

01.74.08

SEGREGACION CELULAR DENDRITICA EN ALEACIONES AL-1% CU

C. Calvo * y H. Biloni **

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1974

RESUMEN

Mediante el uso combinado de una nueva técnica de capas epitaxiales y la microsonda electrónica, se han analizado las subestructuras celulares dendríticas correspondientes a lingotes de aleación Al-1% Cu.

Si se consideran los planos (100), perpendiculares a la dirección de crecimiento celular dendrítico, los colores obtenidos pueden identificarse en forma unívoca con definidas concentraciones de soluto. Como resultado se ha obtenido una curva espesor de la capa de óxido vs. composición de Cobre. Esta curva ha probado ser muy útil como complemento de las medidas de la microsonda.

Los perfiles cuantitativos a través de las células dendríticas, por medio de las medidas de la microsonda, son compatibles con los obtenidos por la utilización de la técnica metalográfica. La distribución de Cobre es discutida a la luz de las diferentes teorías de distribución de soluto bajo condiciones de solidificación unidireccional.

* Actualmente en Dpto. de Metalurgia, Junta de Energía Nuclear, Madrid, España.

** Dpto. de Metalurgia, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina.

I - INTRODUCCION

Durante los últimos años ha aumentado considerablemente la comprensión del origen y desarrollo de las subestructuras de segregación bajo condiciones de crecimiento unidireccional. Hoy día es bien conocida la evolución de la interface Sólido-Líquido hacia morfologías celulares cuando existe Sobreenfriamiento Constitucional enfrente de la interfase (1). También es conocido el hecho de que la existencia de condiciones extremas de Sobreenfriamiento Constitucional se traduce en un cambio morfológico que da lugar a células dendríticas (2-3).

Aunque la morfología celular dendrítica es una función de la cristalografía de la aleación (2-3), existe un consenso generalizado relativo a las características morfológicas que presentan aleaciones cúbicas de importancia tecnológica tales como los aceros de bajo carbono (4) (5), aleaciones Al-Cu (6) y aleaciones Pb-Sn (2).

Cuando se consideran lingotes convencionales, la extracción calórica a través de las paredes del molde da lugar, en el caso de la estructura columnar, a un crecimiento unidireccional y como resultado a una morfología celular dendrítica.

Con el fin de correlacionar subestructuras de segregación y propiedades mecánicas se han llevado a cabo varios estudios sobre microsegregación en estructuras parcial o completamente columnares. Sin embargo han aparecido algunas discrepancias respecto a la distribución del soluto dentro de la subestructura celular dendrítica. Mientras que algunos autores afirman que la distribución del soluto es homotética (4), otros (5), afirman la existencia de una meseta en la distribución del soluto dentro de la subestructura. Ello sería debido a la existencia de una capa de líquido enriquecido en soluto situada enfrente de la interface sólido-líquido, la que gobernaría la incorporación del soluto en el sólido.

Ambos tipos de resultados han sido obtenidos en aleaciones ferrosas las que tienen en su composición varios elementos. Este hecho constituye una primera dificultad en la determinación de un coeficiente de partición conocido (7). Paralelamente la existencia de transformaciones en estado sólido en estas aleaciones obliga a la determinación de la morfología de la subestructura a través de técnicas metalográficas indirectas (4).

El presente trabajo intenta combinar: i) el estudio de la segregación en una aleación binaria Al-1% Cu en peso, la que presenta un coeficiente de partición bien conocido; ii) el desarrollo de una técnica de oxidación anódica que dé colores de interferencia bajo luz

Es conocido el hecho (8) (12) de que las capas epitáxicas revelan no solamente diferencias locales de concentración sino también diferencias de orientación cristalina. Para estar seguros de la no existencia de superposición de ambos efectos, las muestras analizadas correspondieron a secciones perpendiculares a la dirección axial de extracción calórica. El análisis por medio de diagramas Laue indicaron que los planos observados eran muy cercanos a los 100 , es decir perpendiculares a la dirección axial de las células dendríticas. La dispersión alrededor de la dirección $\langle 100 \rangle$ fue siempre menor de 5° .

De esta manera se hace posible correlacionar los colores de interferencia con las concentraciones locales de Cobre para la familia de planos 100 .

La Fig. 1 indica esa relación. La concentración de Cobre se encuentra expresada en pmm mientras que el espesor de la capa de óxido ha sido expresada en \AA . El espesor ha quedado determinado por la correlación entre los diferentes colores observados y el índice de refracción del óxido de Aluminio tomado como $1,65$. La técnica permite la observación de hasta un máximo de 4 órdenes del rojo. La Fig. 1 indica, además, los diferentes colores y tonos observables.

Como se ha indicado previamente (13), las regiones más segregadas, es decir los nodos, presentan una capa de óxido más fina y como resultado un índice menor para el mismo color. Por ejemplo, en los nodos los primeros órdenes del rojo son intensos (marcado R_1 en la Fig. 1). En las regiones donde la capa de óxido es más gruesa, como resultado de una menor concentración de Cu, los rojos son más claros y el R_4 (rojo de orden cuatro) corresponde a un tono rosa. Con alguna práctica la combinación del mapa metalográfico coloreado con la Fig. 1 puede dar considerable información.

i) Morfología y composición de la subestructura de segregación.

La Fig. 2 corresponde a una sección transversal de la estructura. La técnica de capa epitáxica utilizada detecta muchos detalles de la morfología de la subestructura: las ramas primarias y secundarias de la subestructura celular dendrítica (siguiendo la terminología de Flemings (4)); la complicada configuración de la segregación intercelular dendrítica así como los nodos de segregación; la segregación debida al berde de grano, etc. También se hace posible notar, a través de los colores de interferencia la existencia de

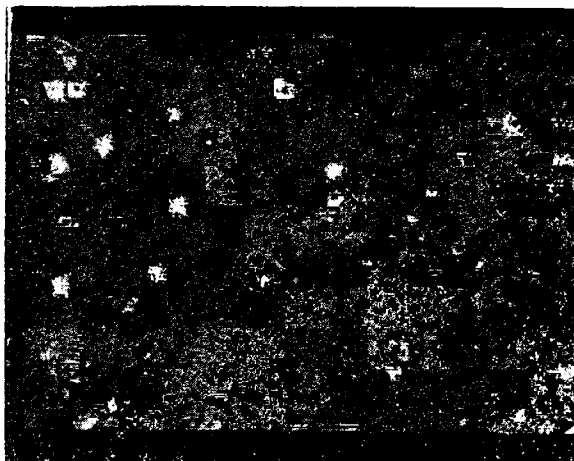


Fig. 2

Subestructura celular dendrítica tal cual es observada en una sección transversal de la estructura columnar, luego de la oxidación anódica. Numerosos detalles aparecen: i) efecto de "coring" revelado por los diferentes colores, función de la concentración local de Cu; ii) morfología de la subestructura celular dendrítica, claramente revelada; iii) aparece el complicado espacio intercelular dendrítico con zonas de muy diferentes concentraciones. La mayor concentración corresponde a la posición que ocupaba el mismo en el momento en que el proceso de solidificación terminaba; v) las marcas de contaminación de la microsonda indican la combinación de ambas técnicas.

"coring" dentro de las células dendríticas. El uso de la Fig. 1 permite tener una primera evaluación del perfil de concentración toda vez que los diferentes colores corresponden a regiones isoconcentradas.

La combinación de la técnica del color con la microsonda da una información mu-



Fig. 3

Superposición de la técnica metalográfica y la microsonda en un perfil X en el que se analiza la distribución de Cu en las ramas primarias.

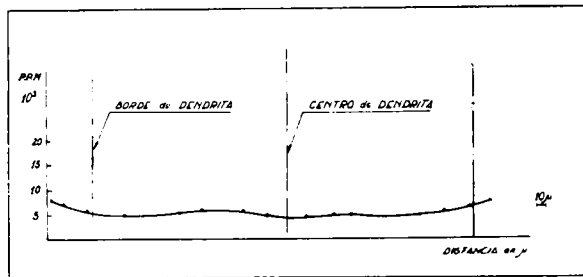


FIGURA 4

Fig. 4

Distribución de soluto + y que en este caso corresponde a la distribución de Cu a lo largo de las ramas secundarias. Es posible observar una distribución periódica del soluto.

cho más exacta respecto a la distribución de soluto, Cu en este caso*. Las Figs. 2 y 3 indican diferentes partes de la subestructura celular dendrítica en que ambas técnicas han sido superpuestas. Las marcas de contaminación de la microsonda permiten reconocer los lugares en que el análisis "in situ" se ha llevado a cabo. Las Figs. 4 a 6 corresponden a la distribución de Cobre a lo largo de las diferentes secciones de las células dendríticas.

Las diferentes secciones analizadas han sido aquellas definidas por Kattamis y Fle-

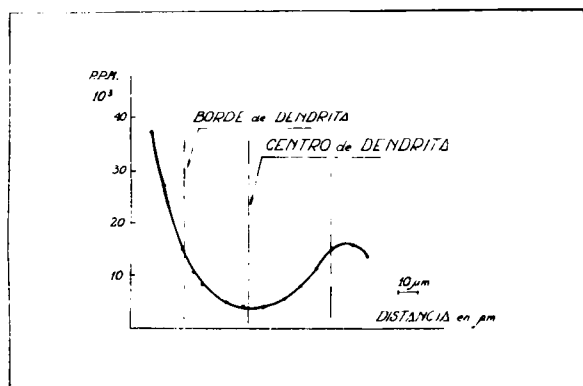


FIGURA 5

Fig. 5

Distribución de soluto según un corte tipo .

* Cuando la superficie analizada corresponde a un plano [100] es posible usar directamente la Fig. 1. Si la coincidencia no es exacta o la diferencia de orientación entre los diferentes granos es grande, la capa epitáxica solamente actúa como una guía cualitativa.

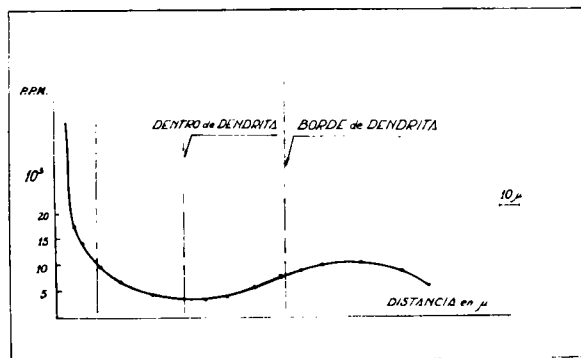


FIGURA 6

Fig. 6

Distribución de la segregación de Cu correspondiente al tipo X y a la Fig. 3. La mayor concentración corresponde a uno de los modos de la Fig. 3.

ming (4) como tipo X; tipo \perp y tipo +. Los resultados obtenidos fueron:

- En la distribución tipo +, Fig. 4, aparece una distribución de soluto similar a la determinada por Kattamis y Flemings (4) y Tresh y coautores (5) para el acero 4340. Como era de esperar la variación de color es coincidente con la distribución de soluto.
- En la distribución tipo \perp aparece una continua variación de Cu desde el centro a la periferia de las células dendríticas.

IV - DISCUSION

La técnica metalográfica desarrollada en esta investigación tiene una marcada ventaja cuando se la compara con técnicas similares existentes en la literatura, las que han sido utilizadas en el estudio de las subestructuras de segregación (8-10). En efecto, debido a que es posible obtener un mapa completo de las segregación bajo la luz directa del microscopio, los colores de interferencia constituyen una muy buena ayuda para la utilización de la microsonda.

Además, se ha obtenido una relación cuantitativa entre los colores de interferencia y la concentración de Cobre cuando la superficie examinada corresponde a los planos (100). Esto permite tener una primera y rápida información sobre la distribución del Cu cuando son analizadas acciones transversales en la estructura columnar. Pareciera lógico especular sobre la posibilidad de obtener curvas similares a la de la Fig. 1 para diferentes planos cristalográficos.

La combinación de la técnica de capas epitaxiales con la microsonda permite obtener un panorama claro de los mecanismos que actúan durante la solidificación de la estructura columnar de los lingotes. En efecto, las Figs. 5 y 6 así como la secuencia de los colores de interferencia indica un aumento continuo de la concentración de Cu desde el centro a la periferia de las células dendríticas. En realidad los colores de interferencia que existen dentro de las células pueden ser asimilados a las líneas de interconcentración determinadas por Kattamis y Flemings en acero 4340, toda vez que los perfiles de segregación tienen una fórmula similar a los analizados por esos autores para el caso de la distribución del Ni, Cr y Mn en estructuras completamente columnares.

Bower, Brody y Flemings (6), siguiendo un análisis teórico de Brody y Flemings (15) han hecho algunas mediciones de microsonda en aleaciones Al-4,5% Cu. Sin embargo esos resultados experimentales se han limitado a la determinación de la cantidad mínima de Cu detectable en el centro de las células dendríticas y a los mayores valores de segregación existentes en los espacios intercelulares dendríticos. Ver Fig. 12 de referencia (6).

En nuestras medidas la concentración mínima obtenida en el centro de las ramas primarias fue de 0,3% Cu. Si en el diagrama Al-Cu se considera el coeficiente de partición constante, este resultado concuerda razonablemente con el valor de 1,3% Cu obtenido por Brody y coautores (6) para la aleación Al-4,5% Cu. También concuerda razonablemente con el valor de 1,38% obtenido teóricamente (14) cuando se considera la difusión durante la solidificación para una aleación de Al-4,5% Cu.

A partir del mínimo de concentración se observa un continuo aumento de la concentración de Cu hacia la periferia de las células dendríticas. La mayor concentración es observable en los nodos de los espacios interdendríticos en los cuales aparece muy a menudo, como segunda fase, el intermetálico Al₂Cu. Esta alta concentración es el resultado del último transiente de solidificación en los estrechos canales de líquido que queda atrapado entre las células dendríticas durante el crecimiento cristalino (15) (16).

El continuo aumento de la concentración de Cu desde el centro a la periferia de las células dendríticas concuerda con los resultados de Kattamis y Flemings (4) y Meldford y Granger (7) obtenidos en estructuras columnares de aceros de baja aleación. Por consiguiente nuestros resultados soportan el me-

canismo de mezcla completa propuesta por dichos autores para el caso del desarrollo de una subestructura celular dendrítica. La difusión del soluto a través del líquido en los espacios intercelulares dendríticos da como resultado una distribución homogénea del soluto en el líquido. El resultado es una distribución de soluto en el sólido cercana a la analizada por Scheil (17) y por Pfann (18).

V. - CONCLUSIONES

- I) En aleaciones de Aluminio con bajas concentraciones de Cobre es posible desarrollar capas epitaxiales capaces de dar relaciones unívocas entre los colores de interferencia observados bajo la luz del microscopio, y la concentración local de Cu. Una relación directa entre esas variables ha sido determinada para los planos (100).
- II) La combinación de esta técnica con la microsonda permite concluir que en el caso de la estructura columnar de los lingotes la distribución de soluto en la subestructura celular dendrítica es el resultado del mezclado completo del líquido.

BIBLIOGRAFIA

- 1) B. Chalmers: "Principles of Solidification", John Wiley & Sons, N.Y., 1964.
- 2) H. Biloni, R. Di Bella y G. F. Bolling: Trans. TMS-AIME 239, 1967, 2012.
- 3) L. R. Morris y W. C. Winegard: J. of Crystal Growth, 1969, 6, 61.
- 4) T. Z. Kattamis y M. C. Flemings: Trans. TMS-AIME, 233, 1965, 992.
- 5) H. Tresh, M. Bergeron, F. Weinberg y R. K. Buhr: Trans. TMS-AIME, 242, 1968, 853.
- 6) T. F. Bower, H. D. Brody y M. C. Flemings: Trans. TMS-AIME, 236, 1966, 624.
- 7) D. A. Meldford y D. A. Granger: "The Solidification of Metals", Publicación ISI P 110, 289.
- 8) H. Biloni: J. Can Phys., 1961, 39, 1501.
- 9) H. Biloni y B. Chalmers: Trans. TMS-AIME, 233, 1965, 373.
- 10) H. Biloni, N. A. Domián y G. F. Bolling: Trans. TMS-AIME, 233, 1965, 1926.
- 11) B. Chalmers: J. Australian Inst. Met. 8, 255, 1963.
- 12) M. Moufiard y P. Lacombe: Metaux, Corr. Ind. 1953, No. 340.
- 13) P. Bond, G. F. Bolling, N. A. Domián y H. Biloni: J. Elect. Society, 1966, 113, (8), 373.
- 14) H. D. Brody y M. C. Flemings: Trans. TMS-AIME, 233, 1966, 615.
- 15) S. N. Singh, B. P. Bardes y M. C. Flemings: a publicarse.
- 16) D. Fainstein, H. Biloni y G. F. Bolling: a publicarse.
- 17) E. Scheil: Zeitsch. Für Metall. 34, 1942, 70.
- 18) W. G. Pfann: "Zone Melting", John Wiley & Sons, N.Y. 1958.