

ALEACIONES Zn-Al-Si-Cu SOLIDIFICADAS DIRECCIONALMENTE

A.E. Ares^{1,2}, **S.F. Gueijman**² y **C.E. Schvezov**^{1,2}

1 CONICET.

2 Programa de Materiales, Molización y Metrología, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552. 3300 Posadas-Misiones.

aares@fcegyn.unam.edu.ar

El presente trabajo fue realizado a fin de investigar experimentalmente el crecimiento direccional de aleaciones Zinc-Aluminio, específicamente aleaciones Zn-20%Al con el agregado de 10%Si y 3%Cu bajo diferentes condiciones de eficiencia en la transferencia de calor y en la interfase metal/molde. La transición de estructura columnar a equiaxial, TCE, es observada y relacionada a las observaciones de los parámetros térmicos, tales como; velocidad de enfriamiento, velocidad de crecimiento, gradiente térmico y recalescencia, determinados a partir de las curvas de temperatura versus tiempo. Además, se observó un incremento en la velocidad del frente liquidus mayor que en caso del frente solidus, lo cual incrementa el tamaño de la zona pastosa. Las observaciones indican que la transición es el resultado de la competencia entre los granos columnares y los granos equiaxiales.

The present investigation was undertaken to investigate the directional solidification of Zinc-Aluminum, specifically Zn-20%Al with adding of 10%Si and 3%Cu alloys under different conditions of heat transfer at the metal/mould interface. The columnar to equiaxed transition, CET, is observed and related to the solidification thermal parameters such as cooling rate, growth rate, thermal gradient and recalescence which were determined from the temperature versus time curves. The results indicate that there is an increase in the velocity of the liquidus front faster than the solidus front, which increases the size of the mushy zone. The observations indicate that the transition is the result of a competition between columnar grains and finer equiaxed grains.

I. INTRODUCCIÓN

La solidificación de aleaciones metálicas, que se inicia en la región equiaxial externa (zona chill), resulta en dos tipos de estructuras principales y básicas en una misma aleación: columnar y equiaxial. La presencia de ambas indica la ocurrencia de una transición de estructura columnar a equiaxial⁽¹⁾.

El estudio de la transición de estructura columnar a equiaxial, TCE, resulta de gran interés tecnológico, para la evaluación y el diseño de las propiedades mecánicas de los productos de solidificación. Para este fin es necesario comprender los mecanismos por los cuales se produce la misma. Como se encontró en diversos estudios previos⁽²⁻⁵⁾, la TCE ocurre por la competencia entre el crecimiento columnar y el equiaxial. Principalmente está controlada por los parámetros de la fundición, tales como la composición de la aleación, la densidad de los núcleos presentes en el líquido, la capacidad de enfriamiento de la interfase metal / molde, y la convección en el líquido⁽⁶⁻¹¹⁾.

En experiencias propias realizadas previamente con aleaciones de bajo punto de fusión (plomo - estaño)⁽²⁻⁵⁾ y teniendo en cuenta factores tales como; la velocidad de enfriamiento, las velocidades de las interfases líquida, v_L , y sólida, v_S , la composición de la aleación y los gradientes de temperatura en el líquido adelante de la interfase

líquida, se obtuvieron evidencias experimentales que sugieren que la transición de estructura columnar - equiaxial ocurre cuando se presentan una combinación de factores en situaciones térmicas y dinámicas; entre los factores se incluyen el movimiento en el líquido, la transferencia de calor, el proceso de solidificación y el cambio de estructura⁽⁶⁾.

El presente trabajo se determinan las condiciones bajo las cuales se produce la transición de estructura columnar a equiaxial durante el crecimiento direccional de aleaciones Zn-20%Al-10%Si-3%Cu (% en peso), y se comparan los resultados de la presente investigación con los obtenidos previamente en aleaciones Pb-Sn⁽²⁻⁵⁾, Al-Cu⁽¹²⁾, Al-Si-Cu⁽¹³⁾, Zn-Al^(14,15).

II. MATERIALES Y MÉTODOS

El crecimiento direccional fue realizado en un horno de solidificación direccional, que consta de una unidad de calentamiento y de sistemas de control y de adquisición de temperaturas, al que se le añadió un sistema de extracción calórica direccional 14. Se realizaron un total de cinco experiencias de crecimiento direccional con la aleación Zn-20%Al-10%Si-3%Cu. Las temperaturas se midieron a intervalos regulares de tiempo de 0.2 segundos, utilizando seis termocuplas calibradas tipo K, dependiendo de la experiencia (ver Figura 1).

Las termocuplas previamente revestidas con cerámica refractaria, fueron introducidas en orificios con una profundidad de 0.7 cm, los cuales coinciden con el centro del diámetro de la probeta. La distancia entre termocuplas utilizada en las probetas fue de 2 cm. Un esquema del dispositivo experimental empleado se puede apreciar en la Figura 1.

Luego de la solidificación direccional se cortaron las probetas en dirección longitudinal, se pulieron con lijas de diferentes granulometrías y a fin de revelar la macroestructura se atacaron químicamente con ácido clorhídrico concentrado durante 2 a 3 segundos, a temperatura ambiente, seguido de la remoción y limpieza de los depósitos negros. La posición de la TCE fue localizada mediante observación visual y microscopía óptica, y la distancia desde la base de las muestras fue medida con una regla. El tamaño de grano en las regiones columnar y equiaxial fue determinado a partir de las macrografías, utilizando una técnica estándar ⁽¹⁵⁾. En la Figura 2 se observa una macrografía de aleación Zn-20% Al-10% Si-3% Cu.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Determinación de las Temperaturas Liquidus y Solidus

Las temperaturas liquidus y solidus para cada aleación fueron determinadas mediante análisis térmico diferencial (DTA) utilizando el sistema NETZSCH STA 449 C con celda calibrada en forma estándar con elementos puros. Estas mediciones involucraron la pre-fundición de 200 miligramos de muestra en crisoles de alúmina. Para el análisis, las muestras se calentaron y enfriaron a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de argón. Se realizaron múltiples ciclos para asegurar la reproducibilidad de los resultados. La temperatura liquidus, T_L , se tomó de la curva de calentamiento y la temperatura solidus, T_S , se tomó de la curva de enfriamiento. Los valores

determinados se pueden observar en la Figura 3. Los resultados obtenidos están dentro de lo que predice el diagrama de fases ⁽¹⁶⁾.

3.2. Velocidades de Enfriamiento

Las velocidades de enfriamiento en estado líquido de las aleaciones se determinaron tomando los valores promedios de las pendientes de las gráficas de temperatura versus tiempo para cada posición de termocupla. En la Figura 3 se observa la variación de la temperatura en función del tiempo registrada por cada termocupla en una de las experiencias.

Un resumen de las velocidades de enfriamiento calculadas en las distintas experiencias y las longitudes promedio de las zonas columnares, medidas a partir de la base de las probetas para cada una de las experiencias se presenta en la Tabla I. Comparando los valores de velocidades de enfriamiento en el líquido y de las longitudes máxima y mínima de la zona de TCE para experiencias con la misma concentración de aleación, se puede apreciar que a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento en el líquido, aumentan las longitudes máxima y mínima de la zona columnar.

3.3. Recalescencia

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. En algunos casos fue posible identificar un corto período de recalescencia, en la posición de la termocupla donde ocurre la TCE. Se midió el sobrecalentamiento del líquido necesario para que se restablezca el flujo de calor entre los núcleos equiaxiales formados. Los valores promedios obtenidos para cada experiencia se indican en la Tabla I.

Los núcleos equiaxiales que comienzan a crecer lo hacen adyacentes a la interfase solidus, pero separados de la misma. Estos núcleos están sobrecalentados y el líquido está sobre enfriado. Al solidificar se siguen recalentando los pequeños granos equiaxiales y también se recalienta el líquido. Cuando toda la zona se recalienta debido al calor latente acumulado en forma uniforme y en mayor grado que en la interfase solidus se produce la recalcificación, alcanzándose un ΔT positivo. Esta

condición térmica hace que un mayor número de núcleos pequeños crezcan adyacentes a la interfase sólida y que desaparezcan algunos núcleos a mayores distancias de dicha interfase, produciéndose el crecimiento de núcleos equiaxiales más grandes a distancias mayores de la interfase sólida, como se puede observar en la macrografía de la Figura 2.

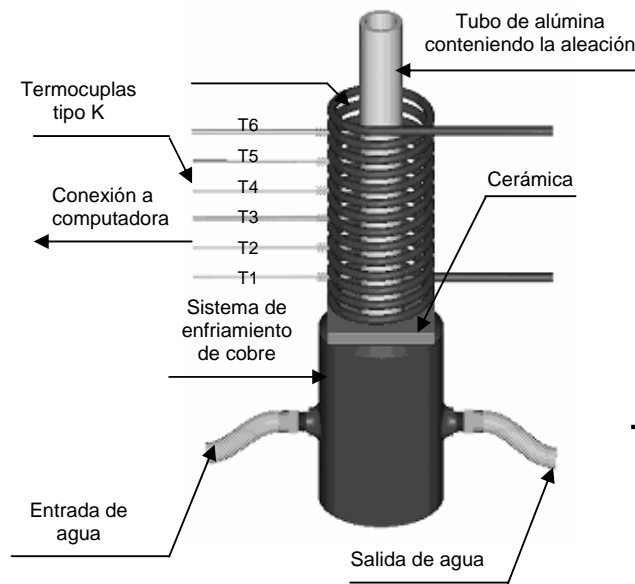
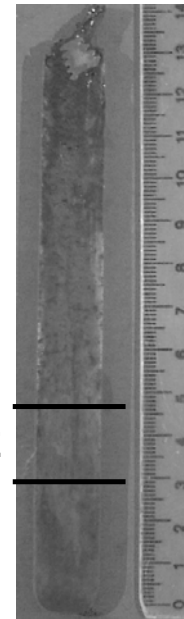


Figura 1. Esquema del dispositivo experimental.



(a) Escala 1.6 : 1

Figura 2. Macrografía de Zn-20%Al-10%Si-3%Cu.

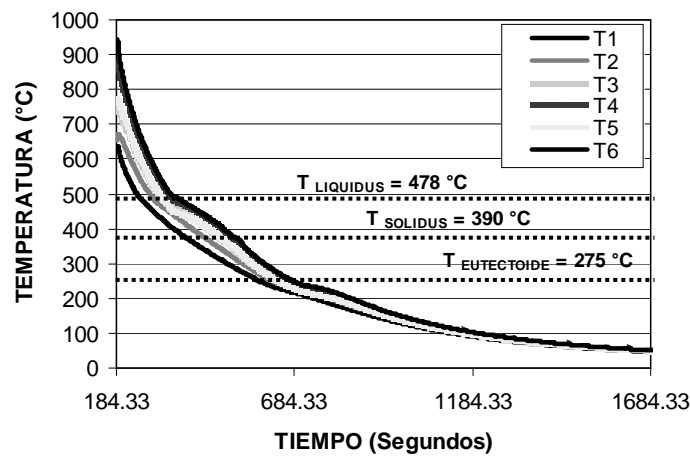


Figura 3. Curva de temperatura versus tiempo. Aleación Zn-20%Al-10%Si-3%Cu.

Tabla I. Velocidades de enfriamiento del líquido ($V.E.LIQ.$) y del sólido ($V.E.SOL.$), posiciones de la TCE mínima ($TCE_{MIN.}$) y máxima ($TCE_{MAX.}$), gradientes críticos (G_c), esto es en el momento en que ocurre la TCE; y valores de recalcancia ($REC.$), obtenidos a partir de las curvas de temperatura versus tiempo de las aleaciones Zn-20%Al-10%Si-3%Cu.

N°	V.E.LIQ. (°C/S)	V.E. SOL (°C/S)	TCE _{MIN.} (cm)	TCE _{MAX.} (cm)	G _c (°C/cm)	REC. (°C)
1	2.18	1.33	2.8	4.5	1.28	1.63
2	1.89	1.26	2.5	4.2	-1.02	1.12
3	2.12	1.18	3.9	5.1	0.86	1.09
4	2.38	1.35	3.2	6.9	2.40	0.87
5	2.41	1.87	5.7	7.4	-1.96	1.98

3.4. Posiciones de los Frentes de Solidificación

Las posiciones de los frentes de solidificación en función del tiempo se determinaron al comienzo y al final de la solidificación de cada termocupla y que corresponde a las temperaturas de liquidus y solidus, respectivamente. Ambos puntos se detectaron por los cambios en las pendientes de la curva de enfriamiento en el comienzo y el fin de la solidificación.

3.5. Velocidades de los Frentes de Solidificación

Las velocidades de los frentes de solidificación se calcularon como la relación entre la distancia entre termocuplas y el tiempo tomado por alguna de las temperaturas liquidus o solidus para pasar de la termocupla inferior a la superior. Estas velocidades se denominan velocidad del frente o interfase liquidus, V_L , y velocidad del frente o interfase solidus, V_S , respectivamente. Además, se calculó la velocidad de la interfase liquidus en el momento de la transición ó "velocidad liquidus crítica", V_{LC} . Esta última se detalla en la Tabla II para las distintas experiencias.

Un resultado típico de la posición de los frentes liquidus y solidus como una función del tiempo se representa en la Figura 4 para la aleación Zn-20%Al-10%Si-3%Cu. En el caso particular de la Figura 4 (b), se puede notar que después de 180 segundos, el frente liquidus avanza rápidamente. El frente solidus se mueve detrás del frente liquidus, a una velocidad, que después de la transición, es similar a la del liquidus, pero que se acelera mucho menos después de la transición. La posición de la interfase liquidus puede ser representada mediante una función potencial. La velocidad puede ser derivada de esta función potencial, en función del tiempo o de la posición. Por ejemplo, para una aleación Zn-20%Al-10%Si-3%Cu analizada, la velocidad de la interfase liquidus se puede

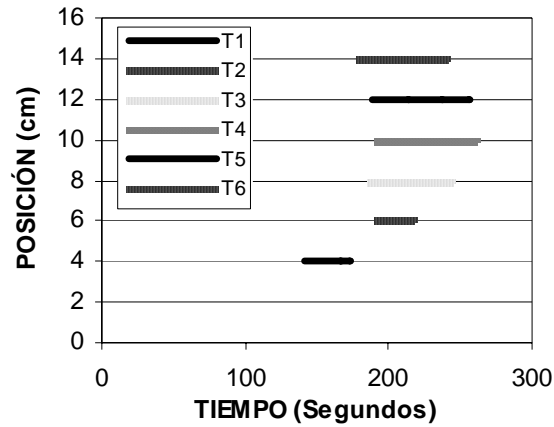
representar mediante la función que se expresa en la Figura 5.

Se puede ver en la Figura 5 que la velocidad del frente solidus permanece más baja. Como resultado de esto, la zona pastosa se incrementa muy rápidamente. Además, hay una dirección específica de movimiento de las interfases, que es hacia arriba, indicando que la extracción calórica es desde la base y que la nucleación de los nuevos granos equiaxiales adelante del frente columnar es en forma de cascada. Este comportamiento ha sido observado en las otras experiencias con distintas concentraciones. Los valores numéricos de velocidades de ambas interfases para las diferentes experiencias se pueden apreciar en la Tabla II. Los valores de V_L resaltados en esa tabla corresponden a los valores de velocidades de interfase liquidus crítica, V_{LC} , esto es cuando ocurre la TCE, los mismos son mayores que los obtenidos en aleaciones Pb-Sn⁽²⁻⁵⁾, los cuales fueron del orden de 0.01 cm/s⁽¹⁻⁵⁾ y valores del mismo orden de magnitud que los obtenidos en el caso de aleaciones Al-Cu⁽¹²⁾, Al-Si-Cu⁽¹³⁾ y Zn-Al^(14,15).

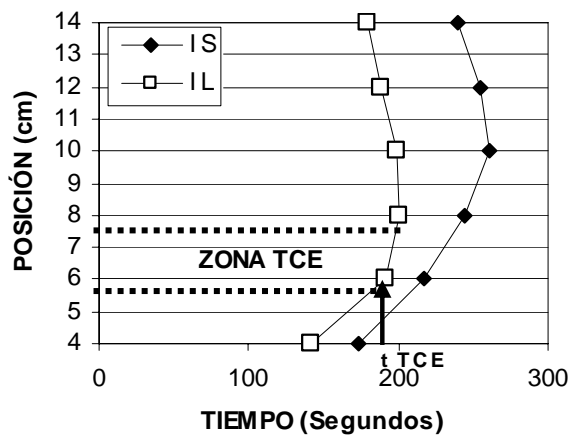
3.6 Gradientes de Temperatura

Los gradientes de temperatura para cada par de termocuplas contiguas se calcularon como el cociente entre la diferencia de temperaturas a la diferencia de distancias entre termocuplas(2-5).

En la Figura 6 se puede observar la gráfica de variación de gradientes en función del tiempo para una experiencia con aleación Zn-20%Al-10%Si-3%Cu. Se observa que cuando ocurre la TCE, el gradiente de temperatura adelante de la interfase alcanza un valor mínimo y crítico de 1.28 °C/cm. En la Tabla I se detallan los valores de gradientes críticos para todas las experiencias. Estos resultados coinciden con los obtenidos previamente en otros sistemas de aleaciones (Pb-Sn (2-5), Al-Cu (12), Al-Si-Cu (13), Zn-Al (14,15)) y con los obtenidos por Gandin en aleaciones Al-Si (17).



(a)



(b)

Figura 4. Posiciones de las interfaces líquida (IL) y sólida (IS). (a) Período que dura la solidificación en la posición de cada termocupla. (b) Interfases liquidus y solidus. Zn-20%Al-10%Si-3%Cu.

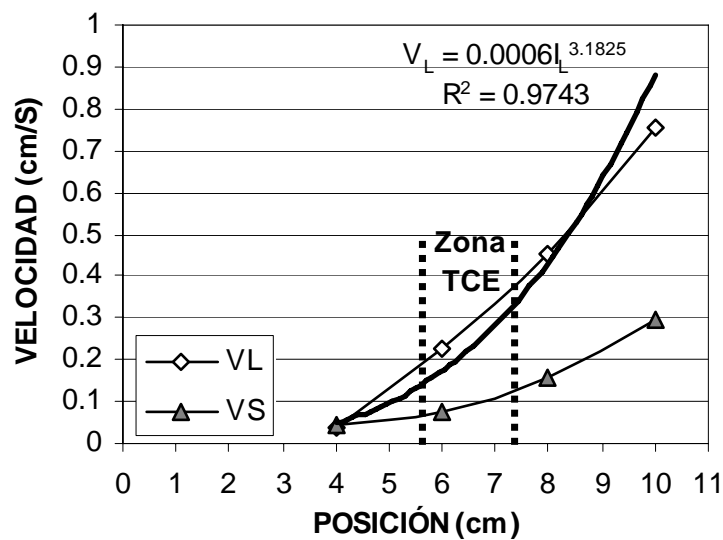


Figura 5. Velocidad de los frentes liquidus y solidus. Experiencia N°1. Zn-20%Al-10%Si-3%Cu.

Tabla II. Velocidades de las interfases líquida, V_L , y sólida, V_S , en las posiciones de cada termocupla para aleaciones Zn-20%Al-10%Si-3%Cu.

N°	Velocidades de la Interfase Líquida, V_L (cm/S)				Velocidades de la Interfase Sólida, V_S (cm/S)			
	V_{L1}	V_{L2}	V_{L3}	V_{L4}	V_{S1}	V_{S2}	V_{S3}	V_{S4}
1	0.17	0.17	0.22	0.40	0.05	0.06	0.18	0.29
2	0.09	0.16	0.20	0.25	0.08	0.09	0.17	0.20
3	0.13	0.17	0.23	0.23	0.04	0.08	0.14	0.15
4	0.08	0.14	0.26	0.42	0.02	0.05	0.10	0.19
5	0.11	0.18	0.21	0.29	0.08	0.11	0.14	0.17

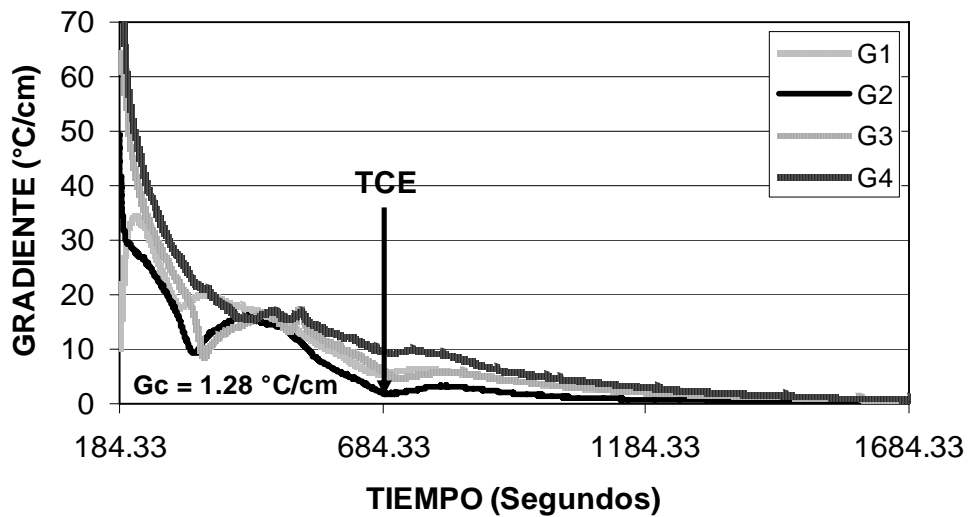


Figura 6. Gradientes versus tiempo. Aleación Zn-20%Al-10%Si-3%Cu.

IV. RESUMEN Y CONCLUSIONES

En resumen, los principales resultados pueden enunciarse como sigue:

1. La transición ocurre en una zona del orden de 1 cm o mayor, adonde coexisten ambos tipos de granos, columnares y equiaxiales.
2. En los tres sistemas de aleaciones, cuando ocurre la TCE, el gradiente de temperatura adelante de la interfase alcanza valores mínimos de entre $-1.96\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ y $2.40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ para las aleaciones Zn-20%Al-10%Si-3%Cu.
3. A medida que aumenta la velocidad de enfriamiento en el líquido, aumenta la longitud de la zona columnar.
4. Los valores de velocidades de interfase crítica son del orden de 0.16 a 0.25 cm/s para estas aleaciones.
5. En las experiencias se observó recalcancia en las posiciones de las termocuplas ubicadas en la zona de TCE y equiaxial de las probetas. Los valores están en el rango de entre $0.87\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1.98\text{ }^{\circ}\text{C}$.
6. Los resultados obtenidos son consistentes con los encontrados en aleaciones Zn-Al^(14, 15) y además, en otros sistemas de aleaciones^(2-5, 12, 13, 17).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la ayuda financiera. Uno de los autores, Alicia Esther Ares, agradece al Dr. Rubens Caram por el uso del equipamiento y del Laboratorio del DEMA-FEM-UNICAMP, y además, por muchas discusiones útiles. También, agradece a C.T. Rios, R.H. Jacon, C. Vieira Leal, S. Gomes da Cruz, F. Gatamorta, J.L. Lisboa, E. Cardoso y S. Buso Jacon por su asistencia en los experimentos y en las observaciones metalográficas.

Referencias

1. Chalmers, B. Principles of Solidification, Wiley, New York, NY, 1964, p. 255.
2. Ares, A.E., Schvezov, C.E., Metall. Trans., A, 31, 1611 (2000).
3. Ares, A.E., Transición de Estructura Columnar a Equiaxial en Aleaciones Plomo-Estaño, Ms.Sc. Thesis, UNSAM-CNEA. Buenos Aires. Argentina (1997).
4. Ares; A.E. , Schvezov, C.E., Anales AFA, 8, 247 (1996).
5. Ares, A.E., Predicción de la Transición de Estructura Columnar a Equiaxial en Aleaciones Plomo-Estaño, Ph D. Thesis, UNSAM-CNEA. Buenos Aires. Argentina (2000).
6. Biloni, H. and Chalmers, B. Trans AIME, 233, 373 (1968).
7. Flood, S.C. and Hunt, J.D., ASM Handbook, ASM, Materials Park, OH, 15, 130 (1998).
8. Mahapatra, R.B., Weingberg, F.B. Metallurgical Transactions, 3, N° 2, 425 (1987).
9. Kisakurek, S.E., Journal of Material Science, 19, 2289 (1984).
10. Fredriksson, H. and Hillert, M., Material Science and Technology, 2, 508 (1986).
11. Ziv, I., F. Weingberg, Metallurgical Transactions, 20B, 731 (1989).
12. Ares, A.E., Ríos, C.T., Caram, R, Schvezov, C.E., Anales AFA, 13, 52 (2002).
13. Ares, A.E., Ríos, C.T., Caram, R, Schvezov, C.E., Anales AFA, 13, 63 (2002).
14. Ares, A.E. and Schvezov, C.E., Metallurgical Transactions, Accepted. To be Published. (2007).
15. Ares, A.E. and Schvezov, C.E., Solidification Processing, To be Published. (2007).
16. Moffatt, W.J. Handbook of Binary Phase Diagrams, Published by General Electric Company Corporate Research and Development Thechnology Marketin Operation, New York, (1984), 259, 419, 437, 391.
17. CH.A. Gandin., Acta Materialia, 48, 2483 (2000).