

MODELO DE SOLIDIFICACION EN EL LIMITE DE LA ESTABILIDAD: ESPACIADO, RADIO Y COMPOSICION DE LA PUNTA

O.Fornaro*, H.Palacio** y H.Biloni**

Instituto de Física de Materiales (IFIMAT), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Pinto 399, 7000 Tandil.

Estudiando experimentalmente la solidificación unidireccional (SU) del sistema Al-Cu¹ diluido, se encontraron algunas discrepancias entre los modelos teóricos propuestos por Kurz-Fisher², Trivedi³ y Burden-Hunt⁴ en la zona de transición plana-celular. La misma está caracterizada por bajas velocidades de crecimiento (R) y altos gradientes en el líquido (G), siendo de gran importancia el efecto de la energía libre interfacial que tiende a favorecer la estabilidad de la interfaz impidiendo la formación de nodos o celdas.

Cada uno de los autores practica distintas aproximaciones que hacen que pierdan validez en la zona estudiada por nosotros aquí. Kurz-Fisher no tiene en cuenta el calor latente (supone $L=0$), asume iguales conductividades térmicas en el sólido (K_S) y en el líquido (K_L). Burden-Hunt propone aproximaciones válidas sólo para altas R .

En este trabajo se proponen $K_S \neq K_L$ y $L \neq 0$ para una morfología de crecimiento elíptica. Esto permite obtener nuevas relaciones funcionales para el radio de curvatura y composición de la punta y para el espaciado dendrítico en función de las variables de solidificación, R y G , que resultan particularmente útiles para el estudio de la zona de desestabilización del crecimiento.

DESARROLLO DEL MODELO

El presente modelo de solidificación se basa en que el crecimiento se produce en forma linealmente estable, por lo que se debe cumplir la condición de estabilidad de Mullins-Sekerka⁵. Por lo tanto, la solidificación estará rigida por la condición

$$S(\omega) \geq 0 \quad (1)$$

donde $S(\omega)$ es la función estabilidad antes mencionada.

El punto crítico de estabilidad será ω_c tal que $S(\omega_c) = 0$. Esta frecuencia tiene una longitud de onda crítica asociada, de la forma:

$$\lambda_c = 2\pi/\omega_c = 2\pi \left[m_L G_c \left(\frac{D^2}{R^2 k_0} \right) - T_M \Gamma \right]^{1/2} / G^{*1/2} \quad (2)$$

donde

$$G^* = \left\{ \frac{K_L}{\bar{K}} + \frac{L R}{2 \bar{K}} \right\} :$$

es el gradiente térmico promediado en el sólido y el líquido⁶; K_L , K_S Conductividades térmicas en el sólido y el líquido;

$$\bar{K} = (K_L + K_S) / 2 :$$

Promedio de conductividades térmicas; m_L es la Pendiente de la línea de líquidus en el diagrama de fases; G_c es el gradiente de concentración de soluto en el líquido, por delante de la interfaz:

$$G_c = - \frac{R C_L^* (1-k_0)}{D} \quad (3)$$

con:

C_L^* : concentración en el líquido, por delante de la interfaz dada por

$$C_L^* = \frac{C_0}{1 - \Omega (1-k_0)} \quad (4)$$

donde Ω fue definido por Ivantsov como la Super-saturación

$$\Omega = P e^P Ei(P) \quad (5)$$

con $P = R \rho / 2 D$ número de Peclet, y Ei función Exponencial-Integral.

Diversos autores han tomado aproximaciones^{2,3,4} para Ω . En este trabajo vamos a tomar la primera aproximación posible, es decir

* Becario CIC.

** Investigador CIC.

$$\Omega = P \quad (6)$$

Esta aproximación es válida en la zona de crecimiento plano-celular y permite desarrollar el cálculo analíticamente, mientras que si tomamos la expresión (5) deberíamos recurrir a métodos numéricos.

Calculemos ahora el factor $m_L G_c$, que resulta ser:

$$m_L G_c = m_L C_o / \left[\frac{\rho}{2} - \frac{D}{R(1-k_o)} \right] \quad (7)$$

Podemos decir, además, que el espaciado primario λ_1 coincide con la longitud de onda crítica de las perturbaciones, esta longitud de onda caracterizará la dinámica del sistema^{7,8} siendo la que más aporte al crecimiento.

Esto significa que

$$\lambda_1 = \lambda_c \quad (8)$$

Por otro lado, algunos autores² aceptan que la forma probable de una celda o dendrita aislada es la de un elipsoide de revolución (Figura 1). De este razonamiento podemos hallar la relación existente entre el espaciado y el radio de la punta:

$$\lambda_1^2 = 3 \frac{\Delta T'}{G} \rho \quad (9)$$

$\Delta T'$ es la diferencia de temperatura entre la punta de la celda o dendrita y el sólido ya formado, es decir $\Delta T' = \Delta T_o - \Delta T^*$. Tomando el cálculo realizado por Burden-Hunt⁴ y ampliado por Solar-Biloni⁹ para ΔT^* contemplando el efecto de la curvatura en la interfaz:

$$\Delta T' = \Delta T_o - \frac{G^* D}{R} - 2^{3/2} \left[- \frac{m_L (1-k_o) C_o \Gamma}{D} \right]^{1/2} R^{1/2} \quad (10)$$

El sistema formado por las ecuaciones (2), (7) y (9) contiene las relaciones necesarias para gobernar R , G y λ_1 (o ρ) de manera que el crecimiento se desarrolle en forma estable bajo consideraciones lineales. Se especifica además las condiciones para

que esto ocurra para un dado gradiente de concentración G_c y estipulando una morfología geométrica que rige el espaciado del crecimiento.

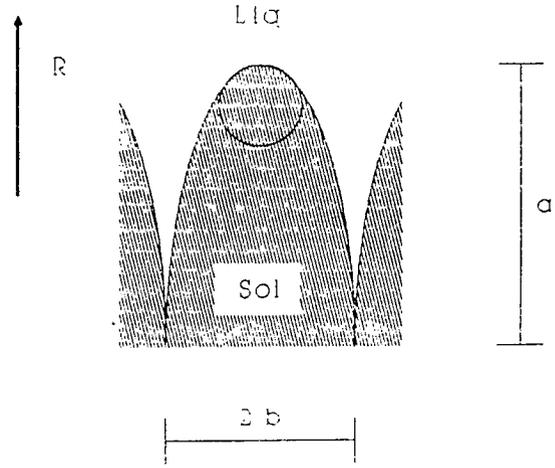


Figura 1: Morfología de crecimiento idealizada de forma de elipsoide de revolución. La dirección de crecimiento es hacia arriba y a y b representan los radios mayor y menor de la sección transversal de la elipse, respectivamente.

CALCULO DEL MODELO

De acuerdo a la ecuación (8) se tiene:

$$3 \frac{\Delta T'}{G} \rho = 4\pi^2 \left[m_L G_c \left(\frac{D^2}{R^2 k_o} \right) - T_M \Gamma \right]^{1/2} / G^{*1/2}$$

que puede escribirse como una expresión cuadrática en ρ , cuyas soluciones pueden ser calculadas en forma directa:

$$\rho_{1,2} = \frac{-b}{2a} \pm \frac{\sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (11)$$

con:

$$a = \frac{\Delta T'}{4\pi^2/3} \frac{G^* R}{G} (1-k_o) \quad (12-a)$$

$$b = \frac{\Delta T'}{4\pi^2/3} \frac{G^*}{G} D + \frac{R}{2} (1-k_0) T_M \Gamma \quad (12-b)$$

$$c = -T_M \Gamma D + \Delta T_0 D^2 \quad (12-c)$$

De los dos valores dados por la ecuación (11), sólo sirve el primero, es decir el asociado con el signo positivo, ya que la otra solución corresponde a valores negativos para ρ carentes de significado físico.

La figura 2 representa el radio de curvatura, ecuación (11), tomando el gradiente en el líquido como parámetro y la velocidad de crecimiento como variable. Podemos ver que la forma de la función es fundamentalmente la misma para distintos valores de G , pero notamos que cualquiera de ellas tiende a crecer rápidamente para un dado valor crítico de velocidad. Este valor corresponde al que predice la teoría lineal de perturbaciones⁵ para la transición plana-celular y está dado por:

$$\left(\frac{G^*}{R} \right)_{\text{Crit}} \rightarrow \frac{\Delta T_0}{D}$$

por lo tanto, de la definición de G^* :

$$\left(\frac{G}{R} \right)_{\text{Crit}} \rightarrow \left[\frac{\Delta T_0}{D} - \frac{L}{2 \bar{K}} \right] \frac{\bar{K}}{K_L} \quad (13)$$

conocido en algunos textos como Criterio de Sobreenfriamiento Constitucional Modificado (CSM)^{1,5,6}.

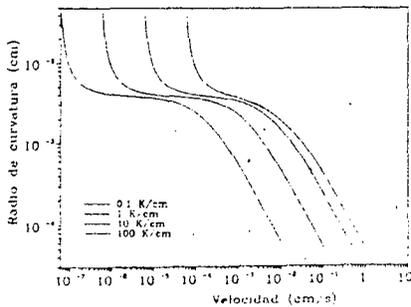


Figura 2: Comportamiento del radio de curvatura de punta, ρ vs la velocidad de crecimiento, R , para distintos valores del gradiente en el líquido, G . ($C_0=2$ wt % Cu).

La Figura 3 representa el comportamiento del espaciado primario λ_1 y parte de la relación (9). El crecimiento con morfología plana está asegurado para valores grandes del espaciado. De la Figura 3 vemos que:

$$\lambda_1 \left[\left(\frac{G}{R} \right) \rightarrow \left(\frac{G}{R} \right)_{\text{Crit}} \right] \rightarrow \infty$$

y toma valores finitos para valores menores que el crítico (o velocidades apenas mayores, al mismo valor del gradiente).

Desde el punto de vista del cálculo de la teoría de perturbaciones^{5,7,10,11,12}, las longitudes de onda mayores que la dada por (2) no llegan a perturbar la interfaz inicialmente plana y por lo tanto el crecimiento será plano. Visto de otro modo, un crecimiento de morfología celular tendrá un espaciado máximo correspondiente a $\lambda_c^{10,12}$.

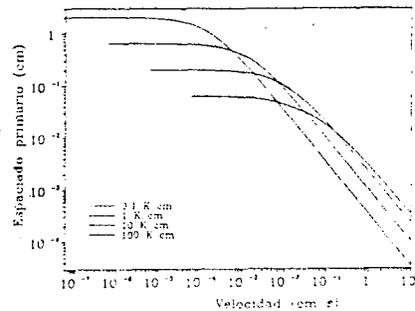


Figura 3: Comportamiento del espacio primario para la zona de transición plana-celular vs la velocidad de crecimiento, R , para distintos valores del gradiente en el líquido, G . ($C_0=2$ wt % Cu).

Para calcular la composición mínima, buscamos el valor de la composición en el líquido adyacente de acuerdo con la temperatura actual. Este valor puede ser calculado teniendo en cuenta tanto el apilamiento de soluto como el efecto de la curvatura de la interfaz sólido líquido:

$$\begin{aligned} C_S^* &= k_0 C_L^* = k_0 \left[\frac{T_L - \Delta T^*}{m_L} \right] = \\ &= k_0 C_0 \left[1 - \frac{G^* D}{R m_L C_0} - \right. \\ &\quad \left. - 2^{3/2} \left(- \frac{(1-k_0) \Gamma}{m_L D C_0} \right)^{1/2} R^{1/2} \right] \end{aligned}$$

Esta expresión ha sido calculada para distintos valores del gradiente en el líquido y fue representada de este modo en la Figura 4. El comportamiento de la misma es suave y mejora notablemente la forma de la calculada por Kurz-Fisher en la zona de bajas velocidades. Para las altas velocidades, la composición calculada queda comprendida entre la de Kurz-Fisher y la de Solari Biloni cercana a la predicha por Trivedi^{3,13}. La Figura 5 es una representación de dicha comparación. Vemos que los tres modelos son fundamentalmente independientes del gradiente para altas velocidades.

CONCLUSIONES

El presente modelo de solidificación está construido a partir de consideraciones térmicas y de estabilidad lineal. Se han evitado en lo posible aproximaciones tradicionalmente utilizadas para el estudio del crecimiento de cristales con morfología celular-dendrítica^{2,4}, lo que favorece el cálculo para bajas velocidades, particularmente para la zona de transición plana-celular¹. Para ello ha tenido que considerarse el calor latente de fusión y que las conductividades térmicas en el sólido y en el líquido son distintas. Se pudo concluir que:

1) El radio de curvatura tiende a infinito para un valor crítico de $[G/R]$, Figura 2. Este valor coincide con el aportado por la teoría lineal de perturbaciones⁵ para la transición plana celular. (Criterio CSM^{1,5,6}).

$$\left(\frac{G}{R} \right)_{\text{crit}} \rightarrow \left[\frac{\Delta T_0}{D} - \frac{L}{2 K_L} \right] \quad (9)$$

2) Para valores cercanos de $[G/R]_{\text{crit}}$ en el espaciado λ_1 tiende a λ_c y aumenta muy rápidamente para el valor crítico. Si perturbamos el sistema con longitudes de onda mayores que la dada por (2), este vuelve simplemente al estado inicialmente plano^{5,7,10,11,12}. Visto de otro modo, un crecimiento de morfología celular tendrá un espaciado máximo correspondiente a $\lambda_c^{10,12}$.

3) Al tener en cuenta consideraciones térmicas y de estabilidad lineal se compatibilizan criterios, de modo que el modelo resulta particularmente útil en cercanías de la zona de desestabilización del crecimiento.

REFERENCIAS

- 1) O.Fomaro, H.Palacio, H.Biloni: *Anales AFA* 2 (1990) 206-209.
- 2) W.Kurz, D.Fisher: *Acta Met.* 29 (1981) 11-20.
- 3) R. Trivedi: *J.Crystal Growth* 49 (1980) 219-232.
- 4) M.H.Burden, J.D.Hunt: *J.Crystal Growth* 22 (1974) 109-116.
- 5) Mullins, Sekerka: *J.App. Phys.* 35, 2 (1963) 444-457.
- 6) W.Kurz, D.Fisher: "*Fundamentals of Solidification*"; Trans Tech. Publications 1989.
- 7) H.Haken: "*Synergetics*", Springer Verlag Ed. 1989.

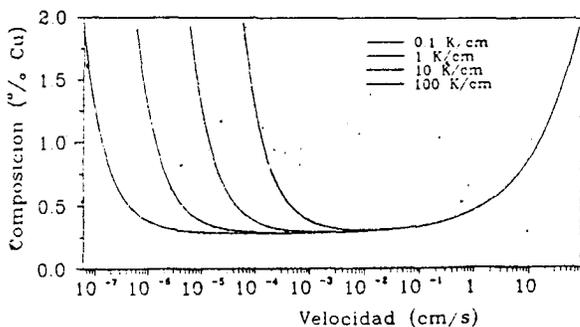


Figura 4: Composición mínima en el sólido formado, correspondiente al centro de la celda-dendrítica. ($C_0 = 2 \text{ wt } \% \text{ Cu}$).

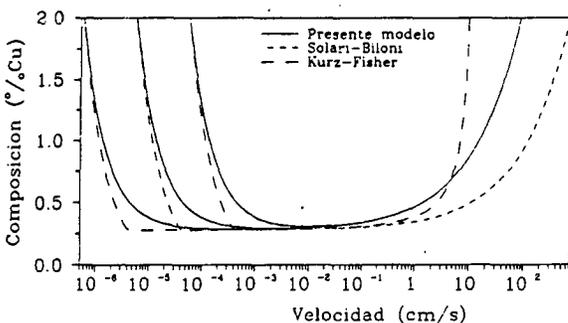


Figura 5: Composición del centro de las celdas o dendritas vs velocidad de crecimiento para distintos gradientes constantes. Comparación entre los modelos de Kurz-Fisher, Solari-Biloni y el presente trabajo. ($C_0 = 2 \text{ wt } \% \text{ Cu}$).

- 8) A.Libchaber: "*Recent Developments in Rayleigh-Bernard Convection and Interface Dynamics*"; Springer Verlag Ed; 1989.
- 9) M.Solari, H.Biloni: *J.Crystal Growth* 49 (1980) 451-457.
- 10) R.Sriranganathan, D.Wollkind, D.B.Oulton: *J.Crystal Growth* 62 (1983) 265-283.
- 11) T.Sato, G.Ohira: *J.Crystal Growth* 40 (1977) 78-89.
- 12) S.de Cheveigné, G.Guthman, P.Kurowski, E.Vicente, H.Biloni: *J.Crystal Growth* 92 (1988) 616-628.
- 13) H.Palacio, M.Solari, H.Biloni: *J.Crystal Growth* 73 (1985) 369-378.

CEILAP
CITEFA - CONICET
ZUFRIATEGUI Y VARELA
1603 - VILLA MARTELLI
REPUBLICA ARGENTINA