

# MODELO DE SOLIDIFICACION UNIDIRECCIONAL DE ALEACIONES METALICAS DILUIDAS

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

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

Sobre la base de un modelo de solidificación presentado recientemente<sup>1</sup>, se completa la discusión ampliándola para la zona de altas velocidades de solidificación. De este modo es posible predecir las características de la solidificación unidireccional de aleaciones binarias diluidas, particularmente espaciado primario, radio y composición de la punta para todo el rango de solidificación. En el modelo se considera que la función de estabilidad de Mullins-Sekerka es adecuada para describir los puntos límite del crecimiento, mientras que la zona de crecimiento celular-dendrítico es gobernada por sobreenfriamiento en la punta, tal que es posible describir el comportamiento de la solidificación en todo el régimen de la solidificación, entre los límites de transición plana-celular y de estabilidad absoluta. Por último se testean los resultados con puntos experimentales extraídos de la bibliografía.

## I. INTRODUCCION

El estudio teórico del crecimiento de un arreglo celular o dendrítico es muy complejo. Debido a esto se han propuesto modelos detallados sólo para el caso en que la interacción entre dendritas vecinas es despreciable<sup>2,3</sup>. Estos modelos nos permiten entender las características del crecimiento dendrítico, pero no son capaces de predecir la variación del espaciado primario como función de las variables de solidificación  $R$  y  $G$  y de la composición de la aleación. Para solucionar este problema, se propusieron una serie de relaciones empíricas<sup>4</sup> que permite explicar ciertos sistemas experimentales. Estas relaciones están basadas en un reducido rango de variables experimentales y sistemas físicos. Más recientemente Kurz y Fisher<sup>5</sup> han propuesto un modelo teórico para predecir el espaciado primario usando un tratamiento mejorado del propuesto originalmente por Müller-Krumbhaar, manteniendo aún restricciones sobre el sistema físico involucrado. Estas restricciones fueron evitadas por Fornaro-Palacio-Biloni<sup>1</sup> permitiendo extender el conocimiento a sistemas con  $L \neq 0$  y conductividades térmicas distintas,  $k_s \neq k_l$ , lo cual es importante para sistemas metálicos. En este trabajo, se tuvieron en cuenta las siguientes consideraciones:

- 1) El problema está caracterizado por la velocidad de crecimiento  $R$ , el gradiente térmico frente a la interfaz  $G$ . Se propone  $L \neq 0$  y conductividades térmicas en el sólido y el líquido distintas  $k_s \neq k_l$ .
- 2) El crecimiento se desarrolla en forma linealmente estable, por lo que se debe cumplir la condición de

estabilidad de Mullins-Sekerka<sup>6</sup>.

$$S(\omega) \geq 0.$$

- 3) La condición de estabilidad marginal  $S(\omega_c) = 0$  nos permite definir una longitud de onda crítica  $\lambda_c$  que caracteriza la dinámica del sistema<sup>6</sup>, por lo tanto podemos tomar

$$\lambda_1 = \lambda_c.$$

- 4) Algunos autores<sup>4</sup> aceptan que la forma correcta de una celda o dendrita aislada es la de un elipsoide en revolución. La relación geométrica que liga el radio de la punta y el espaciado está dada por

$$\lambda_1^2 = 3 \frac{\Delta T'}{G} \rho$$

- 5)  $\Delta T'$  es la diferencia de temperatura entre la celda o dendrita y el sólido ya formado, o sea  $\Delta T' = \Delta T_0 - \Delta T^*$ . Tomando en cuenta los cálculos realizados por Burdett-Hunt<sup>2</sup> y extendidos luego por Solari-Biloni<sup>8</sup> para  $\Delta T^*$  observando el efecto de la curvatura de la interfaz

$$\Delta T' = \Delta T_0 - \frac{G^* D}{R} - 2^{3/2} \left[ -\frac{m_L (1 - k_0) C_0 \Gamma}{D} \right]^{1/2} R^{1/2}$$

Las soluciones al anterior sistema de ecuaciones pueden hallarse en forma directa:

\* Becario CIC PBA

\*\* Investigador CICPBA

$$\rho(R, G) = -\frac{D}{R(1-k_0)} - \frac{2\pi^2 \Gamma G}{3 \Delta T' G^*} + \left[ \left( \frac{D}{R(1-k_0)} \right)^2 + \left( \frac{2\pi^2 \Gamma G}{3 \Delta T' G^*} \right)^2 + \frac{8\pi^2}{3} \frac{1}{\Delta T' G^*} \frac{D}{R(1-k_0)} \left( \Gamma + \frac{1}{2} \Delta T_0 \frac{D}{R} \right) \right]^{1/2} \quad (1)$$

y

$$\lambda_1(R, G) = \left( \frac{3\Delta T'}{G} \right)^{1/2} \left\{ -\frac{D}{R(1-k_0)} - \frac{2\pi^2 \Gamma G}{3 \Delta T' G^*} + \left[ \left( \frac{D}{R(1-k_0)} \right)^2 + \left( \frac{2\pi^2 \Gamma G}{3 \Delta T' G^*} \right)^2 + \frac{8\pi^2}{3} \frac{1}{\Delta T' G^*} \frac{D}{R(1-k_0)} \left( \Gamma + \frac{1}{2} \Delta T_0 \frac{D}{R} \right) \right]^{1/2} \right\} \quad (2)$$

Para calcular la composición mínima del sólido formado, hallamos la composición de equilibrio de acuerdo a la temperatura real en ese punto:

$$C_s^* = k_0 C_L^* = k_0 (T_L - \Delta T^*) / m_L$$

$$C_s^* = k_0 C_0 \left[ 1 - \frac{G^* D}{R m_L C_0} - 2^{3/2} \left( -\frac{(1-k_0)\Gamma}{m_L D C_0} \right)^{1/2} R^{1/2} \right] \quad (3)$$

El objetivo de este trabajo es testear minuciosamente dicha propuesta, lo que se hace comparando los resultados con evidencia experimental extraída de la literatura para los sistemas Al-Cu y Pb-Sn.

## II. DISCUSION

La Fig. 1 corresponde a la ecuación (1) y es el radio de curvatura para el sistema Al-2 % Cu,  $G = 100$  K/cm y se ha representado junto a la propuesta de Kurz-Fisher y Trivedi. Podemos notar que en las zonas de bajas velocidades de crecimiento, existe un valor de  $R$  tal que  $\rho$  tiende a infinito. Este valor corresponde a primer orden al predicho por la teoría lineal de perturbaciones<sup>6</sup> para la transición plana celular

$$\left( \frac{G}{R} \right)_{\text{Crit}} \rightarrow \left[ \frac{\Delta T_0}{D} - \frac{L}{2K} \right] \frac{\bar{K}}{K_L} \quad (6)$$

Esta expresión es conocida como criterio de sobreenfriamiento constitucional modificado (CSM)<sup>3,5</sup>. En el otro extremo, sucede lo mismo, pero en este caso la situación es independiente del gradiente térmico. El valor crítico de  $R$  está dado por

$$R = \frac{(2 \bar{k} \Delta T_0 - L D)^2}{32 \bar{k}} \left( -\frac{D}{m_L (1-k_0) C_0 \Gamma} \right) \quad (7)$$

y corresponde a la transición dendrítica-plana en la zona de altas velocidades de crecimiento.

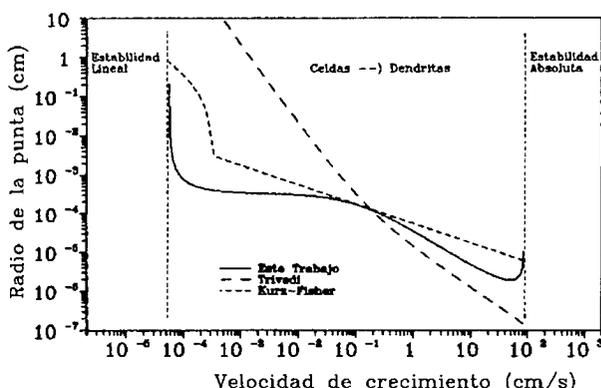


Fig. 1: Radio de punta vs Velocidad de crecimiento  $R$ . Comparación con las propuestas de otros autores.

Comparado con las otras propuestas, notamos que la de Kurz-Fisher propone radio de curvatura se espera la formación de un frente plano. No sucede lo mismo con Trivedi, pero al no tener interacción entre celdas vecinas,  $\rho$  se mantiene varios órdenes de magnitud por encima a nuestra propuesta en las cercanías de la transición plana celular. Ninguno de los dos modelos permite predecir el límite de estabilidad absoluta.

La Fig. 2 es una comparación para el espaciado primario para el mismo sistema. Esta función no está definida para valores de  $(G/R)$  mayores que el crítico establecido por (4) ni de  $R$  mayores que el predicho por (5). Para el límite en la zona de bajas velocidades, el espacio toma un valor finito de  $(\lambda_c)^{9,10}$  dependiendo del valor del gradiente, disminuyendo con el incremento de la velocidad. Desde el punto de vista de las teorías de las perturbaciones<sup>6,7</sup>, una longitud de onda mayor que la crítica no llega a perturbar la interfaz inicialmente plano, de modo que el crecimiento se desarrolla

en forma estable. En la zona de altas velocidades, el espaciado tiende virtualmente a cero para el valor crítico. Para mayores valores de la velocidad se espera un frente plano de solidificación.

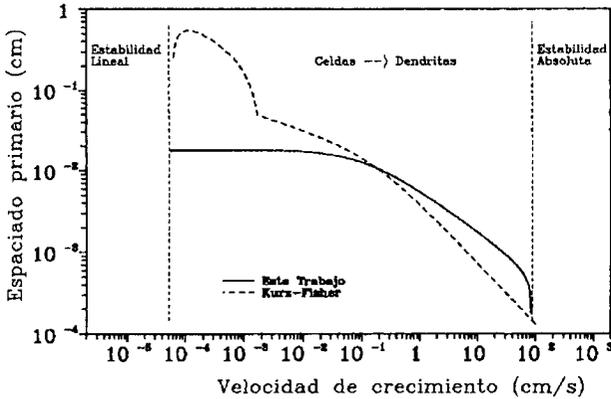


Fig. 2: Espaciado primario  $\lambda_1$  vs Velocidad de crecimiento R. Comparación de este trabajo con las propuestas de otros autores.

Para testear las relaciones presentadas, las compararemos con dos sistemas metálicos comunmente utilizados en la literatura, Al-Cu y Pb-Sn. La Tabla I resume las constantes físico químicas para estos dos sistemas de las Figs. 3 y 4 muestran la correspondencia de los cálculos con puntos de diferentes autores citados en la bibliografía<sup>12-15</sup> para  $\lambda_1$  en Al-2 wt % Cu y Pb-40 wt % Sn, respectivamente.

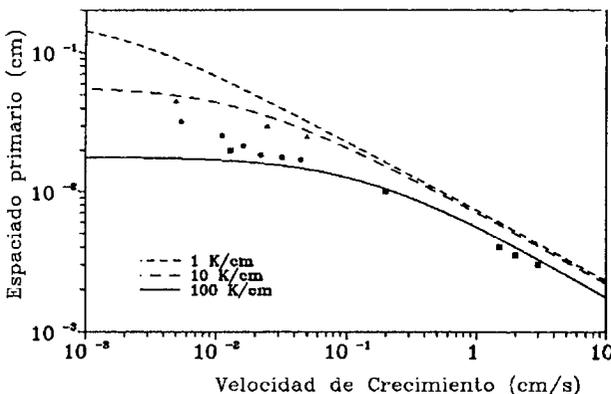


Fig. 3: Espaciado primario  $\lambda_1$  vs velocidad de crecimiento R, para diferentes valores del térmico en el líquido, G, según el cálculo desarrollado en este trabajo para Al-2% wt Cu. Los cuadrados so de Palacio<sup>12</sup>, las circunferencias de Sharp<sup>13</sup> y los triángulos de Kirkwood<sup>14</sup>.

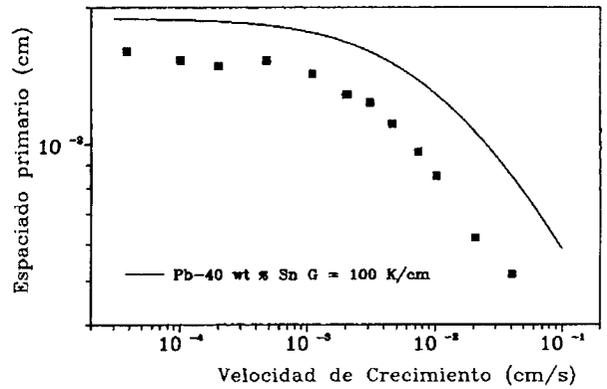


Fig. 4: Espaciado primario  $\lambda_1$  vs, velocidad de crecimiento, R, calculado en este trabajo. Comparación con puntos experimentales para Pb-40 wt % Cu del trabajo de Mason<sup>15</sup>.

TABLA I: Constantes físico-químicas de los sistemas Al-Cu and Pb-sn

	$C_0$	$T_M$	L	$\Gamma$	$k_l$	$k_s$	$m_l$	D
Al-Cu	2	933	1080	$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.907	2.10	-2.6	$5.0 \cdot 10^{-5}$
Pb-Sn	40	600	279	$0.9 \cdot 10^{-5}$	0.154	0.297	-3.0	$7.7 \cdot 10^{-5}$
Unid.	wt %	K	J/cm <sup>3</sup>	K cm	J/cm	s K	K/wt %	cm <sup>2</sup> /s

También podemos aproximar numéricamente la ecuación (2) en la forma usual

$$\lambda_1 = A G^{-n} R^{-m} \quad (6)$$

para compararla con otras propuestas por otros autores. Para el presente modelo, m y n no son realmente constantes sino que son función del gradiente de temperatura.

Las siguientes tablas muestran los valores brindados por este trabajo para los sistemas estudiados en el rango 1-100 K/cm, junto con los obtenidos por otros autores

TABLA II - a: Valores de A, m y n para Al-2 wt % Cu.

	A	$m=0.50 G^{-0.025}$	n
Este Trabajo:	$0.83 \times 10^{-2}$	0.44-0.50	0.25
Solari-Biloni:	$1.35 \times 10^{-2}$	0.5	0.5
Burden-Hunt:	$1.70 \times 10^{-2}$	0.25	0.5
Kurz-Fisher:	$0.72 \times 10^{-2}$	0.25	0.5

TABLA II-b: Valores de A, m y n para Pb-40 wt % Sn.

	A	$m=0.50 G^{-0.032}$	n
Este Trabajo:	$0.63 \times 10^{-2}$	0.43-0.50	0.18
Burden-Hunt:	$2.25 \times 10^{-2}$	0.25	0.5
Kurz-Fisher:	$0.45 \times 10^{-2}$	0.25	0.5

Respecto al cálculo de la composición mínima, Fig.5, vemos que el comportamiento de la función hallada es suave y mejora la forma de la obtenida por Kurz-Fisher en la zona de bajas velocidades de crecimiento. En la zona de altas velocidades, la composición calculada se mantiene entre las de Kurz-Fisher y la de Solari-Biloni, cercana a la predicha por Trivedi<sup>3,11</sup>. Notemos que en esta zona la función se mantiene independiente del gradiente térmico. En la misma figura hemos incluido puntos experimentales donde hemos tenido que calcular la velocidad del crecimiento usando (2), mientras que en trabajo original se habían calculado con (6) con los valores de la Tabla II. Ambos conjuntos de puntos están colocados en la figura.

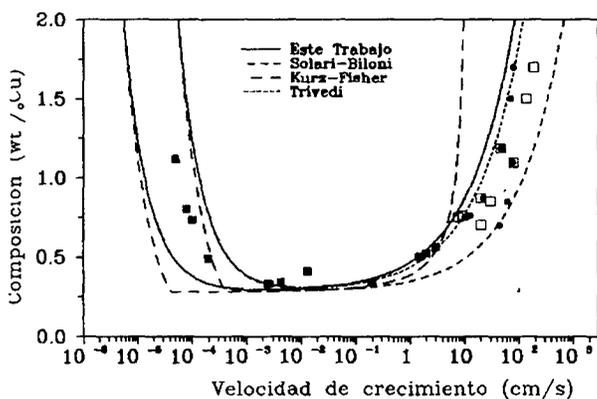


Fig. 5: Composición en el centro de las celdas o dendritas vs velocidad de crecimiento para distintos valores del gradiente térmico. Comparación para Al-2 wt % Cu con los modelos de Kurz-Fisher, Solari-Biloni, Trivedi con los resultados experimentales de Palacio<sup>12</sup>.

Los cuadrados corresponden a los valores medidos de velocidad, cuadrados blancos son con velocidad calculada según la relación de Solari-Biloni (ecuación (6) y Tabla II) y las circunferencias son puntos cuyas velocidades fueron calculadas con la ecuación (2) de este Trabajo.

### III. CONCLUSIONES

El modelo de solidificación bajo estudio, fue construido teniendo en cuenta consideraciones térmicas y de estabilidad lineal. Se han evitado aproximaciones usadas tradicionalmente para estudiar cristales con morfología celular-dendrítica para favorecer el cálculo en las zonas de bajas velocidades, en particular la de calor latente no nulo y conductivas térmicas en el sólido y en el líquido distintas. Esto mejora el compor-

tamiento de otros modelos frecuentemente utilizados en la bibliografía, como el de Burden-Hunt, Trivedi o más recientemente Kuz-Fisher. Se puede concluir que: 1) Las consideraciones de estabilidad lineal ponen una fuerte restricción a las soluciones, tal que el comportamiento tanto del radio como la composición en la punta del crecimiento y del espaciado primario son suaves, pero respetan las condiciones dadas por la función de estabilidad.

2) El crecimiento de cristales con morfología celular-dendrítica se realiza en base al sobreenfriamiento por delante de la interfaz. Este está constituido por términos constitucionales y cinéticos, teniendo en cuenta la curvatura de la interfaz.

3) Se comprobó el buen arreglo del modelo con puntos experimentales de diversos autores extractados de la literatura, tanto para el espaciado como para la composición mínima en la punta de las celdas-dendríticas.

### AGRADECIMIENTOS

A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (PID - CONICET) por apoyo económico parcial.

### REFERENCIAS

1. O. Fornaro, H. Palacio, H. Biloni: "Modelo de Solidificación en el límite de la estabilidad: Espaciado, radio y composición de la punta", Anales AFA 1991, aceptado para su publicación.
2. M. H. Burden, J. D. Hunt: J. Crystal Growth, **22**, 1109 (1974).
3. R. Trivedi: J. Crystal Growth, **49**, 219, (1980).
4. Ver por ejemplo J. A. Bell, W. C. Winegard: J. Inst. **92**, 357 (1963); M. Ibaraki, T. Okamoto, K. Kishitake: J. Japan Inst. Metals, **33**, 209 (1969); G. F. Bolling, Fainstein Pedraza: Acta Metall, **22**, 1033 (1974).
5. W. Kurz, J. D. Fisher: Acta Metall, **29**, 11 (1981).
6. W. Mullins, R. Sekerka: J. App. Phys, **35**, 444 (1963).
7. H. Haken: "Synergetics", Third Edition, Springer Verlag. 1983.
8. M. Solari, H. Biloni: J. Crystal Growth, **49**, 451 (1980).
9. T. Sato, G. Ohira: J. Crystal Growth, **40**, 78 (1977).
10. S. de Cheveigné, G. Guthman, P. Kurowski, E. Vicente, H. Biloni: J. Crystal Growth, **92**, 616-628 (1988).

11.R. Sriranganathan, D. Wollkind, D. B. Oulton: J. Crystal Growth, **62**, 265-283 (1983).  
12.H. Palacio, M. Solari, H. Biloni: J. Crystal Growth, **73**, 369-378 (1985).  
13.R. M. Sharp, A. Hellawell: J. Crystal, Growth, **6**,

253 (1970).  
14.K. P. Young, D. H. Kirkwood, Metall. Trans. A, **6**, 197, (1975).  
15:J. T. Mason, J. D. Verhoeven, R. Trivedi: J. Crystal Growth, **58**, 620 (1982).