

# VARIACIÓN DE LOS GRADIENTES DE TEMPERATURA Y DE LAS VELOCIDADES DE LAS INTERFASES OBTENIDAS DURANTE LA SOLIDIFICACION DIRECCIONAL DE ALEACIONES Al - Cu Y Al - Si

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

1 CONICET – Investigadora Asistente

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

[aares@fceqyn.unam.edu.ar](mailto:aares@fceqyn.unam.edu.ar)

En estudios realizados previamente se determinó que en aleaciones plomo - estaño solidificadas direccionalmente, la posición en que ocurre la transición de estructura columnar a equiaxial depende de la distribución de temperaturas en el sistema, ocurre cuando se alcanza un valor de gradiente térmico mínimo y crítico en el líquido adelante de la interfase que separa la fase (líquida) de la (sólida + líquida) y este valor de gradiente crítico es independiente de la concentración de soluto, convección natural, del grado de sobrecalentamiento, la geometría del molde y del número de granos columnares y equiaxiales que se formen. El estudio se extiende ahora a aleaciones aluminio - cobre y aluminio - silicio, determinando los valores experimentales de gradiente de temperatura en el líquido adelante de la interfase (líquido)/(sólido + líquido) y las velocidades de las interfases (líquido)/(sólido + líquido) y (sólido + líquido)/(sólido). Los valores de gradientes y velocidades de interfase obtenidos se contrastan con los valores predichos por el modelo de Hunt para el mismo sistema de aleación. Además, las velocidades de las interfases se comparan con las calculadas mediante la ecuación de Lipton y utilizada en el modelo de Wang y Beckermann para crecimiento dendrítico equiaxial. Por último, los resultados se comparan con los obtenidos previamente en el sistema plomo-estaño.

In studies carried out previously was determined that in lead - tin alloys solidified directionally, the position in which the transition of structure columnar to equiaxed (CET) do occur it depends on the distribution of temperatures in the system. It takes place when a value of thermal gradient minimum and critical in the liquid ahead of the interface that separates the phase (liquid) of the (solid + liquid) is reached, and this value of critical gradient seems to be independent of the solute concentration, natural convection, degree of superheating, geometry of the mold and of the number of columnar and equiaxed grains that they be formed. The study extends now to aluminum - copper and aluminum - silicon alloys, determining the experimental values of temperature gradients in the liquid ahead of the (liquid) / (solid + liquid) interface and the velocities of both the (liquid) / (solid + liquid) interface and the (solid + liquid) / (solid) interface. The values of gradients and velocities of interfaces obtained resist themselves with the values predicted by the model of Hunt for the same alloy system. Besides, the velocities of the interfaces are compared with those calculated by means of the equation of Lipton and utilized in the model of Wang and Beckermann for equiaxed dendritic growth. Finally, the results are compared with those obtained priorly in the tin-lead system.

Dans les études a exécuté précédemment a été déterminé que dans les plombs-l'étain de alliage a solidifié directionnellement la position dans lequel la transition de structure arrivent columnar à equiaxed dépend de la distribution de températures dans le système, arrive quand une valeur est atteinte de pente thermique minimum et critique dans le liquide devant l'interface qui sépare la phase (le liquide) du (le solide + le liquide) et cette valeur de gradient critique est indépendante de la concentration de solute, la convection naturelle, du degré de sobrecalentamiento, la géométrie du moule et du numéro de columnar de grains et de equiaxed qu'ils sont formés. L'étude s'étend maintenant à l'aluminium-le cuivre et l'aluminium-le silicium de alliage, déterminer les valeurs expérimentales de pente de température dans le liquide devant (le liquide) / (le solide +le liquide) d'interface et les vélocités du (le liquide) / (le solide + le liquide) et (le solide + le liquide) / (le sólido). Les valeurs de gradients et les vélocités d'interface

\* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.  
208- ANALES AFA Vol. 16

obtenue se résistent avec les valeurs prédites par le modèle de Hunt pour le même système d'alliage. En plus, les vélocités de l'interface comparée à eux ont calculé au moyen de l'équation de Lipton et utilisé dans le modèle de Wang et de Beckermann pour la croissance dendritique equiaxed. Finalement, les résultats comparés à eux ont obtenu précédemment dans le plombs-étain de système.

## I. INTRODUCCIÓN

Numerosos trabajos han sido realizados a través de los años para explicar el fenómeno de la transición de estructura columnar a equiaxial. En los trabajos realizados por Chalmers [1] se demostró que la transición de estructura columnar a equiaxial, TCE, es dependiente del sobrecalentamiento del líquido, de la composición y de la velocidad de enfriamiento. Mahapatra y Weinberg [2] demostraron que la posición de la TCE en probetas cilíndricas solidificadas direccionalmente está relacionada al gradiente de temperatura en el líquido inmediatamente adelante de la isoterma líquida. La transición ocurre cuando se alcanza un gradiente de temperatura de  $0.11\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$  para Sn -10%Pb y  $0.15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$  para Sn -15%Pb. Observaciones similares realizadas por Ziv y Weinberg [3] en aleaciones de Al - 3%Cu dan un gradiente de  $0.06\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$  cuando ocurre la transición. Los factores que contribuyen a la TCE fueron considerados por Hunt [4] y las expresiones se han derivado del proceso de nucleación, el crecimiento de los granos columnares y equiaxiales y el sobreenfriamiento constitucional como una función de las condiciones de crecimiento. Utilizando estas expresiones, definen cuándo tiene lugar el crecimiento columnar o el equiaxial y en qué condiciones ocurre la TCE.

En experiencias propias con aleaciones de Pb-Sn solidificadas direccionalmente, se encontró que la transición de estructura columnar a equiaxial ocurre cuando se alcanza un gradiente de temperatura crítico entre  $-0.8$  y  $1.2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  [5].

En el presente trabajo se investiga la posición y la velocidad de dos frentes ó interfases durante la solidificación; el primer frente ó interfaz (Líquido)/(Sólido+Líquido),  $(L)/(S+L)$  y el segundo frente ó interfaz (Sólido+Líquido)/(Sólido),  $(S+L)/(S)$ . Los valores de velocidades de ambas interfases obtenidos se comparan con los valores de velocidad de la interfaz en la dirección normal al desarrollo dendrítico obtenidos para distintas concentraciones del líquido extradendrítico, propuesta por Lipton y colaboradores [6] y utilizada en el modelo multiescala / multifaz de la solidificación dendrítica equiaxial en presencia de convección y transporte de fase sólida, desarrollado por Wang y Beckermann [7-10] para

predecir composición y evolución de la estructura durante la solidificación de una aleación con morfología equiaxial.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

Para obtener las probetas con las aleaciones se utilizó un equipo de solidificación direccional que consta básicamente de un equipo para calentamiento o fusión, un sistema de control y regulación de temperatura, un sistema de extracción calórica direccional, un sistema de medición de temperaturas y uno de adquisición de datos experimentales. Este equipo se detalló en un trabajo anterior [11]. Para la preparación de las aleaciones Al-2%Cu, Al-4%Cu, Al-10%Cu, Al-20%Cu y Al-33.2%Cu se utilizó aluminio de 99.96% de pureza y cobre de 99.99%.

Con el sistema de medición y adquisición de datos se midieron las temperaturas durante la solidificación direccional de las aleaciones mediante termocuplas tipo K calibradas colocadas en el interior de las probetas cilíndricas a diferentes alturas desde la base y espaciadas cada 2 cm.

### 2.1. Determinación de la posición de las interfases

La posición de cada interfaz es detectada en el cambio de pendiente de las curvas de enfriamiento, tanto para el inicio de la solidificación como para el fin de la solidificación. En el momento en que la pendiente de la curva de enfriamiento tiene su primera inflexión para cada termocupla considerada, el primer frente de solidificación o interfaz (líquido) / (sólido + líquido),  $(L)/(S+L)$ , atraviesa por la posición de dicha termocupla y en el momento en que la curva de enfriamiento vuelve a cambiar su pendiente a la temperatura de solidus de la aleación para cada termocupla considerada, el segundo frente de solidificación o interfaz (sólido + líquido) / (sólido),  $(S+L)/(S)$ , atraviesa por la posición de dicha termocupla.

La posición de las interfases en función del tiempo se representa esquemáticamente en la Figura 1. Para interpretar el significado de los valores y

\* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.  
209- ANALES AFA Vol. 16

cantidades usadas y calculadas en el presente trabajo, en la Figura 1,  $t_1$  representa el momento en el que el primer frente pasa por la termocupla inferior y  $t_2$  el momento en que el segundo frente pasa por la misma termocupla, además,  $t'_1$  y  $t'_2$  representan los momentos en el que el primer y segundo frentes de solidificación atraviesan por la termocupla siguiente separada de la anterior una distancia  $\Delta x$ . Utilizando estas cantidades definimos las siguientes velocidades:

### Velocidades de las interfases (L)/(S+L) y (S+L)/(S)

La velocidad promedio de la interfaz (líquido)/(sólido+líquido) entre la primera y segunda termocupla puede determinarse mediante la ecuación (1)

$$v_{(L)/(S+L)} = \frac{\Delta x}{t'_1 - t_1} \quad (1)$$

y de igual forma la velocidad promedio de la interfaz (sólido+líquido)/(sólido) entre la primera y segunda

termocupla puede determinarse mediante la ecuación (2)

$$v_{(S+L)/(S)} = \frac{\Delta x}{t'_2 - t_2} \quad (2)$$

donde:

$v_{(L)/(S+L)}$  = es la velocidad de la interfaz entre el (líquido) y el (sólido+líquido).

$v_{(S+L)/(S)}$  = es la velocidad de la interfaz entre el (sólido+líquido) y el (sólido).

$\Delta x$  = es la distancia entre termocuplas

$t'_1 - t_1$  = es el intervalo de tiempo en el cual el frente (L)/(S+L) pasa entre dos termocuplas adyacentes.

$t'_2 - t_2$  = es el intervalo de tiempo en el cual el frente (S+L)/(S) pasa entre dos termocuplas adyacentes.

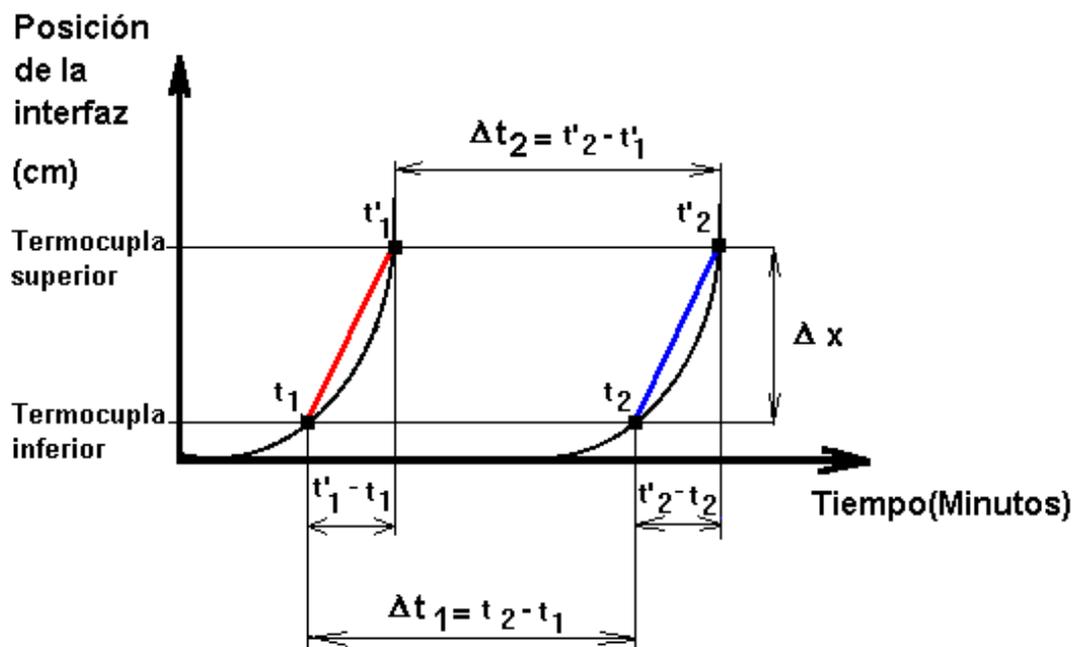


Figura 1. Posición de la interfaz vs. tiempo.

### III. RESULTADOS

#### Gradientes de temperatura en el líquido adelante de la interfaz (L)/(S+L) versus velocidad de la interfaz (L)/(S+L)

Se determinaron los gradientes de temperatura en el líquido adelante de la interfaz como se detalló en un trabajo anterior [11] en las experiencias realizadas con distintas aleaciones Al-Cu

y las velocidades de las interfases. Se graficó el gradiente de temperatura en el líquido adelante de la interfaz (L)/(S+L) vs. velocidad de la interfaz (L)/(S+L), obteniéndose los siguientes resultados:

- i) Con altos gradientes de temperatura en el líquido adelante de la interfaz (L)/(S+L) y bajas velocidades de la interfaz (L)/(S+L) los granos crecen columnares.
- ii) Con bajos gradientes de temperatura en el líquido adelante de la interfaz (L)/(S+L) y altas velocidades de la interfaz (L)/(S+L) los granos crecen equiaxiales.

iii) Pero con bajos gradientes de temperatura en el líquido adelante de la interfaz (L)/(S+L) y bajas velocidades de la interfaz (L)/(S+L) los granos crecen columnares.

En la Figura 2 se muestra la variación del gradiente de temperatura con la velocidad de la interfaz de todas las experiencias realizadas.

En dicha figura se obtuvieron puntos que corresponden a las determinaciones de gradiente de temperatura en el líquido adelante de la interfaz (L)/(S+L) y de velocidad de la interfaz (L)/(S+L) en la zona columnar y puntos que corresponden a las determinaciones en la zona equiaxial. Los rombos corresponden a probetas de Al-2%Cu, los redondos corresponden a probetas de Al-4%Cu, los triángulos a probetas de Al-10%Cu, los cuadrados a probetas de Al-20%Cu y los signos + a probetas de Al-33.2%Cu.

Existen dos rectas que separan las zonas completamente columnar y la zona completamente equiaxial. La primera recta delimita la región completamente columnar y la segunda recta delimita la región completamente equiaxial, en la banda comprendida entre las dos rectas paralelas pueden crecer tanto estructuras columnares como estructuras equiaxiales.

En la Figura 2 se puede apreciar que la velocidad de la interfaz (L)/(S+L) que separa el crecimiento columnar del crecimiento equiaxial en todos los casos analizados es aproximadamente constante e igual a :

$$v = 0.2 \pm 0.05 \quad (cm / s) \quad (3)$$

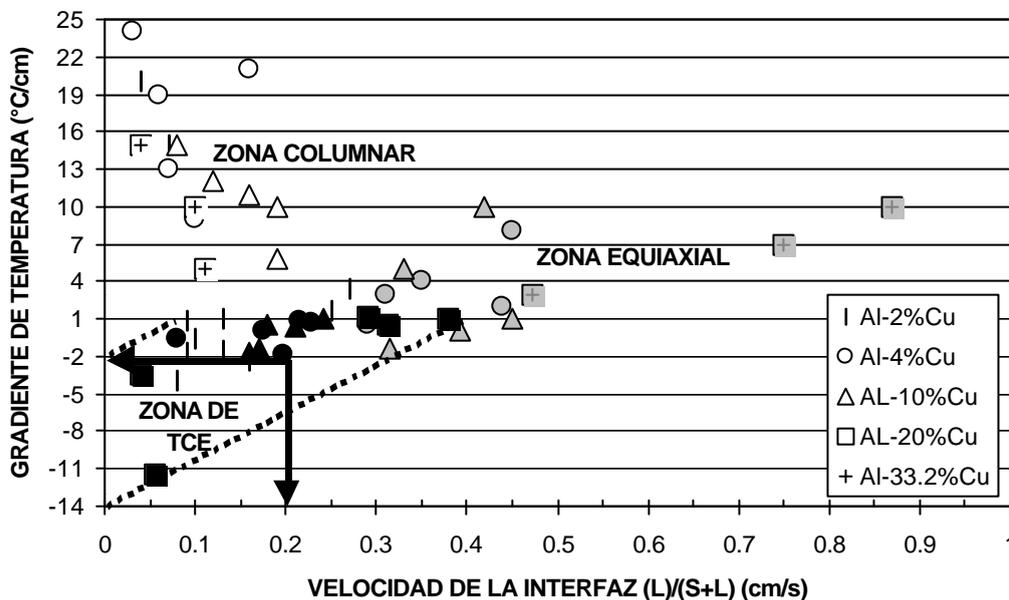


Figura 2. Gradientes de temperatura en el líquido versus velocidad de la interfaz (L)/(S+L).

### Comparación de las velocidades de las interfases (L)/(S+L) Y (S+L)/(S) con la velocidad de la interfaz en la dirección normal al desarrollo dendrítico utilizada en el modelo de Wang y Beckermann

En el modelo multiescala / multifaz de la solidificación dendrítica equiaxial en presencia de convección y transporte de fase sólida, desarrollado por Wang y Beckermann [7,8,9,10] para predecir composición y evolución de la estructura durante la solidificación de una aleación con morfología equiaxial, se calcula la velocidad de la interfaz mediante la siguiente expresión propuesta por Lipton y colaboradores [6]:

$$\bar{W}_{ne} = \frac{4 \cdot s^* \cdot D_l \cdot m \cdot (k-1) \cdot \bar{C}_e \cdot P_{ct}^2}{\Gamma} \quad (4)$$

donde:

$\bar{W}_{ne}$  = es la velocidad de la interfaz en la dirección normal al desarrollo dendrítico.

$s^*$  = es una constante de estabilidad  $\gg 1/4p^2$  en el límite de la difusión pura.

$D_l$  = es la difusividad térmica en el líquido extradendrítico en  $m^2/s$ .

$m$  = es la pendiente de la línea liquidus en K / % peso.

$\bar{C}_e$  = es la concentración de las especies químicas en % en peso de la capa dendrítica, haciendo la suposición de que existe equilibrio termodinámico interfacial se calcula como:

$$\bar{C}_e = \frac{T - T_m}{m_l} \quad (5)$$

$\Gamma =$  es la velocidad interfacial de cambio de fase en Kg/m<sup>3</sup>.s ó coeficiente de Gibbs-Thomson en m.K. Para la mayoría de los metales es del orden de 10<sup>-7</sup> m.K<sup>(7)</sup>.

$P_{e_t}$  es el número de Peclet solutal de la punta de la dendrita está relacionado al parámetro adimensional de sobreenfriamiento,  $\Omega$ :

$$\Omega = \frac{\bar{C}_e - C_l}{\bar{C}_e \cdot (1 - k)} \quad (6)$$

que soluciona el problema del transporte de soluto cercano a la punta de la dendrita.

Uniendo la ecuación (6) a la ecuación (4) se alcanza un modelo de crecimiento que relaciona  $\bar{W}_{ne}$  directamente con el sobreenfriamiento solutal  $W$ . En la ecuación (6) se relacionan los efectos de la forma de la punta de la dendrita y las condiciones de flujo alrededor de la punta incorporados en la constante de estabilidad  $S^*$  con la relación entre el número de Peclet de la punta,  $P_{e_t}$  y el sobreenfriamiento,  $W$ . Wang y Beckermann [3,4,5,6] consideran de forma separada los casos de difusión y convección dominante. Para el caso de crecimiento dominado únicamente por difusión, la función de Ivantsov está dada por:

$$P_{e_t} = I_V^{-1}(\Omega) = a \left( \frac{\Omega}{1 - \Omega} \right)^b \quad (7)$$

donde las constantes  $a$  y  $b$  que dan el mejor ajuste son:

$$a = 0.4547 ; b = 1.195$$

La velocidad de la interfaz en la dirección normal al desarrollo dendrítico se calcula mediante la siguiente expresión:

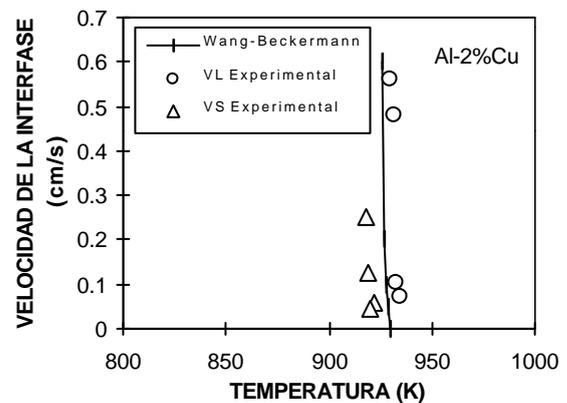
$$\bar{W}_{ne} = \frac{4S^* \cdot D_l \cdot m \cdot (k-1) \cdot \bar{C}_e}{\Gamma} \cdot \left[ a \cdot \left( \frac{\Omega}{1 - \Omega} \right)^b \right]^2 \quad (8)$$

La dependencia de la velocidad de la interfaz en la dirección normal al desarrollo dendrítico con la temperatura se observa en la Figura 3. En las Figuras 3 (a) a (d) se observa que si la temperatura aumenta, la velocidad de la interfaz en la dirección normal al desarrollo dendrítico disminuye hasta hacerse cero para el valor del punto de fusión. Además al aumentar la concentración las curvas se desplazan hacia valores de temperaturas más bajas. Las velocidades de crecimiento equiaxial experimentalmente determinadas se contrastaron con los valores de velocidad  $W_{ne}$  obtenidos mediante la ecuación (8) asumiendo que no hay difusión en el sólido. Debe notarse que las interfases se encuentran siempre a la

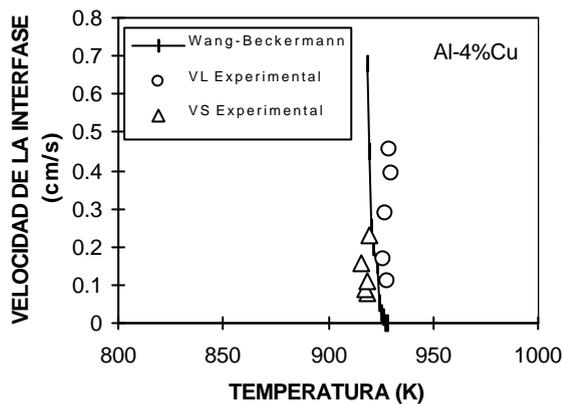
temperatura de inicio y fin de la solidificación determinadas a partir de las curvas de temperatura vs. tiempo durante la solidificación, mientras que la envoltura dendrítica de los granos equiaxiales se encuentra a una temperatura distinta en cada punto ya que existe un gradiente de temperatura entre las dos interfases.

En las Figuras 3 (a) a (d) se muestra la comparación de los valores experimentales de las velocidades de ambas interfases con los valores de velocidad  $W_{ne}$  obtenidos mediante la ecuación (8) para distintas concentraciones del líquido extradendrítico.

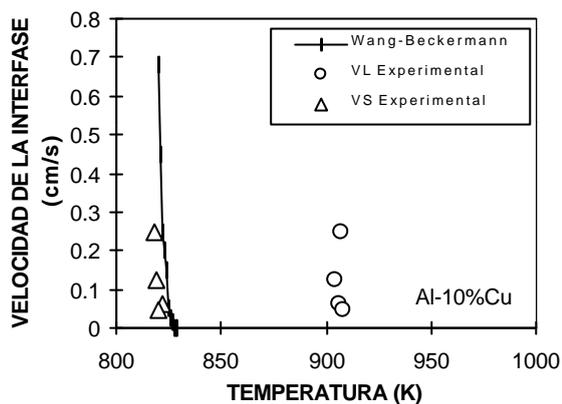
La curva de velocidad vs. temperatura propuesta por Lipton y colaboradores [2] y utilizada por Wang-Beckermann [3-6] se encuentra en todos los casos próxima a los valores experimentales de velocidades de las interfases pero la dispersión de los valores experimentales con respecto a la curva es grande. La curva separa por lo general los valores de velocidad de las interfases líquida y sólida, ya que éstas tienen algunas veces velocidades iguales y se encuentran a temperaturas diferentes. La dispersión en los valores fundamentalmente se debe a que se comparan velocidades distintas pero la tendencia de los valores es a agruparse alrededor de las curvas. La dispersión además puede deberse a que la suposición de que el crecimiento es dominado sólo por difusión no es del todo válida sino que también influye la convección. El coeficiente de difusión del cobre es más bajo que el del aluminio, esto quiere decir que al aumentar la concentración de cobre habría menos efecto de difusión y un mayor efecto de la convección. Analizando las curvas, es de suponer, que si las velocidades de la interfaz (L)/(S+L) son menores a los valores de la velocidad de la interfaz en la dirección normal al desarrollo dendrítico,  $W_{ne}$  el grano no crece ó crece hacia los costados más rápido que hacia arriba. Por el contrario si las velocidades de la interfaz (L)/(S+L) son mucho mayores que los valores de  $W_{ne}$  crecen muchos granos equiaxiales pequeños.



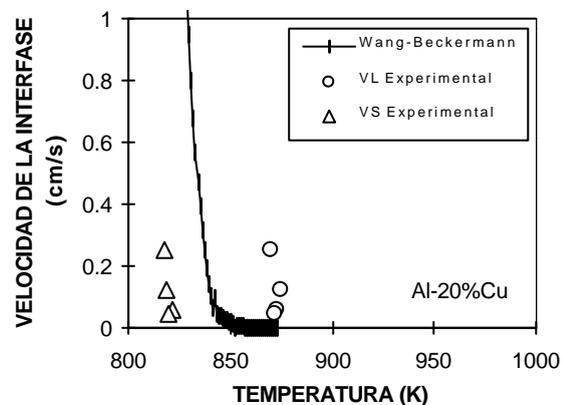
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3. Velocidad de la interfaz vs. temperatura para distintas concentraciones del líquido extradendrítico. Modelo de Wang-Beckermann. (a) Al-2%Cu, (b) Al-4%Cu, (c) Al-10%Cu y (d) Al-20%Cu.

#### IV CONCLUSIONES

1. Con altos gradientes de temperatura en el líquido adelante de la interfaz (L)/(S+L) y bajas velocidades de la interfaz (L)/(S+L) los granos crecen columnares.
2. Con bajos gradientes de temperatura en el líquido adelante de la interfaz (L)/(S+L) y altas velocidades de la interfaz (L)/(S+L) los granos crecen equiaxiales.

3. Con bajos gradientes de temperatura en el líquido adelante de la interfaz (L)/(S+L) y bajas velocidades de la interfaz (L)/(S+L) los granos crecen columnares.
4. Las zonas de crecimiento columnar y equiaxial quedan delimitadas por una zona de transición entre dos rectas en un diagrama  $G_L$  vs. velocidad de la interfaz (L)/(S+L), siguiendo la relación:

$$\frac{G_L}{v_{(L)/(S+L)}} = cte.$$

5. La velocidad de la interfaz (L)/(S+L) que separa el crecimiento columnar del equiaxial en todos los casos analizados es aproximadamente constante e igual a :

$$v = 0.2 \pm 0.05 \quad (cm / s)$$

6. La ecuación de Lipton utilizada en el modelo de Wang y Beckermann predice velocidades de crecimiento en la dirección normal al desarrollo dendrítico con valores intermedios entre las velocidades de las interfaces (L)/(S+L) y (S+L)/(S).

#### Agradecimientos

Uno de los autores, Alicia Esther Ares, agradece al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por la ayuda financiera.

#### Referencias

- 1- Breslin, M.C., Ringnald, J., Xu, L., Fuller, M., Seeger, J., Daehn, G.S., Otani, T., Fraser, H.L., Materials Science and Engineering, A, **195**, 113 (1995).
- 2- Breslin, M.C., US Patent 5,214,011, May 25, 1993.
- 3- Liu, W., Koster, U., Scripta Materialia, **35**, 1, 35 (1996).
- 4- Liu, W., Koster, U., Materials Science and Engineering, A, **210**, 1 (1996).
- 5- Dahen, G.S., Starck, B., Xu, L., Elfishawy, K.F., Ringnald, J., Fraser, H.L., Acta Materialia, **44**, 1, 249 (1996).
- 6- Yoshikawa, N., Watanabe, Y., Velloza, Z.M., Taniguchi, S., Kikuchi, A., Journal of Materials Science Letter, **16**, 1547 (1997).
- 7- Smith, R.D., Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook. 1 ed. Reading: The American Ceramic Society, Inc., Section IV: Refractory Ceramic Fiber, 385 (1990).
- 8- Fryatt, J., Production, Properties and Applications for Ceramic Fibres. In: Pira Paper

- and Board Division Seminar on High Performance Fibres and Structures, 2, Proceedings..., 9 páginas (1998).
- 9- Durant, Y., Short Ceramic Reinforcing Fibres. *British Ceramic Review*, **72**, 41, (1987).
  - 10- Mello, M., C.A., Gregolin, E.N., Santos, R.G., Merkle, J., Mendes, P.A., *Metalurgia and Materials*, 794 (1995).
  - 11- Dutta, B. and Surappa, M.K., *Metallurgical Transactions, A*, **29**, 1319 (1998).
  - 12- Rohatgi, P. K., Pasciak, K., Narendranath, C.S., Ray, S. and Sachdev, A., *J. Mater. Sci.*, **29**, 5357 (1994).
  - 13- Stefanescu, D.M., Moitra, A., Kakar, A.S. and Dhindaw, B.K., *Metallurgical Transactions, A*, **21**, 231 (1990).
  - 14- Ares, A.E., Rios, C.T., Caram, R. y Schvezov, C.E. , *Anales AFA*, **13**, 102 (2001).
  - 15- Chalmers, B., "Principles of Solidification", Wiley, New York, NY, p. 255 (1964).
  - 16- Mahapatra, R. B. and Weinberg, F., *Metallurgical Transaction*, **18B**, p.p. 425-32 (1987).
  - 17- Ziv, I. and Weinberg, F., *Metallurgical Transaction*, **20 B**, p.p. 731-34 (1989).
  - 18- Hunt, J.D., *Materials .Science and Engineering*, **65**, p.p. 75-83 (1984).
  - 19- Ares, A. E. y Schvezov, C. E., *Anales AFA*, **8**, p.p. 326-338 (1996).
  - 20- Lipton, J. , Glicksman, M.E. , Kurz, W., *Materials Science and Engineering*, **65**, p.p. 57-63 (1984).
  - 21- Wang, C.Y., Beckermann, C. , *Metallurgical and Materials Transactions*, **27 A**, p.p. 2754-2764. (1996).
  - 22- Wang, C.Y., Beckermann, C. , *Metallurgical and Materials Transactions*, **27 A** p.p. 2765-2783 (1996).
  - 23- Wang, C.Y., Beckermann, C. , *Metallurgical and Materials Transactions*, **27 A** p.p. 2784-2795 (1996).
  - 24- Wang, C.Y., Beckermann, C. , *The Minerals, Metals and Materials Society*", **49**, p.p. 13-17 (1997).
  - 25- Ares, A.E. , Rios, C.T. , Caram, R., Schvezov, C.E., *Anales AFA*, **13**, p.p. 91-101 (2001).