Actas Congreso Binacional SAM-CONAMET:Jornadas MEMAT 2005 -Mar del Plata, Argentina, 18-21 Octubre 2005. ISBN 987-22443-0-8

ESTABILIDAD DEL FRENTE PLANO DURANTE LA SOLIDIFICACIÓN UNIDIRECCIONAL DE ALEACIONES Zn-Cd DILUIDAS

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*

RESUMEN

Durante el crecimiento celular-dendrítico de aleaciones Zn-Cd diluidas, y en general en las HCP, el cristal tiende a tomar la dirección principal $< 10\bar{1}0 >$o eventualmente la $< 0001 >$. En principio es común suponer que dichas orientaciones no son importantes durante la transición plano-celular. En este trabajo se estudia la estabilidad del frente plano de solidificación acelerado en muestras de la aleación Zn-0.1 y 0.5 % Cd, crecidas unidireccionalmente. Las muestras fueron obtenidas en un equipo del tipo de Bridgman de nave móvil. El dispositivo permite controlar la velocidad de avance de la interfaz sólido-líquido (V) y el gradiente térmico en el líquido por delante de la misma (G_L), de tal modo que es posible obtener diferentes morfologías de crecimiento. Los resultados obtenidos experimentalmente muestran que tanto el límite de estabilidad como la longitud de onda de las primeras inestabilidades cambian, dependiendo de la orientación del crecimiento.

Palabras Clave: 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], con la única precaución de definir una nueva forma para el Gradiente térmico que contemple las conductividades térmicas en el sólido y en el líquido. 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, en particular para el cambio de la morfología plana a celular.

Numerosa cantidad de trabajos se han desarrollado en este aspecto, fundamentalmente en aleaciones de cristalografía

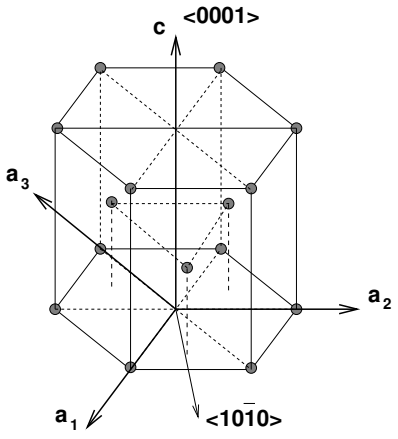

Figura 1: Estructura cristalina apilamiento de la una estructura HCP, donde se muestra esquematicamente las direcciones preferenciales de crecimiento $< 10\bar{1}0 >$ y $< 0001 >$

cúbica centrada en las caras (FCC) diluidas, para los que se pueden definir diferentes morfologías[6, 7] como función de dicho parámetro. En el caso de las aleaciones con cristalografías más complicadas, la morfología obtenida durante el crecimiento puede diferir dependiendo de la dirección de crecimiento, y no hay una descripción precisa de la evolución microestructural. Cabe mencionar que en la literatura solamente aparecen algunas descripciones acerca de esta dependencia para algunos sistemas en particular [6, 8–10].

Es sabido que la dirección preferencial de crecimiento dendrítico aparece muy bien definida en muestras hexagonales compactas (HCP) como la dirección $< 10\overline{1}0 >$. Cuando la dirección de extracción de calor no coincide con esta dirección puede existir un cambio en las condiciones locales en el frente de solidificación como efecto de la anisotropía cristalina. Durante la transición plano-celular esto resulta en un cambio en los valores críticos caracteristicos. En la Figura 1 se puede apreciar esquemáticamente la estructura cristalina y las direcciones preferenciales de crecimiento correspondientes a un cristal HCP.

El objetivo fundamental de este trabajo consiste en evaluar algunos detalles de la subestructura de microsegregación en la zona de transición plano-celular, utilizando análisis metalográfico de muestras Zn-Cd crecidas unidireccionalmente.

II. EXPERIMENTAL

Fueron desarrollados crecimientos unidireccionales de muestras de la aleación Zn-0.01 %Cd y Zn-0.1 %Cd en peso. La aleación se preparó a partir de los metales de pureza analítica, Zn (99.999 %) y Cd (99.99 %), realizando el proceso de fusión en un crisol de SiC pintado con alumina malla 600 en sílice colidal diluido con agua destilada. Los detalles del dispositivo experimental, control de las condiciones térmicas y velocidad de crecimiento G_L y V, y métodos de templado de la interfaz S-L fueron publicados previamente[11–13].

El análisis de la microestructura requiere de gran atención en la preparación metalográfica de las muestras, ya que la aleación utilizada puede deformar plásticamente durante el pulido mecánico, formando maclas y/o pequeños granos sobre la superficie bajo estudio. Para evitar esta formación es necesario realizar el pulido en forma extremadamente lenta y continuamente refrigerado. Los cortes de las muestras se realizaron mediante un disco de diamante de corte lento. La superficie fue preparada utilizando pulido mecánico con papel de SiC hasta malla 600 refrigerado con agua, seguido de pasta diamantada de hasta 3 μm refrigerado con alcohol. En algunos casos se realizó pulido químico con Na_2CO_3(200 g) + H_2SO_4 (6 ml) + H_2O (1000 ml), durante período de aproximadamente 1 minuto. Para el pulido electrolítico se utilizó H_3PO_4 (75 ml) + etanol (625 ml), con una tensión de 2-5 V DC, $T < 10°C$. El pulido electrolítico, realiza una oxidación de la superficie que permite detectar cambios en la orientación cristalina que resulta observable cuando se la observa con luz polarizada.

La microestructura fue observada tanto en forma transversal como longitudinal a la dirección de crecimiento. Para detectar la posición de la interfaz antes de realizar el corte, se pulió externamente las muestras y se las atacó con un reactivo para ataque macro H_2O (50 ml) + HCl (50 ml), a temperatura ambiente. Luego se procede al corte longitudinal y transversal en las secciones adecuadas.

Respecto a las constantes termofísicas características del sistema Zn-Cd, existe muy poca información al respecto [14, 15] Estos valores definen el comportamiento del sistema durante la solidificación controlada y son necesarios para

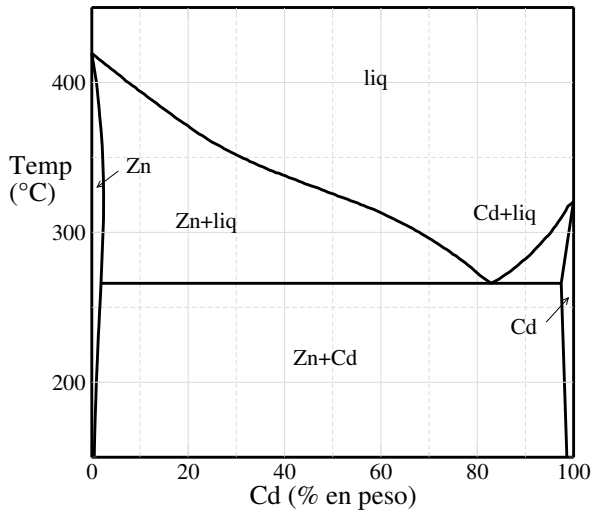

Figura 2: Diagrama de fases en equilibrio del sistema Zn-Cd

realizar la resolución teórica del sistema. En la Figura 2 se puede ver el diagrama de fases del sistema utilizado. Del mismo se puede extraer una aproximación polinómica de 4° grado en la zona rica en Zn, de la que se derivó luego el valor de m_L como la pendiente de la línea de líquidus que aportó un valor de

$$m_{L=} - 2{,}87 + 0{,}038x + 7{,}89 \cdot 10^{-4}x^2 - 1{,}47 \cdot 10^{-5}x^3 \tag{1}$$

Se puede ver que m_L no es estrictamente constante, sin embargo debido a la baja concentración de las aleaciones estudiadas se tomó como correcto el valor del término independiente.

El coeficiente de partición está definido como :

$$k_0 = \left(\frac{C_S}{C_L}\right)_{T,P} \approx 0{,}13 \tag{2}$$

mientras que el valor del coeficiente de Gibss-Thomson fue estimado en

$$\Gamma = 7{,}273 \times 10^{-7} mK \tag{3}$$

en base al valor de la tensión superficial $\gamma = 0{,}755 N/m$ y a la entalpía de fusión $\Delta H_f = 24{,}09 cal/g$. Por último, los valores de la conductividad calorífica en el sólido y en el líquido corresponden a $\kappa_S = 0{,}23$ y $\kappa_L = 0{,}15 cal/Kcm^3s$ [16].

III. RESULTADOS

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].

En el presente trabajo se muestran resultados correspondientes a la zona de evolución plana de la subestructura y su posterior desestabilización. En la Figura 3 pueden observarse cortes transversales donde se aprecia la interfaz templada, junto con algunos cortes transversales.

La Fig. 4 muestra una micrografía correspondiente a una muestra de Zn-0.1 % en peso de Cd crecida con un gradiente térmico G_L= 25 K/cm y velocidad de avance de $V = 0{,}0065 cm/s$. Para estas condiciones de velocidad y gradiente térmico, el frente plano es estable, tal como se observa en la Figura. Se puede observar también que durante el templado, se produce algún tipo de defecto en la interfaz, cambiando levemente la orientación cristalina, de tal modo que la zona superior correspondiente al líquido templado está compuesta de dos granos diferentes.

La Figura 5, muestra una composición fotográfica realizada en base a micrografías del frente de solidificación de una muestra de Zn-0.1 % Cd crecida con morfología plana, con las condiciones G_L= 25 K/cm y velocidad de avance de $V = 0{,}0075 cm/s$. Durante el crecimiento se produce la inestabilización del frente y como resultado se generan celdas. Puede notarse que el crecimiento se inestabiliza con diferentes longitudes de onda inicial, y del mismo modo, el espaciado final resultante también es levemente diferente para cada grano. Sin embargo la relación entre el espaciado inicial y el finalmente obtenido es aproximadamente igual en ambos casos, dando una relación de $\frac{\lambda_1}{\lambda_{min}} \approx 3$.

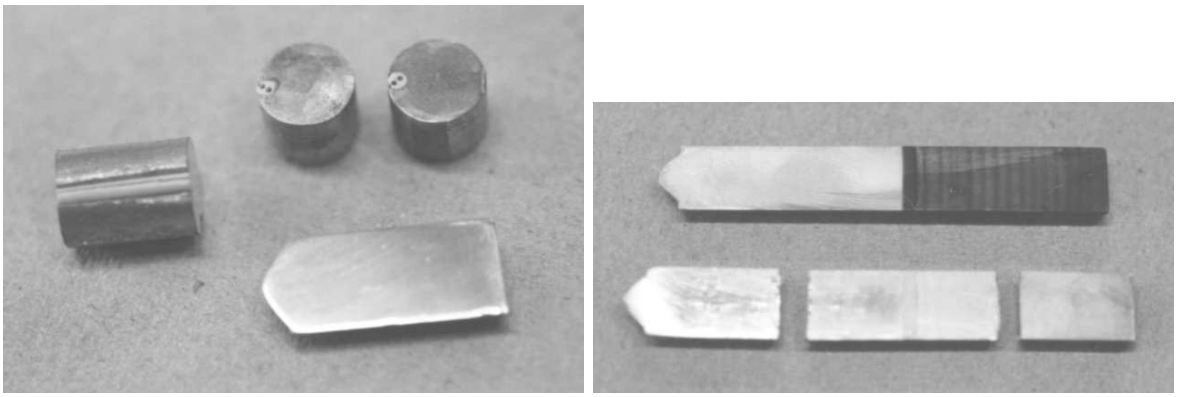

Figura 3: Macrografías de muestras crecidas bajo distintas condiciones. Se observan los cortes longitudinales y transversales.

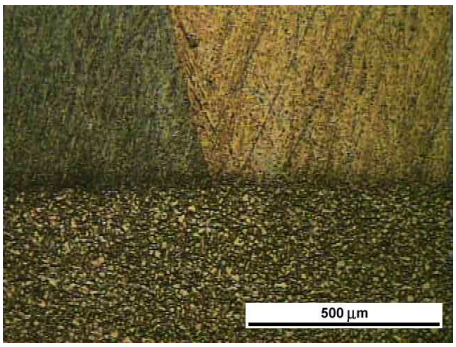

Figura 4: Interfaz plana templada. Zn-0.1 %Cd. Se observa que el frente templado permite la formación de dos granos diferentes.

IV. DISCUSIÓN

Un concepto ampliamente aceptado es que la morfología de crecimiento puede ser derivada de la teoría de estabilidad morfológica [3, 6, 7]. 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 el tiempo $z = \delta \exp\left(\sigma t + \mathbf{i} 2\frac{\pi x}{\lambda}\right)$, en donde δ es la amplitud de la perturbación y λ es la longitud de onda. Aquí 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

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

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 o estabilidad marginal. En la ecuación (4) 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 que depende de V y de λ y que se mantiene cercano a la unidad, salvo en condiciones de solidificación rápida[6].

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. Esta situación se aprecia en la parte inferior de la Figura 6, donde puede observarse la forma de σ para una velocidad de $V = 0{,}01\,cm/s$. Los puntos $\lambda_0^{\pm}$ y σ_M son transportados a la Figura superior para cada valor de velocidad, determinando de este modo la zona donde el crecimiento plano es estable.

Las longitudes de onda con mayor velocidad de propagación definen finalmente el espaciado primario, como se muestra en la parte superior de la Figura 6. En la misma Figura se han agregado las determinaciones experimentales del espaciado

Figura 5: Imagen compuesta de un frente plano que se ha inestabilizado formando celdas. G_L= 25 K/cm, $V = 0{,}0075\,cm/s$. El espaciado crítico de las celdas resultantes es diferente en ambos granos, por lo que λ_C es función de la orientación.

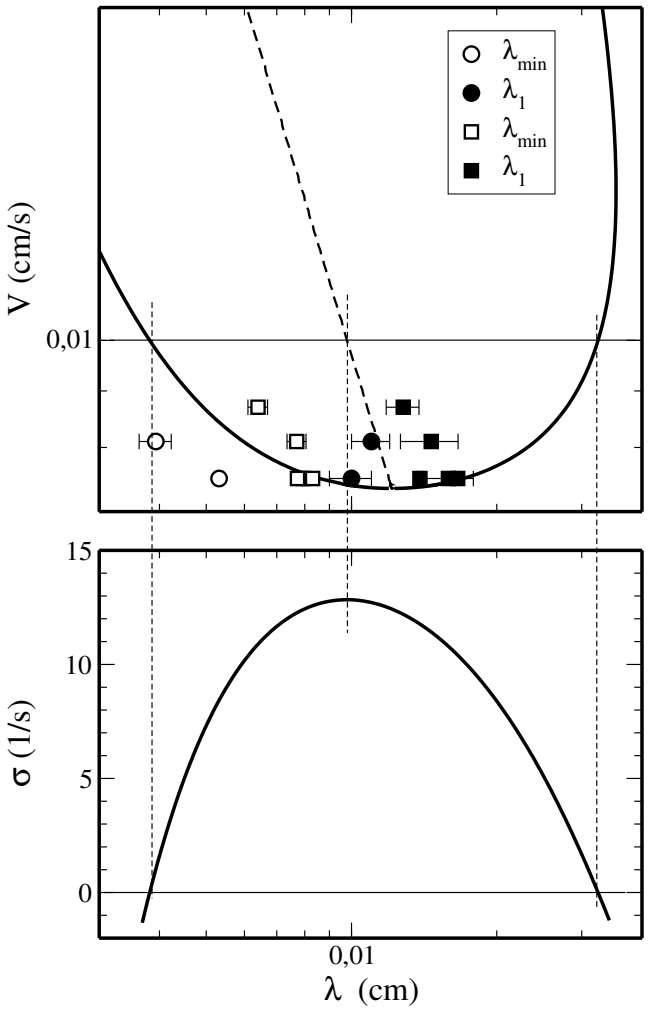

Figura 6: λ_1 (símbolos llenos) y λ_{min} (abiertos) vs. V para las dos orientaciones de nuestras experiencias (cuadrados y círculos). La línea lllena representa el cálculo realizado para la dirección principal.

primario inicial y final obtenidas para nodos y celdas para ambas orientaciones cristalinas obtenidas. Se puede apreciar que los valores experimentales de λ_1 están más cercanos a la línea de σ_M y que existen dos conjuntos bien diferenciados de datos experimentales, caracterizados cada uno por una diferente orientación cristalina. Se estima, por lo tanto que será necesario reconstruir el mapa de estabilidad teniendo en cuenta el término de anisotropía cristalina.

Por otro lado λ_{min} es considerablemente menor que λ_1. En la Figura 6 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 $\frac{\lambda_1}{\lambda_{min}} \approx 3.$ para ambos conjuntos de valores.

V. CONCLUSIONES

En este trabajo se realizaron crecimientos unidireccionales en el sistema diluido Zn 0.1 %Cd y Zn-0.5 %Cd en peso mediante el método de Bridgman. Para los diferentes crecimientos se tomó un valor del gradiente térmico de G_L= 25 K/cm, obteniendo crecimientos planos en el rango de velocidades estudiadas.

En los casos en que los crecimientos con frente plano eran acelerados, revelaron ser inestables a diferentes longitudes de onda, dependiendo de la orientación del crecimiento. Este fenómeno no está previsto por la Teoría de inestabilidades morfológicas que no tiene en cuenta el efecto de la anisotropía cristalina. Sin embargo los valores hallados experimentalmente concuerdan cualitativamente con el comportamiento previsto por dicha teoría.

Por último se concluye es evidente que la anisotropía cristalina juega un papel fundamental durante la selección de la estructura, y este efecto no está limitado a la zona de crecimientos celulares y dendríticos.

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** (1984) 212–214.
[2] S. R. Coriell, G. B. McFadden, and R. F. Sekerka. *J. Crystal Growth*, **100** (1990) 459.
[3] S. R. Coriell and G. B. McFadden. *Morphological Stability*. Handbook of Crystal Growth. D. T. Hurle (1993) p. 785.
[4] W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter, and B. C. B. *Acta Metall.*, **1** (1953) 428–437.
[5] R. Trivedi and W. Kurz. *Acta Metall. Mater.*, **42** (1994) 15–23.
[6] H. Biloni and W. J. Boettinger. Physical Metallurgy. Elsevier Science Publishers, 4 edition (1996) pp. 669–842.
[7] O. Fornaro, H. A. Palacio, and H. Biloni. In C. B. M. Rappaz and R. Trivedi, eds., *Solidification Processes and Microstructures. A Symposium in Honor to Wilfried Kurz*. The Minerals, Materials Society (2004) pp. 219–224. ISBN = 0-87339-572-7.
[8] H. Biloni, R. di Bella, and G. F. Bolling. *Trans. Met. Soc. AIME*, **239** (1967) 2012.
[9] M. A. Audero and H. Biloni. *J. Crystal Growth*, **12** (1972) 297.
[10] M. A. Audero and H. Biloni. *J. Crystal Growth*, **18** (1973) 257.
[11] O. Fornaro and H. Palacio. *Scripta Mater.*, **31** (1994) 1265–1270.
[12] O. Fornaro and H. Palacio. *Scripta Mater.*, **36** (1997) 439–445.
[13] O. Fornaro, H. Palacio, and H. Biloni. *Mat. Res. Soc.*, **481** (1998) 21–26.
[14] O. Fornaro and H. A. Palacio. *Anales AFA*, **16** (2004).
[15] E. W. Horvick. *Selection and Application of Zinc and Zinc Alloys*, volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals of *Metals Handbook*. ASM International, 9 edition (1979) pp. 629–655.
[16] G. T. Murray. *Preparation and Characterization of Pure Metals*, volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals of *Metals Handbook*. ASM International, 9 edition (1979) pp. 709–831.
[17] H. Biloni, G. F. Bolling, and H. A. Domian. *Trans. Met. Soc. AIME*, **233** (1965) 1926.
[18] M. C. Flemings. *Solidification Processing*. McGraw Hill, New York (1974).
[19] R. Trivedi and W. Kurz. *Acta Metall.*, **34** (1986) 1663–1670.