

INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS TÉRMICOS SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE LAS ALEACIONES Al-Cu SOLIDIFICADAS DIRECCIONALMENTE

INFLUENCE OF THERMAL PARAMETERS ON MICROSTRUCTURE OF Al-Cu ALLOYS DIRECTIONALLY SOLIDIFIED

C.M. Rodríguez^{1,2}, A.E. Candia², C.E. Schvezov^{1,2}, M.R. Rosenberger^{1,2}, A.E. Ares^{1,2,*}

¹ CONICET.

² Programa de Materiales, Molización y Metrología, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552. 3300 Posadas-Misiones.

e-mail: aares@fceqyn.unam.edu.ar

Recibido 30/03/2012; aprobado 05/12/2012

Para investigar la influencia de los parámetros de solidificación sobre la microestructura dendrítica de las aleaciones Al-Cu de diferentes concentraciones se realizaron experiencias con diferentes valores de velocidades de enfriamiento y gradientes de temperatura. La microestructura de solidificación fue estudiada comparando los espaciamentos dendríticos experimentales con los predichos por los modelos teóricos, calculando el espaciamento dendrítico primario como una función de la composición, de la velocidad de crecimiento, el gradiente térmico y de parámetros termofísicos. El espaciamento dendrítico secundario se calcula como una función de la velocidad de enfriamiento y del gradiente térmico, y además, del tiempo de solidificación local. Se presentan y analizan los resultados obtenidos, comparándolos con trabajos previos.

Palabras Claves: Solidificación unidireccional, parámetros térmicos, aleaciones Al-Cu hipoeutécticas.

In order to investigate the influence of the solidification parameters on the dendritic microstructure of Al-Cu alloys of different concentrations, experiments with different values of cooling rates and temperature gradients were performed. The solidification microstructure was studied by comparing the experimental dendritic spacing with those predicted by the theoretical models, calculating the primary dendrite spacing as a function of the composition, the growth speed, the thermal gradient and the thermophysical parameters. Secondary dendrite spacing is calculated as a function of cooling rate and the thermal gradient, and also the local solidification time. We present and analyze the results, comparing them with previous works.

Key Words: One-directional solidification, thermal parameters, Al-Cu alloys.

I. INTRODUCCIÓN

Durante el proceso de solidificación, bajas velocidades de enfriamiento o tiempos de solidificación local largos dan como resultado estructuras dendríticas gruesas con grandes espaciamentos entre los brazos dendríticos. A velocidades elevadas de enfriamiento o tiempos de solidificación local cortos la estructura se hace más fina con un espaciamento menor entre los brazos dendríticos. Para velocidades de enfriamiento aun más elevadas se desarrollan estructuras amorfas⁽¹⁾.

El tamaño de grano resultante y los espaciamentos dendríticos desarrollados afectan a las propiedades de la fundición. A menor tamaño de grano se incrementan la ductilidad y la resistencia de la aleación fundida, se reduce la microporosidad y disminuye la tendencia de la pieza fundida a agrietarse. La falta de uniformidad en el tamaño y en la distribución del grano da como resultado fundiciones con propiedades anisotrópicas.

Un criterio que describe la cinética de la interfase sólido-líquido es la relación G/V , donde G es el

gradiente térmico y V es la rapidez con que se mueve la interfase. Las estructuras de tipo dendrítico tienen una relación G/V del orden de 10^5 a 10^7 °C.s/cm² mientras que se producen interfases sólido-líquido de frente plano con G/V del orden de 10^{10} a 10^{12} °C.s/cm²⁽¹⁻³⁾.

Previamente, algunos de los autores del presente trabajo han investigado el efecto de los parámetros térmicos sobre la macroestructura y la microestructuras en aleaciones Al-Cu de las siguientes concentraciones: Al-2%Cu, Al-4%Cu, Al-10%Cu, Al-20%Cu y Al-33.2%Cu⁽⁴⁾.

Dada la importancia que tiene el efecto del enfriamiento en las características estructurales de la pieza solidificada, el objetivo principal del presente trabajo consiste en seguir profundizando en el estudio de la influencia de los parámetros térmicos del proceso de solidificación unidireccional en la microestructura dendrítica de las aleaciones Al-Cu, esto es, Al-1%Cu, Al-4,5%Cu y Al-15%Cu (% en peso). Particularmente, determinar los parámetros térmicos y analizar la variación de los tamaños de los espaciamentos

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

dendríticos primarios en función de las velocidades de crecimiento y de los gradientes térmicos y los espaciamentos secundarios en función del tiempo de solidificación local.

Modelos de crecimiento dendrítico

a. Espaciamiento dendrítico primario, λ_1

Básicamente cuatro modelos teóricos pueden ser utilizados para describir el espaciamiento dendrítico primario en función de la velocidad de crecimiento, del gradiente de temperatura y de las características de la aleación: los modelos de Burden y Hunt⁽⁵⁾, de Okamoto y Kishitake⁽⁶⁾, de Kurz y Fisher⁽⁷⁾ y de Trivedi⁽⁸⁾.

El modelo de Burden y Hunt⁽⁹⁾ fue el primer modelo consistente a ser aplicado en la previsión del espaciamiento dendrítico primario, λ_1 , en función de parámetros de solidificación. Tal modelo está dado por la siguiente ecuación:

$$\lambda_1 = \left[\frac{64D\Gamma[m(k-1)]C_0 - kGDV^{-1}}{G^2V} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (1)$$

donde V es la velocidad de crecimiento, D es el coeficiente de difusión, G es el gradiente de temperatura en el líquido, m es la pendiente de la línea liquidus, C_0 es la concentración inicial, k es el coeficiente de distribución de soluto y Γ es el coeficiente de Gibbs – Thompson. De acuerdo con Burden y Hunt, para una condición de crecimiento dendrítico o cuando $V \gg kGD$, la ecuación (1) se vuelve igual a:

$$\lambda_1 = 2\sqrt{2} \{D\Gamma[m(k-1)]C_0\}^{\frac{1}{4}} G^{-\frac{1}{2}} V^{-\frac{1}{4}} \quad (2)$$

El modelo de Burden y Hunt⁽⁵⁾ está basado en la hipótesis de máxima velocidad de avance de la punta de la dendrita y fue fuertemente criticado por otros autores y ha dejado de utilizarse frente a hipótesis de estabilidad simple (Kurz y Fisher: Estabilidad Marginal)⁽⁷⁾ o más complejas (Langer⁽⁹⁾, Trivedi^(10,11), Brown⁽¹²⁾).

El modelo de Okamoto y Kishitake⁽¹⁰⁾ es una forma simple de correlacionar el espaciamiento dendrítico con los parámetros de solidificación. Para el desarrollo de tal modelo, Okamoto y Kishitake⁽⁶⁾ asumieron que los ramos dendríticos secundarios tienen una forma de placas que engrosan a medida que la solidificación progresa.

El modelo de Okamoto y Kishitake⁽⁶⁾ está dado por la siguiente ecuación:

$$\lambda_1 = 2\varepsilon \left[-DC_0m(1-k) \right]^{\frac{1}{2}} (VG)^{-\frac{1}{2}} \quad (3)$$

donde ε es una constante menor que la unidad. A partir de las experiencias con diferentes aleaciones de Aluminio, adoptaron el valor de $\varepsilon = 0.5$.

El modelo de Kurz y Fisher⁽⁷⁾ fue desarrollado en base al criterio de estabilidad marginal. Para formular la correlación entre el espaciamiento dendrítico primario y los parámetros de solidificación, asumieron una morfología de dendrita similar a la de un elipsoide de revolución. También fue asumido que los brazos dendríticos están ubicados en los vértices de un hexágono. El modelo de Kurz y Fisher es aplicado en función de las condiciones de velocidad de enfriamiento. A altas velocidades de crecimiento, λ_1 , está dado por la siguiente ecuación:

$$\lambda_1 = 4.3\Delta T'^{1/2} \left(\frac{D\Gamma}{\Delta T_0 k} \right)^{\frac{1}{4}} V^{-\frac{1}{4}} G^{-\frac{1}{2}} \quad (4)$$

donde

$$\Delta T_0 = -mC_0 \frac{(1-k)}{k} \quad (5)$$

$\Delta T'$ es el rango de solidificación en condiciones de no equilibrio y representa a una diferencia de temperatura entre la punta y la base de la dendrita. $\Delta T'$ se obtiene de la relación:

$$\Delta T' = \left(1 - \frac{GD}{V\Delta T_0} \right) \frac{\Delta T_0}{(1-k)} \quad (6)$$

El modelo de Trivedi⁽¹²⁾ está dado por la ecuación:

$$\lambda_1 = 2\sqrt{2}G^{\frac{1}{2}}V^{\frac{1}{4}} [Lk\Delta T_0ID]^{\frac{1}{4}} \quad (7)$$

donde L es una constante que depende de la perturbación armónica. De acuerdo con Trivedi, L es igual a 28.

b. Espaciamiento dendrítico secundario, λ_2

Experimentos asociados con las condiciones de crecimiento dendrítico controladas en cuanto a la velocidad y dirección de solidificación, donde es posible analizar aisladamente los parámetros térmicos del proceso, permiten constatar que los espaciamientos dendríticos secundarios y terciarios dependen fundamentalmente de la evolución del tiempo de solidificación local, t_{SL} . A medida que el tiempo de solidificación local aumenta, los espaciamientos presentan tendencia a aumentar, o sea:

$$\lambda_2 = K_1 * t_{SL}^a \quad (8)$$

donde a y K_1 dependen del sistema de solidificación.

En relación a los modelos de carácter teórico para la previsión de los espaciamientos dendríticos secundarios y terciarios, son escasos los trabajos disponibles.

Uno de los primeros estudios en abordar la evolución de λ_2 con el progreso de la solidificación fue

realizado por Kattamis et. al.⁽¹³⁾. De acuerdo con Kattamis et. al.⁽¹³⁾, los brazos dendríticos de menor radio de curvatura son refundidos durante la solidificación, lo que resulta en el engrosamiento de los ramos dendríticos de mayor radio.

Uno de los modelos teóricos más consistentes y que permite correlacionar los espaciamientos dendríticos secundarios con los parámetros del proceso de solidificación, se refiere al modelo de Feuer⁽³⁾. Este modelo fue realizado a partir del trabajo de Kattamis et. al.⁽¹³⁾ y de acuerdo con el mismo, los espaciamientos dendríticos secundarios, λ_2 pueden calcularse en función del tiempo de solidificación local, t_{SL} , a través de la relación :

$$\lambda_2 = 4.36(\overline{M}t_L)^{1/3} \quad (9)$$

Donde \overline{M} se define como el parámetro de engrosamiento, y se obtiene de la siguiente expresión:

$$\overline{M} = \frac{2\sigma_{sl}T_L D_1 \ln(C_E / C_0)}{Hm(1 - k_0)(C_E - C_0)} \quad (10)$$

donde σ_{sl} es la tensión sólido/líquido, T_L es la temperatura liquidus, D_1 es la difusividad del soluto, C_E es la composición eutéctica, C_0 es la composición nominal de la aleación, H es el calor latente de fusión, m es la pendiente de la línea liquidus y k_0 es el coeficiente de partición. De acuerdo con la ecuación (12), la composición y la naturaleza de la aleación afectan significativamente el espaciamiento dendrítico secundario. La Tabla 1 muestra los valores de los parámetros empleados en el cálculo de \overline{M} , para las aleaciones Al-Cu.

Tabla 1. Parámetros empleados en el cálculo de \overline{M} para aleaciones Al-Cu.

Parámetro	Al-Cu
C_E (% en peso)	33.0
T_E (°C)	548
k_0	0.172
m (°C/%)	-3.39
D (10^9 m ² /s)	5.0
σ_{SL} (J/m ²)	0.1
H (10^9 J/m ³)	-1.0

Otro trabajo que analiza los espaciamientos dendríticos secundarios fue el elaborado por Grugel⁽²⁾. A partir de los datos experimentales, Grugel demostró que el espaciamiento dendrítico secundario, λ_2 , en la solidificación de aleaciones Al-Si con 4, 6, 8, 10 y 12 % de Si (% en peso), considerando apenas los brazos activos, es función del tiempo de solidificación local, y se puede calcular mediante la ecuación:

$$\lambda_2 = 10(t_{SL})^{1/2} \quad (11)$$

El hecho de que λ_2 sea función del tiempo de solidificación local, se puede explicar por el estudio

realizado por Allen y Hunt⁽¹⁴⁾. De acuerdo con este estudio, la región dendrítica puede dividirse en dos zonas. La primera zona se caracteriza por el engrosamiento de los brazos dendríticos con crecimiento bastante rápido. La otra zona se caracteriza por un engrosamiento esencialmente lento.

II. MÉTODOS

La solidificación direccional de las aleaciones se realizó en un horno de solidificación direccional que consta de una unidad de calentamiento y de sistemas de control y de adquisición de temperaturas, al que se le añadió un sistema de extracción calórica direccional. Un esquema del dispositivo experimental se puede observar en la Figura 1.

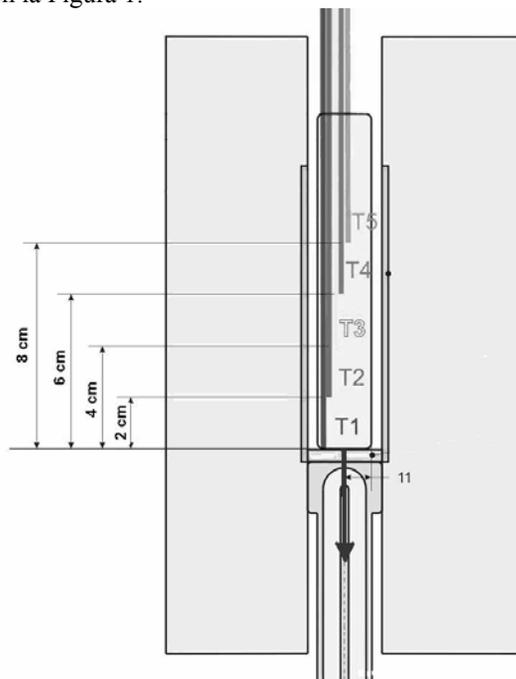


Figura 1. Esquema del dispositivo experimental empleado.

Luego de la solidificación direccional se seccionaron las probetas en la dirección longitudinal, se pulieron con lijas de diferentes granulometrías y se atacaron químicamente con una solución conteniendo 15 ml HF, 4,5 ml HNO₃, 9,0 ml HCl y 271,5 ml H₂O en el caso de las aleaciones con menos de 10%Cu, a temperatura ambiente. Para las aleaciones con un contenido de Cu mayor al 10% se utilizó como reactivo una solución conteniendo 320ml HCl, 160ml HNO₃, 20ml HF.

III. RESULTADOS

Transición Columnar a equiaxial

Se realizaron 15 experiencias de solidificación direccional, en las cuales se obtuvo la transición de estructura columnar a equiaxial (TCE). Algunas macrografías se pueden observar en la Figura 2, las mismas corresponden a las aleaciones (a) Al-1%Cu, (b) Al-4,5%Cu y (c) Al-15%Cu.

Se puede considerar en las figuras que la TCE no ocurre en una línea sino en una zona de transición, la cual resulta ser del orden de 1 cm de ancho o mayor.

Además, que la posición en que se produce la TCE en las probetas disminuye conforme se incrementa el contenido de Cu en la aleación.

Los principales parámetros analizados en la presente investigación fueron la velocidad de crecimiento y el gradiente térmico en la interfase sólido/líquido, que fueron calculados a partir de las siguientes ecuaciones:

$$V = \frac{2 \text{ cm}}{\Delta t} \quad (12)$$

y

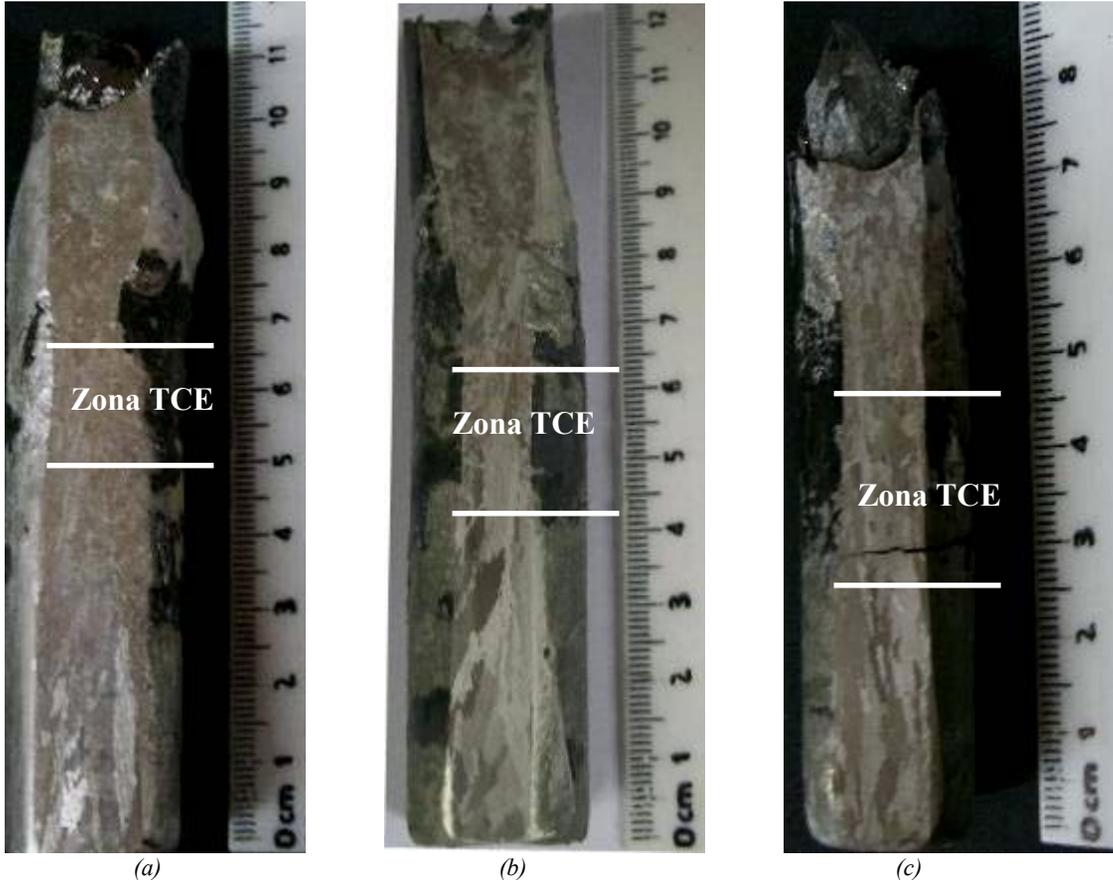


Figura 2. Macroestructuras de aleaciones Al-Cu. (a) Al-1%Cu (b) Al-4.5%Cu y (c) Al-15%Cu.

Velocidades de enfriamiento

Las velocidades de enfriamiento en estado líquido de las aleaciones se determinaron tomando los valores promedios de las pendientes de las gráficas de temperatura versus tiempo para cada posición de termocupla. En la Figura 3 se observa la variación de la temperatura en función del tiempo registrada por cada termocupla en las distintas experiencias.

$$G = \frac{\Delta T}{2 \text{ cm}} \quad (13)$$

donde el intervalo de tiempo Δt , se relaciona al período de tiempo necesario para que una de las interfases se desplace entre dos termocuplas y la variación de temperaturas, ΔT , está relacionada a la diferencia de temperatura entre dos termocuplas.

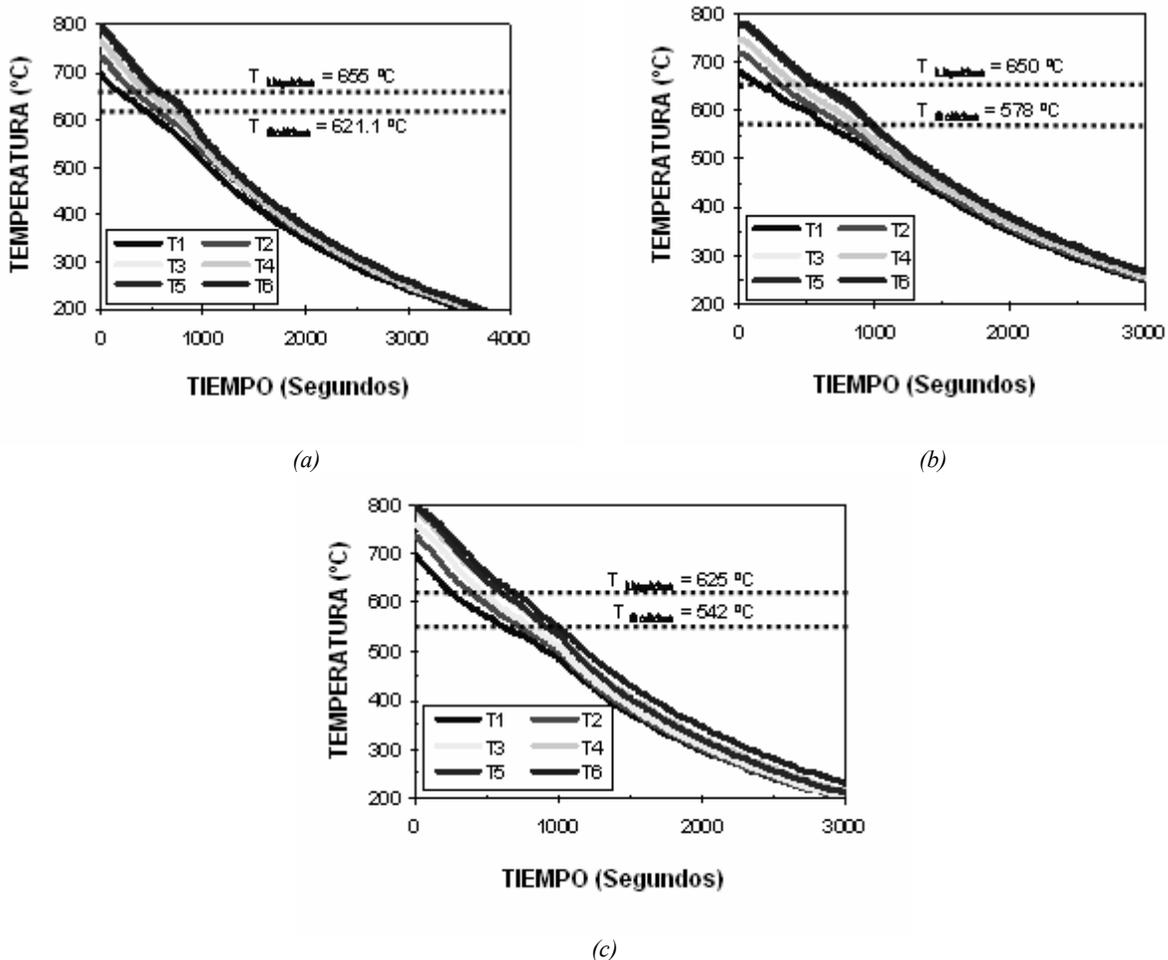


Figura 3. Curvas de enfriamiento. (a) Al-1%Cu. (b) Al-4,5%Cu. (c) Al-15%Cu. (d) Al-33.2%Cu.

Gradientes de temperatura

Los gradientes de temperatura para cada par de termocuplas contiguas se calcularon como el cociente entre la diferencia de temperaturas a la diferencia de distancias entre termocuplas. El error promedio en la medición de las temperaturas es de $\Delta T \cong 0.5^\circ\text{C}$ y el error promedio en la medición de las distancias es $\Delta X = 0.1\text{cm}$.

En la Figura 4 se puede observar la gráfica de variación de gradientes en función del tiempo para las tres experiencias con diferentes concentraciones de cobre. También, se observa que en los tres casos y para

diferentes concentraciones de aleaciones, cuando ocurre la TCE, el gradiente de temperatura adelante de la interfase alcanza valores mínimos y críticos, tal como se reportó en experiencias previas para otras aleaciones⁽⁴⁾. En la Tabla 2 se detallan los valores de gradientes críticos, G_c , para todas las experiencias., además de las velocidades de enfriamiento del líquido ($V.E.LIQ.$) y del sólido ($V.E.SOL.$), posiciones mínimas de la TCE ($TCE_{MIN.}$) y posiciones máximas de la TCE ($TCE_{MAX.}$) y valores de recalcencia ($REC.$).

Tabla 2. Temperatura Liquidus (T_L), Temperatura Solidus (T_S), Velocidad de enfriamiento del líquido ($V.E.LIQ.$) y Velocidad de enfriamiento del sólido ($V.E.SOL.$), Posición mínima de la TCE ($TCE_{MIN.}$) y Posición máxima de la TCE ($TCE_{MAX.}$), Gradiente de temperatura mínimo (G_c) y valor de la recalcencia ($REC.$) obtenidos de las curvas de temperatura versus tiempo.

Nº	ALEACIÓN (% EN PESO)	T_L (°C)	T_S (°C)	$V.E.LIQ.$ (°C/s)	$V.E.SOL.$ (°C/s)	TCE_{MIN} (cm)	TCE_{MAX} (cm)	G_c (°C/cm)	REC. (°C)
1	Al-1%Cu	655	621	0.69	0.17	6.5	5.0	0.67	0.69
2	Al-4.5%Cu	650	578	0.36	0.22	6.3	4.2	1.33	0.28
3	Al-15%Cu	625	542	0.33	0.26	4.6	2.5	-4.02	0.42

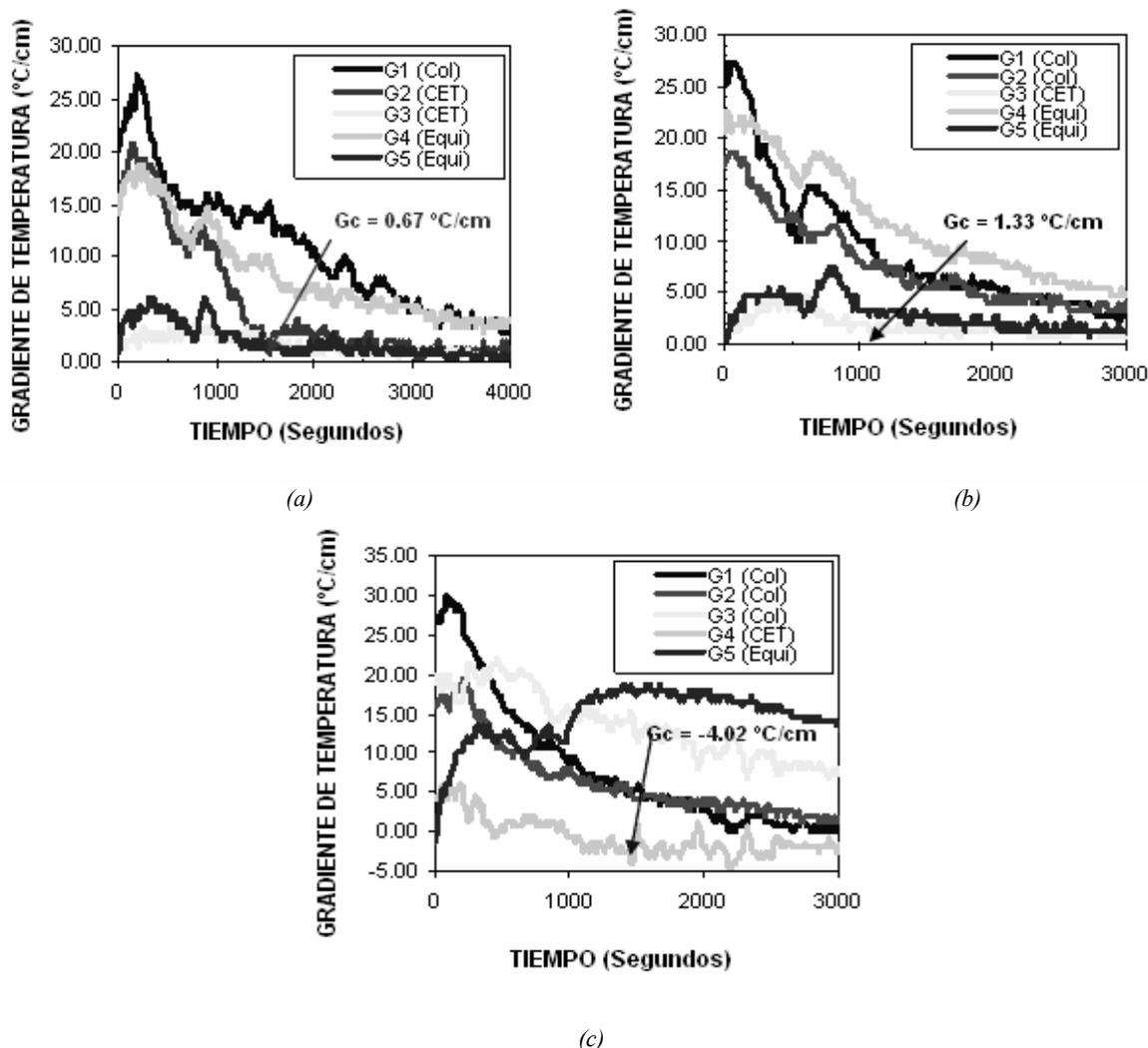


Figura 4. Gradientes de temperatura versus tiempo. (a) Al-1%Cu. (b) Al-4.5%Cu. (c) Al-15%Cu.

Análisis de la microestructura

Espaciamiento dendrítico secundario (λ_2)

En la Figura 5 se muestran microestructuras representativas de las diferentes zonas (columnar, TCE y equiaxial) para las tres concentraciones de aleaciones Al-Cu.

En la medición de los brazos dendríticos secundarios se utilizó el método de intercepción lineal^(2,3) y se consideraron todos los brazos dendríticos (activos e inactivos). Los resultados experimentales de espaciamento dendrítico secundario se compararon con el modelo teórico de Feurer⁽³⁾ y el modelo empírico de Grugel⁽²⁾

El empleo del modelo de Feurer⁽³⁾ fue realizado a partir de dos conjuntos de parámetros y datos termofísicos de cada sistema de aleación. La aplicación de los datos de las aleaciones citadas permite abordar

los espaciamentos dendríticos secundarios dentro de un rango de valores. Para las aleaciones en estudio, utilizando el modelo de Feurer⁽³⁾, se obtuvieron las ecuaciones que se detallan en la Tabla 3.

En la Figura 6 se grafica la evolución de los espaciamentos dendríticos secundarios, λ_2 , con el tiempo de solidificación local, t_{SL} . En esta figura se puede observar que un aumento del tiempo de solidificación local lleva a un aumento de λ_2 . Las medidas efectuadas considerando todos los brazos activos e inactivos exhiben buena concordancia con los resultados provistos por el modelo de Feurer. La utilización del modelo de Grugel brindó valores de espaciamentos dendríticos secundarios superiores a los obtenidos en el presente trabajo.

Tabla 3. Ecuaciones obtenidas aplicando el modelo de Feurer⁽³⁾ a los diferentes sistemas de aleaciones.

Aleación	Modelo de Feurer
Al-1%Cu	$\lambda_2 = 12 * t_{SL}^{1/3}$
Al-4,5%Cu	$\lambda_2 = 11.1 * t_{SL}^{1/3}$
Al-15%Cu	$\lambda_2 = 9.3 * t_{SL}^{1/3}$

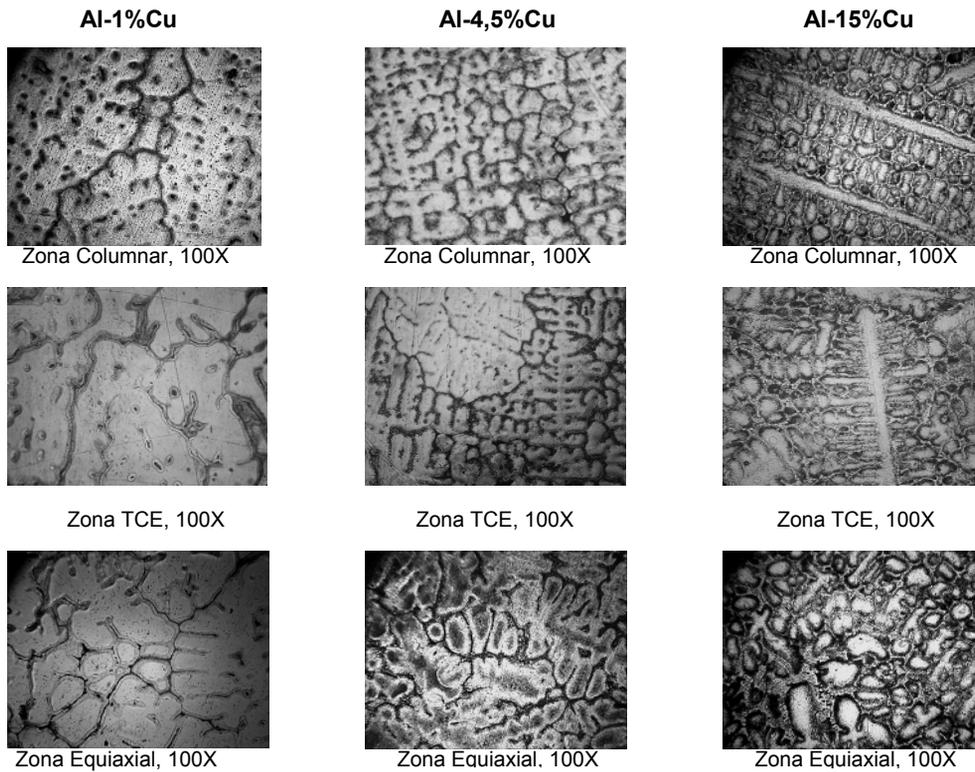


Figura 5. Microestructuras de las aleaciones dendríticas (a) Al-1%Cu, (b) Al-4,5%Cu, y (d) Al-15%Cu.

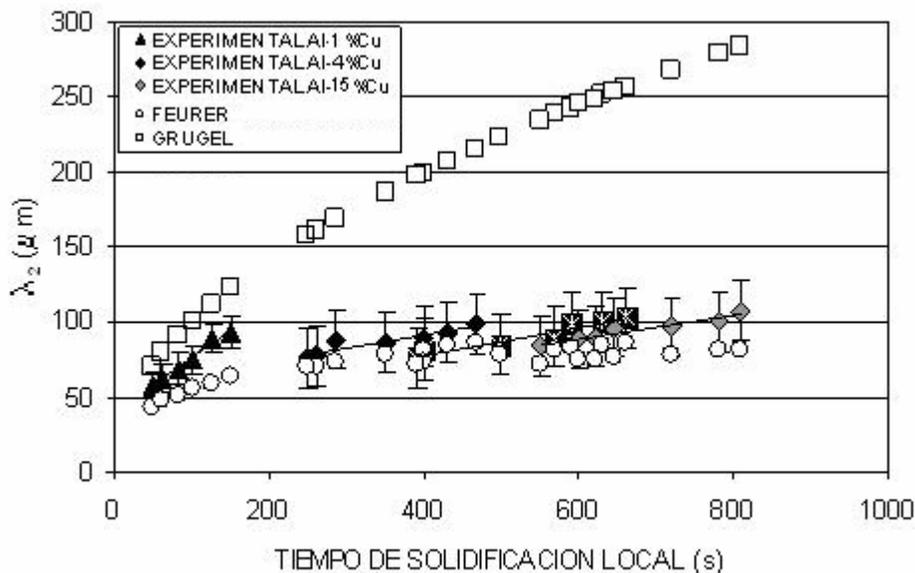


Figura 6. Influencia del tiempo de solidificación local en el espaciamiento dendrítico secundario obtenido experimentalmente y comparado con los resultados obtenidos de modelos teóricos y empíricos. Aleaciones Al-Cu.

Espaciamiento dendrítico primario, λ_1

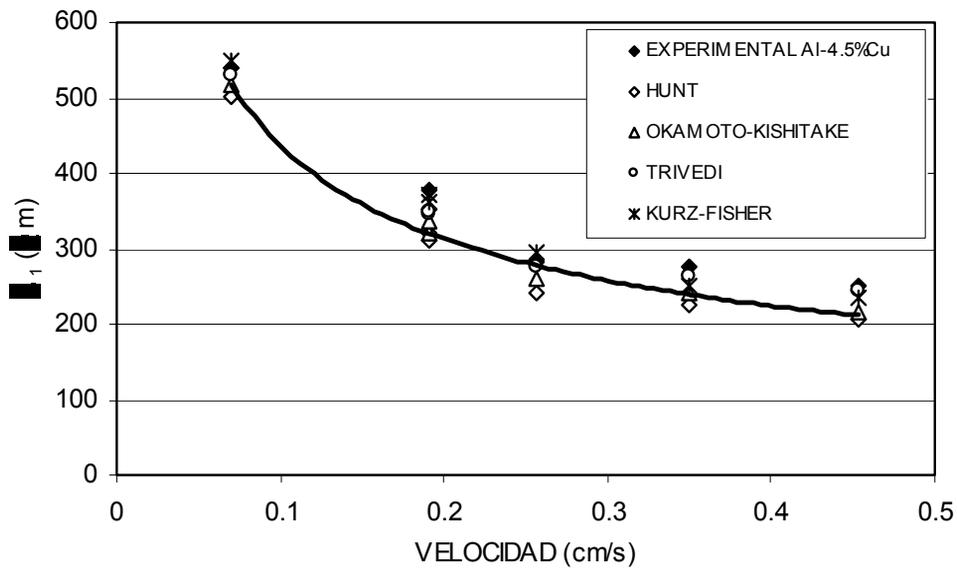
En las Figuras 7 (a) y (b) se grafica el espaciamento dendrítico como una función de la velocidad de crecimiento para las aleaciones (a) Al-4.5%Cu y (b) Al-15%Cu. Estas figuras muestran claramente, y para diferentes concentraciones, que un aumento en la velocidad de crecimiento produce una disminución del espaciamento dendrítico primario.

Además, se muestra la influencia de la velocidad de crecimiento en el espaciamento dendrítico primario comparado con los resultados provistos por los modelos de Hunt⁽⁵⁾, Okamoto y Kishitake⁽⁶⁾, Trivedi⁽⁷⁾ y Kurz y Fisher⁽⁸⁾. En la aplicación de estos modelos se

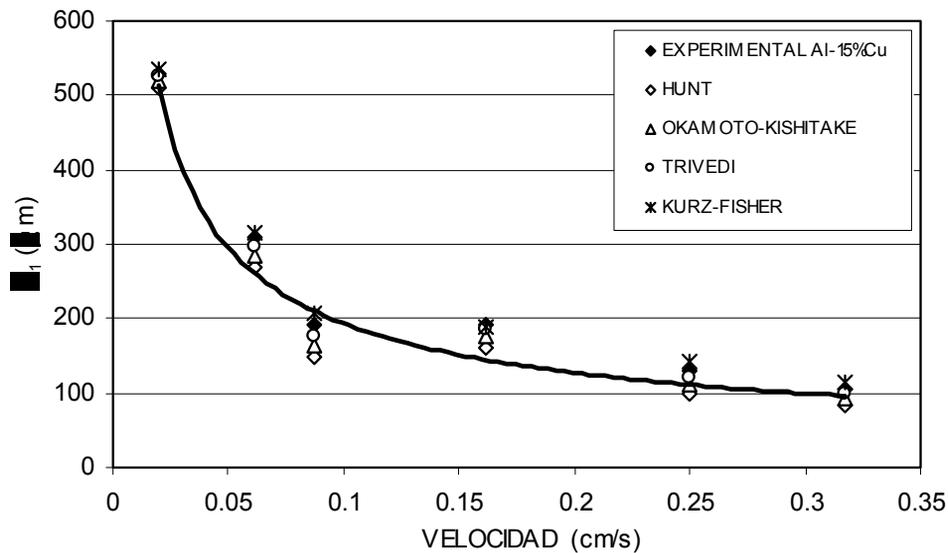
emplearon parámetros termofísicos estimados de las distintas aleaciones.

Se puede apreciar en las Figuras 7 (a) y (b) que los modelos de Hunt⁽⁵⁾, de Okamoto y Kishitake⁽⁶⁾, y de Kurz y Fisher⁽⁸⁾ no presentan una buena correspondencia con los valores experimentales, en cambio, el modelo de Trivedi⁽⁷⁾ brinda buenos resultados.

Los modelos de Hunt⁽⁵⁾ y de Okamoto y Kishitake⁽⁶⁾ conducen a valores pequeños de espaciamento dendrítico primario, y el modelo de Kurz y Fisher⁽⁸⁾ a valores elevados, comparados los valores con los datos experimentales para las mismas condiciones de solidificación.



(a)



(b)

Figura 7. Evolución de los espaciamentos dendríticos primarios, λ_1 , con la velocidad de crecimiento. (a) Al-4,5%Cu. (b) Al-15%Cu.

IV. CONCLUSIONES

En resumen, las principales conclusiones pueden enunciarse a partir del presente trabajo son:

1- Un aumento de la velocidad de crecimiento produce una disminución del espaciamiento dendrítico primario y un aumento del tiempo de solidificación local resulta en un aumento del espaciamiento dendrítico secundario.

2- Los modelos de Hunt y de Okamoto y Kishitake no presentan una buena correspondencia con la variación de los valores experimentales de los espaciamientos dendríticos primarios, en cambio, los modelos de Trivedi y Kurz y Fisher ofrecen buenos resultados.

3- La utilización del modelo de Feurer es una herramienta eficiente en cuanto a la evaluación de los espaciamientos dendríticos secundarios, la utilización del modelo de Grugel⁽²⁾ tiene sus limitaciones y depende de la dinámica de crecimiento de los brazos secundarios.

4- Los resultados obtenidos guardan correlación con los encontrados previamente para otras concentraciones de aleaciones del sistema Al-Cu.

V. AGRADECIMIENTOS

Uno de los autores, C.M. Rodríguez, agradece al CONICET por la beca recibida para la realización del presente trabajo.

Referencias

1 - Trivedi, R., Kurz, W., Theory of Dendritic Growth during the Directional Solidification of Binary Alloys, *International Materials Reviews*, 39, 49-74 (1994).

2 - Grugel, R.N., Secondary and Tertiary Dendrite Arm Spacing relationships in Unidirectionally Solidified Al-Si Alloys, *J. Materials Science*, 28, 677-683 (1993).

3 - Feurer, U., in: *The Symposium on Quality Control of Engineering Alloys*, Delft, 131 (1977).

4 - Ares, A.E., Gueijman, S.F., Schvezov, C.E., An experimental investigation of the columnar-to-equiaxed grain transition in aluminum-copper hypoeutectic and eutectic alloys, *Journal of Crystal Growth*, 312, 2154-2170 (2010).

5 - Hunt, J.D., in: *Solidification and Casting of Metals*, The Metals Society, London, 3 (1979).

6 - Okamoto, T., Kishitake, K., Dendritic Structure in Unidirectionally Solidified Aluminum, Tin, and Zinc Base Binary Alloys, *Journal of Crystal Growth*, 29, 137-146 (1975).

7 - Kurz, W., Fisher, D.J., Dendrite Growth at the Limit of Stability: Tip Radius and Spacing, *Acta Met.* 29, 11-20 (1981).

8 - Somboonsuk, K., Mason, J.T., Trivedi, R., Interdendritic Spacing: Part I. Experimental Studies. *Met. Trans.*, 15, 967-975 (1983).

9 - Langer, J.S., Muller-Krumbahar, H., Theory of Dendritic Growth – II. Stabilities in the Limit of Vanishing Surface Tension. *Acta Metall.*, 26, 1689-1695 (1978).

10 - Trivedi, R., Growth of Dendritic Needles from a Supercooled Melt, *Acta Metall.*, 18, 287-296 (1970).

11 - Trivedi, R., Kurz, W., Solidification microstructures: A conceptual approach, *Acta Metall. Mater.*, 42(1), 15-23 (1994).

12 - Brown, R.A., Ungar, L.H., Cellular interface morphologies in directional solidification. 2. The effect of grain boundaries, *Phys. Rev. B*, 30(7), 3993-3999 (1984).

13 - Kattamis, T.Z., Couglin, J.C., Flemings, M.C., Influence of Coarsening on Dendrite Arm Spacing of Aluminum-Copper Alloys, *Trans. AIME*, 239, 1504-1511 (1967).

14 - Allen, D.J., Hunt, J.D., Melting during solidification, *Metall. Trans. A*, 7, 767-770 (1976).