

CARACTERIZACION Y PREDICCIÓN DE LAS TEMPERATURAS DE CRECIMIENTO T_G, EN LA ALEACION Al-12%wt.Zn-Mg

*M. A Suárez^{*1} – J. A. Juárez Islas*

- ✓ Este artículo forma parte del “Volumen Suplemento” **S1** de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)*. Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso “X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)” celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del X IBEROMET, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La RLMM no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las “Instrucciones para Autores” establecidas por la RLMM para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del X IBEROMET.

CARACTERIZACION Y PREDICCIÓN DE LAS TEMPERATURAS DE CRECIMIENTO T_G , EN LA ALEACION Al-12%wt.Zn-Mg

M. A Suárez^{*1} – J. A. Juárez Islas²

^{1*} Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, C.P. 04510. México D.F. (Correo electrónico msuarez@iim.unam.mx)

² Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, C.P. 04510, Mexico D.F.

E-mail: msuarez@iim.unam.mx

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

Las temperaturas de crecimiento de las fases α -Al, intermetálico τ y eutéctico $\alpha+\tau$ en la aleación Al-12%wt.Zn-xMg con adiciones de 4.5 y 7.6%wt.Mg han sido determinadas como una función del frente de solidificación en el rango de velocidad de 3×10^{-5} a 1×10^{-3} m/s a un gradiente de temperatura de 2500K/m, usando una técnica de solidificación direccional. Los resultados experimentales estuvieron en correlación con las predicciones de las temperaturas de crecimiento de los constituyentes en competencia para sistemas de aleaciones multicomponentes.

Palabras Claves: Aleación de aluminio; Solidificación; Predicción; Temperatura de crecimiento

Abstract

Growth temperatures of α -Al, intermetallic τ and eutectic $\alpha+\tau$ phases in Al-12wt.% Zn-x Mg alloy with additions of 4.5 and 7.6%wt. Mg has been determined as a function of growth velocity in the range of 3×10^{-5} to 1×10^{-3} m/s at a temperature gradient of 2500 K/m, using a directional solidification technique. The experimental results are found to be in good agreement with predictions of growth temperatures of competing constituents for multicomponent systems.

Keywords: Aluminum alloy; Solidification; Prediction; Growth temperature

1. INTRODUCCIÓN

Las estructuras resultantes de la solidificación en aleaciones binarias y multicomponentes, en el rango de velocidades de la interfase sólido-liquido desde la velocidad de subenfriamiento constitucional (V_{cs}) hasta la velocidad de estabilidad absoluta (V_{ab}), consisten principalmente de estructuras celulares o dendríticas con eutéctico en los espaciamentos intercelulares o dendríticos. Dependiendo del contenido de elementos de soluto en la aleación y de las condiciones límites impuestas por el sistema durante la solidificación, otras fases pueden ser formadas en la interfase sólido-liquido en movimiento, por lo que es muy importante modelar el crecimiento de las fases primarias, eutécticos, compuestos intermetálicos con el propósito de describir la evolución de las microestructuras [1].

Las temperaturas de crecimiento (T_G), de los

constituyentes en competencia como las fases primarias y eutécticas, juegan un papel crítico para determinar la constitución y morfología de las microestructuras resultantes de la solidificación bajo condiciones específicas. Varios estudios se han realizado para analizar la dependencia de las temperaturas de crecimiento T_G , sobre las variables de solidificación, tales como la velocidad de crecimiento, V y la composición química de la aleación (C_0), particularmente sobre arreglos dendríticos [2-7].

El propósito del presente trabajo es medir experimentalmente las temperaturas de crecimiento de las fases α -Al, intermetálico τ y eutéctico $\alpha+\tau$, presentes en la aleación Al-Zn-Mg como una función de la velocidad de crecimiento (V), en el rango de velocidades de crecimiento desde 3×10^{-5} a 1×10^{-3} m/s y comparar los resultados con las predicciones en base a un modelo de solidificación

para sistemas multicomponentes. La aleación Al-12%wt.Zn con adiciones de Mg ha sido elegida para este estudio porque hay una gran cantidad de resultados experimentales y propiedades termofísicas bien definidas.

1.1. Crecimiento dendrítico

Para llevar a cabo las predicciones de las temperaturas de crecimiento resultantes de la solidificación como una velocidad del frente de solidificación, se considera que durante el crecimiento dendrítico, el subenfriamiento de la punta de la dendrita ΔT ($T_L - T_G$), dependerá del gradiente de temperatura (G_L), de la velocidad del frente de solidificación, (V) y de la composición de la aleación (C_0) de acuerdo con [8]:

$$\Delta T = \frac{G_L D_L}{V} + B_1 (V)^n \quad (1)$$

Donde D_L es el coeficiente de difusión del soluto en el líquido, B_1 es una constante para el crecimiento dendrítico, n es el exponente de la velocidad que depende de la morfología y tiene un valor cercano a 0.5. En el caso cuando $D_L G_L / V \ll B_1 (V)^{1/2}$, la ecuación 1) queda de la forma:

$$\Delta T = B_1 V^{1/2} \quad (2)$$

Se asume que la ecuación 2) se puede aplicar para el crecimiento dendrítico equiaxial y dendrítico columnar, además, se puede utilizar para determinar las temperaturas de los constituyentes en competencia bajo condiciones específicas [1]. Típicamente la temperatura de crecimiento para las dendritas, $T_{G\alpha}$ se ha representado como [8, 9]:

$$T_L - T_{G,\alpha-Al} = B_1 V^{1/2} \quad (3)$$

$$\text{Donde } B_1 = \left[\frac{2\pi^2 \Gamma m_L (k-1) C_0}{D_L} \right]^{1/2} \quad (3a)$$

Y para sistemas multicomponentes, la constante B_1 se expresa como:

$$B_1 = \left[2\pi^2 \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n \Gamma_i m_i (k_i - 1) C_{Li}^{*2} \rho_i}{D_{Li} \sum_{j=1}^n C_{Lj}^* \rho_j} \right\}^{1/2} \right] \quad (3b)$$

Donde T_L y $T_{G,\alpha-Al}$, son las temperaturas liquidus y de crecimiento respectivamente, Γ es el parámetro Gibbs-Thompson, m_L es la pendiente de la línea liquidus, k es el coeficiente de partición, ρ la

densidad, D_L es el coeficiente de difusión de soluto en el líquido y C_{Lj}^* es la composición de la fase líquida en la punta de la dendrita. La temperatura de crecimiento para la fase intermetálica, $T_{G\tau}$, se obtiene por la ecuación 4) [1, 9]:

$$T_L - T_{G,\tau} = B_2 V^{1/3} \quad (4)$$

$$\text{Donde } B_2 = [m_L (k-1) C_0]^{2/3} \left[\frac{\Gamma}{Dk} \right]^{1/3} \quad (4a)$$

y para sistemas multicomponentes, la constante B_2 se expresa de la forma:

$$B_2 = \left[\frac{\sum_{i=1}^n \Gamma_i m_i^2 C_{Li}^{*3} \rho_i}{k_i D_{Li} \sum_{j=1}^n C_{Lj}^* \rho_j} \right]^{1/3} \quad (4b)$$

La temperatura de crecimiento para la fase eutéctica $T_{G_{Eu}}$, se ha predicho y encontrado experimentalmente de acuerdo con [9, 10]:

$$T_{Eu} - T_{G,Eu} = A_1 V^{1/2} \quad (5)$$

Donde A_1 es una constante para el crecimiento eutéctico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las aleaciones Al-12wt.%Zn-4.5wt.%Mg y Al-12wt.%Zn-7.6wt.%Mg designadas con las letras A y B respectivamente que se indican en la figura 1, fueron preparadas con aluminio (99.99%), zinc (99.9%) y magnesio (99.9%) de alta pureza en un horno de inducción con cámara de vacío. La fusión se realizó con un flujo constante de argón, la aleación fundida fue colada sobre un molde de cobre con cavidad rectangular con espesor de 2.5×10^{-2} m, 5×10^{-2} m de ancho y 0.12 m de largo. Las composiciones de las aleaciones se encuentran entre la máxima concentración de soluto en equilibrio C_{max}^{eq} y la región $\alpha + \tau$, como se observa en el diagrama de fases de la figura 1 [11].

Para efectuar la solidificación unidireccional de las aleaciones, se fabricaron varillas con dimensiones de 3×10^{-3} m de diámetro y 0.12 m de longitud directamente de los lingotes de las aleaciones maestras. Las varillas cilíndricas se colocaron dentro de crisoles de grafito cilíndricos (0.15 m de longitud, 3×10^{-3} m ID y 6.3×10^{-3} m OD) preparados previamente y fueron solidificadas unidireccionalmente usando un sistema de

solidificación Bridgman modificado como el que se muestra en la figura 2.

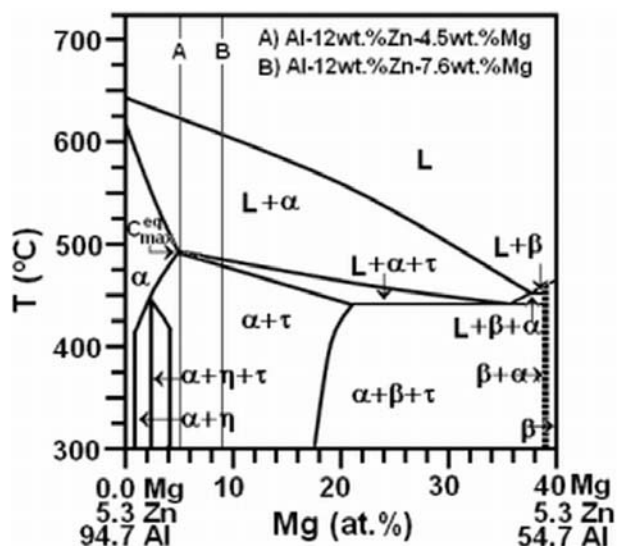


Figura 1. Sección vertical a composición constante de Zn (12%wt.) del diagrama de fases ternario Al-Zn-Mg [11]. Las líneas verticales indican las composiciones de las aleaciones maestras designadas con las letras A y B.

Durante los experimentos de solidificación unidireccional, la temperatura de la aleación fue mantenida constante a 373 K arriba de la temperatura liquidus por un tiempo de 30 minutos y después de este periodo, la aleación fue solidificada de forma unidireccional a velocidades del frente de solidificación en el rango desde 3×10^{-5} hasta 1×10^{-3} m/s con un gradiente de temperatura en la fase líquida de 2500 K/m.

Para medir las temperaturas de crecimiento de la interfase sólido-líquido durante la solidificación, se colocaron un par de termopares tipo K (3×10^{-4} m de diámetro) dentro de perforaciones en la muestra sólida, separados 1×10^{-2} m de punta a punta. Las señales de los termopares fueron grabadas en una computadora por medio de un programa que controla a una interfase o tarjeta de adquisición de datos de temperatura. Los datos obtenidos fueron almacenados como gráficas de temperatura contra el tiempo.

Las muestras solidificadas unidireccionalmente, fueron extraídas de los crisoles de grafito y después fueron preparadas metalográficamente (desbastadas pulidas y atacadas con un reactivo Keller por un tiempo de 15 segundos) en ambas secciones longitudinal y transversal. Los análisis microestructurales se efectuaron mediante las

técnicas de microscopía óptica, MO y microscopía electrónica de barrido, MEB.

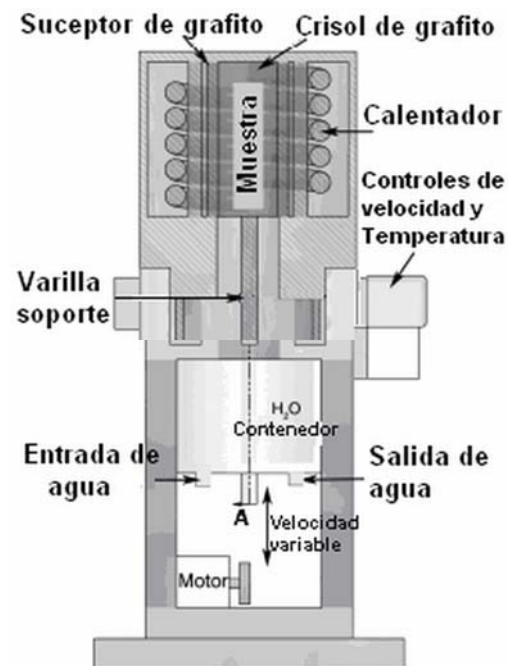


Figura 2. Esquema del aparato experimental empleado para la solidificación unidireccional

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización microestructural

Como se puede observar en el diagrama de fases en la figura 1, cuando el enfriamiento de las aleaciones A y B líquidas alcanzan la región $L+\alpha$, la primera fase que crece es la α -Al y cuando la temperatura disminuye hasta alcanzar la región $L+\alpha+\tau$, fases tales como el intermetálico τ y el eutéctico son formados.

Las microestructuras observadas en ambas aleaciones que se estudian, están constituidas principalmente de dendritas columnares de fase α -Al, eutéctico $\alpha+\tau$ ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$) en las regiones interdendríticas e intermetálico τ ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$) en la matriz de α -Al como se observa en las figuras 3 y 4, donde se presentan una serie de microestructuras solidificadas de forma unidireccional en el rango de velocidades del frente de solidificación desde 3×10^{-5} hasta 1×10^{-3} m/s.

Una de las cantidades más importantes utilizadas para describir las microestructuras es el espaciamiento dendrítico primario λ_1 . En los resultados experimentales se observa claramente que al aumentar la velocidad del frente de solidificación

y la cantidad del Mg, se produce una disminución en λ_1 . En la aleación A, el espaciamiento λ_1 disminuye de 250 μm a 140 μm para las velocidades de 4×10^{-6} a 1.7×10^{-4} m/s respectivamente. Con el aumento en el contenido de Mg en la aleación B (7.6%wt.) el espaciamiento λ_1 disminuyó de 123 μm a 93 μm para el mismo rango de velocidad del frente de solidificación.

Este comportamiento se presenta de la misma forma en el porcentaje en volumen de fase eutéctica en la región interdendrítica y en la cantidad de precipitados τ en la matriz de α -Al, al aumentar la velocidad del frente de solidificación y la cantidad de Mg. El % en volumen de la fase eutéctica en las regiones interdendríticas aumenta desde un valor de 8.42%Vol., a $V=4 \times 10^{-6}$ m/s hasta un valor de 25%Vol. a $V=1.7 \times 10^{-4}$. Por otro lado el % en volumen del precipitado τ sobre la matriz de α -Al, aumenta desde un valor de 0.25%Vol., hasta un valor de 1.95%Vol., para el mismo rango de velocidad del frente de solidificación.

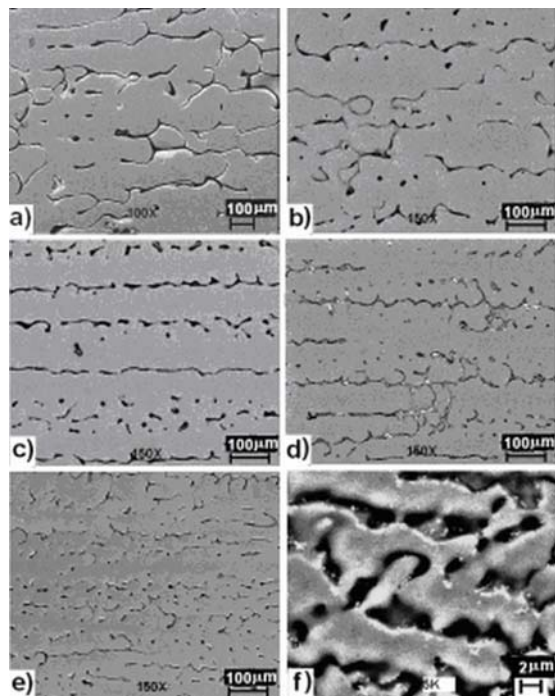


Figura 3. Microestructuras de la aleación A (Al-12%wt.Zn-4.5%wt.Mg) solidificada de forma unidireccional a velocidades del frente de solidificación de : a) 4×10^{-6} m/s; b) 3×10^{-5} m/s; c) 7×10^{-5} m/s; d) 1.3×10^{-4} m/s; e) 1.7×10^{-4} m/s y f) 1×10^{-3} m/s.

3.2. Crecimiento competitivo y análisis térmico

Para predecir las microestructuras resultantes de la solidificación de la aleación Al-Zn-Mg como una función de la velocidad del frente de solidificación,

primero se grafico la temperatura de crecimiento de la fase α -Al en la región L+ α , asumiendo que solo las fases en competencia α -Al y eutéctica α + τ serán las que crecerán. Para este propósito las ecuaciones 3b) y 5) fueron empleadas. Para predecir el crecimiento de la fase eutéctica se empleo la ecuación 5), utilizando un valor de $51.2 \text{ Ks}^{1/2}/\text{m}^{1/2}$ para la constante A, derivada durante los experimentos. Para predecir el crecimiento de las fases dendrítica, intermetálico y eutéctico en la región L+ α + τ , se emplearon las ecuaciones 3b), 4b) y 5). Para resolver las ecuaciones mencionadas anteriormente, las temperaturas de equilibrio para α -Al y eutéctico fueron tomados del diagrama de fases en equilibrio como se muestran en la tabla 1. En esta tabla, se muestran los valores de k, m_L , D_L y Γ , para las regiones L+ α y L+ α + τ .

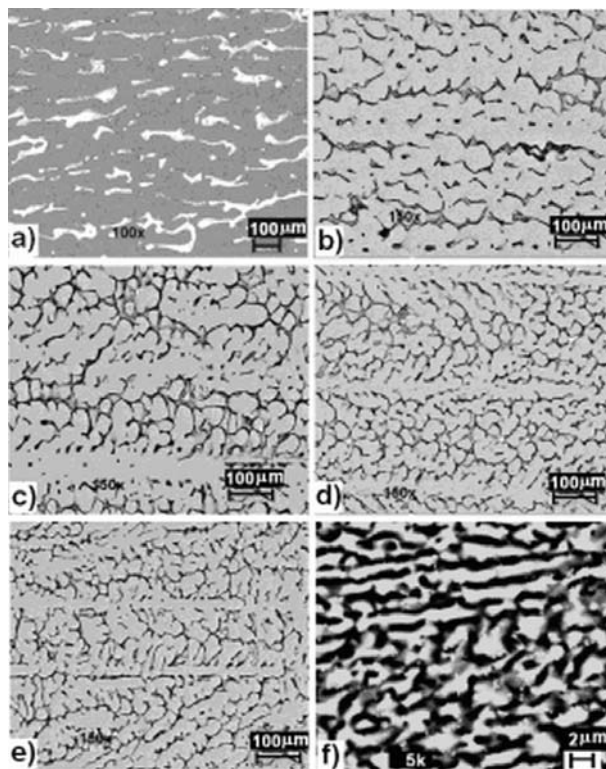


Figura 4. Microestructuras de la aleación B (Al-12%wt.Zn-7.6%wt.Mg) solidificada de forma unidireccional a velocidades del frente de solidificación de : a) 4×10^{-6} m/s; b) 3×10^{-5} m/s; c) 7×10^{-5} m/s; d) 1.3×10^{-4} m/s; e) 1.7×10^{-4} m/s y f) 1×10^{-3} m/s.

La figura 5 muestra las curvas experimentales de enfriamiento durante la solidificación unidireccional de ambas aleaciones A y B en el rango de velocidades del frente de solidificación desde 3×10^{-6}

⁵ hasta 1.7×10^{-4} m/s. Los arrestos térmicos indicados en las curvas de enfriamiento son el resultado del paso del frente de solidificación y con esto se indican las temperaturas de crecimiento de las fases. Las temperaturas de los arrestos iniciales indican el crecimiento de la fase α -Al, seguido por las temperaturas de crecimiento de las fases intermetálica τ y eutéctico ($\alpha+\tau$).

En la tabla 2 se presentan las temperaturas de crecimiento T_G , obtenidas experimentalmente de las fases en función de la velocidad del frente de solidificación y la composición química. En esta tabla se observa que las T_G de las fases disminuyen al aumentar el contenido de Mg y la velocidad V.

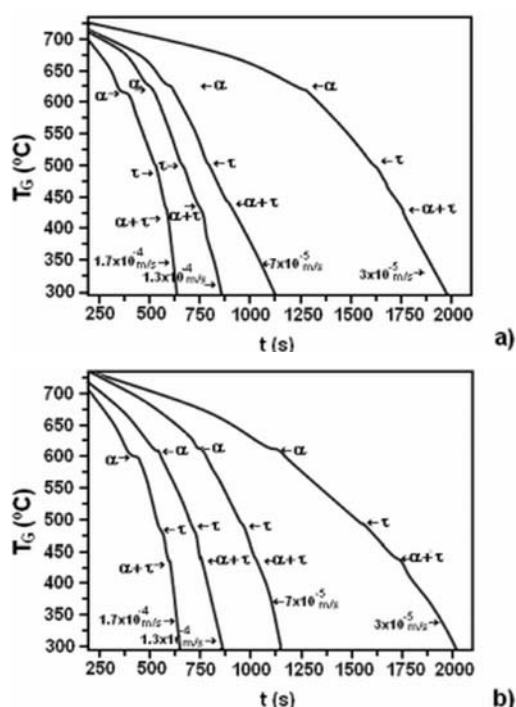


Figura 5. Curvas de enfriamiento obtenidas en el rango de velocidad del frente de solidificación desde 3×10^{-5} hasta 1.7×10^{-4} m/s, para las aleaciones: a) A (Al-12%wt.Zn-4.5%wt.Mg) y b) B (Al-12%wt.Zn-7.6%wt.Mg) solidificada con un gradiente de temperatura constante en el líquido $G_L=2500$ K/m.

La figura 6 muestra las predicciones de las temperaturas de crecimiento, T_G , de las fases durante la solidificación de la aleación A (Al-12%wtZn-4.5Mg) como una grafica de T_G en función V y además se muestran los valores de las temperaturas de crecimiento de las fases obtenidas experimentalmente que presentan una buena correlación con las predicciones. Como se observa, durante la solidificación de la aleación A, en la

región $L+\alpha$, la fase α -Al es la única en crecer. Las máximas velocidades de crecimiento de esta fase son de 6×10^{-1} m/s y 1.9×10^{-1} m/s para las aleaciones A y B respectivamente. Cuando el enfriamiento continua hasta la región $L+\alpha+\tau$, ambas fases α -Al y τ crecerán simultáneamente hasta velocidades de 7.1×10^{-4} y 5×10^{-4} m/s para las aleaciones A y B respectivamente. Cuando la velocidad del frente de solidificación aumenta, el compuesto intermetálico será la única fase en crecer. La última curva punteada muestra las T_G , para la fase eutectica, la cual predice que esta será la fase dominante a velocidades de solidificación muy altas.

Tabla 1. Parámetros termo- físicos para las predicciones

Diagrama de fases	Propiedades físicas del sistema Al-Zn-Mg
Región L+ α	$D_{L,Zn}=8.8 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ [12]
$m_L = -3.93 \text{ K/wt.}\%$	$D_{L,Mg}=9.45 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [12]
$k=0.141$	$\Gamma_{Zn}=1.52 \times 10^{-7} \text{ Km}$ [13]
$T_{L,A}=893 \text{ K}$	
Región L+ α + τ	$\Gamma_{Mg}=9.87 \times 10^{-7} \text{ Km}$ [13]
$m_L=-1.45 \text{ K/wt.}\%$	$G_L=25-30^\circ\text{C/cm}$ presente trabajo
$k=0.687$	$A_1=51.2 \text{ Ks}^{1/2}/\text{m}^{1/2}$ [14]
$T_{L,A}=758 \text{ K}$	
$T_{L,EU}=715.6 \text{ K}$	

Tabla 2. Valores experimentales de T_G en función de la velocidad de crecimiento y la composición química para las aleaciones A y B, obtenidos de las curvas de enfriamiento

Velocidad (m/s)	$T_{G\alpha} (L+\alpha) ^\circ\text{C}$		$T_{G,\tau} (L+\alpha+\tau) ^\circ\text{C}$		$T_{G,EU} ^\circ\text{C}$	
	A	B	A	B	A	B
4×10^{-6}	624.2	608.6				
3×10^{-5}	622.9	606.4	489.6	479.4	442.2	442.1
7×10^{-5}	621.9	604.6	489.5	479.2	442	441.9
1.3×10^{-4}	620.8	602.8	489.4	479.1	441.8	441.7
1.7×10^{-4}	620.3	601.8	489.4	479	441.7	441.5
1×10^{-3}	617.1	596.2	489.1	478.6	441.1	441.2
$T_F (^\circ\text{C})$	625	610	490	480	442.6	442.6

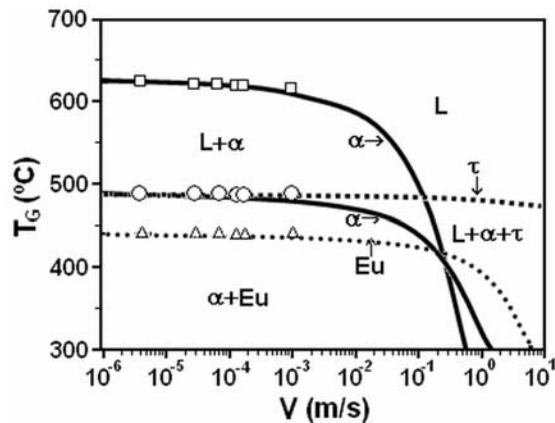


Figura 6. Predicciones de T_G vs. V , para la aleación A (Al-12%wt.Zn-4.5%wt.Mg). Los símbolos $\square T_{G,\alpha}$, $\circ T_{G,\tau}$, y $\Delta T_{G,Eu}$, representan las temperaturas de crecimiento experimental de las fases α -Al, intermetálico τ y eutéctico ($\alpha+\tau$) en el rango de velocidades del frente de solidificación desde 3×10^{-5} hasta 1×10^{-3} m/s.

4. CONCLUSIONES

El análisis térmico junto con la caracterización microestructural permitieron derivar las temperaturas de crecimiento para las fases α -Al, intermetálico τ ($Al_2Mg_3Zn_3$) y eutéctico $\alpha+\tau$ de la aleaciones ternarias Al-12wt.%Zn-4.5wt.%Mg y Al-12%wt.Zn-7.6%wt.Mg como una función de la velocidad del frente de solidificación.

Los resultados experimentales mostraron una buena correlación con las predicciones del modelo de las temperaturas de crecimiento de los constituyentes en competencia para aleaciones multicomponentes en el rango de velocidades del frente de solidificación de 3×10^{-5} m/s a 1×10^{-3} m/s.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por el apoyo económico. También a Gerardo Aramburo, Omar Novelo, Cain González, A. Gabriel Lara y Sandro Báez, por el soporte técnico.

6. REFERENCIAS

- [1] Jones H. On array model theoretical calculations versus measurements for the growth undercooling of aluminide dendrites in Bridgman solidified aluminium alloys. *Scripta Materialia* 2001;45: 95-101.
- [2] Kurz W, Fisher DJ. Dendrite growth at the limit

of stability: Tip radius and spacing. *Acta Metall* 1981;29:11-20.

- [3] Liang D, Jones H. The dependence of growth temperature on growth velocity for primary Al_3Fe in steady solidification of hypereutectic Al-Fe alloys. *Scripta Met Mater* 1991; 25: 2855-2859.
- [4] Liang D, Gilgien P, Jones H. Effect of silicon alloying additions on growth temperature and primary spacing of Al_3Fe in Al-8wt% Fe alloy. *Scripta Met Mater* 1995;32: 1513-1518.
- [5] Kurz W, Giovanola B, Trivedy R. Theory of microstructural development during rapid solidification. *Acta Met* 1986;34:823-830.
- [6] Liang D, Jones H. Predictions of the Hunt-Lu array model compared with measurements for the growth undercooling of Al_3Fe dendrites in Al-Fe Alloys. *Scripta Met Mater* 1997;37: 911-913.
- [7] Liang D, Jones H. The dependence of growth temperature on alloy concentration for primary Al_3Fe in steady state solidification of Al-Fe alloys. *Scripta Met Mater* 1993;28: 7-10.
- [8] Tassa M, Hunt JD. The measurements of Al-Cu dendrite tip and eutectic interface temperatures and their use for predicting the extent of the eutectic range. *J Cryst Growth* 1976;34: 38-48.
- [9] Juarez-Islas JA. et.al Characterization and prediction of microstructure in Al-Zn-Mg alloys. *Materials Science and Engineering* 2005;402A: 320-324.
- [10] Juarez-Hernandez A, Jones H. Growth temperature measurements and solidification microstructure selection of primary Al_3Ni and eutectic in the α -Al- Al_3Ni system. *Scripta Met Mater* 1998;38: 729-734.
- [11] Petrov D.A, Petzow G, Effenberg Eds. *Ternary Alloys*, vol. 3, VCH Weinheim, Germany; 1986, p. 57.
- [12] Peterson, N. L. and Rothman S. J., *Phys. Rev. B: Solid State*, 1970, 1, 3264.
- [13] Deryagin, B. V. and Friedland, R. M., *Zh. Tekh. Fiz.*, 1984, 18, 1443.
- [14] Liang, H. and Chang, Y. A., *Mat. Mater. Trans.* 1997, 28A, 1725.