lineal con la velocidad. Se encontró además que existe una relación $\frac{\lambda_1}{\lambda_{min}} \approx 12$ entre ellas que se mantiene en el rango de velocidades estudiado.

IV. DISCUSIÓN

Al analizar los resultados obtenidos, el cuadro de la microsegregación entre las etapas (i) y (v) aparece simplificado por el hecho que la precipitación de nodos eutécticos está presente en todas las microestructuras. Este hecho ya es de importancia y de utilidad desde el punto de vista tecnológico, debido a la influencia que el eutéctico microsegregado tiene sobre las propiedades físicas y químicas de las muestras fundidas. Sin embargo, puede ser interesante especular sobre el origen de λ_1 y λ_{min} por razones académicas.

Es aceptado que la morfología de crecimiento puede ser derivada de la teoría de estabilidad morfológica[3]. Asumiendo que un frente inicialmente plano creciendo en la dirección z y avanzando a una velocidad V, es perturbado por una función dependiente de la posición y tiempo

$$z = \delta \exp\left(\sigma t + \mathbf{i} 2\frac{\pi x}{\lambda}\right) \qquad (1)$$

donde δ es la amplitud de la perturbación, λ es la longitud de onda, la tasa de crecimiento de la perturbación σ puede determinarse bajo una aproximación lineal para pequeños valores de δ[6]. La solución de σ es una función que incluye tres términos, con dependencia térmica, difusiva y capilar

$$\sigma = m_L G_C \xi_C - G - \frac{4\pi^2 T_m \Gamma}{\lambda^2} \qquad (2)$$

Valores negativos de σ para todo λ determinan un comportamiento estable del frente plano, valores positivos, una condición inestable, y el caso particular $\sigma = 0$ define el límite estabilidad-inestabilidad. En la ecuación (2) T_m corresponde a la temperatura de fusión en equilibrio del solvente, Γ es el coeficiente de Gibbs, G es el gradiente de temperatura promediado entre el sólido y el líquido con las conductividades térmicas $G = \left(\frac{\kappa_S G_S + \kappa_L G_L}{2\overline{\kappa}}\right)$ donde $\overline{\kappa} = (\kappa_S + \kappa_L)/2$ es el promedio entre las conductividades térmicas del sólido y el líquido. G_C es el gradiente de composición, que para un frente plano avanzando a velocidad constante puede escribirse $G_C = \left(\frac{VC_0(k_0-1)}{k_0 D_L}\right)$ y ξ_C es un parámetro dado por

$$\xi_C = 1 + \frac{2k_0}{1 - 2k_0 - \left[1 + \left(\frac{4\pi D_L}{V\lambda}\right)^2\right]^{1/2}} \qquad (3)$$

que se mantiene cercano a la unidad, salvo en condiciones de solidificación rápida.

Para una dada velocidad de crecimiento entre V_C (Sobreenfriamiento Constitucional Modificado) y V_{abs} (Criterio de Estabilidad Absoluta), σ es positiva para un rango de longitudes de onda[6,19], mostrando un máximo para una longitud de onda intermedia σ_M. Los puntos donde $\sigma = 0$ definen la condición de estabilidad marginal para dos longitudes de onda $\lambda_0^{\pm}$ distintas.

Un crecimiento plano inestable, tendría por lo tanto un espaciado primario determinado por la contribución de un conjunto de longitudes de onda que estén en el rango dado por $\lambda_0^{\pm}$. Esta situación está representada en la Figura 4. En la misma se ha representado en la parte inferior el mapa de estabilidad para el sistema Al-0.2 %Cu en la zona de bajas velocidades de crecimiento. A modo de ejemplo, en la parte superior puede observarse la forma de σ para una dada velocidad. los puntos $\lambda_0^{\pm}$ y σ_M son transportados para cada velocidad al gráfico inferior. En la misma Figura se han agregado las determinaciones experimentales del espaciado primario obtenidas para nodos, bandas, celdas y celdas irregulares. Se puede apreciar que los valores experimentales de λ_1 están cercanos a la línea de σ_M, por lo que se puede deducir que las longitudes de onda con

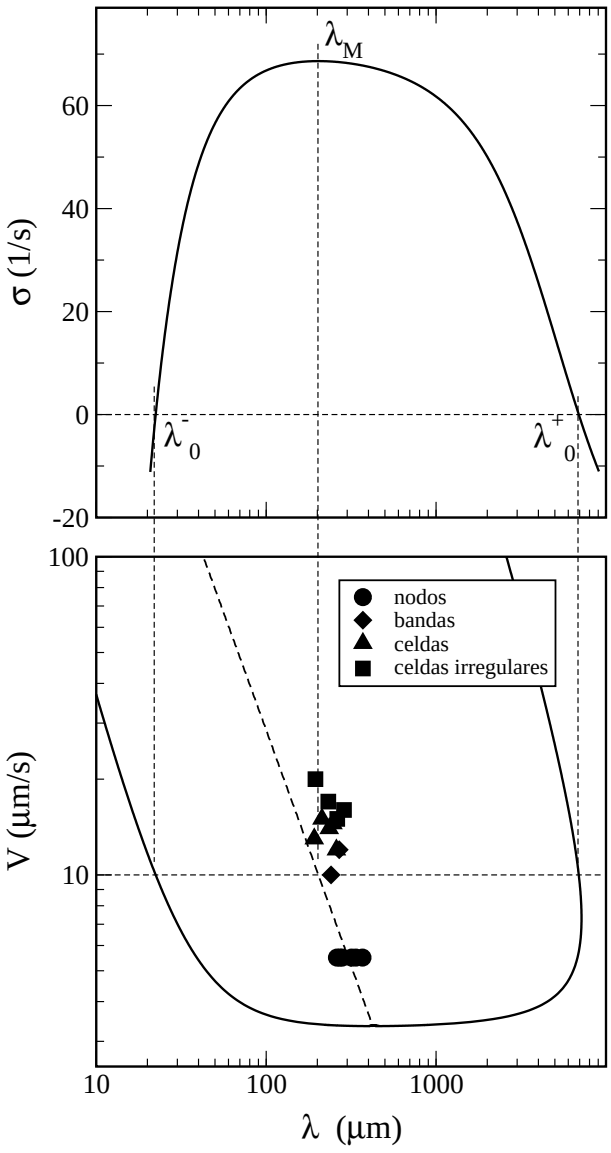

Figura 4: Mapa de Estabilidad para Al-0.2% Cu en peso, calculado para $G_L = 25K/cm$. a) Velocidad de propagación de las perturbaciones, $V = 10\mu$m/s; b) Los puntos corresponden a determinaciones experimentales de λ_1.

mayor velocidad de propagación son las que en mayor medida contribuyen a la formación del espaciado. Esto es similar a predicciones numéricas para simetrías de 2D para velocidades intermedias y rápidas[20].

Por otro lado λ_{min} es considerablemente menor que λ_1 debido a que las condiciones de solidificación durante el crecimiento lateral son muy diferentes a las del frente. En la Figura 5 se han representado λ_1 y λ_{min} en función de la velocidad de crecimiento. Puede verse que la relación entre ambas se mantiene prácticamente constante en aproximadamente $\frac{\lambda_1}{\lambda_{min}} \approx 12$.

Del análisis de las subestructuras de segregación y del mapa de estabilidad, es posible sugerir:

1. Las inestabilidades intercelulares bajo estudio aparecen como consecuencia del crecimiento lateral de las celdas, atrapando líquido enriquecido. Esto sucede en cercanías de la interfaz S-L. Debido a la geometría de las celdas, la velocidad normal en los laterales es menor que la del frente de solidificación. Al mismo tiempo, el gradiente térmico también es menor que en el frente, aunque la composición se incrementa de su valor nominal. La condición resulta en condiciones locales de solidificación que pueden llegar a ser inestables.

2. Cuando la solidificación del líquido intercelular termina, la morfología de las interfaces de ambas celdas pueden diferir. Como consecuencia de esto, una de ellas puede ser plana mientras que la otra puede ser ondulada. Este efecto se ha observado metalográficamente y se ha mostrado en las fotos de las Figuras 1, 2 y 3.

Por consiguiente, la evolución de la subestructura de segregación y el mapa final de segregación para cada una de las etapas de la evolución, es, bajo nuestras condiciones experimentales el resultado de la superimposición de mecanismos que pueden explicarse utilizando cualitativamente la teoría de estabilidad morfológica a diferentes escalas. La evolución desde el frente plano hasta las celdas irregulares se produce por precipitación nodal a distancias gobernadas por las longitudes de onda de mayor velocidad de propagación. Al mismo tiempo y debido a esta precipitación nodal, existen zonas enriquecidas de soluto que

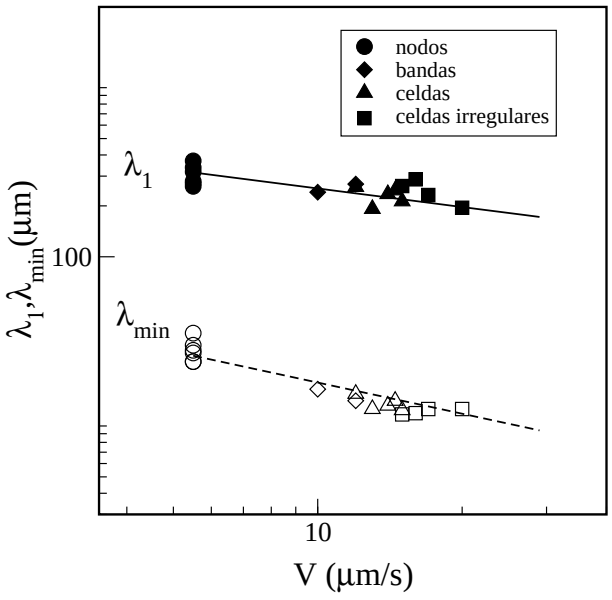

Figura 5: Espaciado primario y mínimo vs. velocidad de crecimiento para nuestras experiencias

pueden crecer localmente bajo condiciones inestables, generando un segundo espaciado λ_{min}.

V. CONCLUSIONES

Muestras de la aleación Al-0.2%Cu fueron crecidas unidireccionalmente bajo condiciones similares del gradiente térmico. Según la velocidad aumenta, se hallaron diferentes transiciones de la morfología, desde plana, nodos, bandas, celdas y celdas irregulares que fueron caracterizadas a través del análisis metalográfico de la microsegregación. Durante diferentes transiciones, el mecanismo de nodos parece ser responsable de la evolución de la subestructura, a través de la precipitación de eutéctico, que tiene el rol de fijar la estructura.

Durante la transición de plano a bandas, los nodos retrasan la interfaz en ciertos puntos de modo que puede definirse un espaciado. De bandas a celdas el fenómeno es similar, siendo tal espaciado igualmente distribuido. Durante la transición de celdas regulares a irregulares la precipitación nodal es un poco desordenada y consecuentemente la etapa celular irregular tiene un rango mayor de existencia.

En algunos casos se observaron precipitaciones de segundo orden sobre las paredes celulares en las que existían ondulaciones, ocasionadas por variaciones en la concentración que permitían la formación de eutéctico.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido desarrollado en el IFIMAT (Instituto de Física de Materiales Tandil) y soportado parcialmente por CICPBA (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires), CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) y SeCyT-UNCPBA (Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires).

REFERENCIAS

[1] R. F. Sekerka. *Physica D*, 12:212–214, 1984.
[2] S. R. Coriell, G. B. McFadden, and R. F. Sekerka. *J. Crystal Growth*, 100:459, 1990.
[3] S. R. Coriell and G. B. McFadden. *Morphological Stability*, volume I of *Handbook of Crystal Growth*, chapter 12, page 785. D. T. Hurle, 1993.
[4] W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter, and B. Chalmers B. *Acta Metall.*, 1:428–437, 1953.
[5] R. Trivedi and W. Kurz. *Acta Metall. Mater.*, 42:15–23, 1994.
[6] H. Biloni and W. J. Boettinger. *Solidification*, volume II of *Physical Metallurgy*, chapter 8, pages 669–842. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 4th edition, 1996.
[7] H. Biloni, R. di Bella, and G. F. Bolling. *Trans. Met. Soc. AIME*, 239:2012, 1967.
[8] W. A. Tiller and J. W. Rutter. *Can J. Phys.*, 34:96, 1956.
[9] B. Chalmers. *Principles of Solidification.* Wiley and Sons, New York, 1964.
[10] W. Kurz and D. J. Fisher. *Acta Metall.*, 29:11–20, 1981.
[11] D. J. Wollkind and L. A. Segel. A non linear stability analysis of the freezing of a dilute binary alloy. *Phil. Trans. R. Soc. London A*, 268:351–380, 1970.
[12] J. D. Wollkind, R. Sriranganathan, and D. B. Oulton. Interfacial patterns during plane front alloy solidification. *Physica D*, 12:215–240, 1984.
[13] B. Carolí, C. Carolí, and Roulet B. *J. Crystal Growth*, 76:31–49, 1986.
[14] O. Fornaro and H. Palacio. *Scripta Mater.*, 31:1265–1270, 1994.
[15] O. Fornaro and H. Palacio. *Scripta Mater.*, 36:439–445, 1997.
[16] O. Fornaro, H. Palacio, and H. Biloni. *Mat. Res. Soc.*, 481:21–26, 1998.
[17] H. Biloni, G. F. Bolling, and H. A. Domian. *Trans. Met. Soc. AIME*, 233:1926, 1965.
[18] M. C. Flemings. *Solidification Processing.* McGraw Hill, New York, 1974.
[19] R. Trivedi and W. Kurz. *Acta Metall.*, 34:1663–1670, 1986.
[20] W.J. Boettinger and J.A. Warren. *Journal of Crystal Growth*, 200:583–591, 1999.