SOLIDIFICACIÓN UNIDIRECCIONAL DE ALEACIONES BINARIAS DILUIDAS

DIRECTIONAL SOLIDIFICATION OF DILUTE BINARY ALLOYS

Osvaldo Fornaro, Hugo A. Palacio[*] y Heraldo Biloni[*]

IFIMAT: Instituto de Física de Materiales Tandil

Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires
Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires

Email: ofornaro@exa.unicen.edu.ar

(*) Investigador CICPBA

Se estudió experimentalmente el comportamiento de la interfaz sólido líquido durante la solidificación unidireccional de aleaciones *Al-Cu* diluidas. Para tal fin se desarrollaron experiencias bajo condiciones estrictamente controladas de la evolución de la velocidad de avance de la interfaz sólido-líquido (V) y del gradiente de temperatura frente a la interfaz S-L (G_L). La formación de microestructuras celulares o dendríticas es influenciada por los perfiles de microsegregación y térmicos desarrollados por delante de la interfaz durante el crecimiento cristalino. Se estudiaron entonces las dos transiciones morfológicas más relevantes: (i) Transición plano-celular y (ii) transición celular dendrítica. La utilización de técnicas de congelado de la interfaz durante el crecimiento cristalino y el posterior análisis metalográfico en cortes longitudinales y transversales a la dirección de crecimiento permitieron determinar los mecanismos de transición y asociarlos a la variación de los parámetros G_L y V.

We carried out an experimental study about the behaviour of the solid-liquid interface during directional solidification of dilute *Al-Cu* alloys. For such propose several experiments under strictly controlled conditions for the interface velocity (V) and thermal gradient (G_L) in front of it, were performed. The formation of cellular or dendritics microstructures is influenced by segregation and thermal profiles developed in front of the interface during the crystal growth. We study the two more relevant morphological transitions: (i) Planar to cellular and (ii) cellular to dendritics transitions. The use of interface quenching during the crystal growth and further metalographic analysis in longitudinal and transverse sections of the samples respect to the growth direction permits us to determine the transition mechanisms and associate them to the variation in the parameters G_L and V.

I. INTRODUCCIÓN

Es sabido que durante la solidificación unidireccional de una aleación binaria, cuando la morfología de la interfaz Sólido-Líquido (S-L) es microscópicamente plana, el perfil de composición en el sólido puede variar sólo en la dirección de crecimiento. Sin embargo, aún si el flujo de calor está siendo controlado de modo tal que sea unidireccional y las isotermas son planas, una interfaz inicialmente plana puede ser inestable frente a pequeñas fluctuaciones en su morfología. Estas variaciones en la composición lateral de la interfaz pueden aparecer entonces en el sólido en una escala que resulta mucho menor que el ancho de las muestras. La teoría de estabilidad morfológica define las condiciones para las cuales una inestabilidad puede ocurrir e inestabilizar una interfaz originalmente plana[1-4]. Un excelente review de esta teoría ha sido recientemente presentado por Coriell y McFadden[4].

Un considerable número de trabajos se han desarrollado por diversos autores para estudiar la evolución de la interfaz S-L tanto en aleaciones diluidas como en aleaciones orgánicas transparentes. Ha quedado bien establecido que según se incrementa la velocidad de avance de la interfaz (V) para una dada concentración inicial (C_0) y gradiente térmico (G_L) son observadas diferentes transiciones en la estructura[5]. En un aspecto cualitativo, una disminución en el parámetro (G_L/VC_0) controla la evolución de la morfología de la interface de plana a dendrítica, pudiendo definir los siguientes estados discretos[6]: i) interfaz plana; ii) nodos o depresiones de la interfaz; iii) celdas elongadas o bidimensionales; iv) celdas regulares o hexagonales; v) celdas irregulares; vi) celdas dendríticas o crecimiento dendrítico cooperativo.

Debido a que la transición de plano a celular no puede ser deducida de un análisis lineal de las perturbaciones, la teoría de estabilidad morfológica fue renovada por medio de un tratamiento dinámico fuera del equilibrio[7-9]. 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 [10]

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

De acuerdo a esto, a segundo orden tenemos las siguientes 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 $(a_0/a_1)^{1/2}$. 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. A primer orden, el valor de la velocidad crítica correspondiente al número de onda crítico q_C para la inestabilidad inicial, ocurre para

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

en donde D_L es 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[10]. Dentro del mismo análisis, la primera deformación de la interfaz corresponderá a una perturbación de longitud de onda

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

Cheveigne et. al. realizaron 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[11]. Se han desarrollado trabajos experimentales fundamentalmente en materiales orgánicos transparentes, tales como tetrabromometano con impurezas de descomposición[12] (CBr_4) o succinonitrilo-acetona[13] ($CH_2CN)_2$, debido a que este tipo de sistemas permite una observación directa de la dinámica de la interfaz.

La primera parte de este trabajo consistió en estudiar sistemáticamente el sistema *Al-0.5%Cu* en la zona cercana a la *Estabilidad Constitucional* para determinar el comportamiento de la interfaz S-L durante la transición de plano a celular y comparar los resultados con las predicciones teóricas de Cheveigne et al. para sistemas metálicos[11]. A continuación, se estudió la evolución de la morfología de plano a celular y celular dendrítica en el sistema fcc Al-Cu diluido, particularmente en *Al–0.2 %Cu* y *Al–0.5 %Cu* para condiciones variables del parámetro (G_L/VC_0) obtenidas a partir de mantener constante G_L y haciendo variar V a lo largo de la experiencia.

II. EXPERIMENTAL

Se desarrollaron crecimientos unidireccionales con el sistema Al-0.2%Cu y Al-0.5 %Cu en peso. La aleación fue preparada en ambos casos partiendo de materiales de alta pureza, fundidos bajo atmósfera controlada de Ar. Para evitar o disminuir la macrosegregación en los prelingotes, fueron colados por depresión directamente en los tubos de cuarzo de 8 mm de diámetro interno por 250 mm de longitud en los que serían posteriormente crecidos. Los tubos de cuarzo estaban revestidos internamente con una capa de pintura base grafito. Algunos de los prelingotes obtenidos fueron seccionados y su composición analizada por medio de espectrofotometría de Rayos X.

Los crecimientos fueron desarrollados en un equipo del tipo de Bridgman de horno móvil y cámara vertical, con corazón de alúmina y dos espiras calefactoras con control independiente de temperatura[14]. El sistema de desplazamiento del horno estaba basado en un motor de paso a paso y una caja de reducción, los cuales permitieron obtener una velocidad de traslación en el rango de 0 a 10 $\mu m\ s^{-1}$. La velocidad de desplazamiento fue medida por medio de un transformador diferencial de variación lineal (LVDT) y un acondicionador de señal[15-17] resultando en una precisión de ± 0.05 $\mu m\ s^{-1}$. Las medidas de temperatura en los especímenes fueron tomadas por medio de termocuplas de CrNi-AlNi incluidas en las probetas. Los datos de temperatura fueron relevados utilizando un conversor analógico-digital de 12 bits y un preamplificador-multiplexor diferencial programable de bajo ruido, con el que se realizó la corrección de junta fría de las termocuplas. El error experimental fue estimado en ± 0.05 °C.

Para el desarrollo de las experiencias fueron seleccionados diferentes gradientes térmicos, que fueron mantenidos fijos durante el transcurso de cada experiencia, según se

Tabla I: Rango de los parámetros de solidificación utilizados en las Experiencias

Aleación	G_L ($°C\ mm^{-1}$)	V ($\mu m\ s^{-1}$)
Al – 0.2 %Cu	3.1 ± 0.05	
Al – 0.5 %Cu	1.5 ± 0.05	de 0.5 a 10 ± 0.05
Al –0.5 %Cu	2.5 ± 0.05	de 0.3 a 10 ± 0.05

puede apreciar en la Tabla I, en el rango de 1.5 a 3.1 ± 0.05 $°C\ mm^{-1}$. La velocidad de la interfaz fue calculada en cada momento por medio de ecuaciones de balance de calor a partir de los datos obtenidos de temperatura en función del tiempo.

La microestructura fue observada tanto en cortes longitudinales como en secciones transversales a la dirección de crecimiento. La superficie fue preparada con pulido mecánico (papel esmeril, hasta paño con polvo de diamante desde 6 hasta 1 μm de tamaño de partícula) y posterior pulido electrolítico con 2 *Butoxi Etanol*, 80 *ml*+ *glicerina*, 10 *ml* + *H Cl* O_4, 10 *ml*, cátodo de *Al* y tensión de 33 V, durante 60 *s*. Para revelar la microestructura se utilizó la solución: Agua destilada, 190 *ml* + *H Cl*, 20 *ml* + *H N* O_3, 5 *ml* + *H F*, 2 *ml*. Esta solución fue diluida al 33 % en algunos casos. El ataque químico se realizaba en tiempos del orden de los 20 *s* a temperatura ambiente[17].

III. RESULTADOS

III.1. Transición plano-celular

Se desarrollaron crecimientos unidireccionales con el Sistema *Al–0.5%Cu* con el propósito de analizar la transición de la estructura de plano a celular. Como introducción al problema, se desarrollaron crecimientos con variables alrededor del valor crítico esperado. Para un valor de gradiente térmico G_L = 2.5 ± 0.05 $°C\ mm^{-1}$ encontramos un valor de velocidad para la transición plano-celular de $V_{C,Exp}$ = 0.5±0.05 $\mu m\ s^{-1}$. Por debajo de esta velocidad, la microestructura era plana y estable, mientras que por encima de este valor, las perturbaciones en el frente tienden a crecer[14,15], como puede apreciarse en la Figura 1-a). El valor teórico esperado de acuerdo a la ecuación (2) es de $V_C = 0.58\,\mu m\,s^{-1}$, de tal modo que el valor experimental hallado está en un acuerdo razonable con el experimental.

A partir de aquí, se desarrollaron experiencias i) a velocidad creciente, partiendo con interfaz plana y un valor de velocidad inferior a *Vc* e ii) inicialmente con microestructura celular y velocidad decreciente, partiendo con una velocidad superior a *Vc*, en ambos casos

a) *b)*

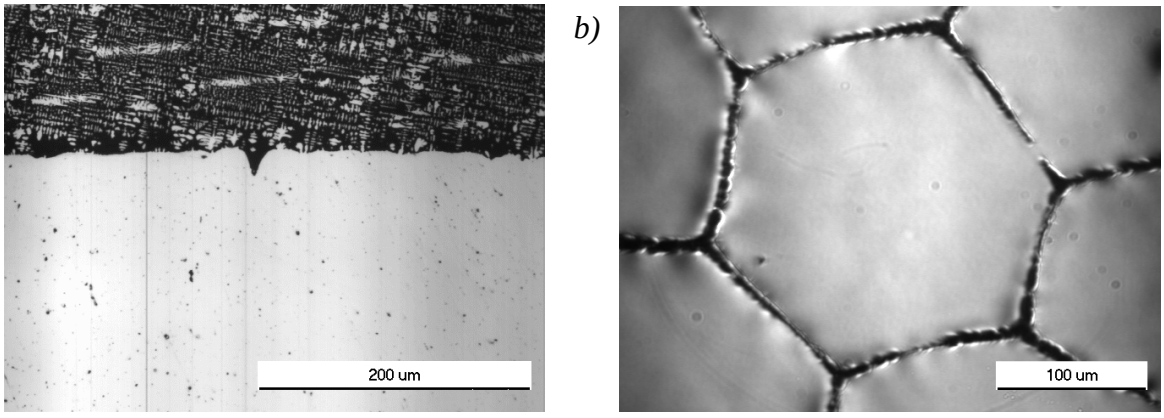


Figura 1: a) Perturbación que tiende a crecer en cercanías de la estabilidad morfológica*;* b) Corte transversal de un crecimiento celular, *Al – 0.5 % Cu*.

Tabla II: Valores de V_C para Al – 0.5 %Cu ; G_L =2.5 °$C\ mm^{-1}$.

$V_C\,(\mu m\,s^{-1})$	$V_{C,\exp}\,(\mu m\,s^{-1})$	$V^{-}_{C,\exp}\,(\mu m\,s^{-1})$	$V^{+}_{C,\exp}\,(\mu m\,s^{-1})$
0.58	0.5 ± 0.05	0.3 ± 0.05	0.57 ± 0.05

pasando a través de *Vc*, con el motivo de provocar un cambio en la estructura. Los resultados obtenidos pueden ser resumidos en que la transición de plano a celular tiene un comportamiento subcrítico, mostrando una histéresis en la evolución de la longitud de onda de las perturbaciones según se aumenta y disminuye la velocidad de avance de la interfaz atravesando el umbral de la transformación[15,16], es decir

$$V^{-}_{C,Exp} < V_{C,Exp} \tilde{<} V^{+}_{C,Exp} \tag{4}$$

Los valores de velocidad crítica hallados en nuestro trabajo están representados en la Tabla II. Además de esto, la longitud de onda crítica que inestabiliza el crecimiento estará dada por la ecuación (3), que para nuestro caso es $\lambda_C = 520\,\mu m$. El valor experimental hallado es $\lambda_{C,Exp} \approx 125\,\mu m$, el cual está por debajo del teórico en un factor 4.2, hecho que está de acuerdo con las predicciones de Cheveigne et al. para este sistema[11]. El esquema del camino de la bifurcación plano-celular puede verse en la Figura 2.

III.2. Desarrollo de las estructuras celulares y celulares-dendríticas

Los crecimientos planos inestables evolucionan hacia una microestructura compuesta por dos fases, en principio de morfología celular. La Figura 1 b) muestra el corte transversal de un crecimiento celular regular. A pesar de la baja concentración de la aleación utilizada, podemos notar precipitación eutéctica en las paredes celulares. Las variaciones locales en la composición del frente de solidificación producen cambios en la curvatura de la interfaz. Este hecho se traduce en la formación de estructuras irregulares con la desaparición de algunas zonas en las paredes.

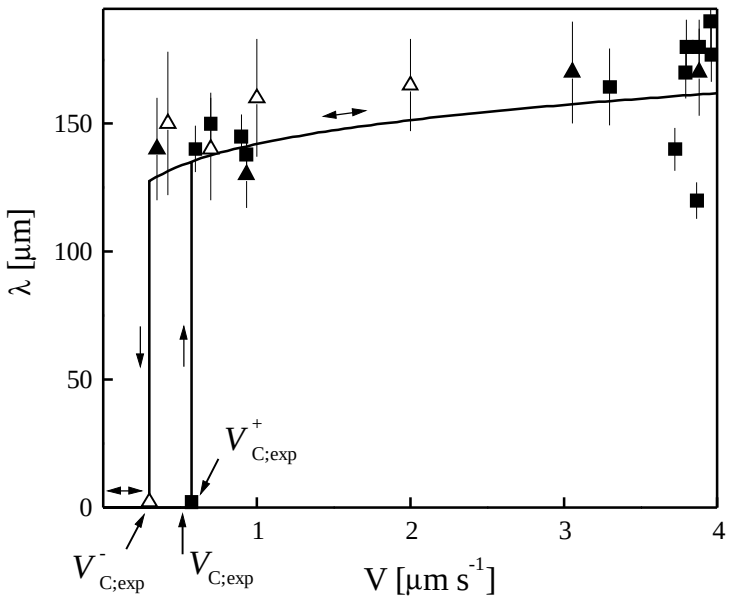
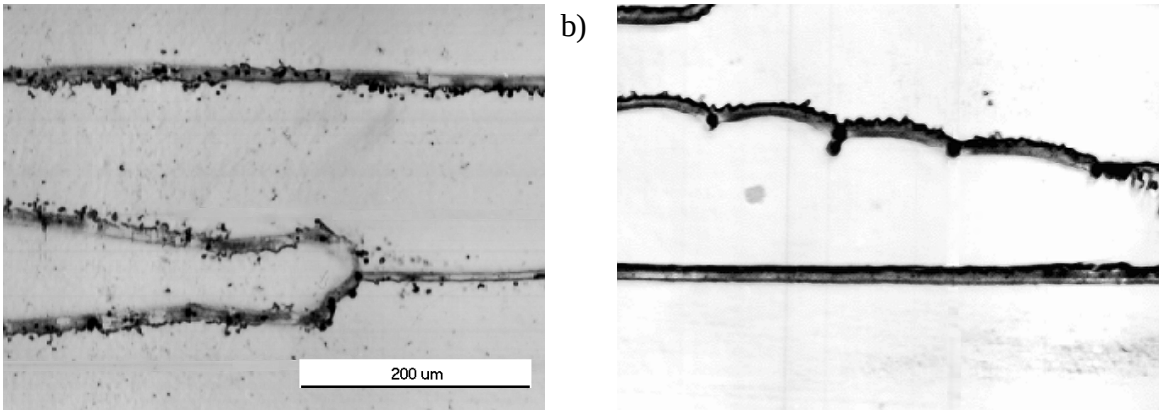


Figura 2: Longitudes de onda de las perturbaciones vs. velocidad de avance de la interfaz. Cuadrados: velocidad ascendente, triángulos sólidos y huecos velocidad decendente; Línea llena: inter-pretación como una bifurcación subcrítica. Sistema *Al-0.5 %Cu*.

a) b)



c)

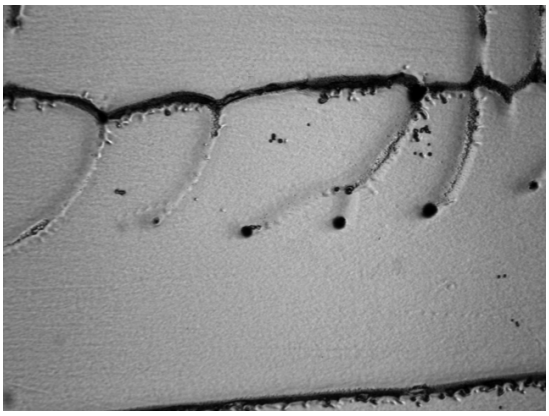


Figura 3: Secuencia de micrografías correspondientes a celdas irregulares en orden de (G_L/VC_0) decreciente, Para el sistema *Al-0.2 %Cu*. El crecimiento se desarrolla de izquierda a derecha. a) perturbaciones en el crecimiento lateral b) nucleación de nodos de composición eutéctica c) aparición del espaciado secundario.

En la Figura 3 se pueden observar los efectos de la manifestación de las inestabilidades morfológicas en la dirección longitudinal respecto a la dirección de crecimiento. La Figura 3-a) es el corte longitudinal de un arreglo de celdas ordenadas. En la misma también puede observarse el mecanismo por el cual se ajusta el espaciado primario. Notamos que no hay eutéctico presente en la pared celular, permitiendo de esta forma que aparezcan perturbaciones que poseen una longitud de onda del mismo orden que las observadas en los cortes transversales a la dirección de crecimiento. El crecimiento lateral permite la formación de un espaciado característico, permitiendo la nucleación de nodos de composición eutéctica, como puede apreciarse en la Figura 3-b). La nucleación de eutéctico provoca, al igual que en el frente de solidificación durante la transición plano-celular, que la interfaz se frene totalmente en ese punto, en la Figura 3c), los nodos han quedado anclados, pero el avance del cristal permite la formación del espaciado secundario. En este caso, no se trata de un crecimiento dendrítico propiamente dicho, sino más bien de un crecimiento celular desordenado. Sin embargo estamos sin duda ante el mecanismo de selección del espaciado, según se puede apreciar en el pasaje de b) a c). Un efecto similar fue visto en muestras delgadas de succinonitrilo - 0.66 % mol salol durante la transformación celular dendrítica[18].

Lo que sucede a continuación es que durante el ajuste del espaciado, los nodos precipitados resultan difíciles de desplazar. Como resultado, el espaciado se ajusta en promedio, respetando estas posiciones fijas, para lo cual necesita crear o destruir paredes celulares, favoreciendo la aparición de celdas irregulares. Esta situación se observa también en la transición celular desordenada a dendrítica, cuando en muestras masivas se da sin cambio evidente en el espaciado, existiendo zonas celulares y otras dendríticas[17,18-20].

En la Figura 4 puede apreciarse un análisis cuantitativo de las inestabilidades presentes en cada caso. La zona de bajas velocidades es la zona de transición plano-celular. Al

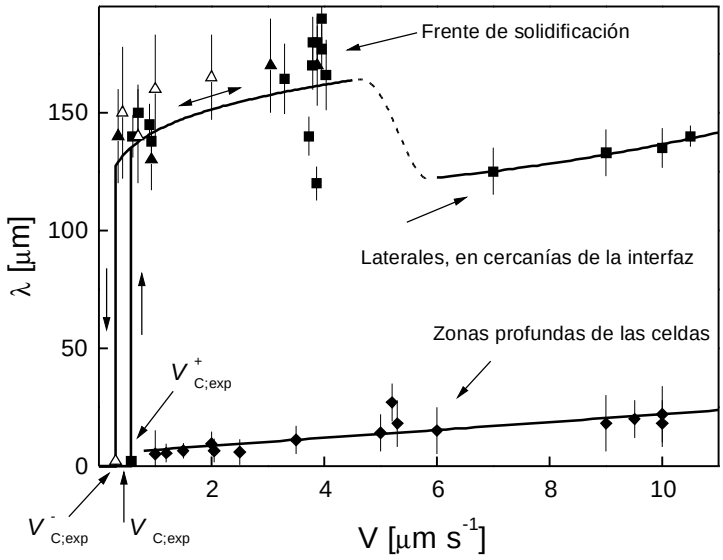


Figura 4: Longitudes de onda de las perturbaciones presentes en el crecimiento plano-celular-celular irregular. Cuadrados: velocidad ascendente, triángulos sólidos y huecos velocidad descendente, para *Al-0.5 %Cu*; Rombos: zonas profundas de las celdas, transversal y longitudinal, para *Al-0.2 %Cu* y *Al-0.5 %Cu*.

perturbarse el frente plano de solidificación se establece una morfología celular de crecimiento. A este nivel aparecen simultáneamente dos tipos de inestabilidades de diferente frecuencia: La de mayor longitud de onda son formadoras del espaciado primario [11,15-17]. Las inestabilidades de menor longitud de onda pueden ser explicadas en base a las condiciones locales durante el crecimiento lateral de las celdas. Su presencia facilita la aparición de eutéctico precipitado fuera de las posiciones de selección del espaciado. Esto fomenta en primera instancia la formación de celdas irregulares, y a mayor velocidad la aparición del espaciado secundario.

IV. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la influencia de las inestabilidades presentes en el crecimiento unidireccional de aleaciones f.c.c. Al-Cu diluidas. Para tal fin se utilizaron los sistemas *Al-0.5%Cu* y *Al-0.2%Cu* en peso. Se pudo concluir que el desarrollo de las inestabilidades generan una transición de plano a celular de tipo subcrítica. Las longitudes de onda presentes en este caso difieren en un factor 4.2 respecto al valor teórico calculado, pero esto constituye un efecto conocido en la literatura en otros sistemas, debiéndose explorar este problema con más detenimiento. Se observó también que el rango de existencia de las celdas regulares es bastante limitado en una simetría de tres dimensiones[9], apareciendo una microestructura de celdas irregulares más compleja.

De este modo, la transición celular hexagonal a irregular se da en un rango continuo de velocidades. Al mismo tiempo, aparece en las paredes de las celdas, inestabilidades laterales cuya longitud de onda es mucho menor que la del frente, producto del crecimiento lateral de las celdas. Estas inestabilidades laterales permiten la aparición de nodos en las paredes, favoreciendo las estructuras irregulares, debido a que resultan muy dificiles de desplazar durante el avance del crecimiento, resultando en un anclaje muy efectivo.

Finalmente, se pudo concluir que las estructuras irregulares conforman un tipo de estructuras morfológicamente estabilizadas por la precipitación de eutéctico. Estas estructuras son difícilmente observadas en simetrías bidimensionales, debido a que las condiciones de

contorno impuestas por el límite de las probetas (construidas en el rango de espesores de 20 a 100 μm), bloquearía la aparición de estas inestabilidades.

Por todo lo expuesto queda claro que el mapa de segregación puede ser explicado en términos analíticos en casos relativamente sencillos o utilizando severas aproximaciones, pero que no comprenden la totalidad de las topologías que aparecen en los crecimientos masivos reales de las aleaciones metálicas.

Agradecimientos: Este trabajo fue desarrollado en el IFIMAT (Instituto de Física de Materiales Tandil–Universidad Nacional del Centro – CIC PBA) y fue soportado parcialmente por CIC PBA (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) W. W. Mullins and R. F. Sekerka, *J. App.Phys.*, **35** (1964) 2.
(2) R. Sekerka, *Physica D* **12** (1984) 212.
(3) S. R. Coriell, G. B. McFadden and R. F. Sekerka, *J. Crystal Growth* **100** (1990) 459.
(4) S. R. Coriell and G. B. McFadden, in *Handbook of Crystal Growth*, Ch. 12 Vol 1: "Morphological Stability", D. T. Hurle eds. (1993) 785.
(5) R. Trivedi, W. Kurz: *Acta Metall. Matter.*, **42** (1994) 15.
(6) H. Biloni and W. J. Boettinger, in *Physical Metallurgy* 4th Ed.Ch. 8 "Solidification" R. W. Cahn and P. Haasen eds. (1996) 669.
(7) D. J. Wollkind and L. A. Segel, *Phil. Trans. R. Soc. London*, **268** (1970) 351.
(8) R. Sriranganathan, D. J. Wollkind and D. B. Oulton, *J. Crystal Growth*, **62** (1983) 265.
(9) B. Caroli, C. Caroli and B. Roulet, *J. Crystal Growth* **68** (1984) 677.
(10) D. Liu, L. M. Williams and H. Z. Cummins, *Phys. Rev*. **E50** (1994) 4286.
(11) S. Cheveigne, C. Guthmann, P. Kurowsky, E. Vicente and H. Biloni, *J. Crystal Growth*, **62** (1983) 265.
(12) S. Cheveigné, C. Guthmann, M. M. Lebrun: *J. Physique*, **47** (1986) 2095.
(13) M. A. Eshelman, R. Trivedi: *Acta Metall.*, **35** (1987) 2443.
(14) O. Fornaro, H. Palacio, *Scripta Metal. Mater.*, **31** (1994) 1265.
(15) O. Fornaro, H. Palacio, *Scripta Matter.*, **36** (1997) 439.
(16) O. Fornaro, H. Palacio and H. Biloni, *MRS Materials Research Society* **481**, (1998) 21
(17) O. Fornaro, Tesis de Doctorado en Física "Inestabilidades Morfológicas en la Solidificación Unidireccional de Aleaciones FCC: Al-Cu Diluidas", FCE, Universidad Nacional del Centro (1997).
(18) J. S. Kirkaldi, Metall. Trans. **24A** (1993) 1689.
(19) K. Somboonsuk, J. T. Mason, R. Trivedi, *Metall. Trans.* **15A** (1984) 967.
(20) B. Billia and R. Trivedi, in *Handbook of Crystal Growt*, Ch. 14:, Vol 1: "Pattern Formation in Crystal Growth". D. T. J. Hurle Eds., (1993) 912.