

SOLIDIFICACIÓN UNIDIRECCIONAL DE ALEACIONES HIPO-EUTÉCTICAS Zn-Al

M. Pizarro^(1,2), **O. Fornaro**^(3,4) y **H. Ochoa**⁽²⁾

(1) Alumno avanzado de la Carrera de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Antofagasta,

(2) Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Antofagasta,

Av. Angamos 601, Antofagasta-Chile,

(3) IFIMAT-FCE-CICPBA, Fac. de Cs. Exactas,

Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires,

Pinto 399, B7000GHG Tandil- Argentina

(4) CONICET-Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

E-mail (autor de contacto): ofornaro@exa.unicen.edu.ar

RESUMEN

La solidificación unidireccional por el método de Bridgman es una herramienta tradicionalmente utilizada para el estudio de la solidificación, ya que permite controlar las variables que gobiernan el proceso de selección de microestructura, la velocidad de avance de la interfaz sólido-líquido, el gradiente térmico por delante de la interfaz y la composición química del sistema a utilizar. Dentro de este esquema, existen muchos trabajos que plantean el problema de la selección de la estructura en función de dichas variables para los más variados sistemas, sin embargo debido a la complejidad del problema, dicha relación es conocida fundamentalmente en forma cualitativa, en algunos casos eurística, en particular para sistemas con cristalografía compleja, o donde la anisotropía cristalina juegue un rol preponderante incluso en la zona de bajas velocidades. El sistema Zn-Al posee muchas aplicaciones tecnológicas en la zona de composición eutéctica, aproximadamente Zn-5%Al en peso debido a su característica resistencia a la corrosión. Para estudiar el proceso de solidificación de este sistema se estudiaron muestras crecidas unidireccionalmente de composición hipoeutéctica por encima y por debajo del límite de solubilidad total de 1,25%Al en peso, lo que entrega dos comportamientos totalmente diferentes, caracterizados por distinto camino de solidificación. Esto resulta en microestructuras diferentes, donde el líquido intercelular puede terminar la solidificación en composición eutéctica sólo en el segundo caso. Además de la técnica de crecimiento de cristales de Bridgman, se utilizan diversas técnicas metalográficas para el revelado de la microestructura y microscopía óptica.

Tópico: Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: solidificación unidireccional, Aleaciones no-ferrosas, microestructura.

1. INTRODUCCIÓN

Los estudios de los mecanismos que afectan la formación de las diferentes microestructuras durante la solidificación unidireccional son de mucha importancia tanto desde el punto de vista académico como tecnológico. Una reciente recopilación del tema lo constituye el trabajo de Boettinger y colaboradores [1]. Entre las teorías más utilizadas se encuentra la de Estabilidad Morfológica [1-4] con la que puede interpretarse las condiciones para que una interfaz sólido-líquido (S-L) inicialmente plana puede tornarse inestable, permitiendo la aparición de morfologías celulares o dendríticas. En el caso de las estructuras dendríticas, la presencia de una anisotropía en la energía libre interfacial permite definir condiciones operativas, fijando unívocamente relaciones entre el espaciado primario y el radio de la punta. Se ha encontrado también que la anisotropía cumple un rol fundamental en la formación de las estructuras celulares. En sistemas con cristalografías más complicadas, la

morfología puede diferir si la dirección de avance del crecimiento no coincide con las direcciones preferenciales de crecimiento y no existen descripciones precisas de la evolución microestructural [5- 8].

El sistema Zn-Al diluido tiene un camino de solidificación tal que formará una fase primaria rica en Zn de estructura hexagonal compacta (HCP). Esta fase puede ser homogénea con composición de hasta el 1,25% Al en peso aproximadamente. Aún con esta composición puede desarrollar una segunda fase por transformación en estado sólido al disminuir la temperatura, como puede observarse en el diagrama de la Figura 1. Esta segunda fase tiene una estructura cúbica, más rica en aluminio. Las aleaciones hipoeutécticas de composición por encima del límite de solubilidad, presentarán una mayor cantidad de esta fase rica en aluminio.

En los sistemas hexagonales, la dirección preferencial de crecimiento está bien definida en la dirección de los planos compactos, es decir la

dirección $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Cuando la dirección de avance no coincide con ésta, puede existir un cambio en las condiciones locales de estabilidad en el frente de solidificación, producto de la anisotropía cristalina [9, 10] La anisotropía cristalina resulta fundamental en la estabilidad del crecimiento dendrítico, y es responsable de la formación del espaciado secundario. Sin embargo, su influencia es observable en todo el rango celular e incluso durante la transición plano-celular [11]. Por este motivo resulta sumamente atractivo conocer las técnicas de obtención de cristales orientados, para ser utilizados como semillas cristalinas.

El objetivo fundamental de este trabajo es estudiar el comportamiento del crecimiento de cristales y/o monocristales de gran tamaño de Zn-Al diluido, de composición hipoeutéctica alrededor del límite de máxima solubilidad sólida.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se realizaron crecimientos unidireccionales de prelingotes de Zn-0,5%Al en peso. Estos prelingotes cilíndricos fueron obtenidos por colada de los elementos de pureza (Zn de 99,99% y Al 99,999%) en un molde de grafito, fundidos bajo atmósfera de Ar en las cantidades adecuadas. Los prelingotes obtenidos fueron mecanizados a un diámetro adecuado para ser introducidos en el interior de los tubos de cuarzo de del sistema de crecimiento. Las probetas así preparadas poseían una longitud promedio de 120 mm.

El sistema de crecimiento unidireccional es del tipo Bridgman, formado por un horno eléctrico estático con control electrónico de temperatura que constituye la zona caliente y una cámara fría que está en contacto con agua de circulación que corresponde a la zona fría. La diferencia de temperatura genera un gradiente térmico que es característico para cada sistema de crecimiento y que es controlado con la temperatura del horno y la extracción de calor de la zona fría. La muestra se coloca en un tubo de cuarzo en el centro geométrico de simetría del equipo, en el seno del campo térmico generado, y puede ser desplazado a velocidad controlada por medio de un motor paso a paso y una caja de reducción. La velocidad de desplazamiento se puede variar eligiendo la frecuencia de trabajo del motor. Algunos de los crecimientos fueron templados con el propósito de observar la morfología de crecimiento de la interfaz.

La medición de temperatura se realiza por medio de termocuplas tipo K, conectadas a una interface de medición NI-USB9211A. El gradiente térmico se determinó midiendo por encima de la interfaz por medio de una termocupla de dos puntos del mismo tipo K. Dado que la geometría fue similar en todos los casos, el

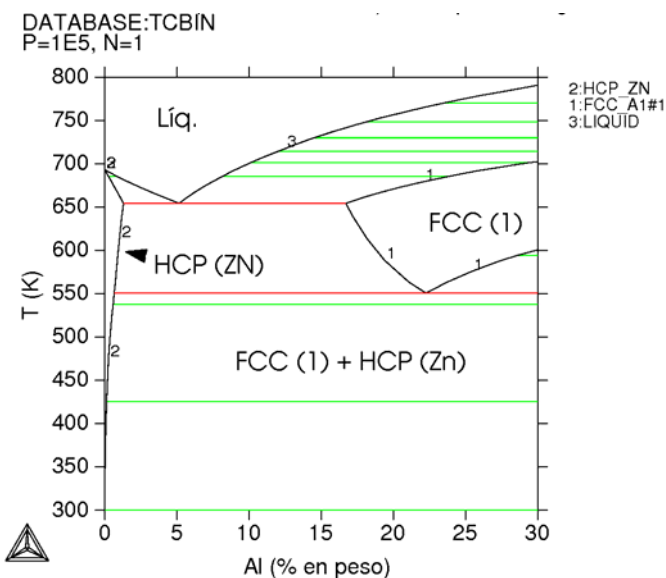


Figura 1: Diagrama de fases del sistema Zn-Al diluido.

gradiente térmico resultó similar en todas las experiencias, con un valor promedio de $G_L=2.5^\circ\text{C}/\text{mm}$. La velocidad fue controlada en cada crecimiento, con el propósito de superar el valor crítico de transición planocelular y estar en la zona de crecimiento celular dendrítico.

Una vez realizados los crecimientos, las probetas obtenidas eran observadas externamente para identificar la existencia de granos y en el caso de crecimientos templados, la posición de la interfaz. Luego fueron seccionadas longitudinal y transversalmente, con el propósito de observar la macro y microestructura, para lo que se realizó pulido mecánico con papel de SiC hasta grano 1200 y de Al_2O de 000 y 0000 con agua como refrigerante, seguido de una suspensión de Al_2O + Agua, partículas de $5\ \mu\text{m}$ y $3\ \mu\text{m}$.

Se debe destacar que el Zn puede presentar deformación plástica durante el pulido mecánico con formación de maclas o de recristalización superficial. Por este motivo es muy importante la preparación de la superficie para evitar la formación de falsas imágenes. Luego del pulido mecánico se utilizó pulido químico con una solución de $100\ \text{ml}\ \text{H}_2\text{O} + 50\ (\text{gr})\ \text{CrO}_3 + 50\ \text{ml}\ \text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 5\ \text{ml}\ \text{HNO}_3$. seguido de una limpieza con una solución de $90\ (\text{ml})\ \text{H}_2\text{O} + 10\ (\text{ml})\ \text{HNO}_3$. Este procedimiento provoca una oxidación superficial que facilita la observación de la estructura a bajo aumento. La macro y microestructura fueron observadas por medio de microscopios ópticos con sistema de adquisición digital de imágenes.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se estudió el comportamiento de las aleaciones de composición Zn-0,5%Al y Zn-2%Al en peso. De acuerdo al diagrama de fases que se muestra en la **Figura 1**, estas aleaciones están alrededor del punto de máxima solubilidad sólida de 1,25% Al a la temperatura de reacción eutéctica de $381\ ^\circ\text{C}$ y disminuye con la disminución de temperatura. La solidificación de estas aleaciones puede interpretarse mediante una curva de enfriamiento, como se muestra en las Figuras 2 a) y b). En el caso de la aleación de menor concentración, la solidificación comienza con la formación de una fase primaria HCP-Zn en este caso. El proceso finaliza con la formación de una pequeña cantidad de eutéctico, producto de líquido rico interdendrítico. Esta reacción se ve solamente en la curva derivada pero no llega a detectarse en la curva de Temperatura-tiempo. La solidificación de la muestra de mayor concentración comienza con la formación de la misma fase HCP-Zn. Sin embargo, y como es de esperar del diagrama de fases, evidencia la formación de una gran cantidad de eutéctico Zn-Al al finalizar la solidificación. Esto se observa como una reacción isoterma en la Figura 2-b, al tiempo que la derivada muestra una fuerte variación indicando una pequeña recalentancia al comenzar la reacción eutéctica.

Este análisis permite interpretar las estructuras observadas en los crecimientos unidireccionales desarrollados posteriormente. En este trabajo se utilizó un gradiente térmico en el líquido de $G_L = 2.5^\circ\text{C}/\text{mm}$, medido sobre las muestras cuando comenzaba el crecimiento. Tal como se ha visto en trabajos previos [7,11], para obtener

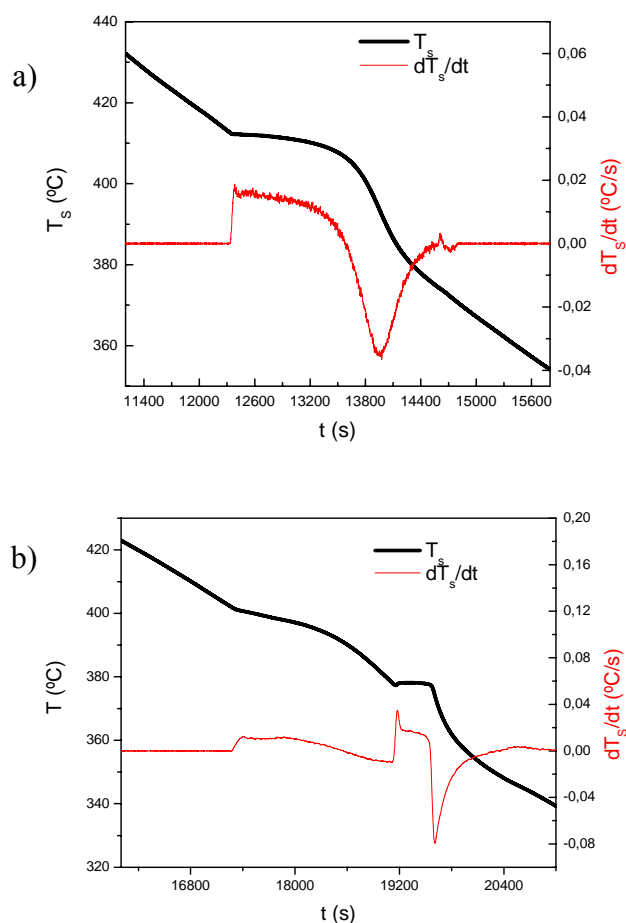


Figura 2: Curvas de enfriamiento para a) Zn-0,5%wt Al y b) Zn-2%wt Al

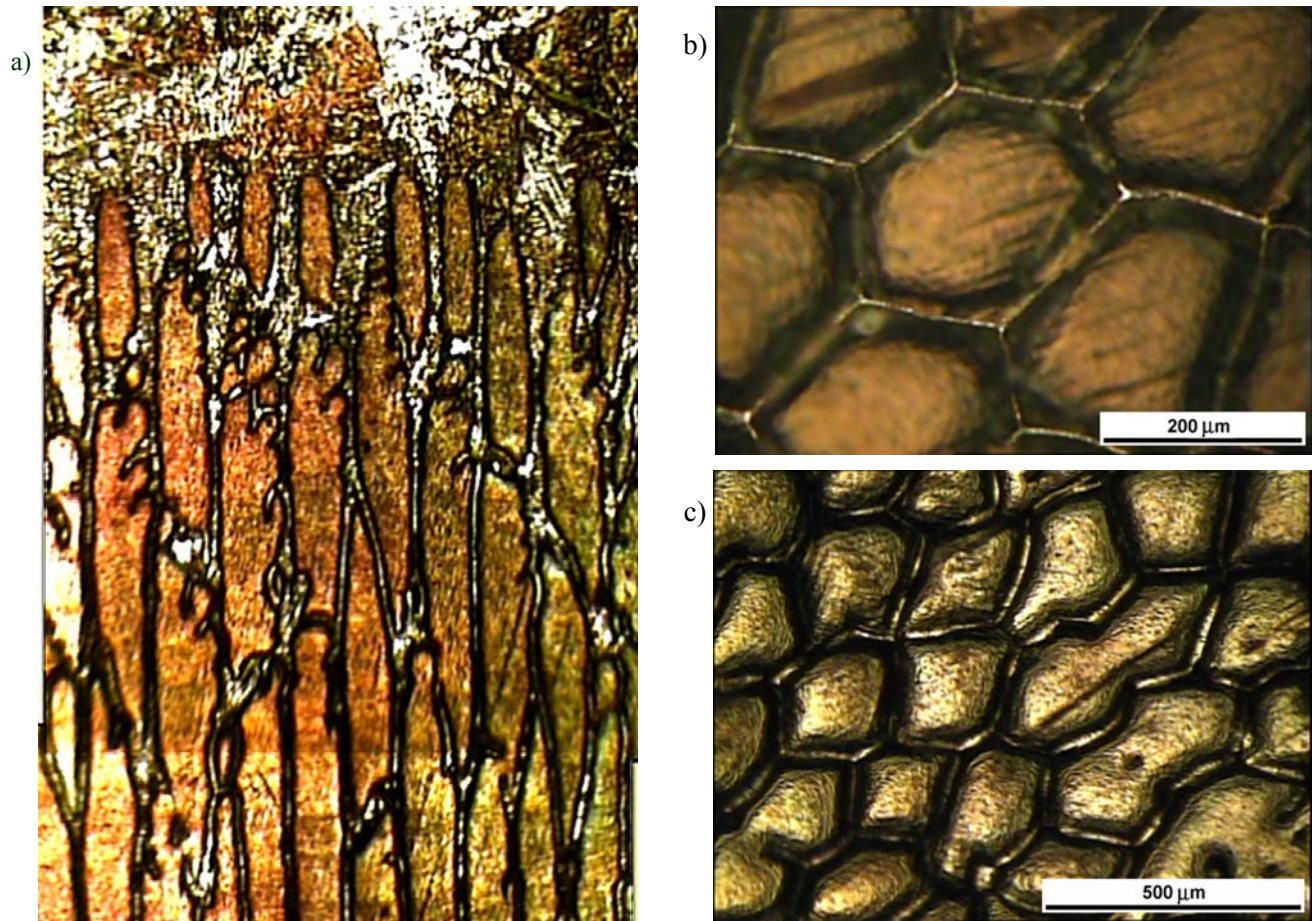


Figura 3: Crecimientos de Zn-0,5%Al. $G_L = 2,5K/mm$; a) $V=2 \mu m/s$. Corte longitudinal de la interfaz templada, mostrando una estructura celular de crecimiento. b) $V = 2 \mu m/s$. Corte transversal por debajo de la interfaz, c) $V = 3 \mu m/s$. corte transversal en zona de celdas irregulares.

crecimientos celulares-dendríticos se necesita una velocidad por encima del valor crítico que aporta el criterio de sobreenfriamiento constitucional.

$$\frac{G_L}{VC_0} = \frac{m_L (k_0 - 1)}{D_L k_0} \quad (1)$$

donde m_L es la pendiente de la línea de líquidus del diagrama de fases, D_L el coeficiente de difusión de soluto y k_0 el coeficiente de partición de la aleación. Los valores de dichas constantes se muestran en la Tabla 1. Para el sistema estudiado, implica velocidades por encima de $0,6 \mu m/s$ para el Zn-0,5%Al y de $0,15 \mu m/s$ para el Zn-2%Al. En este trabajo se utilizó un rango de velocidades entre 2 y $10 \mu m/s$.

Tabla 1: Propiedades Físicas del sistema Zn-Al diluido [12, 13]

	Símbolo	Valor	unidades	
Coefficiente de partición	k_0	0,2	-	
Coefficiente de partición de soluto	D_L	$3,5 \cdot 10^{-9}$	m^2 / s	
Pendiente línea de líquidus	m_L	- 7,25	K / %Al	
Concentración nominal	C_0		%Al (en peso)	
Velocidad de transición plano-celular	V_C (0,5%Al)	0,6	$\mu m / s$	Calculado con ecuación (1)
	V_C (2%Al)	0,15		

En la Figura 3 se puede observar con distinto grado de detalle un crecimiento celular regular obtenido bajo las condiciones $G_L = 2.5^\circ\text{C}/\text{mm}$, $V = 2\mu\text{m}/\text{s}$ y $C_0 = 0,5\% \text{wt Al}$. En la Figura 3 (a) se aprecia el crecimiento celular en un corte longitudinal con bajo aumento. En la Figura 3(b), se puede ver la sección transversal del mismo, mostrando mayormente una simetría hexagonal regular, con una cierta segregación sobre las paredes de las celdas hexagonales, que presumiblemente alcanza la composición eutéctica en algunas zonas, y fundamentalmente en los vértices de las celdas.

En la figura 3(c) se aprecia una muestra de $C_0 = 0,5\% \text{wt Al}$ crecida bajo las condiciones $G_L = 2.5^\circ\text{C}/\text{mm}$, $V = 2\mu\text{m}/\text{s}$ mostrando zonas con estructura irregular, posiblemente que está ajustando el espaciado por medio de algún mecanismo de competencia, lo que conduce a algunos hexágonos alargados sin segregación sobre su pared. Queda de manifiesto que los nodos de los vértices son elementos que fijan la estructura y por lo tanto el ajuste se produce por la falta de alguna de las paredes celulares de un modo similar a lo observado en otros sistemas de aleaciones [7].

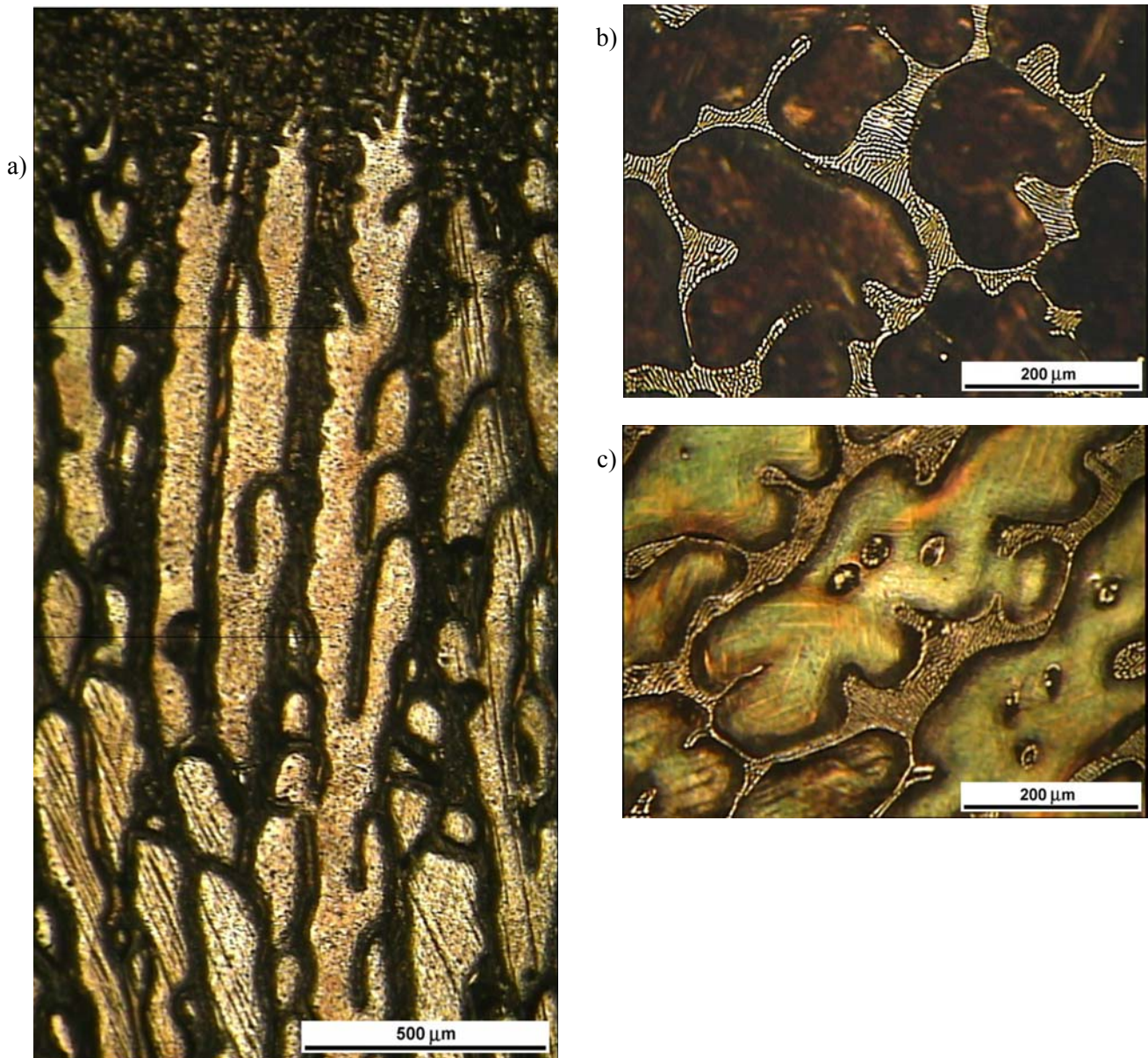


Figura 4: Zn-2%Al. $G_L = 2,5 \text{ K}/\text{mm}$, $V = 2 \mu\text{m}/\text{s}$. a) Corte longitudinal de crecimiento dendrítico, b) corte transversal a la dirección de crecimiento. c) ídem b).

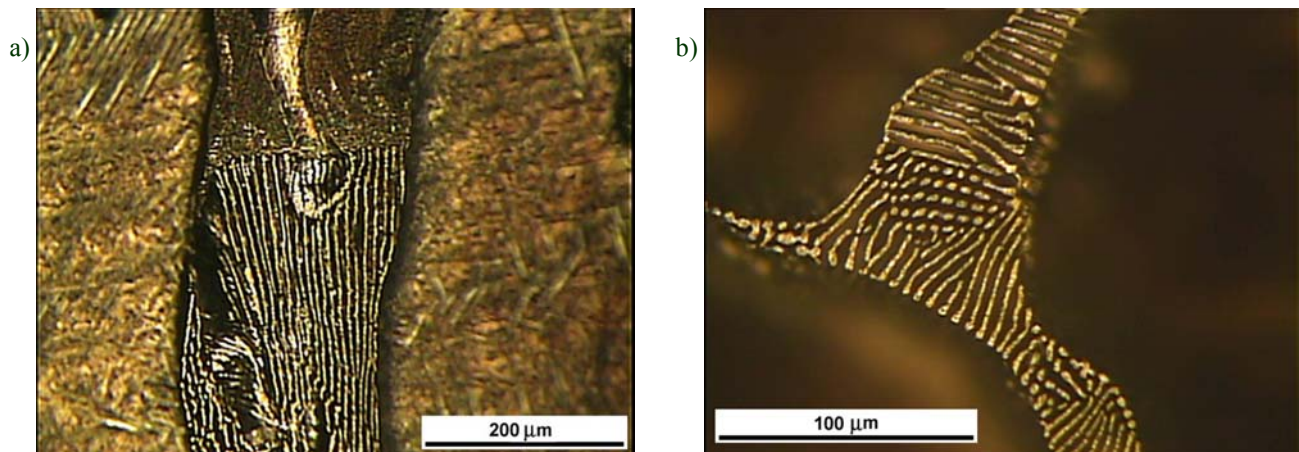


Figura 5: Detalle de la pared celular en crecimientos celular dendríticos.

De acuerdo a lo discutido anteriormente con la curva de enfriamiento, en las probetas de mayor concentración debiera aparecer mayor cantidad de líquido rico con composición eutéctica en el espaciado intercelular. En la Figura 4 se aprecia un crecimiento obtenido bajo las condiciones $C_0 = \text{Zn-2\%wt Al}$, $G_L = 2.5^\circ\text{C}$, $V = 2 \mu\text{m/s}$. La microestructura obtenida en este caso es de tipo celular irregular, mostrando formación de brazos secundarios en algunos puntos, por lo que podría catalogarse como dendrítica, como se observa en a) [7]. La Figura 4 b) y c) muestra dos cortes transversales por debajo de la interfaz templada. Es posible ver que la pared celular está formada por dos fases como es de esperar en una composición eutéctica.

Es posible apreciar un mayor detalle de la estructura de la pared celular en la Figuras 5 a) y b), correspondiente a cortes longitudinales y transversales a la dirección de crecimiento de una muestra de morfología celular dendrítica, para las condiciones $C_0 = \text{Zn-2\%wt Al}$, $G_L = 2.5^\circ\text{C}$, $V = 5 \mu\text{m/s}$. La Figura 5 a) corresponde a la zona más profunda de la interfaz, de modo que lo que se aprecia a la izquierda y a la derecha del campo de la imagen son celdas dendríticas vecinas, formadas durante la solidificación como la fase primaria HCP:Zn. La zona central de la imagen es la pared celular, y está caracterizada por lo tanto por poseer una mayor concentración. En la zona inferior se aprecia el eutéctico solidificado durante el crecimiento, compuesto como una zona de dos fases, característica de un eutéctico regular, como se mencionó anteriormente. Por encima de ésta, se aprecia una zona de líquido templado, que por el efecto de la rápida solidificación posee un espaciado mucho más pequeño y que no llega a definirse con el aumento de la fotografía. La Figura 5 b) corresponde a un corte transversal, y muestra la estructura laminar del eutéctico intercelular Zn-Al. Se puede ver que al igual que en la Figura 4 b) y c) posee diferentes orientaciones, producto de que el enfriamiento desde las celdas vecinas genera una solidificación equiaxiada del líquido intercelular.

4. CONCLUSIONES

Se estudió la solidificación del sistema diluido Zn-0,5% wt.Al y Zn-2%wt Al. Ambas aleaciones son hipoeutécticas, sin embargo muestran un camino de solidificación diferente ya que se encuentran a ambos lados del límite de máxima solubilidad sólida de 1,25%wt.Al.

En el caso de la aleación de menor composición, fue posible verificar la existencia de una reacción eutéctica en la curva de enfriamiento. La solidificación unidireccional de morfología celular se produce con celdas de fase primaria HCP-Zn con líquido rico segregado a su alrededor, que puede alcanzar la composición eutéctica. Este eutéctico aparece formando una lámina muy delgada en el centro de las paredes celulares y fundamentalmente sobre los vértices de las celdas.

La aleación de mayor composición solidifica primero como una fase primaria para terminar con el líquido intercelular que alcanza la composición eutéctica. En la solidificación unidireccional se pudo ver que las celdas dendríticas aparecen como una fase primaria rodeada por la pared celular de composición eutéctica, como es de esperar. También se pudo ver que para esta composición, la interfaz de crecimiento se compone solo de la fase primaria, que se halla rodeada de líquido enriquecido. La profundidad de esta zona pastosa de dos fases (Sólido

HCP + líquido) depende del gradiente térmico del crecimiento. Al momento del templado, este líquido solidifica rápidamente alrededor de las celdas. Fue posible detectar la interfaz correspondiente al eutéctico solidificado durante la experiencia y al líquido rico templado.

Agradecimientos

Este trabajo fue desarrollado en el IFIMAT durante una estadía de M. Pizarro. Se agradece la ayuda suministrada por el personal del Laboratorio, particularmente de O. Toscano. Este trabajo recibió aportes económicos de SeCAT- UNCPBA, CONICET, ANPCyT y CICPBA y de la Universidad de Antofagasta (Chile).

REFERENCIAS

- [1] W. J. Boettinger, S. R. Coriell, A. Greer, A. Karma, W. Kurz M. Rappaz and R. Trivedi, *Acta Materialia* **48** (2000) 43-70.
- [2] R. F. Sekerka, *Physica D12* (1984), p.212-14.
- [3] S. R. Coriell, G. B. McFadden, and R. F. Sekerka. *J. Crystal Growth* 100 (1990), p. 459.
- [4] S. R. Coriell, and G. B. McFadden, *Morphological Stability, Handbook of Crystal Growth*, D. T. Hurlle Ed. (1993), p. 785.
- [5] H. Biloni and W. Boettinger: *Solidification, in Physical Metallurgy*, Ámsterdam, Elsevier (1986) 669-842.
- [6] O. Fornaro, H. A. Palcio, H. Biloni:, in Rappaz, Beckerman and Trivedi Eds, *Solidification Processes and Microstructures. A symposium in Honor to W. Kurz.*, TMS (2004), p.219-24.
- [7] O. Fornaro, H. A. Palacio, H. Biloni: *Mater. Sci. Eng. A* 417 (2006), p.134-42.
- [8] M. Audero, H. Biloni: *J. Crystal Growth* **12** (1972) 297-308; *J. Crystal Growth* (1973), p.257-64.
- [9] S. Akamatsu, G. Faivre, T. Ihle, *Physical review E-51*, (1995), p. 4751 – 73.
- [10] A. Badillo, C. Beckermann, *Acta Materialia* 54 (2006), p.2015 – 26.
- [11] O. Fornaro and H. Palacio, *Scripta Mater.* Vol. **54** (2006), p.2149-53.
- [12] W. R. Osório, C. M. Freire, A. Garcia, *Journal of Alloys and Compounds* 397 (2005) 179–91
- [13] W. R. Osório, A. García, *Mat. Science Eng. A325* (2002) 103-11