APARICIÓN DE SUBESTRUCTURAS SECUNDARIAS DE SEGREGACIÓN EN EL CRECIMIENTO UNIDIRECCIONAL DE ALEACIONES Al-Cu DILUÍDAS

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

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
[a] Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas
[b] Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires

Se han analizado muestras de Al-0.2 % en peso de Cu crecidas unidireccionalmente bajo condiciones de gradiente térmico G_L similares, en el rango de velocidad de avance del frente de solidificación que permite la obtención de morfologías desde planas hasta celulares irregulares. Mediante la utilización de técnicas metalográficas fue posible detectar un patrón secundario de microsegregación presente al nivel de las paredes celulares, pudiéndose definir un espaciado característico λ_{min}. Este comportamiento puede ser responsable de la precipitación eutéctica secundaria que favorece la formación de la microestructura celular irregular. Finalmente, se propone un mecanismo general basado en la teoría de Estabilidad Morfológica para explicar la aparición de las inestabilidades laterales.

Palabras claves: solidificación unidireccional, microestructura, aleaciones diluidas, microsegregación.

1. 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 (G_L/VC_0) (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.

Una extensa cantidad de trabajos 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 (G_L/VC_0); 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).

2. 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 métodos de templado de la interfaz SL 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 con y sin dicho proceso.

La microestructura fue observada tanto en cortes longitudinales como transversales respecto a la

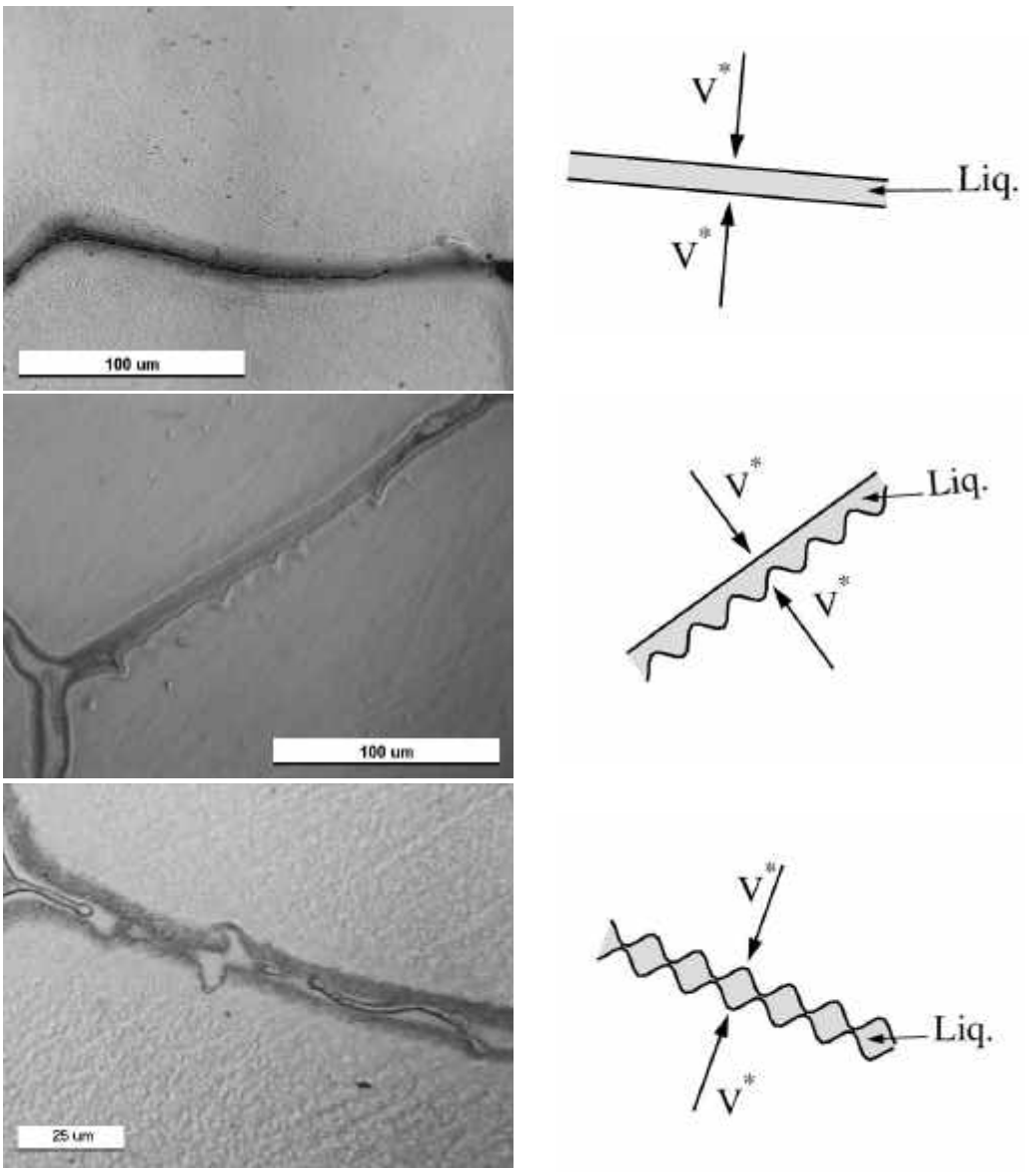

Figura 1: Diferentes morfologías de las paredes celulares y la representación esquemática de la microestructura a) ambos crecimientos laterales son inestables, b) uno de los crecimientos es inestable, c) ambos son inestables.

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 se realizó con una solución de 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, que 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.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Es conocido que desde el punto de vista cualitativo, para una dada composición de una aleación con coeficiente de partición $k_0 < 1$, según el valor (G_L/VC_0) disminuye, un crecimiento plano puede evolucionar hacia una subestructura donde zonas enriquecidas corresponden a depresiones en la interfaz S-L. Aún para composiciones muy bajas, la concentración de estos 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 como característica común la aparición de nodos eutécticos unidos por paredes segregadas con ondulaciones laterales. Esta característica ha sido estudiada en secciones transversales y longitudinales de las muestras crecidas a velocidades de solidificación de bajas a moderadas, en el rango de 0.5 a 25 μm/s. En la Figura 1 se puede apreciar la microestructura típica obtenida en cortes transversales en la dirección de crecimiento. Las paredes celulares están formadas por material enriquecido, usualmente de composición eutéctica, pero la morfología de la pared puede asumir distintas configuraciones. En la

imagen superior se puede observar una situación en que no aparecen inestabilidades laterales. En las imágenes media e inferior, en cambio, las inestabilidades laterales aparecen en uno y en ambos lados, respectivamente. Los tres casos pueden ser interpretados como resultantes del crecimiento lateral de las celdas contra el líquido enriquecido. Dicho crecimiento puede ser estable o inestable, lo que da lugar a los tres casos mostrados en dicha Figura y esquematizados a la derecha de las micrografías.

Al medir las longitudes de onda presentes en todo el rango analizado, dos tipos diferentes fueron notados: el espaciado primario λ_1, correspondiente a la distancia entre nodos eutécticos y con un valor situado entre 150 a 300 μm, y un segundo espaciado localizado sobre las paredes celulares, más pequeño que el anterior, 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 (λ_1 / λ_{min}) ≈ 12 entre ellas, que se mantiene con muy poca variación para nuestras experiencias.

Es aceptado que la morfología de crecimiento puede ser derivada de la teoría de estabilidad morfológica [3]. Asumiendo que un frente inicialmente plano está creciendo en la dirección *z* y avanza a una velocidad *V*, es perturbado por una función dependiente de la posición y tiempo $z = \delta \exp[\sigma t + i\, 2\pi/\lambda]$, donde δ es la amplitud de la perturbación, λ es la longitud de onda, y 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. Valores negativos de σ para cualquier λ implica un comportamiento estable del frente plano, ya que cualquier perturbación δ tiende a desaparecer en estas condiciones. Por otro lado, valores positivos, implican una condición inestable. El caso particular $\sigma = 0$ define el límite marginal entre estabilidad e inestabilidad.

Para una dada velocidad de crecimiento entre los límites 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 correspondientes a $\sigma = 0$ definen la condición de estabilidad marginal para dos longitudes de onda $\lambda_0^{\pm}$ distintas.

La Figura 2 a) muestra la forma que asume σ calculada para el sistema Al-0.2%Cu a una determinada velocidad de crecimiento ($V = 10 mm/s$) y la Figura 2 b) el mapa de estabilidad resultante para dicho sistema. 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 mayor velocidad de propagación son las que en

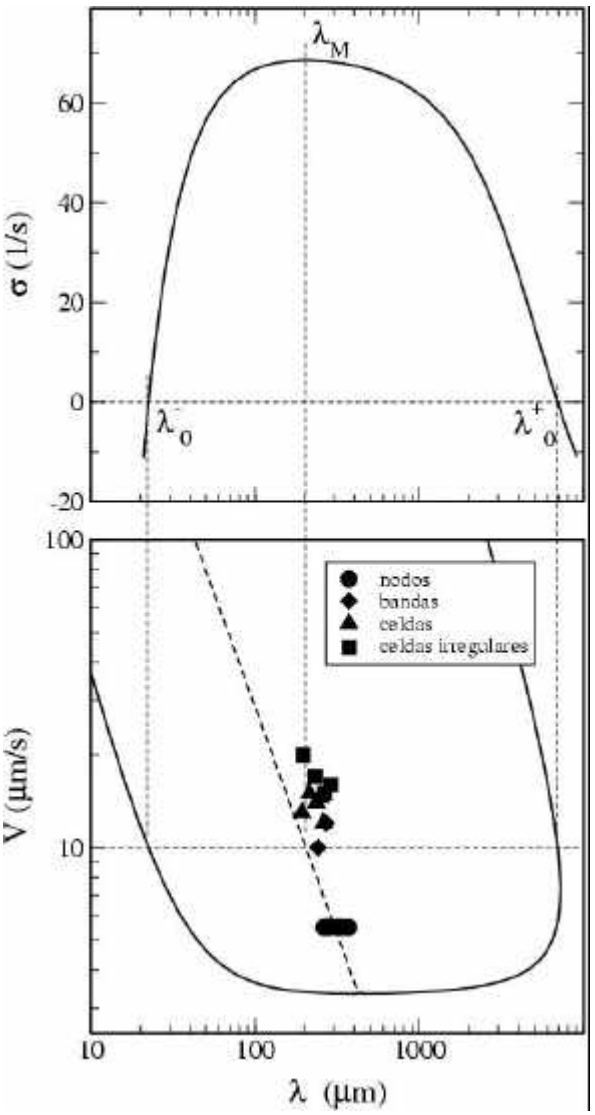

Figura 2: Mapa de Estabilidad para Al-0.2% Cu en peso, calculado para G_L =25 K/cm. a) Velocidad de propagación de las perturbaciones para *V*=10 μm/s; b) Mapa de estabilidad del sistema. Los puntos corresponden a determinaciones experimentales de λ_1.

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, sugiriendo que las condiciones de solidificación durante el crecimiento lateral son muy diferentes a las del frente. En la Figura 3 se han representado λ_1 y λ_{min} en función de la velocidad de crecimiento.

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

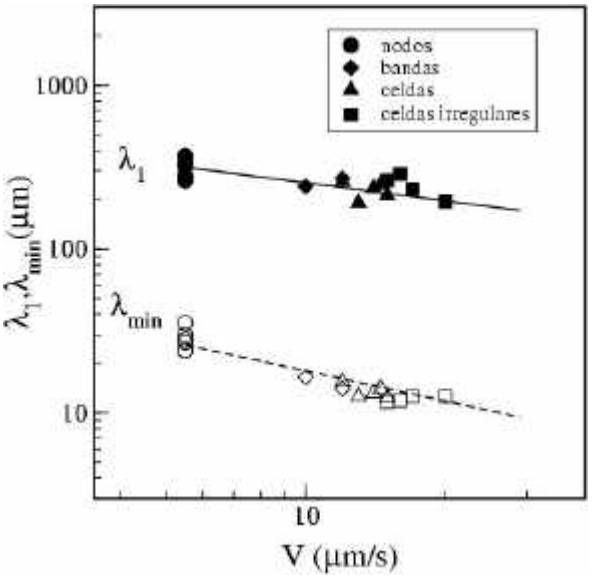

Figura 3: Espaciado primario l_1 y mínimo l_{min} vs. velocidad de crecimiento para nuestras experiencias

locales de solidificación que pueden llegar a ser inestables. 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 la Figura 1.

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

4. 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"*, vol I ***Handbook of Crystal Growth***, ch. 12, pp 785. D. T. Hurle Eds, 1993.

[4] W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter, and B. Chalmers. *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"*, vol II ***Physical Metallurgy***, ch. 8, pp 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] J. D. Wollkind and L. A. Segel. *Phil. Trans. R. Soc. London A*, **268**:351--380, 1970.

[12] J. D. Wollkind, R. Sriranganathan, and D. B. Oulton. *Physica D*, **12**:215-240, 1984.

[13] B. Carolí, C. Carolí, and B. Roulet. *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.