

# ESTUDIO DEL MOVIMIENTO DE LAS INTERFASES DURANTE LA SOLIDIFICACIÓN UNIDIRECCIONAL HORIZONTAL DE ALEACIONES Zn-1%Al Y Zn-5%Al

## STUDY OF INTERPHASE MOVEMENT DURING Zn-1%Al AND Zn-5%Al ALLOYS UNIDIRECTIONALLY SOLIDIFIED IN A HORIZONTAL FORM

**S.F. Gueijman**<sup>2,\*</sup>, **A.E. Ares**<sup>1,2,\*</sup>, y **C.E. Schvezov**<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> CONICET.

<sup>2</sup> Programa de Materiales, Molización y Metrología, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552. 3300 Posadas-Misiones.  
[sgueijman@fceqyn.unam.edu.ar](mailto:sgueijman@fceqyn.unam.edu.ar), [aares@fceqyn.unam.edu.ar](mailto:aares@fceqyn.unam.edu.ar)

Las aleaciones base Zn, Zn-Al (aleaciones ZA o ALZEN) han llamado mucho la atención como materiales sustitutos de aleaciones base aluminio, hierros fundidos y bronce. Estas aleaciones son de relativamente bajo punto de fusión, son versátiles y pueden ser manufacturadas por técnicas de fundición, incluyendo solidificación a presión y procesos de “compocasting” y “reocasting”. El potencial de las aleaciones ZA es elevado, muestran un buen desempeño en servicio y debido a su bajo costo cuentan con una gran variedad de aplicaciones industriales. El presente estudio tiene como objetivo analizar y comparar diferentes condiciones de solidificación de aleaciones diluidas Zn-Al, Zn-1%Al y Zn-5%Al, (% en peso): 1) aleaciones solidificadas direccionalmente con extracción calórica predominante desde la base y que cuentan únicamente con dos interfases [líquido/(sólido+líquido)] IL y [(sólido+líquido)/sólido] IS y, 2) aleaciones solidificadas direccionalmente en forma horizontal con extracción calórica predominante desde ambos extremos de las probetas, lo cual da lugar a cuatro interfases de solidificación, dos interfases IL y dos interfases IS moviéndose en sentidos contrarios. La presencia de cuatro interfases determina que el fin de la solidificación ocurra próxima al centro geométrico de las probetas y aparenta estar relacionada con la presencia de poros u oquedades derivadas de la contracción interna subsuperficial. Para cada aleación de la concentración considerada se determinan las velocidades de las interfases IL en función del tiempo y de la posición, las velocidades de las interfases IS en función del tiempo y de la posición y las aceleraciones de las interfases IL e IS en función del tiempo y de la posición.

Palabras Claves: Solidificación unidireccional, estudio del movimiento de las interfases, aleaciones Zn-Al.

The Zn based alloys, Zn-Al (alloys ZA or ALZEN) have called the attention like substitute materials of aluminum based alloys, fused irons and brasses. These alloys are of relatively low melting point, they are versatile and they can be manufactured for techniques of foundry, including solidification under pressure, compocasting and reocasting. ZA alloys have a high potential, they show a good performance in service and due to its low cost they have a great variety of industrial applications. The present study has as objective to analyze and to compare different solidification conditions of diluted Zn-Al alloys, Zn-1%Al, Zn-5%Al (% in weight): 1) alloys directionally solidified with predominant caloric extraction from the base and which have only two interphases [liquid/(solid+liquid)], IL and [(solid+liquid)/solid] IS and, 2) alloys directionally solidified in an horizontal form with caloric extraction from both ends, which gives place to four solidification interphases, two IL interphases and two IS interphases moving in contrary senses. The presence of four interphases determines that the end of the solidification occurs next to the geometric center of the samples and it seems to be related with the presence of pores or hollows derivated from subsuperficial internal contraction. For each alloy of the considered concentration the speeds of the interphases are determined as a function of time and position, and also their accelerations.

Key Words: Unidirectional solidification, study of interphases movement, Zn-Al alloys.

---

\* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

## I. INTRODUCCIÓN

Experiencias realizadas previamente en condiciones controladas de solidificación unidireccional vertical con enfriamiento inferior y condiciones no controladas de solidificación unidireccional con enfriamiento superior (convección) demuestran que bajo ciertas circunstancias se forman cuatro interfaces de solidificación, lo cual produce la ulterior solidificación en zonas internas de las probetas y consecuentemente oquedades, defectos y rechupes internos en las probetas solidificadas unidireccionalmente [1-13]. Sin embargo, los defectos internos aparentan ser dependientes no sólo de la composición de la aleación bajo estudio, sino también del tamaño de las estructuras formadas, de las velocidades de las interfaces, sus aceleraciones y de la variación de los gradientes térmicos. Las distancias entre las interfaces y sus velocidades, así como sus aceleraciones dependen de las velocidades de enfriamiento impuestas y fundamentalmente de la composición de las aleaciones [1-9].

El presente estudio tiene como objetivo analizar y comparar diferentes condiciones de solidificación de aleaciones diluidas Zn-Al, esto es, Zn-1%Al y Zn-5%Al, (% en peso):

- 1) aleaciones solidificadas direccionalmente con extracción calórica predominante desde la base y que cuentan únicamente con dos interfaces [líquido/(sólido+líquido)]  $I_L$  y [(sólido+líquido)/sólido]  $I_S$  y,
- 2) aleaciones solidificadas direccionalmente en forma horizontal con extracción calórica predominante desde ambos extremos de las probetas, lo cual da lugar a cuatro interfaces de solidificación, dos interfaces  $I_L$  y dos interfaces  $I_S$  moviéndose en sentidos contrarios. La presencia de cuatro interfaces determina que el fin de la solidificación ocurra próximo al centro geométrico de las probetas y aparenta estar relacionada con la presencia de poros u oquedades derivadas de la contracción interna subsuperficial.

Para cada aleación de la concentración considerada se determinan las velocidades de las interfaces  $I_L$  en función del tiempo y de la posición, las velocidades de las interfaces  $I_S$  en función del tiempo y de la posición y las aceleraciones de las interfaces  $I_L$  e  $I_S$  en función del tiempo y de la posición, y además, las velocidades de enfriamiento y los gradientes de temperatura en el líquido.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

El procedimiento experimental que se efectúa para lograr la determinación de los valores de las velocidades de las interfaces consiste en la medición de temperaturas a intervalos de tiempo regulares en diversas posiciones longitudinales equiespaciadas. Las curvas de temperatura-tiempo-posición así determinadas, indican los puntos espacio-temporales de una magnitud escalar considerada aquí como representativa de la energía cinética promedio de un grupo de moléculas (o átomos) del material que solidifica en un volumen finito y el cual se considera aproximadamente constante durante la solidificación.

### Hipótesis:

Para la determinación de las velocidades de las interfaces, en primera instancia se adopta que:  
La solidificación es unidireccional.

La interfase es plana y está dada por una superficie que separa a cada una de las fases presentes.

- El espesor de la interfase se considera despreciable en comparación con el tamaño de las fases presentes que delimita.

- Las superficies de las interfaces son aproximadamente perpendiculares a la dirección del flujo de calor.

- Las interfaces  $[L/(S+L)]$  están a la temperatura en que ocurre el cambio de pendiente de las curvas de temperatura vs. tiempo cuando se inicia la liberación de calor latente en la zona censada por la termocupla.

- Las interfaces  $[(S+L)/S]$  están a la temperatura en que ocurre el cambio de pendiente de las curvas de temperatura vs. tiempo cuando finaliza la liberación de calor latente en la zona censada por la termocupla.

- Las interfaces no absorben ni emiten calor durante la solidificación ni durante su movimiento (se consideran transparentes a las radiaciones).

- La temperatura de las interfaces puede diferir de la temperatura de equilibrio si las velocidades de enfriamiento del líquido son grandes, es decir, la temperatura de la interfase puede adoptar un valor de temperatura de no-equilibrio ( $T_L' < T_L$ )

- La concentración local en la interfase líquida cambia la temperatura de líquidos de la interfase.

Se prepararon y solidificaron direccionalmente probetas de aleaciones Zn-1%Al, y Zn-5%Al, % en peso, preparadas a partir de los elementos puros [6].

Para realizar las experiencias se utilizaron dos dispositivos de solidificación unidireccional, uno horizontal (Figura 1) y otro vertical (Figura 2). En el caso del dispositivo vertical, las probetas de aleaciones Zn-Al se solidificaron direccionalmente en moldes cilíndricos de vidrio de 2.3 cm de diámetro interno y enfriados desde la base. Las temperaturas se midieron a intervalos regulares de tiempo de 60 segundos, utilizando entre cuatro y seis termocuplas tipo K, dependiendo de la experiencia. Las termocuplas fueron introducidas dentro de varillas de vidrio de 0.25 cm de diámetro. La distancia entre termocuplas utilizada en las probetas fue de 2 cm aproximadamente.

Para las experiencias de solidificación horizontal se utilizaron moldes de cerámica de 5 cm de diámetro interno y fueron enfriados desde ambos extremos. Se utilizaron 8 termocuplas tipo K separadas 2 cm aproximadamente. Las temperaturas se midieron a intervalos regulares de 10 segundos.

Las probetas solidificadas con ambos dispositivos se cortaron en la dirección longitudinal, que es paralela a ambos, el eje de la muestra y la dirección de solidificación, luego las muestras se pulieron con lijas de diferentes granulometrías y se atacaron químicamente con HCl concentrado a temperatura ambiente por un tiempo de 4 minutos aproximadamente a fin de revelar la macroestructura [14]. En los casos en que ocurrió la transición de estructura, la posición de la TCE fue localizada por observación visual y microscopía óptica, y la distancia desde el inicio de la solidificación fue medida con una regla. En las Figuras 2 (a) y (b) se observan dos macrográficas obtenidas utilizando los diferentes dispositivos de solidificación.

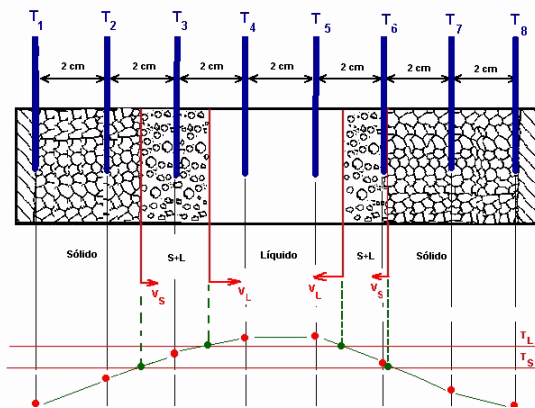


Figura 1. Esquema del dispositivo de solidificación direccional horizontal.

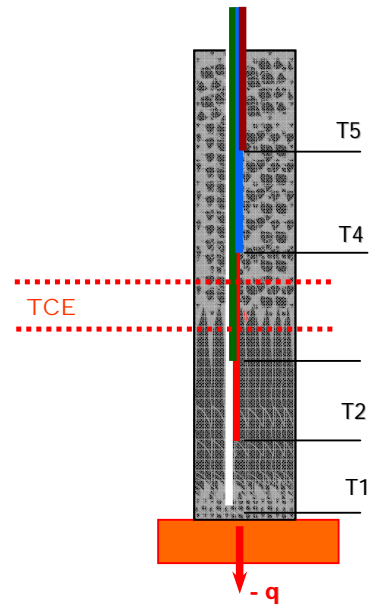
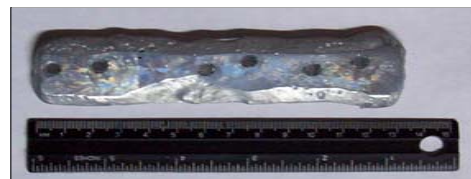


Figura 2. Esquema del dispositivo de solidificación unidireccional vertical.

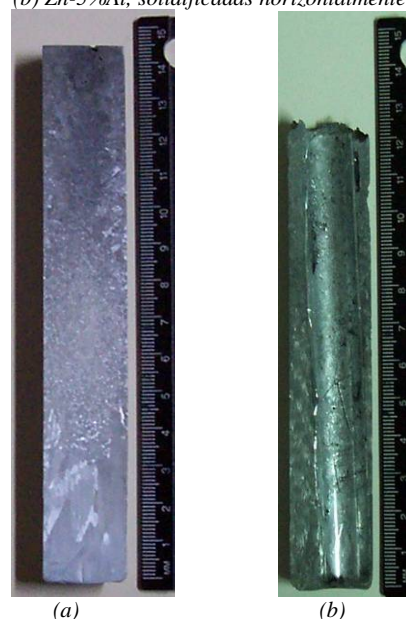


(a)



(b)

Figura 3. Macrográficas de las probetas de (a) Zn-1%Al y (b) Zn-5%Al, solidificadas horizontalmente.



(a)

(b)

Figura 4. Macrográficas de las probetas de (a) Zn-1%Al y (b) Zn-5%Al, solidificadas verticalmente.

### III. RESULTADOS Y DISCUSION

A partir de obtener los datos de temperatura versus tiempo para cada aleación, como se indica en la Figura 5, y de las temperaturas en función de la posición como se muestra en la Figura 6, se determinaron las velocidades de enfriamiento en estado líquido de las aleaciones tomando los valores de las derivadas de la temperatura con respecto del tiempo para cada posición de termocupla considerada como cocientes de diferencias centradas, como se muestra en la Figura 7.

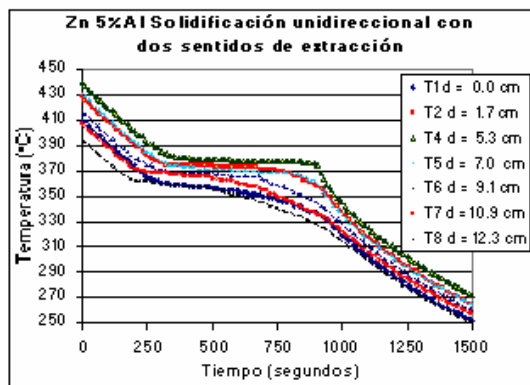


Figura 5. Curvas de temperatura vs. tiempo. Zn-5%Al.

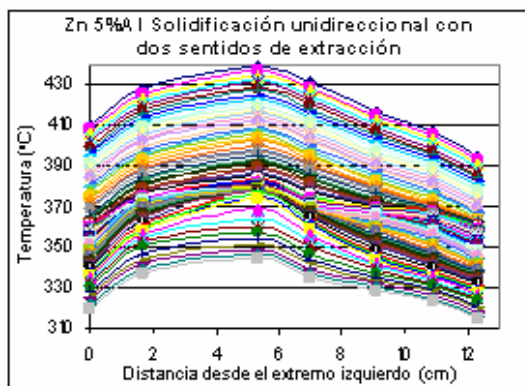


Figura 6. Curvas de temperatura vs. Posición. Zn-5%Al.

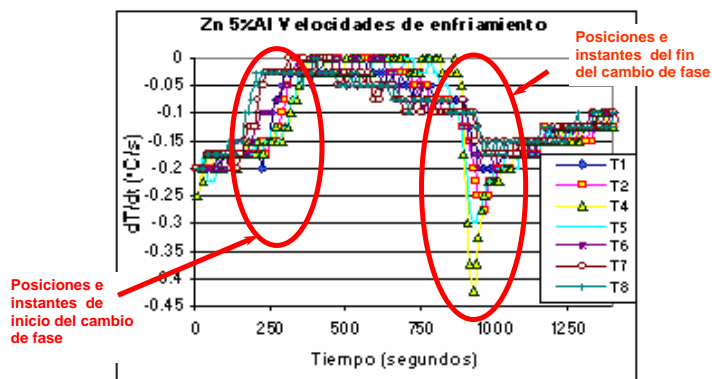


Figura 7. Determinación de las velocidades de enfriamiento. Zn-5%Al.

En las curvas de temperatura versus tiempo determinadas en cada experiencia fue posible identificar un período correspondiente al enfriamiento del líquido, un segundo período de solidificación y el período final de enfriamiento del sólido hasta la temperatura ambiente. Las pendientes o la variación de las velocidades de enfriamiento de la aleación en estado líquido y en estado sólido son diferentes, existiendo una variación más rápida de la velocidad de enfriamiento cuando la aleación se encuentra en estado líquido que cuando se encuentra en el estado sólido. Esta diferencia en las pendientes de las velocidades de enfriamiento se atribuye no sólo al sistema de enfriamiento involucrado sino también a diferencias en las conductividades térmicas de la aleación en los estados líquido y sólido.

Las posiciones de las interfases líquido/(sólido + líquido)  $[L/(S+L)]$  o interfase líquida ( $I_L$ ) y (sólido + líquido)/sólido  $[(S+L)/S]$  o interfase sólida ( $I_S$ ) se determinaron a partir de las curvas de temperatura vs. tiempo ( $T$  vs.  $t$ ) para cada aleación, y de las curvas de velocidad de enfriamiento en función del tiempo, tomando como referencia los cambios en las tendencias de las derivadas  $dT/dt$  de las curvas  $T$  vs.  $t$ . Las posiciones de las interfases líquida ( $I_L$ ) y sólida ( $I_S$ ) y los períodos de tiempo que dura la solidificación en cada posición de una dada termocupla para dos aleaciones de Zn-5%Al se muestran en la Figura 8.

En la Figura 8 pueden observarse la aleación solidificada direccionalmente en forma horizontal con extracción calorífica desde ambos extremos de la probeta, lo que da lugar a cuatro interfases de solidificación, dos interfases  $I_L$  e  $I_S$  que se mueven hacia la derecha y dos interfases  $I_L$  e  $I_S$  que se mueven hacia la izquierda. Es de notar que, dependiendo del flujo de extracción calorífica en cada extremo, las velocidades de las dos interfases sólido/líquido + sólido son en general diferentes en magnitud y de sentidos contrarios y asimismo son diferentes las velocidades de las interfases líquido + sólido / sólido. Experimentalmente se determinó que, para probetas solidificadas horizontalmente en forma unidireccional y con dos sentidos de extracción calorífica, el lugar geométrico en que ambas interfases líquidas colisionan no se encuentra en la misma posición que el lugar en que las dos interfases sólidas lo hacen, allí donde concluye la solidificación, debido principalmente a diferencias en las velocidades y en las aceleraciones de las interfases.

La presencia de cuatro interfaces determina que el fin de la solidificación ocurra en el interior de la probeta, siendo en este lugar donde ocurre la mayor contracción interna. Se observan dos puntos característicos en la macrografía de la Figura 8 (b), el punto 1 es el lugar donde se encuentran las interfaces L/(S+L) y el punto 2 es el lugar donde se encuentran las interfaces S/(S+L). Observándose que el lugar de la mayor contracción ocurre donde se encuentran las interfaces líquidas.

Los resultados obtenidos a partir de la solidificación horizontal se comparan con resultados previos obtenidos para aleaciones de Zn-5%Al solidificadas unidireccionalmente en forma vertical con extracción calórica predominante a partir de la base, donde se detecta la presencia de tres interfaces. La variación de la rapidez de las interfaces L/(S+L) ascendentes y descendentes y la variación de la rapidez de la interfase S/(S+L), para este tipo de solidificación se muestra en la Figura 7.

En la zona donde las interfaces sólidas se encuentran se produce la contracción final

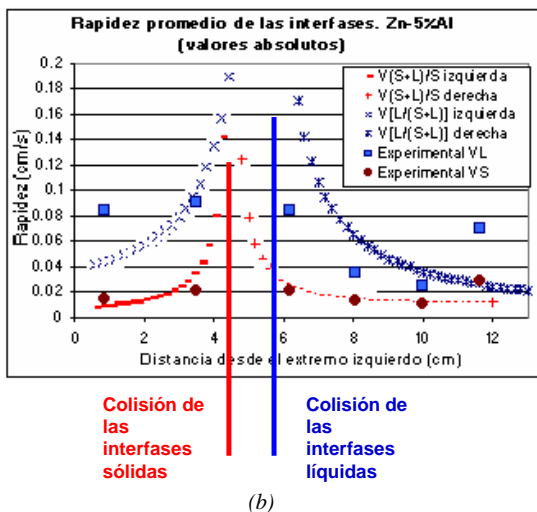
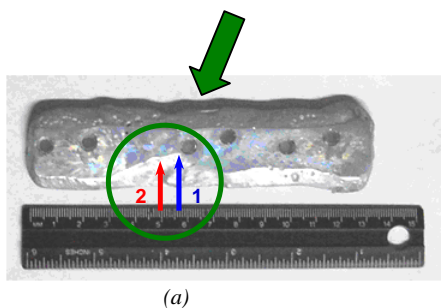


Figura 8. (a) Probeta solidificada horizontalmente con cuatro interfaces de solidificación. (b). Rapidez de las interfaces L/(S+L) e interfaces (S+L)/S versus distancia a partir de uno de los extremos para probeta de aleación Zn-5%Al. (Valores absolutos).

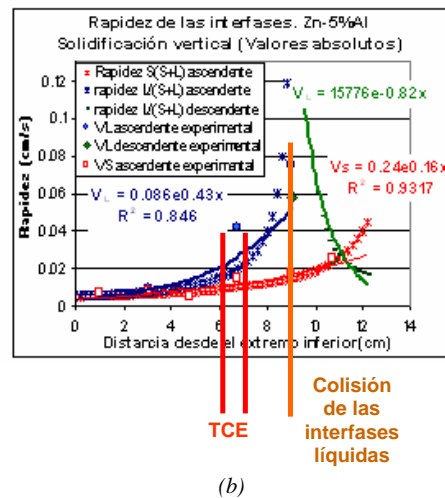
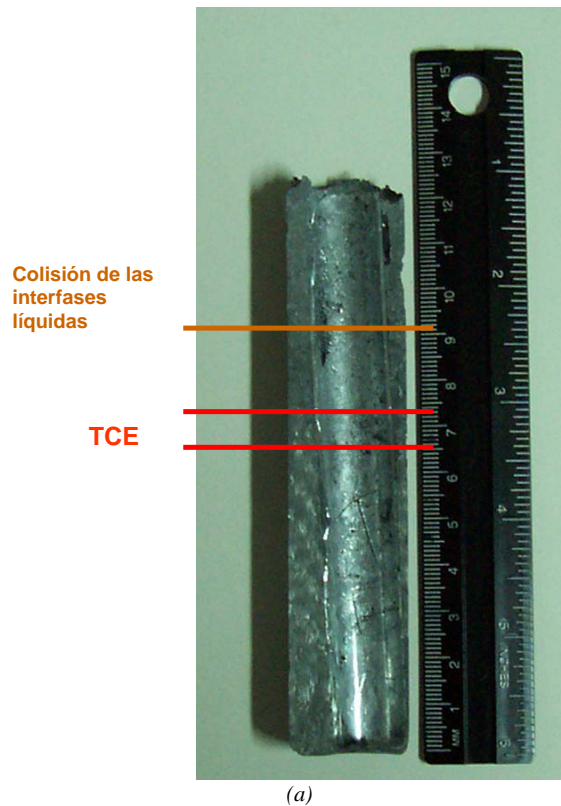


Figura 9. (a) Macrografía indicando la posición de la TCE y de colisión de las interfaces líquidas. (b) Curvas de rapidez de las interfaces L/(S+L) e interfase (S+L)/S en función de la distancia medida a partir de la base para probeta de aleación Zn-5%Al. Solidificación ascendente con tres interfaces de solidificación.

En las Figuras 10 y 11 se muestran los gradientes de temperatura determinados como diferencias entre termocuplas adyacentes para dos probetas de aleación Zn-Al eutéctica, una solidificada horizontalmente y unidireccionalmente con dos sentidos de extracción calórica predominante, y la otra solidificada verticalmente en forma unidireccional con extracción de calor predominante desde la base. Como se puede observar en las Figuras 10, para la solidificación horizontal enfriada desde ambos extremos, no se alcanzan en ningún momento los gradientes mínimos críticos necesarios para producir transiciones de estructura columnar a equiaxial (TCE) en ninguna porción de la probeta, como lo revela la macrografía de la probeta y la cual se muestra en la Figura 3.

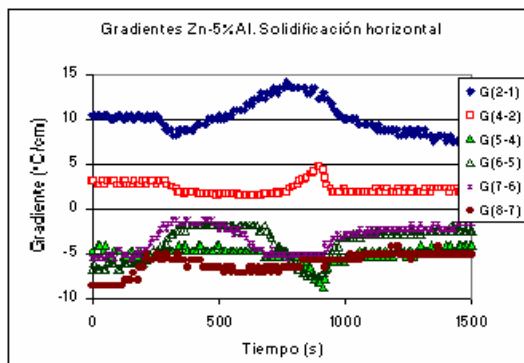


Figura 10. Gradientes en función del tiempo de la aleación Zn-5%Al solidificada horizontalmente con dos sentidos de extracción calórica predominantes.

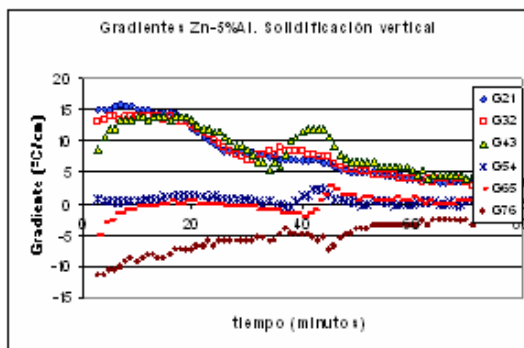


Figura 11. Gradientes en función del tiempo de la aleación Zn-5%Al solidificada verticalmente con un sentido de extracción calórica predominante. (Sentido positivo de abajo hacia arriba)

La Figura 12 muestra que hay porciones de la probeta vertical con gradientes más bajos y que presentan gradientes mínimos y críticos los que si posibilitan que pueda producirse, en algunos casos, una transición de estructura columnar-equiaxial. Para la probeta solidificada horizontalmente (a), se observa la existencia de dos gradientes mínimos, uno a los 3.5 y otro a los 10 cm, sin embargo los valores de estos gradientes no alcanzan los valores mínimos delante de la interfase para producir transiciones de estructura. En el caso de la solidificación vertical (b), se muestra un valor absoluto del gradiente mínimo de 0.4 °C/cm que ocurre a los 6,75 cm a partir de la base. El inicio de la transición de estructura columnar a equiaxial en la probeta se observó a los 6.5 cm, finalizando la zona de TCE a los 8.8 cm desde la base.

No se alcanzan en ningún momento los gradientes mínimos críticos necesarios para producir las transiciones de estructura columnar a equiaxial (TCE) en ninguna porción de la probeta.

Hay porciones de la probeta vertical con gradientes más bajos y que presentan gradientes mínimos y críticos los que si posibilitan que pueda producirse una transición de estructura columnar-equiaxial.

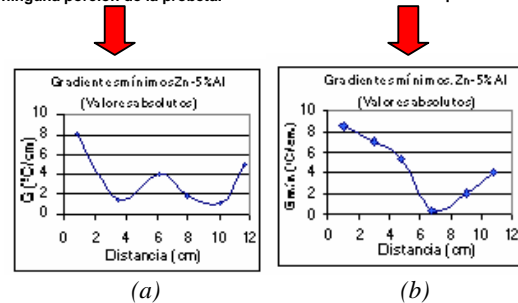


Figura 12. Gradientes mínimos en función de la distancia para la aleación Zn-5%Al solidificada: (a) horizontalmente y (b) verticalmente.

#### IV. CONCLUSIONES

- Se han realizado experiencias de solidificación unidireccional horizontal con flujo de extracción calórica simultánea, predominante en los dos sentidos del eje longitudinal de las probetas de aleaciones Zn-1wt%Al y Zn-5wt%Al, determinándose los principales parámetros, esto es:
  - los instantes de inicio y de fin de la solidificación en cada posición considerada,
  - los tiempos de solidificación local,
  - las velocidades de enfriamiento,
  - los gradientes de temperatura promedio,
  - los gradientes de temperatura mínimos,
  - las velocidades promedio de las interfases líquidas y sólidas izquierda y derecha, avanzantes en sentidos opuestos.

2. Las cinéticas de solidificación resultaron ser diferentes al comparar la solidificación horizontal con dos sentidos de extracción calórica, con los resultados previos de la solidificación unidireccional vertical con un sentido de extracción calórica predominante.
3. En ambos tipos de solidificación (horizontal y vertical), las interfases líquidas se encuentran en una posición distinta a lo que lo hacen las interfases sólidas.
4. Si la solidificación es unidireccional con dos interfases de solidificación ascendentes, y una interfase líquida descendente, las velocidades de las interfases líquida y sólida son crecientes con la distancia y pueden expresarse mediante funciones polinómicas de grado mayor o igual a tres ó funciones exponenciales con buenos coeficientes de correlación.
5. En las experiencias efectuadas y para las condiciones de solidificación impuestas, la rapidez de la interfase líquida es siempre mayor ó a veces igual a la rapidez de la interfase sólida.
6. Si la solidificación es unidireccional con cuatro interfases de solidificación, la velocidad de las interfases no es constante.
7. En la zona donde las interfases sólidas se encuentran se produce la contracción final y se pueden producir oquedades, poros y defectos internos.
8. Con gradientes mínimos críticos mayores a 1°C/cm no se evidencian transiciones de estructura columnar a equiaxial en la solidificación unidireccional horizontal.

## AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado mediante el PICTO N° 36866 de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica.

Dos de los autores, A.E. Ares y C.E. Schvezov, agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la ayuda financiera.

## Referencias

- 1 - Ares, A.E., Schvezov, C.E. Metallurgical and Materials Transactions **31**, 1611-1625 (2000).
- 2 - Ares, A.E., Ms. Sc. Thesis, UNSAM-CNEA. Buenos Aires, Argentina, 223-239 (1997).
- 3 - Ares, A.E. and Schvezov, C.E. Anales AFA, **8**, 247-253 (1996).
- 4 - Ares, A.E., Schvezov, C.E. "Formación de Estructura Equiaxial Adelante del Frente Columnar". Anais do 13° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Editado en CD-ROM. Curitiba, Brasil (1998).
- 5 - Ares, A.E. Ph D. Thesis, UNSAM-CNEA. Buenos Aires, Argentina, 86-115 (2000).
- 6 - Gueijman, S.G., Ares, A.E., Schvezov, C.E., "Solidificación de Aleaciones base Zinc: Condiciones en las que se produce la TCE". Congreso Latinoamericano de Fundición – COLFUN 07. Editado en CD-ROM. Buenos Aires, Argentina, (2007).
- 7 - Ares, A.E., Gueijman, S.G., Schvezov, C.E., "Solidificación y Caracterización de Aleaciones Zn-27%Al con Refuerzo de SiC y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". 6° Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales. Editado en CD-ROM. Santiago de Chile, Chile (2006).
- 8 - Ares, A.E., Gueijman, S.G., Schvezov, C.E. Anales AFA, **18**, 170-175 (2007).
- 9 - Ares, A.E., Gueijman, S.G., Schvezov, C.E. Anales AFA, **18**, 162-169 (2007).
- 10 - Pires O. S., Prates M., Biloni H. Zeitschrift für Metallkunde Bd, **65**, 2-143 (1974).
- 11 - Lipton J., García A., Heinemann W. Arch. Eisenhüttenwes, **53**, 469-473 (1982).
- 12 - Clyne T. W., García A.. Int. J. Heat Mass Transfer., **23**, 773-782 (1980)
- 13 - García A., Clyne T. W., Prates M. Metallurgical Transactions, **10B**, 85-92 (1979).
- 14 - Kehl, G., "Fundamentos de la Práctica Metalográfica", Editorial Aguilar, Madrid (1963).