

## CORRELACIONES ENTRE PARÁMETROS TÉRMICOS, ESTRUCTURA Y MICRODUREZA EN ALEACIONES ZINC-ALUMINIO (ZA).

### Correlations between Thermal Parameters, Structure and Microhardness in Zinc-Aluminum (ZA) Alloys

#### RESUMEN

En el presente trabajo se investigan las correlaciones entre los parámetros térmicos (velocidad de enfriamiento, velocidad y posición de los frentes de solidificación, gradientes de temperatura), el tipo de estructura (tamaño de grano, espaciamiento dendrítico) y la microdureza en muestras solidificadas direccionalmente de aleaciones Zn-Al (ZA). Se presentan correlaciones entre: la velocidad de enfriamiento y el ancho de los granos columnares, la velocidad de los frentes de solidificación versus la longitud de los granos columnares, la densidad de los granos equiaxiales y el gradiente de temperatura, el tamaño de grano, el espaciamiento dendrítico primario y secundario y las variaciones en microdureza.

**PALABRAS CLAVES:** Aleaciones ZA, estructuras, parámetros térmicos, solidificación.

#### ABSTRACT

*In the present research we investigate correlations between thermal parameters (cooling rate, velocity and position of solidification fronts, temperature gradients), type of structure (grain size, dendritic spacing) and microhardness in directional solidified samples of Zn-Al (ZA) alloys. We present correlations between cooling rate and the width of columnar grains, velocity of solidification fronts versus length of columnar grains, density of equiaxial grains versus temperature gradients, grain size, primary and secondary dendritic spacing and the variations in microhardness.*

**KEYWORDS:** *solidification, structures, thermal parameters, ZA Alloys.*

### 1. INTRODUCCIÓN

El proceso de solidificación describe el fenómeno de un líquido transformándose en un sólido como resultado de la disminución de la temperatura del líquido. Esto ocurre en un amplio rango de procesos industriales y la estructura más común en la solidificación de aleaciones metálicas es la dendrítica, la cual a su vez puede ser columnar, equiaxial y también es posible que ocurra la transición de estructura columnar a equiaxial (TCE) [1].

En las últimas décadas se han dedicado extensas investigaciones a tratar de entender el proceso de fundición y a diseñar medidas efectivas para controlar y optimizar los procesos y estructuras de solidificación a fin de obtener productos de una alta calidad y resistencia mecánica [2].

Estudiar las propiedades de las aleaciones Zn-Al (ZA) es importante en la Industria de la Fundición ya que las mismas combinan una adecuada resistencia y dureza con una buena maquinabilidad.

En este trabajo se presentan correlaciones entre: la velocidad de enfriamiento y el ancho de los granos

columnares, la velocidad de los frentes de solidificación versus la longitud de los granos columnares, la densidad de los granos equiaxiales y el gradiente de temperatura, el tamaño de grano, el espaciamiento dendrítico primario y secundario y las variaciones en microdureza en aleaciones Zn-2%Al (ZA2), Zn-4%Al (ZA4), Zn-16%Al (ZA16) y Zn-27%Al (ZA27).

### 2. METODOLOGÍA

Se solidificaron unidireccionalmente probetas de aleaciones ZA de 16 mm de diámetro en un dispositivo experimental que consiste en una unidad de calentamiento, un sistema de control de temperatura, un sistema de adquisición de datos, un sistema de desplazamiento de las muestras y un sistema de extracción calórica [3].

Se midieron las temperaturas en los diferentes puntos de las muestras utilizando termocuplas tipo K, previamente calibradas. Las termocuplas fueron localizadas dentro de las muestras a distancias conocidas a partir de la base.

Luego de la solidificación las muestras fueron cortadas en dirección longitudinal, fueron pulidas y las aleaciones

#### ALICIA E. ARES

Ingeniera Química, Ph.D.

Profesor Adjunto

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) - Universidad Nacional de Misiones (UNaM)

aares@fceqyn.unam.edu.ar

#### SERGIO F. GUEIJMAN

Licenciado en Ingeniería Mecánica, Mag. Ciencia y Tec. de Materiales.

Universidad Nacional de Misiones (UNaM).

squeijman@fceqyn.unam.edu.ar

#### CARLOS E. SCHVEZOV

Licenciado en Física, Ph.D.

Profesor Titular

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) - Universidad Nacional de Misiones (UNaM)

schvezov@fceqyn.unam.edu.ar

zinc-aluminio fueron atacadas utilizando ácido clorhídrico concentrado durante 3 segundos a temperatura ambiente, seguido por la remoción y limpieza de los depósitos negros; para el revelado de la microestructura se utilizó una solución de ácido crómico (50 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 4 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en 100 ml de agua) por 10 segundos a temperatura ambiente, que resultó adecuado para revelar la estructura [4]. La posición de la transición de estructura columnar a equiaxial en las muestras fue determinada por observación visual a simple vista y mediante el microscopio óptico.

El tamaño de grano equiaxial fue medido utilizando la norma estándar ASTM E112 [5], a intervalos equiespaciados. La región columnar fue dividida en forma similar y se midieron tanto el ancho como la longitud de los granos columnares. A fin de realizar la correlación con los parámetros de solidificación, la medición de los espaciamentos dendríticos fue realizada utilizando la técnica de intercepción lineal, preferencialmente en regiones cercanas a las posiciones de las termocuplas.

Las mediciones de microdureza fueron realizadas a temperatura ambiente utilizando un microdurómetro Buehler®. Las cargas aplicadas en las probetas variaron entre 10  $\text{g}_f$  y 1000  $\text{g}_f$ . Las mediciones fueron realizadas utilizando la norma estándar ASTM E 384-89[6] con un tiempo de impresión de 15 segundos. Para determinar el valor promedio se realizaron 10 mediciones de microdureza Vickers (HV) utilizando la relación:

$$\text{HV} = \frac{1.854,4Q}{a^2} \text{ (kgf/mm}^2\text{)} \quad (1)$$

donde, Q es la carga en gramos y a es la longitud de la diagonal en  $\mu\text{m}$ .

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó un número de 16 experiencias donde se obtuvo la transición de estructura columnar a equiaxial (TCE). Los valores promedios de las TCE ocurrieron entre 0.8 cm y 10.6 cm desde la base de la muestra.

#### Medición del Tamaño de Grano Columnar y Equiaxial

Se utilizó un histograma típico mostrando la frecuencia del tamaño de los granos equiaxiales para cada uno de los intervalos definidos. A partir de estos histogramas se determinó el tamaño de grano equiaxial [7]. Los resultados que también incluyen el ancho de los granos columnares, se dibujan como una función de la posición en la muestra solidificada para una probeta de aleación ZA27 en la Figura 1. En esta figura, el tamaño de los granos equiaxiales se encuentra entre 1 y 2 mm en la

región de TCE y luego comienza a incrementarse el tamaño hasta un valor de 4.5 mm en la parte superior de la probeta. En el caso del ancho de los granos columnares se observa que el tamaño se mantiene aproximadamente constante, entre 1.9 mm y 2.1 mm en la región de transición. Un análisis similar al detallado fue realizado en las otras probetas.

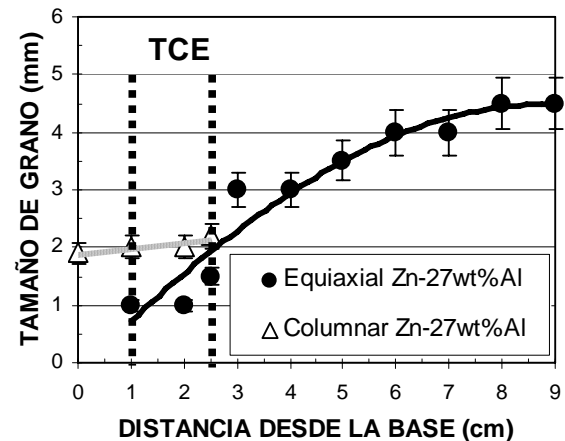


Figura 1. Tamaño de grano columnar y equiaxial en función de la distancia desde la base de la muestra. Zn-27%Al.

#### Correlación entre la Velocidad de Enfriamiento y el Ancho de los Granos Columnares

El ancho de los granos columnares se puede relacionar con la velocidad de enfriamiento mediante una función del tipo:

$$\lambda = a * (\dot{T})^{-b} \quad (2)$$

donde:

$\lambda$  el ancho de los granos columnares en mm, a y b son constantes y  $\dot{T}$  es la velocidad de enfriamiento en  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Los valores de a y b dependen del sistema de aleación y de su composición. Por ejemplo, ha sido demostrado previamente que los valores de a y b son 3.02 y 1/3 respectivamente, para aleaciones Pb-2%Sn [8]. La correlación para el caso de aleaciones Zn-4%Al, que se presenta en la Figura 2, muestra que el ancho de las columnas disminuye cuando la velocidad de enfriamiento se incrementa, el ajuste da valores de a y b iguales a 53.71 y 0.68, respectivamente. Similares correlaciones realizadas en otros sistemas de aleaciones ZA dan los valores de a y de b que se presentan en la Tabla 1.

En general, el valor de a da el tamaño relativo de los granos columnares, mientras que b indica el grado de dependencia del ancho de las columnas con el cambio en la velocidad de enfriamiento. Por ejemplo, comparando los resultados para aleaciones las aleaciones ZA en la

Tabla 1, se aprecia que, los valores de a se incrementan notablemente entre 2%Al y 4%Al y se mantiene aproximadamente constante entre 4%Al y 27%Al. Esto indica la relativa sensibilidad del espaciamiento dendrítico a bajas concentraciones de Zn.

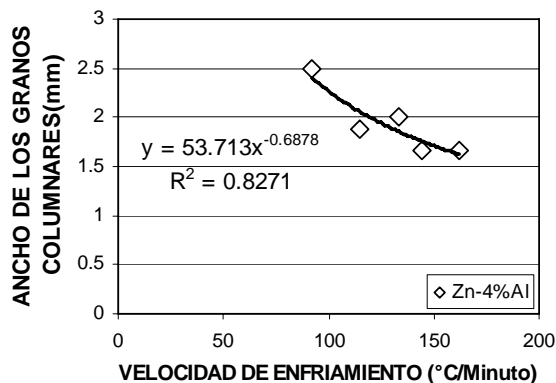


Figura 2. Ancho de los granos Columnares versus velocidad de enfriamiento. Aleación Zn-4%Al.

Aleación	a	b	C
Zn-2%Al	31.19	0.59	0.33
Zn-4%Al	53.71	0.68	0.25
Zn-16%Al	62.76	0.69	0.31
Zn-27%Al	69.12	0.71	0.29

Tabla 1. Valores de las constantes a, b y C obtenidos en los diferentes sistemas de aleaciones.

**Relación entre la Longitud de los Granos Columnares y la Velocidad y Posición de los Frentes de Solidificación**

Se ha demostrado en trabajos previos que en nuestras condiciones experimentales la transición columnar a equiaxial no es plana sino que ocurre en una región de transición [8]; debido a esto, la longitud de los granos Columnares no está definida por la posición del frente sólido en el momento de la TCE, pero se encuentra entre el inicio y el final de la transición. Si  $x_{TCE}^L$  y  $x_{TCE}^S$  son las posiciones de los frentes liquidus y solidus en el momento de la TCE, la longitud de la zona columnar estará dada por:

$$L_{Col} = x_{TCE}^L - C * (x_{TCE}^L - x_{TCE}^S) \tag{3}$$

donde C es un parámetro a ser determinado y su valor es menor que la unidad.

El valor de C se obtiene realizando una correlación entre el valor medido de la longitud de las columnas en la zona columnar y los correspondientes valores de las posiciones de los frentes liquidus y solidus.

La constante C se vuelve un parámetro asociado a la aleación respectiva, y se lo puede utilizar para propósitos de modelización de la solidificación. Los valores de C calculados mediante este procedimiento se indican en la Tabla 1.

**Relación entre el Tamaño y la Densidad de los Granos Equiaxiales con el Gradiente de Temperatura**

El número de núcleos que están presentes en la transición o en posiciones posteriores a la TCE, que exceden el tamaño del radio crítico, define el número inicial de granos Equiaxiales. El crecimiento posterior estará impulsado por el grado de sobreenfriamiento del metal líquido. Después del período inicial, el tamaño de los granos equiaxiales puede ser establecido mediante la siguiente relación con la fracción de sólido presente en la zona pastosa. La fracción de sólido se puede determinar asumiendo condiciones de equilibrio y conociendo el sobreenfriamiento, definido como la diferencia instantánea la temperatura liquidus y la temperatura local en una dada posición y tiempo específicos, como  $\Delta T(t) = \Delta T_{m\acute{a}x} f_S(t)$ . Donde  $f_S(t)$  es la fracción de sólido y  $\Delta T_{m\acute{a}x}$  es la mayor diferencia entre las temperaturas de liquidus y solidus para el comienzo y el final de la solidificación [9]. De otra manera, la fracción de sólido se puede calcular como  $f_S = N_g (4/3)\pi \bar{R}^3$  donde  $\bar{R}$  es el radio del grano promedio y  $N_g$  es la densidad de los granos equiaxiales, uniendo ambos, se obtiene que

$$N_g \bar{R}^3 = \frac{3}{4} \pi * \left( \frac{\Delta T}{\Delta T_{m\acute{a}x}} \right) \tag{4}$$

La ecuación anterior es descriptiva y requiere conocer los valores de  $N_g$ . Si se asume que la densidad de núcleos iniciales no cambia y que define la densidad de granos, en función a la densidad final de granos equiaxiales como una función de los parámetros de crecimiento, puede ser una manera simple de describir la evolución de la fracción de sólido y el tamaño de los granos equiaxiales durante la solidificación.

En la Tabla 2 se presentan los valores de  $N_g$  calculados en tres posiciones en la región equiaxial, las posiciones seleccionadas son; en la zona de transición, a 2 cm y a 4 cm a partir de la TCE. Hay una relación lineal de  $N_g$  con el gradiente de temperatura en el líquido,  $G_L$ , para todas las aleaciones y condiciones en la transición. A 2 cm la relación lineal no se mantiene en todos los casos y a 4 cm, la relación lineal ocurre pero con una constante de proporcionalidad diferente. Esto es una clara evidencia de que existen otros parámetros, como el sobreenfriamiento en el líquido, que podría tener alguna influencia en la definición del número de núcleos que sobreviven después de la nucleación, particularmente, cuando el gradiente de

temperatura es bajo como en el caso de la transición y en el final de la solidificación. Una indicación de esto es que cuanto mayor es el gradiente, mayor es la dispersión en el tamaño de grano.

Aleación	Ng (TCE)	Ng (2 cm desde la TCE)	Ng (4 cm desde la TCE)
Zn-2%Al	1.619	0.596	0.418
Zn-4%Al	1.412	0.715	0.696
Zn-16%Al	1.322	0.927	0.715
Zn-27%Al	1.257	0.928	0.792

Tabla 2. Densidad de granos, Ng [1/mm<sup>3</sup>], calculadas en tres posiciones de termocuplas diferentes.

**Espaciamiento Dendrítico Primario ( $\lambda_1$ )**

Los valores de  $\lambda_1 G^{1/2} V^{1/4}$  están en el rango entre 40 y 510  $\mu\text{m}^3 \text{K}^{1/2} \text{s}^{-1/4}$ . La correlación entre  $\lambda_1$  y  $G * V^{1/2}$ , donde V es la velocidad del frente de solidificación, muestra una fuerte dependencia con la concentración de la aleación para cada sistema de aleación, como puede apreciarse en la Figura 3.

**Espaciamiento Dendrítico Secundario ( $\lambda_2$ )**

Las mediciones de los espaciamientos dendríticos secundarios incluyen a los brazos dendríticos activos e inactivos. Los resultados se compararon con las predicciones de dos modelos; el modelo teórico de Feurer [10] y el modelo empírico de Grugel [11]. Para el caso del modelo de Feurer, los parámetros termofísicos y los datos para cada sistema de aleación fueron tomados de la literatura [5]. Utilizando estos datos, se correlacionó el valor de  $\lambda_2$  con el tiempo de solidificación local,  $t_{SL}$ , para cada aleación, las ecuaciones que resultaron de los cálculos se presentan en la Tabla 3.

Los resultados experimentales también se compararon con el modelo de Grugel. Ambas ecuaciones fueron estimadas para cada sistema de aleación y composición en la Figura 4, junto con los valores experimentales de  $\lambda_2$ . En esta figura se puede apreciar que en todos los casos, un incremento en el tiempo de solidificación local produce un incremento en los tamaños de los  $\lambda_2$ . Sin embargo, cuando se consideran las predicciones, se observa que el mejor ajuste entre los resultados experimentales y las predicciones se alcanza con los coeficientes y funciones dadas por el modelo de Feurer. El modelo de Grugel predice espaciamientos que están muy por encima del rango de los valores experimentales. Además, se puede concluir que en ningún caso el  $\lambda_2$

sigue una ley del tipo raíz cuadrada con el tiempo de solidificación local.

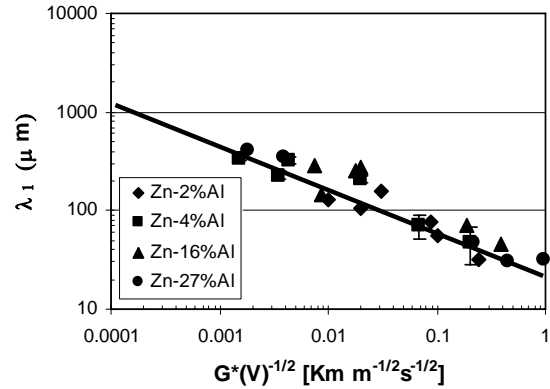


Figura 3. Espaciamiento dendrítico primario,  $\lambda_1$ , como una función de  $G * V^{1/2}$  para Zn-Al (% en peso).

Aleación	Ecuación de Feurer
Zn-2%Al	$\lambda_2 = 11.19 * t_{SL}^{1/3}$
Zn-4%Al	$\lambda_2 = 9.84 * t_{SL}^{1/3}$
Zn-16%Al	$\lambda_2 = 9.38 * t_{SL}^{1/3}$
Zn-27%Al	$\lambda_2 = 9.16 * t_{SL}^{1/3}$

Tabla 3. Ecuaciones obtenidas para el espaciamiento dendrítico secundario utilizando el modelo de Feurer [10] para los diferentes sistemas de aleaciones.

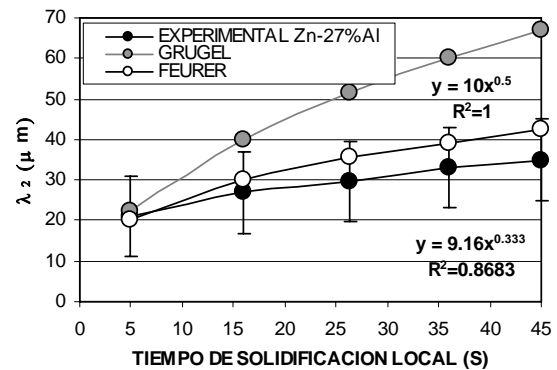


Figura 4. Influencia del tiempo de solidificación local en el  $\lambda_2$  experimental y comparación con los valores obtenidos a partir de los modelos teórico y empírico para la aleación Zn-27%Al.

**Microdureza (HV)**

Primero, analizamos la variación de la microdureza como una función de la distancia desde la base de la muestra para las distintas aleaciones ZA, utilizando cargas que variaron entre 10 gf y 1000 gf. La Figura 5 muestra los resultados de estas mediciones. Se puede apreciar en la misma que los mayores valores de microdureza se obtienen en la zona equiaxial, comparados con los valores de las zonas columnar y con TCE. Además, en la Figura 5 se puede apreciar que los valores de microdureza tienden a disminuir con el incremento de la carga, y estos valores son casi constantes para grandes cargas, entre 500 gf y 1000 gf.

Luego se analizó la variación de la microdureza con la concentración de la aleación. En la Figura 6 se presentan los resultados para las aleaciones ZA analizadas. De esta Figura se puede deducir que en el caso de aleaciones ZA la microdureza se incrementa con el incremento del contenido de aleante.

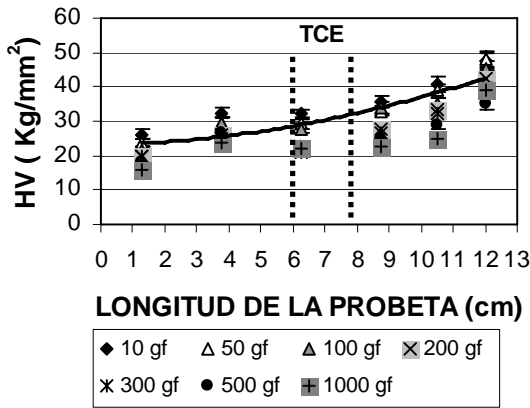


Figura 5. Valores de microdureza versus longitud de la muestra. Zn-4%Al.

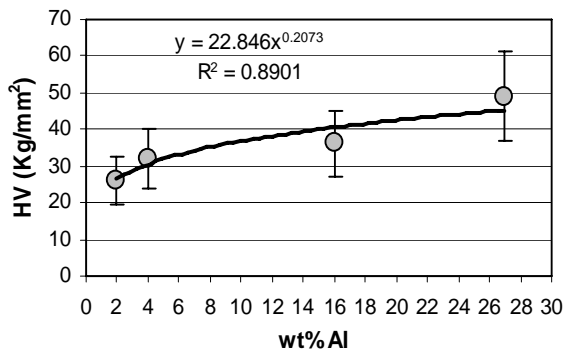


Figura 6. Valores de microdureza versus concentración utilizando una carga de 200 gf. Aleaciones ZA.

**Correlación entre el Tamaño de Grano Equiaxial y la Microdureza**

Para bajas concentraciones de Al, ZA2 y ZA4, se observó que los valores de HV tienden a disminuir cuando aumenta el tamaño de grano, en cambio para las aleaciones ZA16 y ZA27, los valores de HV se

incrementan con el incremento en el tamaño de grano. Ver la Figura 7 para Zn-27%Al.

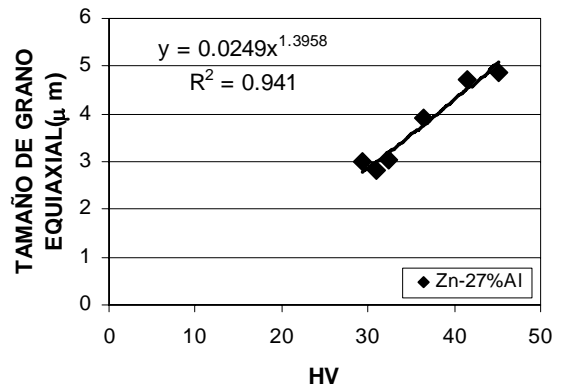


Figura 7. Tamaño de grano equiaxial versus HV. Zn-27%Al.

**Correlación entre el Espaciamiento Dendrítico Secundario ( $\lambda_1$ ) y la Microdureza (HV)**

En la mayoría de las muestras de aleaciones ZA se observó que cuando el espaciamiento dendrítico primario se incrementa, también aumentan los valores de HV (Ver Figura 8).

**Correlación entre el Espaciamiento Dendrítico Secundario, el Tamaño de Grano Equiaxial y la Microdureza**

El efecto de la variación del espaciamiento dendrítico secundario ha sido analizado en dos aspectos. Primero, los resultados de la Figura 9 indican que un incremento en el  $\lambda_2$  disminuye levemente los valores de microdureza en aleaciones Zn-Al. Segundo, los resultados de la Figura 10 indican que el  $\lambda_2$  se incrementa con el incremento en el tamaño de grano.

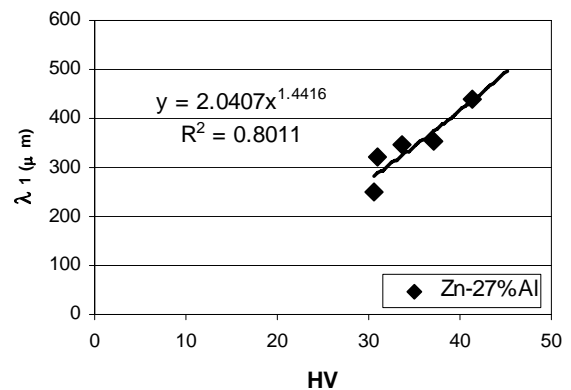
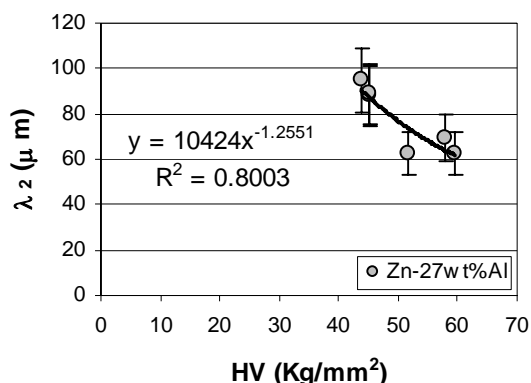
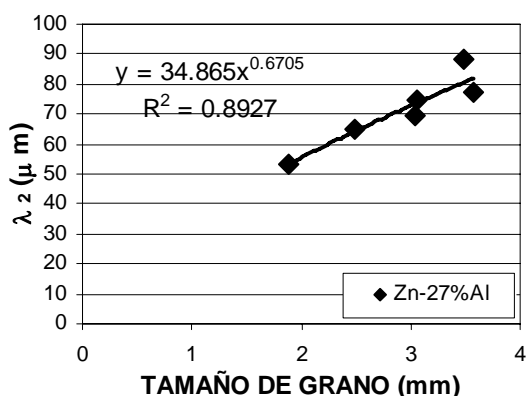


Figura 8.  $\lambda_1$  versus HV. Zn-27%Al.

Figura 9.  $\lambda_2$  versus HV. Zn-27%Al.Figura 10.  $\lambda_2$  versus tamaño de grano. Zn-27%Al.

#### 4. CONCLUSIONES

Los principales resultados de la presente investigación son los siguientes:

- 1) Se realizaron experiencias de solidificación direccional en las que se obtuvo la TCE.
- 2) El ancho de los granos columnares disminuye con la velocidad de enfriamiento siguiendo una relación del tipo  $\lambda = a \cdot (\dot{T})^{-b}$ , donde a y b dependen del tipo de aleación y de la concentración.
- 3) La longitud columnar puede estimarse dentro de la región de transición para cada aleación, a partir de las posiciones de los frentes de solidificación y de la determinación del parámetro C.
- 4) La densidad de los granos equiaxiales está relacionada linealmente al gradiente de temperatura, sin embargo la relación exacta no ha sido establecida.
- 5) El espaciamiento dendrítico secundario se incrementa con el incremento en el tiempo de solidificación local.
- 6) El modelo de Feurer predice un espaciamiento dendrítico secundario que se encuentra en Buena concordancia con los valores experimentales.
- 7) La microdureza Vickers es mayor en la zona equiaxial que en las zonas columnar y con transición columnar a equiaxial (TCE).

13) Para las probetas analizadas, la microdureza se incrementa con un incremento en el  $\lambda_1$  y disminuye con un incremento en el  $\lambda_2$ .

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONICET por el soporte financiero.

#### REFERENCIAS

- [1] B., Chalmers, *Principles of Solidification*, Wiley, New York, NY, 1964, p. 255.
- [2] S.C. Flood, J. D. Hunt, *Metals Handbook*, 9<sup>o</sup> Edition, Chapter 15, Casting, 1988, p. 130.
- [3] A.E. Ares, S.F. Gueijman, R. Caram and C.E. Schvezov, Analysis of Solidification Parameters During Solidification of Lead and Aluminum Base Alloys, *J. Cryst. Growth*, Vol. 275 (1-2), p. e. 319, Feb. 2005.
- [4] G. Kehl, *Fundamentos de la Práctica Metalográfica*, Editorial Aguilar, Madrid, 1963, p.110.
- [5] H. E. Boyer, T. L. Gall, *Metals Handbook*, Desk Edition. American Society for Metals, Chap. 35, 1990, p.p. 18-19.
- [6] ASTM, Annual Book of American Society for Testing and Materials, E384-89, 2, 1, 1997.
- [7] A.E. Ares, C.T. Rios, R. Caram and C. E. Schvezov, "Dendrite Spacing in Al-Cu and Al-Si-Cu Alloys as Function of the Growth Parameters", Edited by "Light Metals 2003", P. Crepeau, editor. San Diego, California, USA, 2003, p.p. 1055-1062.
- [8] A. E. Ares, C. E. Schvezov, Solidification Parameters during the Columnar to Equiaxed Transition in Lead-Tin Alloys, *Metall. Trans.*, 31A, 2000, p.p. 1611-1625.
- [9] A. E. Ares, S. F. Gueijman, and C. E. Schvezov, Semi-Empirical Modeling for Columnar and Equiaxed Growth of Alloys, *J. Crystal. Growth*, Vol. 241, 2002, p.p. 235-240.
- [10] U. Feurer, Proceedings of The Symposium on Quality Control of Engineering Alloys, Delft, 1977, 131.
- [11] R.N. Grugel, Secondary and Tertiary Dendrite Arm Spacing Relationships in Directionally Solidified Al-Si Alloys, *J. Materials Science*, Vol. 28, 1993, p.p. 677-683.
- [12] ASTM, *Metals Handbook, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 2, Tenth Edition, 1990.