

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS PARÁMETROS TÉRMICOS DURANTE LA SOLIDIFICACIÓN UNIDIRECCIONAL HORIZONTAL DE ALEACIONES Zn-8%Al Y Zn-16%Al

STUDY OF THE BEHAVIOR OF THERMAL PARAMETERS DURING THE HORIZONTAL UNIDIRECTIONAL SOLIDIFICATION OF Zn-8%Al AND Zn-16%Al ALLOYS.

S.F. Gueijman², **C.E. Schvezov**^{1,2}, **A.E. Ares**^{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@fceqyn.unam.edu.ar

Recibido 01/12/2011; aprobado 16/05/2012

Los objetivos generales del presente trabajo son los de estudiar el comportamiento de los parámetros térmicos (velocidades de enfriamiento, gradientes de temperatura y velocidades y aceleraciones de las interfases), analizando las estructuras de las probetas obtenidas a fin de relacionarlos con las propiedades de las aleaciones Zn-8%Al y Zn-16%Al (porcentaje en peso) cuando son solidificadas en forma unidireccional horizontal mediante la extracción calórica en dos sentidos opuestos. Además, se determinan los números de Niyama en estas aleaciones, los cuales están relacionados con la macroporosidad, existiendo números críticos a partir de los cuales la macroporosidad en las probetas es evidente.

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

In this paper we study the behavior of thermal parameters (cooling rates, temperature gradients and velocities and accelerations of the interphases), analyzing the obtained structures in the samples in order to relate the properties of the alloys Zn-8% Al and Zn -16%Al (weight percent) when they are solidified in a horizontal device by extracting heat in two opposite directions. In addition, determining the Niyama numbers in these alloys, which are related to the macroporosity, there critical numbers from which the macroporosity in the samples is evident.

Key Word: One-directional solidification, study of interphases movement, Zinc, hypereutectic Zn-Al alloys.

* Autores a quién debe dirigirse la correspondencia.

I. INTRODUCCIÓN

En un trabajo previo se analizó la solidificación direccional horizontal de la aleación hipereutéctica Zn-10%Al (ZA10), con extracción calórica predominante desde ambos extremos de las probetas, lo cual dió lugar a seis interfases de solidificación, dos interfases líquidas [líquido/(sólido+líquido)], interfases $[L/(S+L)]$ ó I_L , dos interfases eutécticas, [(sólido+líquido)/(eutéctico+sólido+líquido)] o interfases $[(S+L)/(E+L)]$ ó I_E y dos interfases sólidas, [(eutéctico+sólido+líquido)/sólido], llamadas interfases $[(E+L)/S]$ ó I_S , moviéndose en sentidos contrarios [1-2].

Dado que es de suma importancia en el área de la solidificación el poder acoplar correctamente las determinaciones experimentales macroscópicas con los parámetros que afectan al proceso de solidificación [3-7] y que sólo mediante la validación experimental, los modelos de solidificación pueden ser aplicados con suficiente confianza, en la presente investigación, se extiende el estudio realizado previamente a las aleaciones Zn-8%Al (ZA8) y Zn-16%Al (ZA16) solidificadas horizontalmente con una extracción calórica predominante en los dos sentidos, lo que da lugar a seis interfases de solidificación: dos interfases líquidas, I_L , dos interfases eutécticas, I_E , y a dos interfases sólidas, I_S , moviéndose en direcciones opuestas. La determinación experimental de las velocidades y aceleraciones de las interfases de las funciones de estas velocidades y aceleraciones constituye así el primer paso, necesario para caracterizar la cinética de solidificación de estas aleaciones bajo las condiciones experimentales impuestas. También, mediante la determinación de los números de Niyama en estas aleaciones se estima la macroporosidad, existiendo números críticos a partir de los cuales la macroporosidad en las probetas es evidente.

II. MÉTODOS

Se prepararon y solidificaron direccionalmente probetas de aleaciones Zn-8%Al y Zn-16%Al, (% en peso), preparadas a partir de los elementos puros.

Para realizar las experiencias de solidificación unidireccional con dos sentidos de extracción calórica se utilizó un dispositivo de solidificación direccional especialmente diseñado, construido y ensamblado en nuestro laboratorio, el cual consta de un horno horizontal, dos sistemas de extracción calórica, un sistema de medición y control de la temperatura del horno y un sistema de medición, adquisición y registro de temperaturas mediante termocuplas tipo K. Parte del dispositivo se muestra en la fotografía que se presenta en la Figura 1. Se utilizaron 8 termocuplas tipo K y la distancia entre termocuplas se seleccionó en ~ 2 cm. Para las experiencias de solidificación horizontal se utilizaron moldes de

cerámica de 5 cm de diámetro interno, los cuales fueron enfriados desde ambos extremos. Las temperaturas se midieron a intervalos regulares de 5 segundos utilizando un registrador electrónico FieldLogger NOVUS® de ocho canales. En la Figura 2 se muestran una probeta de Zn-8%Al y otra de Zn-16%Al obtenidas. Los orificios que se observan en las probetas corresponden a los extremos de los tubos de vidrio que alojan a las termocuplas y que caracterizan a cada una de las regiones de la probeta.



Figura 1. Dispositivo de solidificación unidireccional.

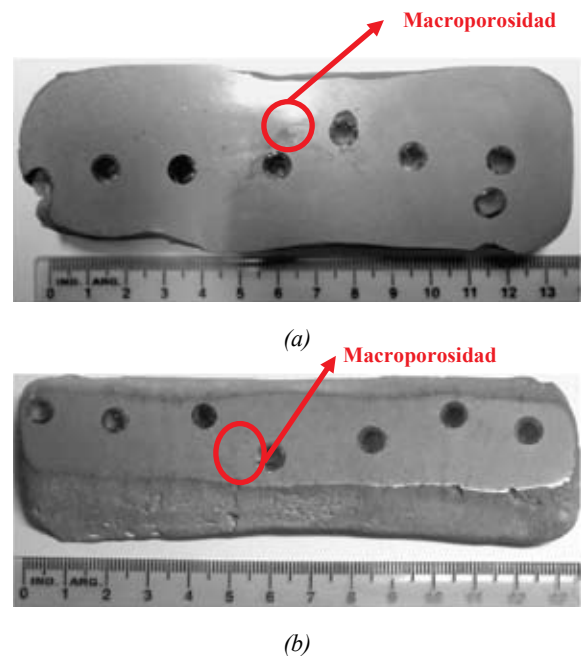
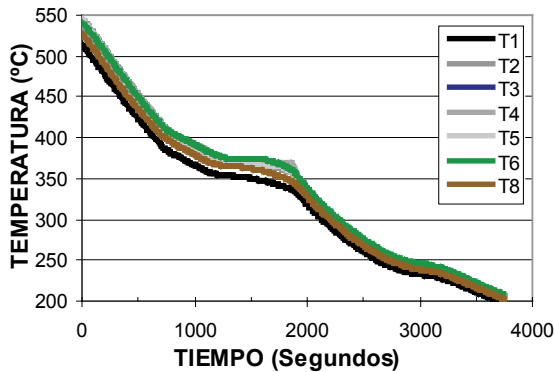


Figura 2. Probetas de (a) Zn-8%Al y (b) Zn-16%Al solidificadas unidireccionalmente en forma horizontal con dos sentidos predominantes de extracción calórica.

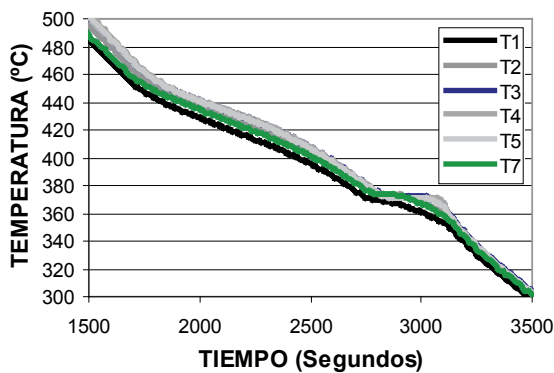
Una vez solidificadas, las probetas se cortaron en la dirección longitudinal, que es paralela a ambos, al eje de la muestra y a la dirección de solidificación, luego las muestras se pulieron con lijas de diferentes granulometrías y se atacaron químicamente con HCl concentrado a temperatura ambiente por un tiempo de 4 minutos, aproximadamente, a fin de revelar la macroestructura.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

A partir de obtener los datos de temperatura versus tiempo obtenidos para la aleación considerada, como se indica en la Figura 3, se determinaron las velocidades de enfriamiento en el estado líquido, pastoso y sólido de las aleaciones tomando los valores de las derivadas de la temperatura con respecto del tiempo para cada posición de termocupla, consideradas como cocientes de diferencias centradas, como se ve en la Figura 4.

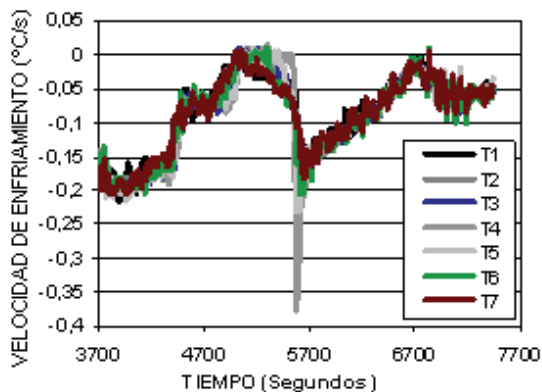


(a)



(b)

Figura 3. Curvas de temperatura vs. tiempo. (a) Zn-8%Al y (b) Zn-16%Al. Solidificación horizontal.



(a)

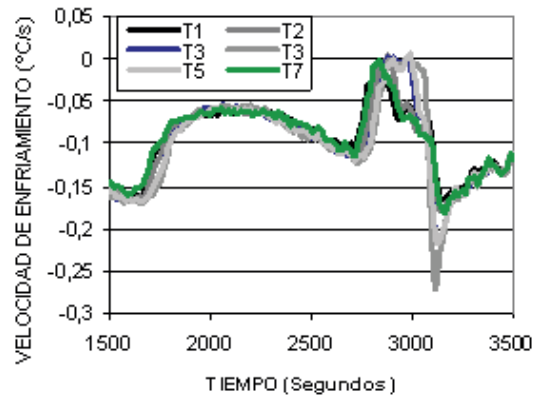
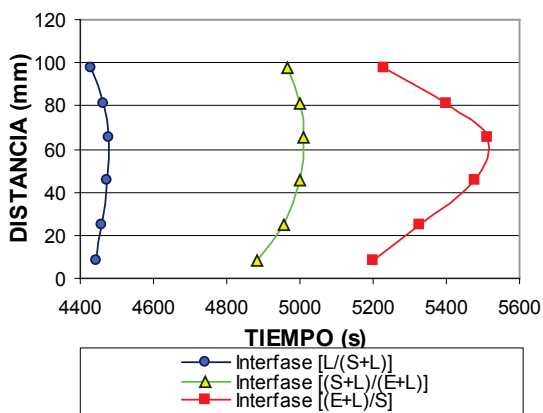


Figura 4. Velocidades de enfriamiento en función del tiempo en los extremos de la probeta. (a) Zn-8%Al y (b) Zn-16%Al.

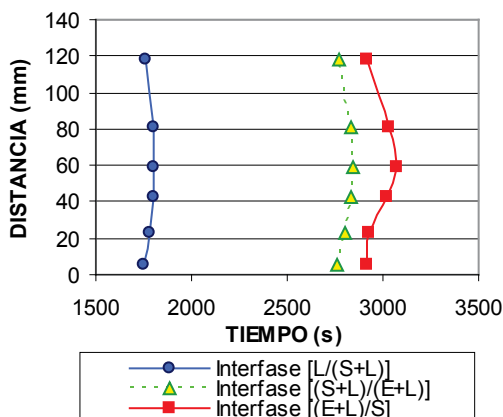
A partir de los cambios en las derivadas de las velocidades de enfriamiento, se determinaron los instantes aproximados de inicio de la solidificación en el volumen sentido por cada termocupla, o instante en que la interfase I_L ó $[L/(L+S)]$ pasa por cada posición en que se encuentra la termocupla, los instantes de inicio del crecimiento eutéctico en el volumen sentido por la termocupla, o instante en que la interfase I_E ó $[(S+L)/(E+L)]$ pasa por la posición considerada y finalmente, los instantes de fin de la solidificación en el volumen considerado, o instante en que cada interfase I_S ó $[(E+L)/S]$ pasa por la posición en que se encuentra la termocupla. Dado que la probeta enfría predominantemente desde ambos extremos, es posible determinar un par de interfases para cada tipo de interfase, esto es, dos interfases I_L , dos interfases I_E y dos interfases I_S . Cada par de de interfases del mismo tipo se mueve en la única dirección longitudinal de la probeta pero tienen sentidos de movimiento contrarios.

Para las aleaciones de Zn-8%Al y Zn-16%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 crecimiento de la fase sólida primigenia, un período de crecimiento del eutéctico sobre la fase sólida hasta la solidificación completa 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, en estado pastoso sin fase eutéctica, en estado pastoso con fase eutéctica 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 líquidas (I_L), eutécticas (I_E) y sólidas (I_S) y los periodos de tiempo que dura la solidificación en cada posición de una dada termocupla para las aleaciones Zn-8%Al y Zn-16%Al se muestran en la Figura 5 (a) y (b), respectivamente.



(a)



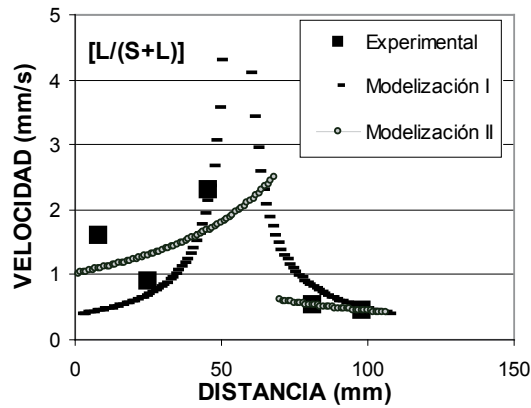
(b)

Figura 5. Posición de las distintas interfases I_L , I_E e I_S vs. tiempo (a) Zn-8%Al y (b) Zn-16%Al.

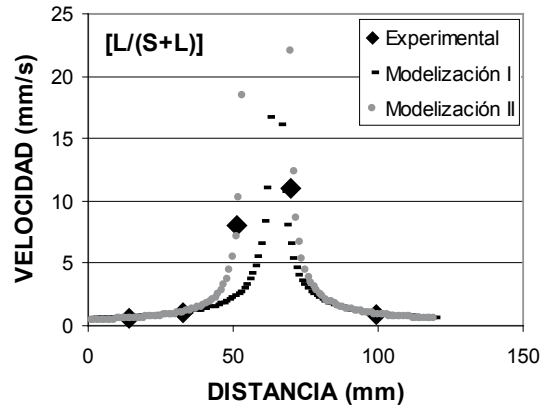
En la Figura 5 se puede observar que aunque cada par de interfases del mismo tipo se representa por una única línea, cada línea corresponde a dos interfases del mismo tipo, toda vez que cada interfase no puede estar en dos puntos del espacio en el mismo instante. El instante de colisión de ambas interfases del mismo tipo viene caracterizado por el instante máximo en la

posición considerada o el punto más alejado de la curva en forma de “C”. Así, en las curvas de la Figura 5 se representan seis interfases aunque sólo se muestren tres curvas. Cada curva corresponde a un par de interfases avanzantes en sentidos contrarios y que colisionan en algún punto interior de la probeta. Nótese que los puntos de colisión de las interfases o puntos más alejados de las diferentes curvas “C” no coinciden todos en la misma posición de la probeta, lo que equivale a decir que los máximos de las curvas tiempo vs. posición (t vs. x) no son coincidentes para los distintos pares de interfases afines. Nótese además, de la Figura 5, que los tiempos de solidificación local total, pueden ser subdivididos en dos tiempos de solidificación local parcial, que quedan establecidos por las diferencias de tiempo entre dos curvas “C” adyacentes y que estos tiempos de solidificación parciales para cada fase considerada, son en general distintos para cada posición considerada. Obviamente, el tiempo de solidificación local total viene representado por la diferencia de tiempos entre las dos curvas extremas o no adyacentes. Para la experiencia mostrada, el tiempo de solidificación local total es mayor en las inmediaciones del interior de la probeta que en los extremos.

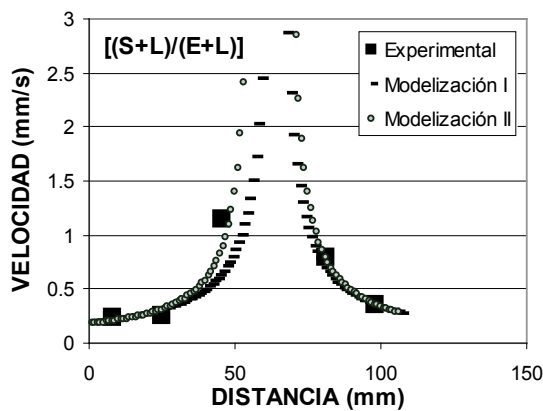
Las velocidades promedio experimentales de las interfases se presentan como una función de la distancia en la Figura 6. Note que la distancia se mide desde la izquierda a la derecha. Las velocidades promedio experimentales fueron determinadas a partir de las distancias promedio entre termocuplas y del tiempo en que la solidificación comienza y termina en cada posición de termocupla considerada. También, los gráficos de la Figura 6 muestran los valores de las velocidades de las interfases determinados a partir de modelos que utilizan funciones polinómicas del tiempo en función de la distancia cuando la solidificación comienza y termina en un dado volumen. Sin embargo, la velocidad máxima determinada experimentalmente para la probeta de Zn-8%Al fue de 2.3 mm/s, para la interfase líquida (Figure 6 (a)). En el caso de dos interfases $[L/(S+L)]$, la velocidad máxima se alcanza al momento de la colisión de ambas interfases, ambas con similar velocidad. También, resulta importante mencionar que en un sistema de seis interfases, al instante en que ocurre la colisión, las velocidades promedio de ambas interfases son usualmente diferentes dependiendo de cual interfase es la que colisiona, $[L/(S+L)]$ ó $[(S+L)/S]$. Sin embargo, cuando, están involucradas las seis interfases, las funciones que representan la velocidad de ambas interfases son mejor representadas utilizando funciones polinómicas.



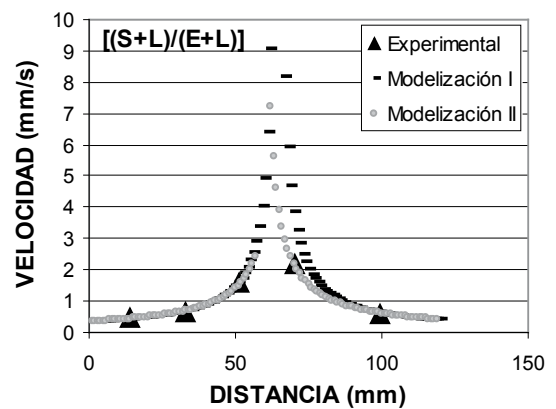
(a)



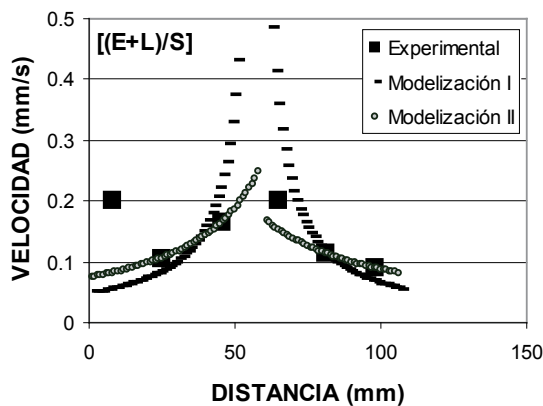
(d)



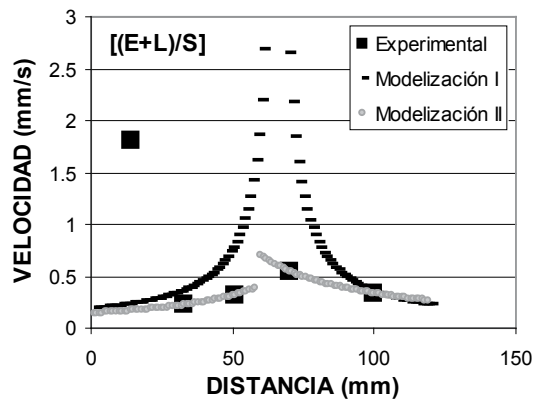
(b)



(e)



(c)



(f)

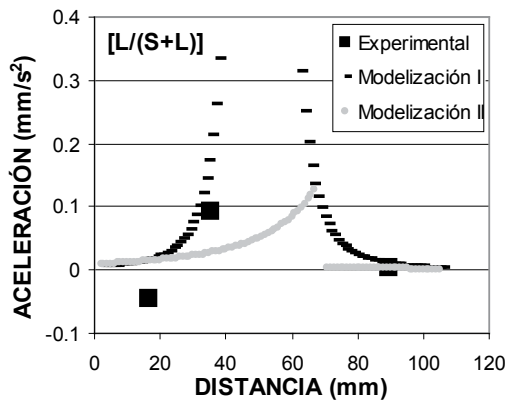
Figura 6. Velocidades de las interfaces. (a-c) Zn-8%Al. (d-f) Zn-16%Al.

A partir de las experiencias con seis interfaces de solidificación, que involucran tres interfaces ascendentes y tres descendentes (I_L , I_E y I_S). Se observó que en el punto donde colisionan las interfaces líquidas y sólidas (que avanzan en direcciones opuestas) coincide con el final de la solidificación en la probeta. Además, las dos interfaces líquidas que se mueven en direcciones opuestas colisionan antes que lo hagan las interfaces

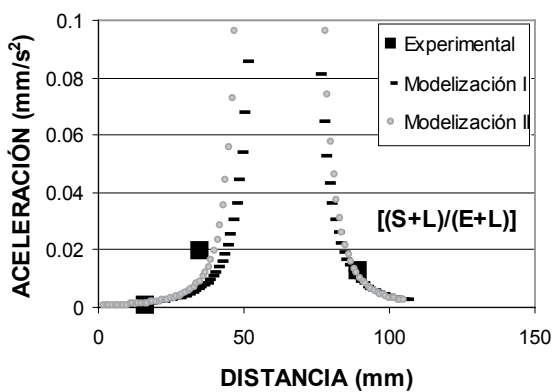
eutécticas y las sólidas, pero el punto de colisión no es el mismo donde colisionan las otras dos interfaces (eutécticas y sólidas). En un sistema de seis interfaces, en el instante de colisión de las interfaces líquidas, la zona pastosa se incrementa abruptamente, ya que dos zonas pastosas están creciendo desde ambos extremos de una misma probeta. Además, la colisión de dos interfaces S/(S+L) indica el instante final de la solidificación.

En todos los experimentos, la velocidad de todas las interfaces crece y se incrementa desde los extremos hacia el centro de las probetas. La interfase L/(S+L) colisiona en una posición diferente de donde lo hace la interfase (E+L)/S. Esto implica que no es posible aplicar las mismas condiciones de simetría y modelos matemáticos para todas las interfaces.

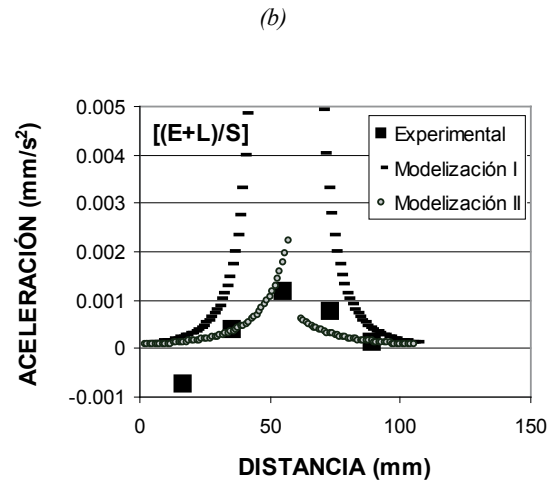
Además, mientras que las velocidades de las interfaces no son constantes durante el proceso de solidificación, las aceleraciones son las responsables del cambio en las velocidades de las interfaces. La Figura 7 muestra que las aceleraciones de las interfaces no son constantes durante el proceso de solidificación. Las aceleraciones crecen desde los extremos de las probetas y se incrementan hacia el centro de las probetas. Las aceleraciones en término de distancia se pueden simular por funciones doble-exponenciales o una función exponencial creciendo exponencialmente.



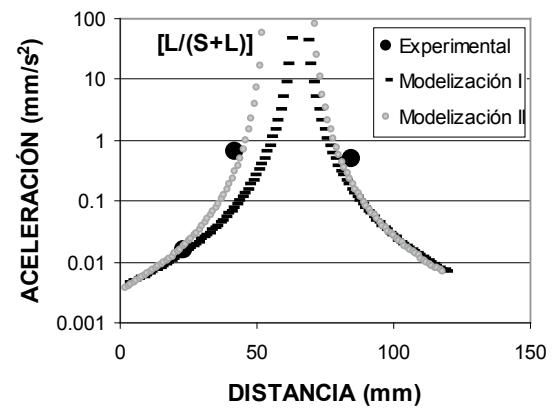
(a)



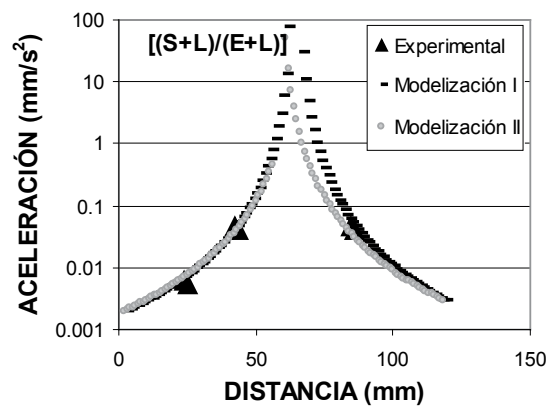
(b)



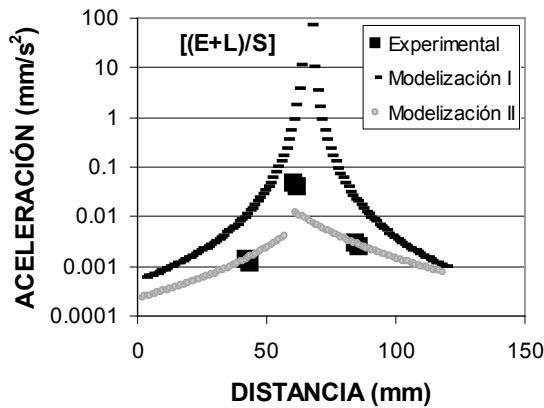
(c)



(d)



(e)

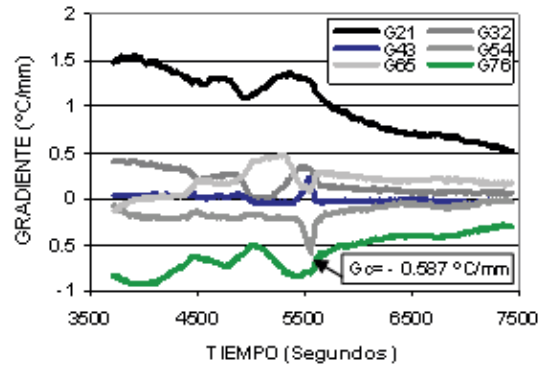


(f)

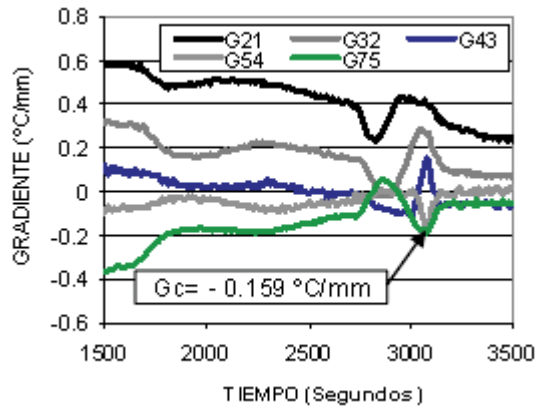
Figura 7. Aceleración de las interfaces en función de la distancia. (a-c) Zn-8%Al. (d-f) Zn-16%Al.

Los gradientes de temperatura se determinan como diferencias entre dos termocuplas adyacentes y se presentan en la Figura 8 para las dos aleaciones en estudio. Como se muestra en la Figura 8, para la solidificación horizontal, con extracción calórica desde ambos extremos, el gradiente de temperatura mínimo y crítico requerido para producir la transición de estructura columnar a equiaxial, TCE, es alcanzado en diferentes instantes.

También, la Figura 8 muestra que en el inicio de la solidificación, los gradientes disminuyen con el tiempo. La extracción de calor desde ambos extremos fue suficiente para producir el fenómeno de la TCE. El valor mínimo del gradiente de temperatura corresponde siempre a la posición de cambio de estructura, en la posición de la probeta en donde ocurre la TCE. Los gradientes alcanzan valores negativos en las aleaciones en estudio cuando ocurre la TCE, y los valores son: -0.587 °C/mm y -0.159 °C/mm , respectivamente. Estos valores negativos indican una inversión en los perfiles de temperatura adelante del frente líquido, que puede asociarse con la recalcancia debido a la nucleación masiva de los granos equiaxiales, y previamente reportada y discutida en el estudio de la solidificación direccional vertical [8].



(a)

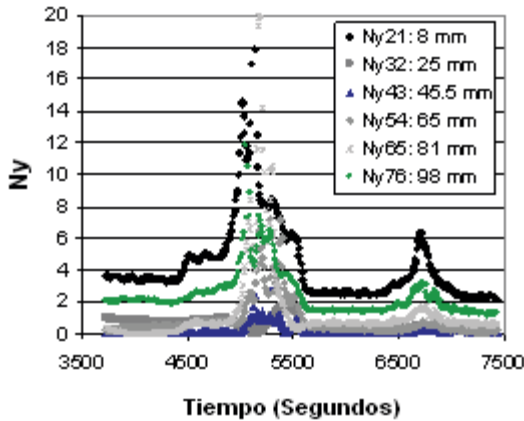


(b)

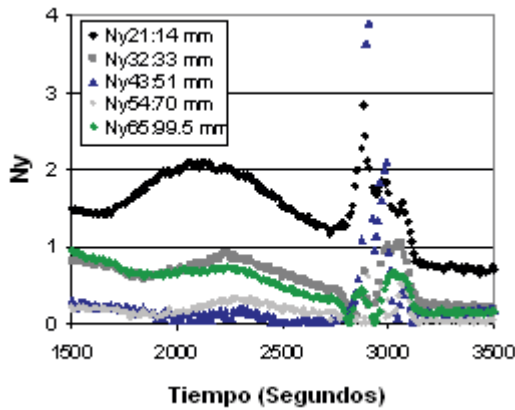
Figura 8. Gradiente de temperatura en función del tiempo. (a) Zn-8%Al. (b) Zn-16%Al.

Las probetas presentan porosidad, que puede ser evaluada utilizando el criterio de Niyama, definido como el gradiente térmico local dividido por la raíz cuadrada de la velocidad de enfriamiento (por ejemplo, $Ny = \sqrt{G/\dot{T}}$) [9, 10]. Los números de Niyama, Ny , dependen del tiempo, de la posición y del estado de la aleación. La Figura 9 muestra los Ny versus el tiempo, evidenciando la existencia de valores infinitos en algunos puntos, que hacen difícil modelarlos como una función del tiempo.

El criterio de Niyama predice la presencia de microporos entre 25 mm y 43 mm (Zn-8%Al), 33 mm y 70 mm (Zn-16%Al), para los experimentos realizados (Figure 10).

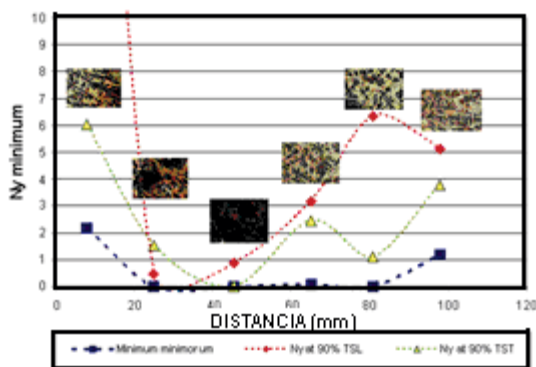


(a)

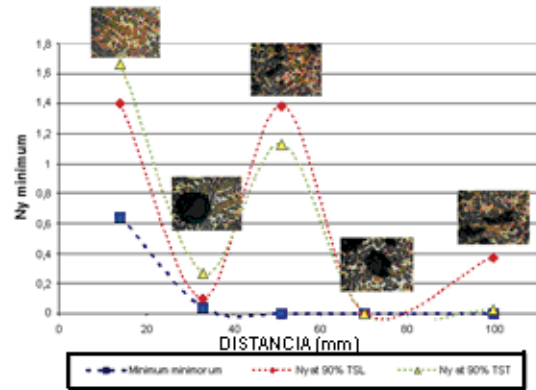


(b)

Figura 9. Números de Niyama. (a) Zn-8%Al. (b) Zn-16%Al.



(a)



(b)

Figure 10. Valores experimentales de Ny mínimo y modelos. (a) Zn-8%Al. (b) Zn-16%Al.

Como se muestra en la Figura 10 para las dos concentraciones de aleación, los números de Niyama se modelaron en función de la posición utilizando funciones Lorentzianas (ecuación (1)), obteniendo un et completo de funciones con parámetros que pueden simular la solidificación en ambas áreas líquida, pastosa, eutécticas y sólida para cada concentración. Esto permite obtener valores límites para los números de Niyama en estas aleaciones, por debajo de los cuales la macroporosidad es claramente observada.

$$\frac{\left| \frac{dT}{dx} \right|}{\sqrt{\left| \frac{dT}{dt} \right|}} = Ny_0 - \frac{K_1}{4 \cdot (x - x_{c1})^2 + \omega_1^2} - \frac{K_2}{4 \cdot (x - x_{c2})^2 + \omega_2^2} \quad (1)$$

$$K_1 = e^{(m \cdot \omega_1 + b)} \quad , \quad K_2 = e^{(m \cdot \omega_2 + b)}$$

$$Ny = Ny_0 - \frac{e^{(m \cdot \omega_1 + b)}}{4 \cdot (x - x_{c1})^2 + \omega_1^2} - \frac{e^{(m \cdot \omega_2 + b)}}{4 \cdot (x - x_{c2})^2 + \omega_2^2} \quad (2)$$

donde K es una función cúbica de ω y el logaritmo natural de K puede ser expresado como una función lineal del ancho de la función de Lorentz invertida, que reduce el número de variables, mientras que "m" y "b" pueden ser considerados aproximadamente constantes para cada sistema de aleación.

En la Figura 10, los números Ny fueron evaluados frecuentemente utilizados en programas computacionales en solidificación: 1) el minimum minimorum, 2) el minimum al 90 % del tiempo local de solidificación, T_{SL} , y 3) el minimum al 90 % del tiempo de solidificación total, T_{ST} . En todos los casos, el minimum de las curvas coincide con la zona de formación de porosidad en las muestras.

IV. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones del presente trabajo son las siguientes:

- Ni la velocidad ni la aceleración de las interfases es constante y la aceleración de las interfases avanzantes en un sentido puede ser negativa o positiva pero es creciente con la distancia.
- El lugar geométrico de colisión de las distintas interfases no es coincidente.
- Las velocidades de las interfases pueden ser simuladas mediante una suma de funciones exponenciales cuando están presentes varias interfases.
- Los números de Niyama en estas aleaciones aparentan estar relacionados con la macroporosidad, existiendo números umbrales críticos a partir de los cuales la macroporosidad es evidente.
- Los números de Niyama pueden ser simulados por funciones de tipo Lorentzianas invertidas obteniéndose muy buenos coeficientes de correlación en la mayoría de los casos.

V. AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado parcialmente mediante subsidio del BID 1728/OC-AR-PICT-O N° 36866 de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica.

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

Referencias

1. Gueijman, S. F., Ares, A.E. y Schvezov C. E. Solidificación unidireccional horizontal de aleaciones hipereutécticas ZA10. Anales AFA, Vol 21. p.p. 216-229 (2009).
2. Gueijman, S.G.; Schvezov, C.E.; Ares, A.E. Vertical and Horizontal Directional Solidification of Zn-Al and Zn-Ag Diluted Alloys. Materials Transactions. Vol. 51. N° 10. p.p. 1861-1870 (2010).
3. Flemings M. C. *Solidification Processing*. McGraw-Hill. (1974).
4. Canh, J. W., Hillig, W. B. and Sears, G. W. Acta Met., 12 (1964).
5. Clyne T. W. and García A. *Assesment of a New Model for Heat Flow During Unidirectional Solidification of Metals*. Int. J. Heat Mass Transfer. Vol. 23. pp. 773-782 (1980).
6. Kupferman R., Schochet O., Ben-Jacob E., and Schuss Z. Phase-field model: Boundary layer, velocity of propagation, and the stability spectrum. Physical Review B. Vol. 46. 24. pp. 16045-16057 (1992)
7. Lipton J., García A., and Heinemann W. An analytical solution of directional solidification with mushy zone. Arch. Eisenhüttenwes. 53 (1982).
8. A.E. Ares, C.E. Schvezov: Influence of Solidification Thermal Parameters on the Columnar-to-Equiaxed Transition of Aluminum-Zinc and Zinc-Aluminum Alloys. Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. 38. p.p. 1485-1499 (2007).
9. Niyama, E.; Uchida, T.; Morikawa, M.; Saito, S. AFS Cast Met. Res. J. Vol. 7. p.p. 52-63 (1982).
10. Carlson, K.D.; Ou, S.; Hardin, R.A.; Beckermann, C. Metall. Mater. Trans. B. Vol. 33. p.p. 731-40 (2002).