

# ESTUDIO DE LA SOLIDIFICACION DIRECCIONAL DE ALEACIONES Al-10%Cu, Al-20%Cu Y Al-33.2%Cu

A.E. Ares<sup>1</sup>, R. Caram<sup>2</sup>, and C.E. Schvezov<sup>3</sup>

*1 CONICET – U. of Florida, Department of Materials Science and Engineering, Gainesville, FL, USA.*

*2 Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. C.P. 6122 - CEP: 13083-970. Campinas, SP, Brazil.*

*3 Departamento Físico-Matemático, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552. 3300 Posadas-Misiones.*

[aares@mse.ufl.edu](mailto:aares@mse.ufl.edu)

Se realizaron experiencias de solidificación direccional a fin de estudiar la transición de estructura columnar a equiaxial en aleaciones Al-10%Cu, Al-20%Cu y Al-33.2%Cu solidificadas a partir de la zona equiaxial externa. Las transiciones ocurren cuando el gradiente de temperatura en el líquido adelante de las dendritas columnares disminuye a valores entre  $-2.05$  °C/cm y  $0.56$  °C/cm para Al-10%Cu, a valores entre  $-2.8$  °C/cm y  $1.25$  °C/cm para Al-20%Cu y a valores de  $-11.41$  °C/cm y  $0.52$  °C/cm para Al-33.2%Cu; en el tiempo en que ocurre la transición, los valores de las velocidades de la interfase liquidus varían entre  $0.16$  cm/s y  $0.25$  cm/s, entre  $0.08$  cm/s y  $0.16$  cm/s, y entre  $0.29$  cm/s y  $0.56$  cm/s, respectivamente. Se observaron valores de sobreenfriamiento en el líquido del orden de  $0.21$  a  $1.15$  °C para la nucleación y crecimiento de los granos equiaxiales adelante del frente columnar. Se comparan los resultados de la presente investigación con los obtenidos previamente en aleaciones Pb-Sn, y además, con los obtenidos por otros autores.

The columnar-to-equiaxed transition was investigated in Al 10 pct Cu, Al 20 pct Cu and Al 33.2 pct Cu alloys solidified directionally from the chill face. The transition occurs when the temperature gradients in the melt ahead of the columnar dendrites are in the range of  $(-2.05$  to  $0.56)$  °C/cm for Al 10 pct Cu,  $(-2.8$  to  $1.25)$  °C/cm for Al 20 pct Cu and  $(-11.41$  to  $0.52)$  °C/cm for Al 33.2 pct Cu. At the time of the transition the liquidus interface velocities were about  $(0.16$  to  $0.25)$  cm/s,  $(0.08$  to  $0.16)$  cm/s and  $(0.29$  to  $0.56)$  cm/s, respectively. Also, a supercooling of  $(0.21$  to  $1.15)$  °C where measured, which was associated with the supercooling for the nucleation and growth of the equiaxed grains ahead of the columnar front. The observations indicate that the transition is the result of a competition between coarse columnar dendrites and finer equiaxed dendrites. The results are presented and discussed.

## I. INTRODUCCIÓN

En trabajos previos se han presentado los resultados obtenidos del estudio de la transición de estructura columnar a equiaxial en aleaciones plomo-estaño<sup>(1-5)</sup>, aluminio-silicio-cobre y aluminio-cobre con hasta una concentración de 4% en peso de Cu<sup>(6,7)</sup> y Acero 316 L<sup>(8)</sup>. Se analizó la influencia de parámetros tales como la posición de los frentes de solidificación para las temperaturas liquidus y solidus de no equilibrio, la velocidad de enfriamiento del líquido y el gradiente de temperatura en la transición de estructura columnar a equiaxial.

En el presente reporte se analiza la influencia de los parámetros citados en el estudio de la transición de estructura columnar a equiaxial en aleaciones Al-10%Cu, Al-20%Cu y Al-33.2%Cu (% en peso) solidificadas unidireccionalmente. Los resultados se presentan y discuten a continuación.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

El crecimiento direccional de las aleaciones en estudio fue realizado en un horno de solidificación direccional que fue descrito previamente<sup>(6-8)</sup>, el mismo consta de una unidad de calentamiento y sistemas de control y de adquisición de temperaturas, al que se le añadió un sistema de extracción calórica direccional. Un esquema del dispositivo experimental se puede observar en la figura 1.

Luego de la solidificación direccional se cortaron las probetas en dirección longitudinal, se pulieron con lijas de diferentes granulometrías y se atacaron químicamente con una solución conteniendo 15 ml HF, 4.5 ml HNO<sub>3</sub>, 9.0 ml HCl and 271.5 ml H<sub>2</sub>O a temperatura ambiente. Se determinaron las posiciones en las que ocurrió la transición de estructura columnar a equiaxial en las probetas, las que se presentaron entre 0.5 cm y 7.3 cm desde la base.

En las figuras 2 (a), (b) y (c) se pueden observar las macrografías de (a) Experiencia N°1. Al-

10%Cu, (b) Experiencia N°6. Al-20%Cu y (c) Experiencia N°11. Al-33.2%Cu.

Se puede apreciar en las figuras 2 (a) a (c) que la TCE no ocurre en una línea sino en una zona de transición del orden de 1 cm o mayor.

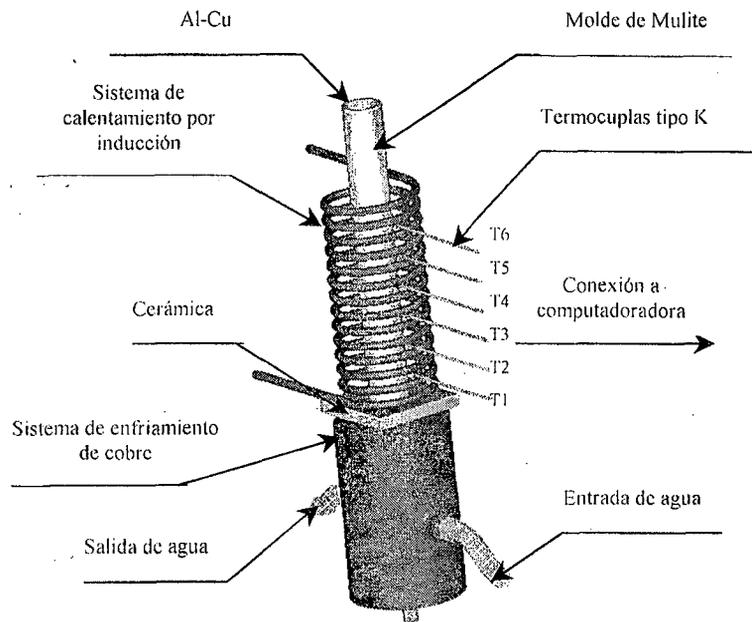
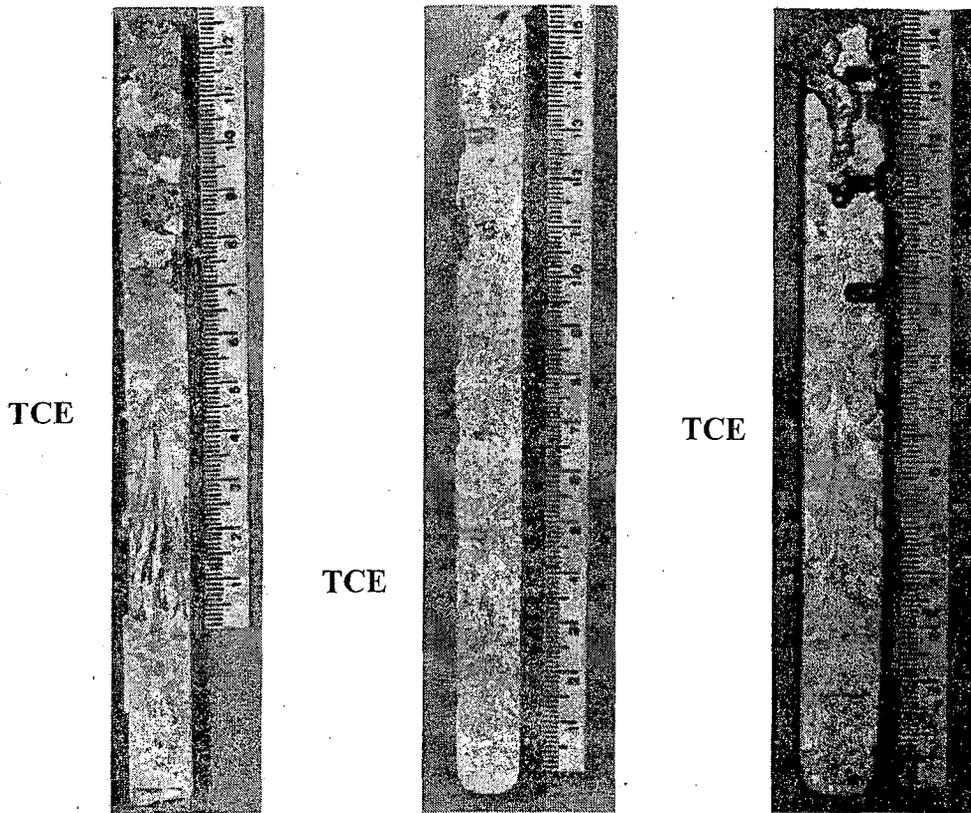


Figura 1. Dispositivo experimental empleado para la solidificación direccional.



(a) Escala: 1.6 : 1

(b) Escala: 1.6 : 1

(c) Escala: 1.4 : 1

Figura 2. Macrografías correspondientes a probetas de distintas aleaciones. (a) Experiencia N°1. Al-10%Cu. (b) Experiencia N°6. Al-20%Cu. (c) Experiencia N°11. Al-33.2%Cu.

### III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### 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 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,

$T_S$ , de la curva de enfriamiento. Los valores determinados se pueden observar en la figura 3 y en la tabla 1. Los resultados obtenidos están dentro de lo que predice el diagrama de fases para las distintas aleaciones <sup>(9)</sup>.

#### 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 las distintas experiencias: (a) Experiencia N°1. Al-10%Cu, (b) Experiencia N°6. Al-20%Cu y (c) Experiencia N°11. Al-33.2%Cu.

Tabla 1. Resultados del análisis térmico diferencial para las temperaturas liquidus,  $T_L$ , y solidus,  $T_S$ .

Aleación	$T_L$ , Liquidus (°C)	$T_S$ , Solidus (°C)	$T_L - T_S$ (°C)
Al-10%Cu	633	548	85
Al-20%Cu	600	548	52
Al-33.2%Cu	548	548	-----

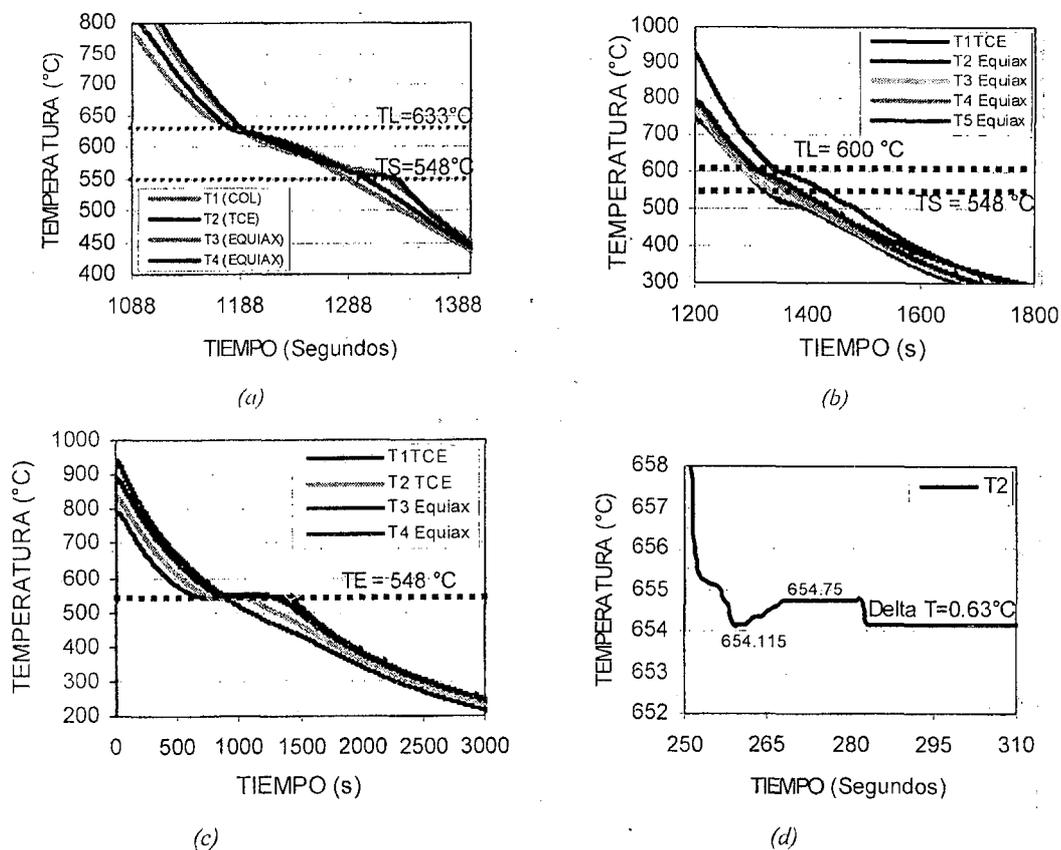


Figura 3. Curva de temperatura versus tiempo. (a) Experiencia N°1. Al-10%Cu. (b) Experiencia N°6. Al-20%Cu. (c) Experiencia N°11. Al-33.1%Cu. (d) Recalescencia. Experiencia N°1. Al-10%Cu.

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 también se observa en la tabla 2. Comparando los valores de velocidades de enfriamiento en el líquido y de 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.

### Recalescencia

En las curvas de temperatura vs. 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, como se observa en la figura 3 (d). Se midió el sobrecalentamiento del líquido necesario para que se restablezca el flujo de calor entre los núcleos equiaxiales formados y la interfase solidus cuyo valor, por ejemplo, para la experiencia N°1 es  $\cong 0.63^{\circ}\text{C}$  como se muestra en la Figura 3 (d).

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 sobreenfriado. 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 recalescencia, alcanzándose un  $\Delta T$  positivo como se indica en la figura 3 (d). 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 las macrografías de la figura 2. Los valores medidos de recalescencia para las otras experiencias se detallan en la tabla 2.

### Posición 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 la temperatura liquidus y solidus, respectivamente. Ambos puntos se detectaron por los cambios en las pendientes de la curva de enfriamiento en el comienzo y fin de la solidificación.

### 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.

Tabla 2. Temperatura liquidus ( $T_L$ ), temperatura solidus ( $T_S$ ), Velocidades de enfriamiento del líquido (V.E.LIQ.) y del sólido (V.E.SOL.), posiciones de la TCE mínima (TCE<sub>MIN</sub>) y máxima (TCE<sub>MAX</sub>), gradientes críticos ( $G_c$ ) y valores de recalescencia (REC.) obtenidos a partir de las curvas de temperatura versus tiempo.

N°	Aleación (% en peso)	V.E.LIQ. (°C/s)	V.E. sol. (°C/s)	TCE MIN. (cm)	TCE MAX. (cm)	$G_c$ (°C/cm)	REC. (°C)
1	Al-10%Cu	2.22	1.48	3	4.5	-1.62	0.63
2	Al-10%Cu	1.53	1.15	2.5	4.2	-1.32	0.67
3	Al-10%Cu	2.42	1.58	4	5	0.56	1.09
4	Al-10%Cu	1.89	1.23	2.8	3.9	0.40	0.37
5	Al-10%Cu	2.70	1.87	5.6	7.3	-2.05	0.96
6	Al-20%Cu	1.25	0.94	0.5	1.9	-2.8	0.92
7	Al-20%Cu	1.45	1.25	0.9	2.5	-0.09	1.02
8	Al-20%Cu	1.75	1.19	1.2	2.9	-0.52	0.56
9	Al-20%Cu	1.96	1.63	2.3	3.7	1.25	0.21
10	Al-20%Cu	2.04	1.33	2.5	4.2	-0.22	0.85
11	Al-33.2%Cu	2.18	1.03	0.5	6.7	-11.41	1.15
12	Al-33.2%Cu	2.42	0.75	2.7	6.9	0.52	1.02
13	Al-33.2%Cu	1.25	1.26	-----	-----	-----	-----
14	Al-33.2%Cu	1.96	1.63	-----	-----	-----	-----
15	Al-33.2%Cu	1.64	1.23	-----	-----	-----	-----

Estas velocidades se denominan velocidad del frente o interfase liquidus,  $V_L$ , y velocidad del frente o interfase solidus,  $V_S$ , respectivamente.

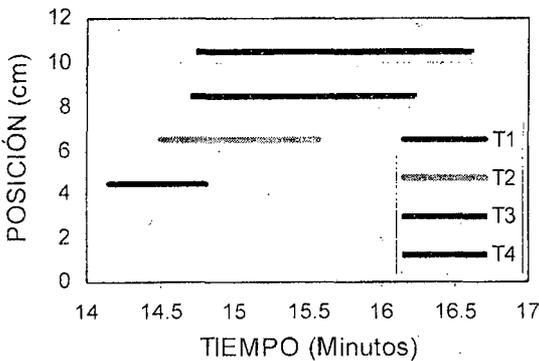
Además, se calculó la velocidad de la interfase liquidus en el momento de la transición ó "velocidad

liquidus crítica",  $V_{LC}$ . Esta última se detalla en la tabla 3 para las distintas experiencias.

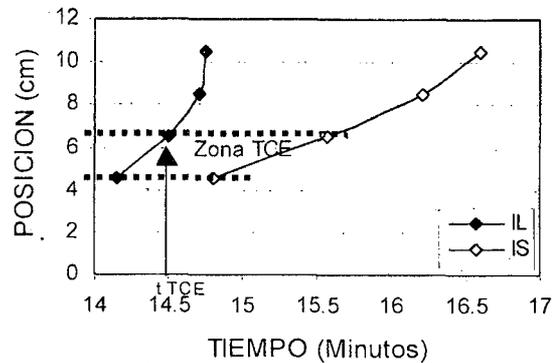
Un resultado típico de la posición de los frentes liquidus y solidus como una función del tiempo se representa en la figura 4 para la aleación Al-20%Cu. En el caso particular de la figura 4 (b), se puede notar que después de 14.5 minutos, el frente liquidus avanza muy rápidamente. El frente solidus se 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 Al-20%Cu, la posición de la interfase liquidus se puede representar mediante  $x_L = 0.0002 * t^{4.0257}$ , donde  $[x_L] = \text{cm/min}$  y  $[t] = \text{minutos}$ . La velocidad se puede derivar de esta función potencial como  $v_L = 0.0008 * t^{3.0257}$ .

En la Figura 5 se observan las diferentes funciones potenciales que representan a la posición de la interfase liquidus para las aleaciones con diferentes concentraciones de Cu.

Las velocidades de ambas interfases se representan en la figura 6. Se puede ver que para las aleaciones Al-10%Cu y Al-20%Cu 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 tres concentraciones diferentes se pueden apreciar en la tabla 3. Los valores de  $V_L$  resaltados en la tabla 3 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, los cuales fueron del orden de 0.01 cm/seg <sup>(1-5)</sup> y del mismo orden de magnitud que en el caso de Al-Si-Cu <sup>(6,7)</sup>, Al-2%Cu y Al-4%Cu <sup>(6)</sup> y acero 316 L <sup>(8)</sup>.

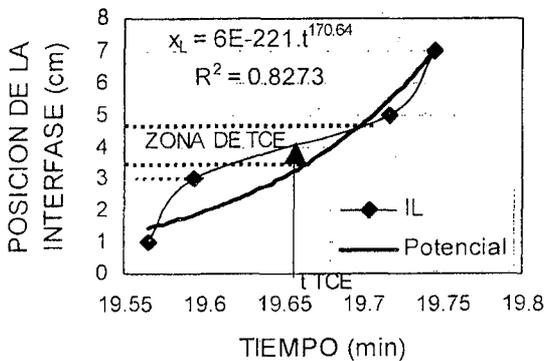


(a)

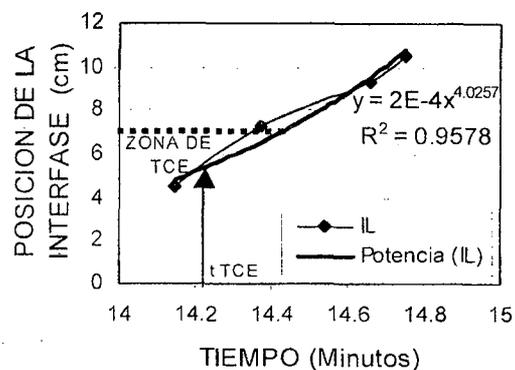


(b)

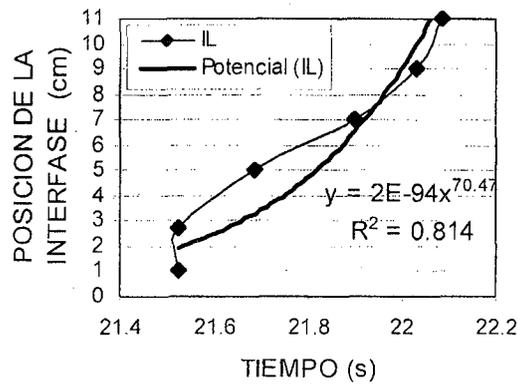
Figura 4. Posiciones de las interfases líquida ( $I_L$ ) y sólida ( $I_S$ ). (a) Periodo que dura la solidificación en la posición de cada termocupla. (b) Interfases liquidus y solidus. Al-20%Cu.



(a)



(b)

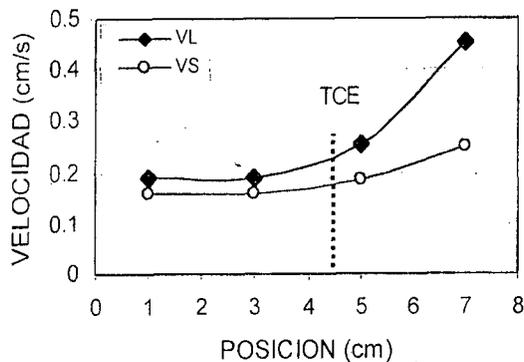


(c)

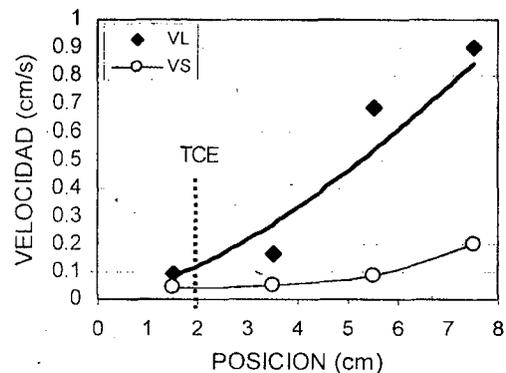
Figura 5. Funciones que representan la posición de la interfase líquida. (a)Experiencia N°1. Al-10%Cu. (b)Experiencia N°6. Al-20%Cu. (c)Experiencia N°11. Al-33.2%Cu.

Tabla 3. Velocidades de las interfases líquida,  $V_L$ , y sólida,  $V_S$ , en las posiciones de cada termocupla para Al-10%Cu, Al-20%Cu y Al-33.2%Cu.

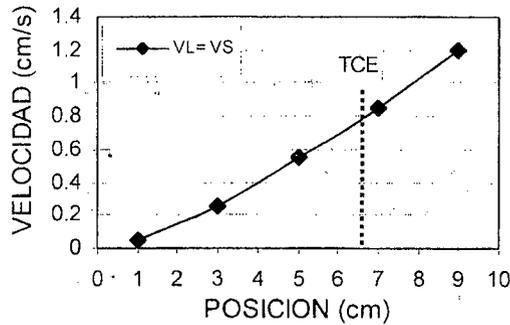
N°	Aleación (% en peso)	Velocidades de la Interfase Líquida (cm/s)				Velocidades de la Interfase Sólida (cm/s)			
		$V_{L1}$	$V_{L2}$	$V_{L3}$	$V_{L4}$	$V_{S1}$	$V_{S2}$	$V_{S3}$	$V_{S4}$
1	Al-10%Cu	0.19	0.19	0.23	0.45	0.16	0.16	0.18	0.25
2	Al-10%Cu	0.08	0.17	0.19	0.23	0.08	0.10	0.14	0.18
3	Al-10%Cu	0.12	0.15	0.24	0.33	0.11	0.12	0.17	0.22
4	Al-10%Cu	0.16	0.16	0.29	0.42	0.10	0.13	0.19	0.19
5	Al-10%Cu	0.09	0.18	0.18	0.29	0.08	0.15	0.17	0.19
6	Al-20%Cu	0.09	0.16	0.68	1	0.03	0.06	0.09	0.11
7	Al-20%Cu	0.02	0.08	0.13	0.44	0.06	0.08	0.05	0.10
8	Al-20%Cu	0.06	0.11	0.16	0.31	0.05	0.06	0.09	0.13
9	Al-20%Cu	0.02	0.27	0.35	0.57	0.02	0.07	0.11	0.15
10	Al-20%Cu	0.07	0.16	0.31	0.67	0.06	0.08	0.12	0.19
11	Al-33.2%Cu	0.04	0.25	0.56	0.87	0.04	0.25	0.56	0.87
12	Al-33.2%Cu	0.10	0.24	0.48	0.75	0.10	0.24	0.48	0.75
13	Al-33.2%Cu	0.11	0.11	0.29	0.66	0.11	0.11	0.29	0.66
14	Al-33.2%Cu	0.02	0.04	0.05	0.05	0.02	0.04	0.05	0.05
15	Al-33.2%Cu	0.03	0.05	0.06	0.09	0.03	0.05	0.06	0.09



(a)



(b)



(c)

Figura 6. Velocidad de los frentes liquidus y solidus. (a)Experiencia N°1. Al-10%Cu. (b)Experiencia N°6. Al-20%Cu. (c)Experiencia N°11. Al-33.2%Cu.

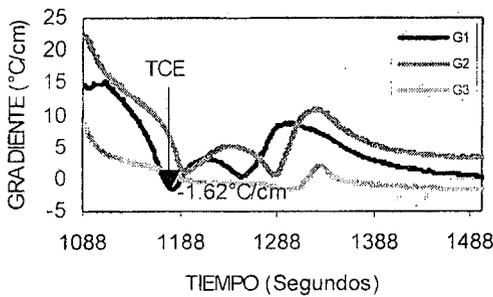
**Gradientes de temperatura.**

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.

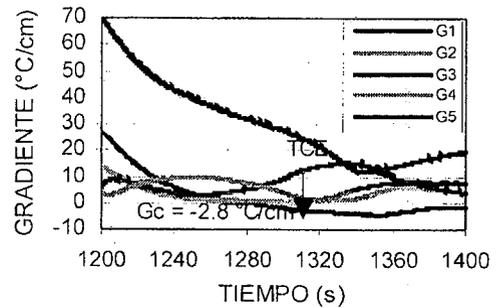
Si el error promedio en la medición de las temperaturas es de  $\Delta T \cong 0.5^\circ\text{C}$  y el error promedio en la medición de las distancias es  $\Delta X = 0.1\text{cm}$ , el error en el gradiente medido será

$$\Delta G = G \cdot \left( \left( \frac{0.5+0.5}{T_{i-1} - T_i} \right) + \frac{0.1}{2} \right) = \frac{G}{T_{i-1} - T_i} + 0.05 \cdot G \quad (1)$$

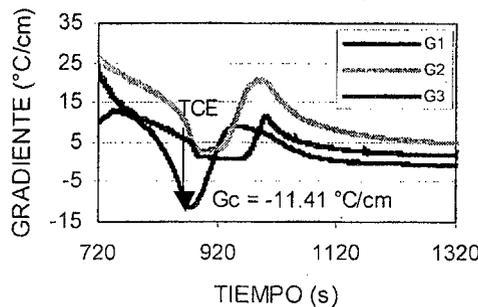
En la figura 7 se puede observar la gráfica de variación de gradientes en función del tiempo para las tres experiencias con diferentes concentraciones de cobre. También, se observa que en los tres casos y para diferentes concentraciones de aleaciones, cuando ocurre la TCE, el gradiente de temperatura adelante de la interfase alcanza valores mínimos y negativos de  $-1.62^\circ\text{C/cm}$  para Al-10%Cu, de  $-2.8^\circ\text{C/cm}$  para Al-20%Cu y de  $-11.41^\circ\text{C/cm}$  para Al-33.2%Cu. En la tabla 2 se detallan los valores de gradientes críticos para todas las experiencias. Estos resultados coinciden con los obtenidos previamente en aleaciones Pb-Sn<sup>(1-5)</sup>, Al-Si-Cu<sup>(6,7)</sup>, Al-2%Cu y Al-4%Cu<sup>(6)</sup> y acero 316 L<sup>(8)</sup> y con los obtenidos por Gandin en aleaciones Al-Si<sup>(10)</sup>.



(a)



(b)



(c)

Figura 7. Gradientes versus tiempo. (a)Experiencia N°1. Al-10%Cu. (b)Experiencia N°6. Al-20%Cu. (c)Experiencia N°11. Al-33.2%Cu.

## 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  $-2.05$  °C/cm y  $0.56$  °C/cm para Al-10%Cu, valores entre  $-2.8$  °C/cm y  $1.25$  °C/cm para Al-20%Cu y valores de  $-11.41$  °C/cm a  $0.52$  °C/cm para Al-33.2%Cu. Estos resultados coinciden con los obtenidos previamente en aleaciones Pb-Sn<sup>(1-5)</sup>, Al-Si-Cu<sup>(6,7)</sup>, Al-2%Cu y Al-4%Cu<sup>(6)</sup> y acero 316 L<sup>(8)</sup> y con los obtenidos por Gandin en aleaciones Al-Si<sup>(10)</sup>.
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 Al-10%Cu, (0.08 a 0.16) cm/s para Al-20%Cu y de (0.29 a 0.56) cm/s para Al-33.2%Cu.
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 (0.21 y 1.15) °C.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONICET y a FAPESP por el soporte financiero.

## Referencias

- 1- Ares, A.E., Schvezov, C.E., Solidification Parameters During the Columnar-to-Equiaxed Transition in Lead-Tin Alloys, *Metall. Trans., A*, **31**, 1611-1625 (2000).
- 2- Ares, A.E., Ms.Sc. Thesis, UNSAM-CNEA. Buenos Aires. Argentina (1997).
- 3- Ares, A.E., Schvezov, C.E., Transición Columnar a Equiaxial en Aleaciones Plomo Estaño. *Primeros Avances, Anales AFA*, **8**, 247-253 (1996).
- 4- Ares, A.E.; Schvezov, C.E., Transición Columnar a Equiaxial en Aleaciones Plomo-Estaño, *Anales SAM '98*, 53-56 (1998).
- 5- Ares, A.E., Ph D. Thesis, UNSAM-CNEA. Buenos Aires. Argentina (2000).
- 6- Ares, A.E.; Rios, T.C., Caram, R., Schvezov, C.E., Transición Columnar a Equiaxial en Aleaciones Al-Cu y Al-Si-Cu. *Jornadas SAM 2001*. Aceptado (2001).
- 7- Ares, A.E., Rios, C.T., Caram, R., Schvezov, C.E., Análisis Macroscópico y Microscópico de la Solidificación Direccional de Aleaciones Al-10%Si-2.5%Cu, *Anales AFA 2001*. Aceptado. (2001).
- 8- Ares, A.E., Rios, C.T., Caram, R., Schvezov, C.E., Análisis Macroscópico de la Transición de Estructura Columnar a Equiaxial en Acero 316 L, *Anales AFA 2001*. Aceptado. (2001).
- 9- W.J. Moffatt, *Handbook of Binary Phase Diagrams*, Published by General Electric Company Corporate Research and Development Technology Marketin Operation, New York, (1984), 259, 419, 437, 391.
- 10- Gandin, Ch.A., From Constrained to Unconstrained Growth During Directional Solidification, *Acta Materialia*, **48**, 2483-2501 (2000).