

ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DURANTE LA SOLIDIFICACIÓN UNIDIRECCIONAL DE ALEACIONES HCP: Zn-Cd DILUIDAS

STUDY OF THE STABILITY DURING THE DIRECTIONAL SOLIDIFICATION OF HCP: Zn-Cd DILUTE ALLOYS

Oswaldo 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

El crecimiento celular-dendrítico de aleaciones Zn-Cd diluidas es fuertemente influenciado por la orientación cristalina, tomando generalmente la dirección principal $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ o eventualmente la $\langle 0001 \rangle$. Usualmente, esta información está ausente en la descripción de la transición plano a celular, sin embargo, se ha hallado experimentalmente que tanto el límite de estabilidad como la longitud de onda de las primeras inestabilidades son diferentes dependiendo de la dirección de crecimiento. En este trabajo se estudia la estabilidad del frente plano acelerado de muestras de Zn-0.01% Cd, obtenidas en un equipo tipo Bridgman de nave móvil y se compara dicho comportamiento con las predicciones de la teoría de Inestabilidades Morfológicas.

Palabras clave: Zn-Cd, Solidificación Unidireccional, Estabilidad Morfológica, anisotropía cristalina.

The cellular and dendritic growth of Zn-Cd dilute alloys is directly influenced by crystalline orientation, being the primary orientation the $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ and eventually $\langle 0001 \rangle$. In general, this information is absent during planar to cellular transition description. However, experimentally has been shown that the critical velocity for stability limit, and the associated wavelength of first instabilities are different depending on growth direction. In this work the stability of the accelerated planar fronts of Zn-0.01% Cd samples, obtained using a Bridgman like device and the behavior against morphological stability theory has been compared.

Keywords: Zn-Cd, Directional solidification, Morphological Stability, crystalline anisotropy
PACS number: 81.30.Fb, 45.70.Qj

I. INTRODUCCIÓN

La formación de la microestructura durante la solidificación de aleaciones es un proceso de mucha importancia tanto desde el punto de vista académico como tecnológico. Para un reciente review puede verse la referencia¹. En general, la teoría de Estabilidad morfológica²⁻⁴ define las condiciones bajo las cuales una interfaz sólido-líquido (S-L) inicialmente plana puede tornarse inestable para formar diferentes estructuras.

En el caso de las estructuras dendríticas, la presencia de una anisotropía en la energía libre superficial, permite definir condiciones operativas, fijando unívocamente las relaciones entre el espaciado primario y el radio de la punta. También se ha encontrado que la anisotropía cumple un rol fundamental en la formación de estructuras celulares.

Numerosa cantidad de trabajos se han desarrollado en este aspecto, fundamentalmente en aleaciones de cristalografía cúbica centrada en las caras (FCC) diluidas, para los que se pueden definir diferentes morfologías^{5,6} como función de las variables de solidificación, 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. 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^{5,7-9}.

Es sabido que la dirección preferencial de crecimiento aparece muy bien definida en muestras hexagonales compactas (HCP) como la dirección $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. En la Figura 1 se puede apreciar esquemáticamente la estructura cristalina y las direcciones preferenciales de crecimiento correspondientes a un cristal HCP. Cuando la dirección de

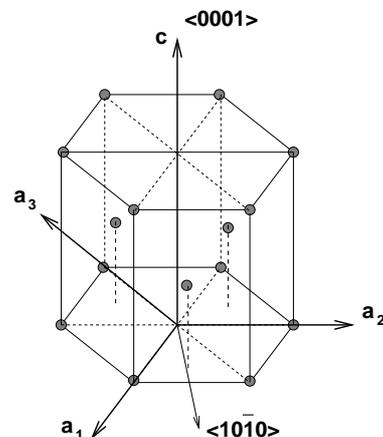


Figura 1: Estructura cristalina de un apilamiento HCP, donde se muestra esquemáticamente las direcciones preferenciales de crecimiento $\langle 0001 \rangle$ y $\langle 10\bar{1}0 \rangle$



Figura 2: Frente plano acelerado. El ángulo entre la dirección de extracción de calor y la dirección de crecimiento, genera diferentes condiciones críticas en la muestra.

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 característicos⁸⁻¹⁰. Esto se puede apreciar en la Figura 2, en donde el espaciado inicial λ_c es diferente en ambos cristales¹⁰.

En general, la energía interfacial escrita en tres dimensiones puede verse como

$$\Gamma(\hat{\mathbf{n}}) = \Gamma_0[1 + \varepsilon_0(n_1^4 + n_2^4 + n_3^4)] \quad (1)$$

en donde Γ_0 es la parte isotrópica de la tensión superficial, ε_0 indica el grado de anisotropía, que para metales está en general en el orden de ≈ 0.065 , y $\hat{\mathbf{n}}$ es un vector unitario normal a la interfaz.

Fijando como es usual, la dirección azimutal como $\langle 0001 \rangle$ y tomando las direcciones a partir de ésta, la forma angular de $\Gamma(\theta, \phi)$ puede escribirse en función de los armónicos esféricos

$$\Gamma(\theta, \phi) = \Gamma_0[1 + \varepsilon_0 Y_{l,m}] \quad (2)$$

La Figura 3 muestra esquemáticamente la variación de anisotropía cuando es calculada para Y_{33} . Se puede notar

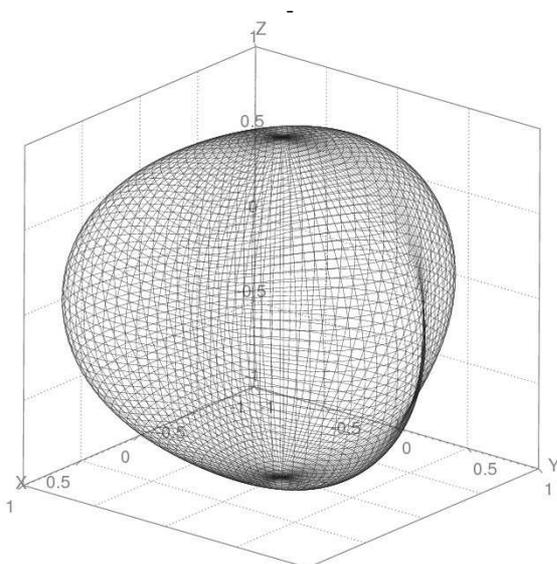


Figura 3: Variación de la energía superficial ($\Gamma(\theta, \phi)/\Gamma_0$) para el cristal HCP

un achatamiento en las direcciones $\langle 0001 \rangle$ y un crecimiento en las direcciones dadas por la familia $\langle 10\bar{1}0 \rangle$.

El objetivo fundamental de este trabajo consiste en evaluar como la anisotropía cristalina puede afectar al modelo clásico de estabilidad morfológica, con el propósito de explicar las estructuras obtenidas en crecimientos realizados en la zona de transición plano-celular de muestras Zn-Cd crecidas unidireccionalmente.

II. ESTABILIDAD DEL FRENTE PLANO

Es aceptado que la morfología de crecimiento puede ser derivada de la teoría de estabilidad morfológica⁴⁻⁶. En principio se asume que un frente inicialmente plano está creciendo en la dirección z y avanza con una velocidad V . Este frente es perturbado por una función dependiente de la posición y el tiempo

$$z = \delta \exp\left(\sigma t + i 2 \frac{\pi x}{\lambda}\right) \quad (3)$$

en donde δ es la amplitud y λ es la longitud de onda de la perturbación. La tasa de crecimiento de la perturbación, σ puede determinarse resolviendo las ecuaciones de calor y difusión para valores pequeños de δ , utilizando una expansión lineal⁵.

Este cálculo resulta en una función que incluye tres términos, con dependencia térmica, difusiva y capilar

$$\sigma = m_L G_C \xi_C - G - \frac{4\pi^2 T_m \Gamma(\theta, \phi)}{\lambda^2} \quad (4)$$

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. En la ecuación (4), T_m corresponde a la temperatura de fusión en equilibrio del solvente, $\Gamma(\theta, \phi)$ es el coeficiente de Gibbs, que ahora tiene una dependencia angular respecto a la dirección $\langle 0001 \rangle$, y G es el gradiente de temperatura promediado entre el sólido y el líquido con las conductividades térmicas, y dado por

$$G = \left(\frac{\kappa_S G_S + \kappa_L G_L}{2\bar{\kappa}} \right) \quad (5)$$

donde $\bar{\kappa} = (\kappa_S + \kappa_L)/2$ es el promedio entre las conductividades térmicas del sólido y el líquido. G_C es el gradiente

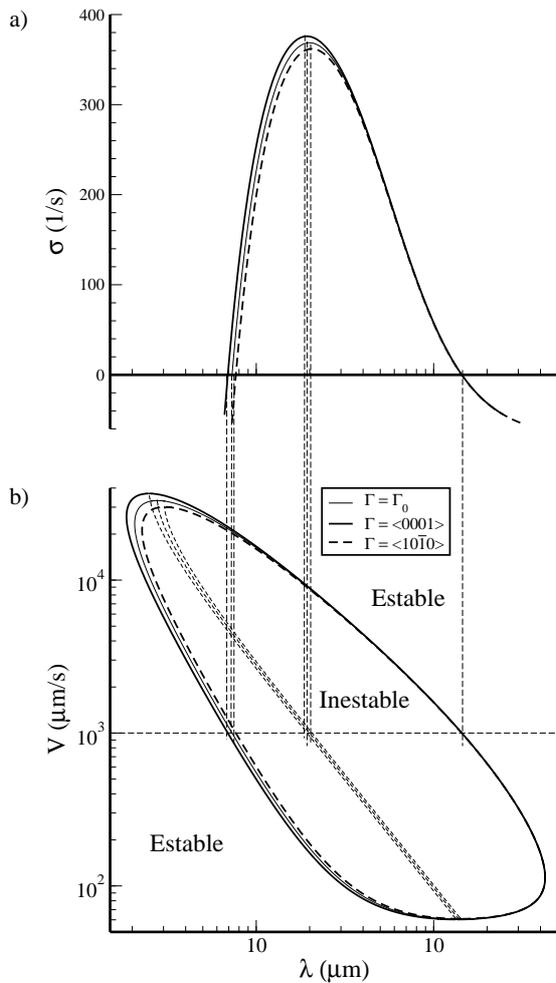


Figura 4: Mapa de estabilidad Calculado para Zn-0.01 %Cd y $G_L=25 \text{ K/cm}$.

de composición, que para un frente plano avanzando a velocidad constante puede escribirse

$$G_C = \left(\frac{VC_0(k_0 - 1)}{k_0 D_L} \right) \quad (6)$$

y ξ_C es un parámetro que depende de V y de λ , que en general puede escribirse como

$$\xi_C = 1 + \frac{2k_0}{1 - 2k_0 - \sqrt{1 + \left(\frac{4\pi D_L}{V\lambda} \right)^2}} \quad (7)$$

y que se mantiene cercano a la unidad, salvo en condiciones de solidificación rápida⁵.

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^{5,11}, mostrando un máximo para una longitud de onda intermedia σ_M , como se muestra en la Figura 4a. Los puntos para los que $\sigma = 0$ definen la condición de estabilidad marginal para dos longitudes de onda λ_0^\pm distintas. Las longitudes de onda entre λ_0^\pm poseen una velocidad de propagación $\sigma > 0$ y por lo tanto acotan la zona de inestabilidad del frente plano. En la Figura 4b se han transportado los valores correspondientes a $\sigma = 0$

para cada velocidad entre V_C y V_{abs} , calculados además teniendo en cuenta los valores del coeficiente de Gibbs sin corrección (Γ_0) y para las direcciones de mayor variación, ($\Gamma_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ y $\Gamma_{\langle 0001 \rangle}$).

III. DISCUSIÓN

Como se pudo ver en el punto anterior, la ecuación (4) junto con (5-7) permiten definir el comportamiento del frente plano. En estas ecuaciones se ha utilizado la corrección de $\Gamma(\theta, \phi)$ dada por (2).

En la Figura 4 se puede apreciar que al considerar la corrección angular, el mapa se desplaza según $\Gamma(\theta, \phi)$ se hace mayor o menor que Γ_0 . En la misma Figura, se puede ver que la corrección es poco notable en la rama de mayores longitudes de onda, dado que el término capilar depende de λ^{-2} . Por la misma razón la corrección resulta mayor para mayores velocidades de la interfaz.

Dado que el propósito de este trabajo es el de interpretar el comportamiento observado experimentalmente¹⁰, en la Figura 5 se muestra la zona de bajas velocidades del mapa de estabilidad, junto con puntos experimentales obtenidos para dos direcciones diferentes obtenidos para el sistema Zn-0.01 %Cd. En la misma se han indicado el espaciado crítico inicial λ_{min} y el primario λ_1 que aparece luego de ajustarse al avanzar el crecimiento. Se puede apreciar que existen dos conjuntos bien diferenciados de datos experimentales, caracterizados cada uno por una diferente orientación cristalina. En ambos casos los valores experimentales de λ_1 están cercanos a la línea de $\lambda_{\sigma_{max}}$ para ambas direcciones. Por otro lado λ_{min} es considerablemente menor que λ_1 , acercándose al valor esperado de λ_0^- . En la misma puede verse que la relación entre ambas se mantiene prácticamente constante en aproximadamente $\frac{\lambda_1}{\lambda_{min}} \approx 3$, lo que coincide aproximadamente a la relación existente entre $\lambda_{\sigma_{max}}$ y λ_0^- en el mapa de estabilidad, para ambos conjuntos de valores.

Del análisis de los datos experimentales y de la Figura 5 puede deducirse que la incorporación de la dependencia angular en la tensión superficial muestra la misma tendencia observada experimentalmente, aunque no es suficiente para explicar totalmente la desviación hallada.

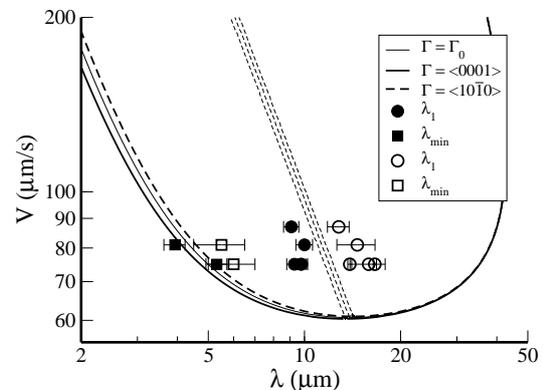


Figura 5: Valores experimentales de λ_1 y λ_{min} para dos orientaciones diferentes, junto con el mapa de estabilidad de la Figura 4 en la zona de bajas velocidades

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió la estabilidad del frente plano de solidificación de una aleación HCP: Zn-0.01 %Cd. crecida unidireccionalmente.

Experimentalmente se encontró que los valores de las variables críticas λ_c y V_C dependen de la dirección de crecimiento, por lo que se analizó el alcance de la teoría de estabilidad morfológica.

El análisis teórico muestra que incorporando una dependencia angular en el término de la energía interfacial, el modelo muestra un desplazamiento en el espaciado primario λ_1 , así como del espaciado mínimo λ_{min} .

La aplicación del mismo modelo, no muestra un cambio significativo para V_C . Para altas velocidades de crecimiento, la diferencia se hace más notable, como es de esperar, ya que las longitudes de onda son menores y el término capilar es más importante.

La descripción teórica predice una menor diferencia a la observada experimentalmente en la zona de estabilidad constitucional.

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 SeCAT-UNCPBA (Secretaría de Ciencia, Arte y Tecnología de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires).

REFERENCIAS

[1] W. J. Boettinger, S. Coriell, A. Greer, A. Karma, W. Kurz, M. Rappaz, and R. Trivedi, Solidification microstructures:

- Recent developments, future directions. *Acta Materialia*, **48** (2000) 43–70.
- [2] R. F. Sekerka, Morphological and hydrodynamic instabilities during phase transformations. *Physica D*, **12** (1984) 212–214.
- [3] S. R. Coriell, G. B. McFadden, and R. F. Sekerka, Effect of anisotropic thermal conductivity on the morphological stability of a binary alloy. *J. Crystal Growth*, **100** (1990) 459–466.
- [4] S. R. Coriell and G. B. McFadden (1993). *Morphological Stability*, chap. 12. Handbook of Crystal Growth. D. T. Hurle, pp. 785–857.
- [5] H. Biloni and W. J. Boettinger (1996). *Solidification*. Physical Metallurgy. Elsevier Science Publishers, 4 ed., pp. 669–842.
- [6] O. Fornaro, H. A. Palacio, and H. Biloni (2004). Characteristic Substructure in directionally solidified dilute Al-Cu alloys. In C. B. M. Rappaz and R. Trivedi, eds., *Solidification Processes and Microstructures. A Symposium in Honor to Wilfried Kurz*. The Minerals, Materials Society, pp. 219–224.
- [7] H. Biloni, R. di Bella, and G. F. Bolling, On microsegregation nodes and cellular solidification substructures in dilute tin alloys. *Trans. Met. Soc. AIME*, **239** (1967) 2012–2019.
- [8] M. A. Audero and H. Biloni, The dendritic morphology in Zn-Cd dilute alloy. *J. Crystal Growth*, **12** (1972) 297–308.
- [9] M. A. Audero and H. Biloni, The development of cells during the solidification of dilute Zn-Sn alloys. *J. Crystal Growth*, **18** (1973) 257–264.
- [10] O. Fornaro and H. A. Palacio, Solidificación unidireccional de aleaciones binarias diluídas HCP: Zn-Cd. *Anales AFA*, **16** (2004) 198–201.
- [11] R. Trivedi and W. Kurz, Morphological stability of a planar interface under rapid solidification conditions. *Acta Metall.*, **34** (1986) 1663–1670.