



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

**PREDICCIÓN DE LAS MICROESTRUCTURAS DE
SOLIDIFICACION Y DISTRIBUCION DE SOLUTO
EN ALEACIONES TERNARIAS. TEORIA CONTRA
EXPERIMENTO.**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERIA

ING. QUIMICA - METALURGIA

P R E S E N T A :

SUAREZ ROSALES MIGUEL ANGEL

TUTOR:

DR. JUAREZ ISLAS JULIO ALBERTO

MEXICO, D.F. 2009





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	DR. TORRES VILLASEÑOR GABRIEL
SECRETARIO	DR. GARCIA HINOJOSA JOSE ALEJANDRO
VOCAL	DR. CAMPILLO ILLANES BERNARDO FABIAN
1er. SUPLENTE	DR. BARBA PINGARRON ARTURO
2do. SUPLENTE	DR. COLIN DE LA CRUZ JESUS MARIO

LUGARES DONDE SE REALIZO LA TESIS:

- 1) FACULTAD DE QUIMICA (UNAM)
- 2) INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES (UNAM)

TUTOR DE TESIS:

DR. JUAREZ ISLAS JULIO ALBERTO

FIRMA



RECONOCIMIENTOS

Para el Dr. Julio Alberto Juárez Islas, director de tesis. Por la confianza que tuvo en mí para desarrollar el doctorado y el desarrollo del presente trabajo de investigación.

Para el Dr. Gabriel Torres Villaseñor y el Dr. Marco Aurelio Ramírez Argaez, Co-tutores. Por su ayuda durante el doctorado y por compartir sus conocimientos.

Para el Dr. Octavio Álvarez Fragoso y el Ing. Gerardo Aramburu por su colaboración en la discusión de resultados del trabajo experimental.

Para el Dr. Gabriel Ángel Lara Rodríguez. Por la ayuda en la construcción del equipo de solidificación experimental y la obtención las curvas de enfriamiento.

A todos los sinodales:

Dr. Gabriel Torres Villaseñor
Dr. José Alejandro García Hinojosa
Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes
Dr. Arturo Barba Pingaron
Dr. Jesús Mario Colín de la Cruz





AGRADECIMIENTOS

Para el Dr. Juan Genesca Llongueras, Coordinador del programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, para Gloria García, Susana Ramírez, Adriana Martínez y Patricia Vargas por todas sus atenciones.

Para el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el gran soporte económico ofrecido durante todo el periodo de los estudios del Doctorado y para la asistencia de congresos.

Para Beatriz López, por la ayuda en los trámites de la beca CONACYT.

Para el Instituto de Investigaciones en Materiales por la oportunidad de realizar el trabajo experimental y teórico en sus instalaciones.

Para todo el personal que labora en el Instituto de Investigaciones en Materiales:

A Omar Novelo por su ayuda en la caracterización microestructural mediante la técnica de Microscopía electrónica de Barrido.

A Carlos Flores por su ayuda en la caracterización microestructural mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión.

A Leticia Baños por su apoyo en las pruebas de difracción de rayos X

A Miguel Pineda del taller de Maquinas y herramientas por su apoyo en la construcción del equipo de solidificación experimental y por la fabricación de todos los accesorios complementarios.

Al Sr. Eduardo Caballero del Departamento de Fotografía por el revelado de las placas fotográficas.

A Caín Gonzáles del centro de cómputo por su asesoría técnica en el equipo de cómputo y la impresión de reportes.

A Esteban Fregoso por su apoyo en la medición de las temperaturas de solidificación mediante la técnica de DTA.

A Rosario Santibáñez, secretaria del departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, por su ayuda y sus atenciones.

A Teresa Vázquez, encargada de la biblioteca del IIM y a todo el personal que labora en la biblioteca por las facilidades para obtener las bibliografías utilizadas en este trabajo de investigación.

A Elvia, secretaria del Dr. Juárez, por su ayuda y las amables atenciones.





Para la Facultad de Química (UNAM) por la oportunidad de realizar el trabajo experimental y teórico en sus instalaciones:

Para todo el personal que labora en la Facultad de Química:

Para Gerardo Aramburu, por el apoyo a la elaboración de las probetas de transmisión.

Para Ignacio Beltrán, por su ayuda en la elaboración de los reactivos de ataque para las probetas.

Para el Dr. Carlos Gonzáles y Adrián M. Amaro, por su apoyo en la obtención de la composición química de las aleaciones mediante la técnica de espectroscopia de emisión atómica

A mis compañeros y amigos: Apolinar M., Bernardo B., Arturo, Sandro B. Juan de Dios, Gabriel, Celena G., Salvador, Gustavo, Guillermo, Jesús, Rigoberto, Ana Laura, Raul, Wendy, Omar N. Francisco, Monserrat, Fidencio N., Emilio, Ivonne, Eber, Diego, Feliz, Angeles, Nelson, Gabriela S., Maria Eugenia, Maria Teresa M., Marta R., y Martín C.

Gracias a todos ellos.... Gracias a Dios.





DEDICADA

A toda la Familia Suárez Rosales

A mis Padres:

Antonio Suárez y Sofía Rosales Gandara

A Mis Hermanos:

Irma, Antonio, Rocío, Fernando y Sofía

A mis sobrinos:

Luz María, Giovanni, Christopher, Karen, Gabriel, Eduardo D, Miriam y M. Fernanda

A toda la gente que nos apoya y nos ayuda; a la familia Cervantes Ríos, Martín



**INDICE**

	Páginas
Resumen	1
CAPITULO I INTRODUCCION	
Introducción	3
Objetivos	4
CAPITULO II MARCO TEORICO	
2.1 Introducción al marco teórico	6
2.2 Descripción del sistema de aleación	6
2.2.1 Aleaciones de aluminio	6
2.2.2 Aleación Al-Zn-Mg	7
2.2.3 Diagrama de fases ternario Al-Zn-Mg	7
2.2.4 Precipitación de la fase τ	10
2.2.5 Estructuras de las aleaciones eutecticas	11
2.3 Solidificación	12
2.3.1 Solidificación direccional	12
2.3.2 Procesos de solidificación direccional	12
2.3.3 Métodos básicos del control de la solidificación	14
2.3.4 Microestructuras de solidificación	15
2.3.5 Efectos de capilaridad	17
2.3.6 Solidificación con frente plano de aleaciones de una fase	17
2.3.7 Solidificación en equilibrio	19
2.3.8 Solidificación sin difusión en el sólido	20
2.4 Inestabilidad de la interfase en aleaciones	23
2.5 Microestructura celular y dendrítica	25
2.6 Crecimiento restringido y no restringido	26
2.6.2 Morfología y cristalografía de las dendritas	27
2.7 Radio de la punta de la dendrita	28
2.7.1 Campo difusivo en la punta de la dendrita	28
2.7.2 Radio de la punta de la dendrita en función de la velocidad de crecimiento	30
2.8 Crecimiento dendrítico	35
2.8.1 Parámetros microestructurales de los procesos físicos	36
2.8.2 Parámetros microestructurales en función de las condiciones del proceso	37
2.8.3 Espaciamiento dendrítico primario	38
2.9 Antecedentes	41
2.9.1 Predicción de las microestructuras de solidificación	41
2.9.2 Predicción de la distribución de soluto	44
2.10 Bibliografía	46



**CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL**

3.1 Equipo de solidificación unidireccional	50
3.2 Preparación de los crisoles de grafito	52
3.3 Preparación de las aleaciones maestras	52
3.4 Solidificación unidireccional	54
3.5 Solidificación con la técnica TIG	55
3.6 Caracterización de las muestras	56
3.6.1 Microscopía óptica	56
3.6.2 Microscopía electrónica de barrido	57
3.6.3 Microscopía electrónica de transmisión	57
3.6.4 Difracción de Rx	58
3.7 Análisis térmico en solidificación direccional	58
3.8 Modelos Matemáticos	59
3.8.1 Predicción de las microestructuras de solidificación	59
3.8.2 Predicción de la distribución de soluto	60
3.9 Bibliografía	64

CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Caracterización microestructural	65
4.1.2 Microscopía óptica	67
4.1.2.1 Solidificación unidireccional	67
4.1.2.2 Solidificación con la técnica TIG	70
4.1.3 Morfologías microestructurales	70
4.1.4 Escalas microestructurales	72
4.1.5 Predicción de las escalas microestructurales λ_1 y R	74
4.2 Identificación de las fases	82
4.2.1 Difracción de Rx	82
4.2.2 Microscopía electrónica de transmisión	85
4.2.3 Microscopía electrónica de barrido	87
4.2.3.1 Clasificación y cuantificación de las fases	87
4.3 Análisis térmico	91
4.3.2 Predicción de las microestructuras	97
4.4 Distribución de soluto	102
4.4.1 Efecto de V y C_0 sobre la distribución de soluto	102
4.4.2 Predicción de la distribución de soluto	106
4.5 Bibliografía	110
CONCLUSIONES	112





1. INTRODUCCION

Las microestructuras son el centro de la ciencia e ingeniería de materiales, su control es por lo tanto esencial. Una de las rutas más importantes de procesamiento para muchos materiales, especialmente para metales y aleaciones es la solidificación [1].

Dependiendo del número de elementos que forman una aleación y de las condiciones límite impuestas al sistema durante la solidificación, en la interfase sólido/líquido en movimiento, se pueden formar fases primarias, eutécticos, fases secundarias, crecimiento acoplado, crecimiento de bandas y hasta estructuras libres de microsegregación.

Por lo que es muy importante modelar el crecimiento de estas, a fin de poder describir la evolución de la microestructura, ya que las temperaturas de crecimiento de los constituyentes en competencia, juegan un papel muy importante en la determinación de la constitución y la morfología de las microestructuras resultantes de la solidificación bajo condiciones específicas [1, 2, 3,4].

Otro aspecto importante a considerar es la predicción de la distribución de soluto al final de la solidificación [5,6]. Estas dos aproximaciones son una herramienta muy poderosa en el diseño de aleaciones, ya que nos permiten seleccionar la composición química más adecuada, de acuerdo con las propiedades que se requieran obtener.

En este proyecto de investigación se planteo analizar las microestructuras de la aleación ternaria Al-5.3%at.Zn- con adiciones de (5.3, 7 y 9%at.)Mg, a velocidades de avance de la interfase sólido líquido en el rango de velocidades de subenfriamiento constitucional y predecir su comportamiento hasta la velocidad de estabilidad absoluta. A velocidades mayores que la de subenfriamiento constitucional las microestructuras consisten principalmente de una estructura celular o dendrítica [7, 8]. La técnica experimental que se empleo para el análisis microestructural fue la solidificación unidireccional, donde los parámetros de solidificación, gradiente de temperatura, G , la velocidad de avance de la interfase solido-liquido, V (también denominada como velocidad del frente de solidificación), pudieron ser controlados de manera independiente y con ello, se estudio la dependencia de las escalas microestructurales, especialmente el espaciamiento dendrítico primario, λ_1 , el radio de la punta de la dendrita, R , y las composiciones sólido y líquido, C_s^* y C_l^* , respectivamente[9].

En este trabajo de investigación, para el diseño experimental de las microestructuras de solidificación se empleo la sección vertical a 5.3% at. Zn [10], del sistema ternario Al-Zn-Mg. Se realizo la caracterización microestructural, que junto con el uso del diagrama de fases, un análisis térmico de gráficos de temperatura vs. tiempo, datos termodinámicos y de difusión se obtuvieron las temperaturas de crecimiento, T_G , de las fases α -Al, intermetálico (τ) y eutéctico (α -Al+ τ) en las regiones $L+\alpha$ y $L+\alpha+\tau$ como una función de la velocidad del frente de solidificación V .

Se determino la distribución de soluto (Zn+Mg) de forma teórica y experimental sobre los brazos principales y secundarios de las dendritas columnares de fase α -Al solidificadas unidireccionalmente, en el rango de velocidades del frente de solidificación de 4×10^{-6} m/s hasta 1.7×10^{-4} m/s. Para la predicción se empleo el modelo teórico de solidificación dendrítica de aleaciones multicomponentes con diferentes coeficientes de difusión en el líquido [11-19]. Se hizo una comparación de los resultados teóricos y experimentales mostrando un buen acuerdo entre ellos mediante graficas de composición C^* contra V .





OBJETIVOS

Objetivo general

El objetivo central del proyecto de investigación, planteo el análisis de las microestructuras resultantes de la solidificación de la aleación ternaria Al-Zn-Mg, cuya velocidad de avance de la interfase, s/l , esta dentro del rango de velocidades de superenfriamiento constitucional y la preedición microestructural hasta la velocidad de estabilidad absoluta, utilizando las ecuaciones de subenfriamiento y distribución de soluto para aleaciones binarias y multicomponentes.

Objetivos particulares

Este proyecto de investigación se centro en el modelado matemático y experimental de la aleación ternaria Al-Zn (5.3at%)- xMg. La técnica experimental que se empleo fue la solidificación unidireccional (método Bridgman).

- Construcción de un sistema de solidificación direccional (tipo Bridgman), con el propósito de controlar los parámetros de solidificación como son: la velocidad de avance de la interfase sólido-liquido, V , y el gradiente de temperatura en el líquido, G_L , de la interfase sólido- líquido.
- Caracterización microestructural de las aleaciones solidificadas unidireccionalmente a diferentes velocidades del frente de solidificación.
- Determinar el efecto que produce la composición química de las aleaciones y la velocidad del frente de solidificación sobre los parámetros microestructurales como son: los espaciamientos dendríticos primarios, secundarios y los radios de la punta de las dendritas.
- Predicción de las microestructuras resultantes de la solidificación unidireccional mediante la construcción de curvas de temperatura de crecimiento, T_G , contra velocidad de avance, V , de la interfase sólido-liquido de los constituyentes en competencia en las regiones $L+\alpha$ y $L+\alpha+\tau$
- Determinación de la distribución de soluto (Zn+Mg) de manera experimental y teórica empleando el modelo de solidificación dendrítica de aleaciones multicomponentes con diferente coeficiente de difusión líquido





Bibliografía (Introducción)

- [1] W.J. Boettinger, S.R. Coriell, *Acta Materiala*, 48 (2000), p.43
- [2] Microestructura relacionada con morfología y eficiencia
- [3] W. Kurz; *Metallkunde*, 69, pp.433, 1978
- [4] J. Hunt and S.Z. Lu; *Met. And Mat. Transactions* 27A, pp. 611, 1996
- [5] J.A. Juarez-Islas, H.Jones; *The institute of Metals*, 421, pp.492, 1988
- [6] J.A Juarez Islas, *Materials Science and Engineering A*; accepted 10 August 2005
- [7] Chalmers, B., (ed.), *Principles of Solidification*, Willey, New Cork, 1964
- [8] W. W. Mullins and R.F. Sekerka, *J. Appl. Phys.*, 35 (1964) 444
- [9] M.Gündüz, E. Cadirli, *Materials Science and Enginnering A* 327 (2002) p.167
- [10] D.A Petrov, in: G. Petzow, G.E. Effemberg (Eds.), *Ternary Alloys*, vol 3, VCH Weinheim, Germany, 1986, p.57
- [11] H. Jones, *Scripta Mater.* 45 (2001) 95
- [12] J.D. Hunt, *Mater. Sci. Eng.* 65 (1984) 75
- [13] M.Rappaz, W.J. Boettinger, *Acta Mater.* 47 (1999) 3205
- [14] J.D. Hunt, S.Z. Lu, *Metall. Mater. Trans.* 27^a (1996) 611
- [15] K.A. Jackson, J.D. Hunt, *Trans. Metall. Soc. AIME* 236 (1966)1129
- [16] W. Kurz, D.J. Fisher, *Int. Metall. Rev.* 24 (1979) 177
- [17] J.A. Juarez Islas, *Materials Science and engineering* (in press)
- [18] M. Rappaz, W.J. Boettinger, *Acta Mater.* 47 (1999) 3205-3219
- [19] M. Rappaz, S.A. David, J.M Viutec, L.A. Boatner, *Metall. Trans.* 21^a (1990) 1753-1766





2. MARCO TEORICO

2.1 Introducción

En este capítulo se hace una descripción general del sistema de aleación Al-Zn-Mg, donde se muestran los diagramas de fases empleados para el estudio y la elaboración experimental de las aleaciones empleadas en este trabajo de investigación. Además se hace una descripción de las regiones presentes en los diagramas, particularmente las que se encuentran en el rango de composiciones que se estudian y de las fases que se presentan durante la solidificación. La técnica experimental que se utilizó para el estudio experimental y teórico fue la solidificación unidireccional, por lo tanto se describen los métodos básicos del control de la solidificación enfocados sobre la solidificación direccional.

Para entender los conceptos de solidificación y algunas teorías relacionadas se presenta una revisión general de las estructuras resultantes de la solidificación, considerando la solidificación desde el frente plano hasta la solidificación dendrítica, relacionando los conceptos de la distribución de soluto. Se presentan dos aspectos importantes como son: 1) el comportamiento de la punta de la dendrita, que en gran medida tiene una influencia sobre la velocidad de crecimiento de las fases, la morfología microestructural y/o espaciamientos dendríticos y 2) las escalas microestructurales como son, los espaciamientos dendríticos y los radios de las puntas de las dendritas, donde se mencionan los modelos teóricos más representativos para su predicción.

Al final de este capítulo se presentan los antecedentes sobre las temperaturas de crecimiento de las fases y la distribución de soluto de diversos sistemas de aleación y donde se contemplan los trabajos más recientes relacionados con el presente trabajo de investigación.

2.2 Descripción del sistema de aleación Al-Zn-Mg.

2.2.1 Aleaciones de aluminio

El aluminio es un metal ligero, con una densidad de 2.70 g/cm^3 , que es un tercio de la densidad del acero. Aunque las aleaciones de aluminio tienen propiedades a la tensión relativamente bajas comparadas con el acero, su relación resistencia – peso es excelente.

Las aleaciones de aluminio se pueden dividir en dos grandes grupos; aleaciones para forja y aleaciones para fundición, de acuerdo con el método de fabricación.

Las aleaciones para forja, que se conforman mediante deformación plástica, tienen composiciones y microestructuras significativamente diferentes a las aleaciones para fundición, lo cual refleja las diferentes condiciones del proceso de manufactura. Dentro de cada grupo principal las aleaciones se dividen en dos grupos: aleaciones tratables térmicamente y aleaciones no tratables térmicamente. Las primeras son endurecidas por envejecimiento, mientras que las segundas se endurecen por medio de un endurecimiento por solución sólida, por deformación o por dispersión [1].





2.2.2 Aleación Al-Zn-Mg

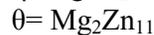
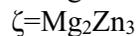
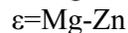
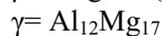
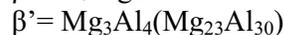
La aleación Al-Zn-Mg que se utiliza en este trabajo de investigación se clasifica dentro del grupo de aleaciones para forja endurecibles por envejecimiento, cuya designación numérica es 7xxx, donde el primer número especifica los principales elementos de aleación y los números restantes se refieren a la composición específica de la liga o aleación. Las aleaciones de este tipo son también consideradas como terciarias endurecibles por envejecimiento.

En cada aleación, se forman varios precipitados coherentes antes de que se produzca la fase de equilibrio final [2]. Estas aleaciones son utilizadas en la construcción aeronaval, en la industria aeroespacial y otras aplicaciones estructurales.

Como aleaciones tratadas térmicamente, la alta solubilidad del magnesio y zinc en el aluminio es explotada para obtener un esfuerzo a la tensión que el aluminio puro no tiene. El magnesio y el zinc contribuyen al endurecimiento de la aleación con la formación de zonas de Guinier – Preston (GPI, GPII) y precipitados, estos modifican el parámetro de red del aluminio por esfuerzo interno, de modo que el movimiento de las dislocaciones es detenido y la aleación se endurece [3]

2.2.3 Diagrama de Fases Al-Zn-Mg

El sistema Al-Zn-Mg fue investigado inicialmente por Eger [4] mediante análisis térmico y metalográfico, reportando resultados de acuerdo con el diagrama de fases ternario Al-Zn-Mg (figura 2.1) [5]. Las fórmulas químicas de las fases que se presentan en el diagrama ternario Al-Zn-Mg son las siguientes [4-7]:



En este sistema de aleación existen dos fases intermetálicas ternarias, τ y φ que cristalizan desde el líquido. Además hay tres componentes de solución sólida, Al, Mg y Zn, dos fases intermetálicas binarias Al-Mg, β y γ cinco fases intermetálicas Mg-Zn, δ , ε , ζ , η y θ que entran en equilibrio con el líquido ternario.

La combinación de estas doce fases forman parte de cuatro reacciones eutécticas ternarias y ocho reacciones peritécticas ternarias. Cuatro reacciones eutécticas tipo binarias y una reacción peritéctica tipo binaria están presentes en los sistemas ternarios cuasibinarios y pseudobinarios.



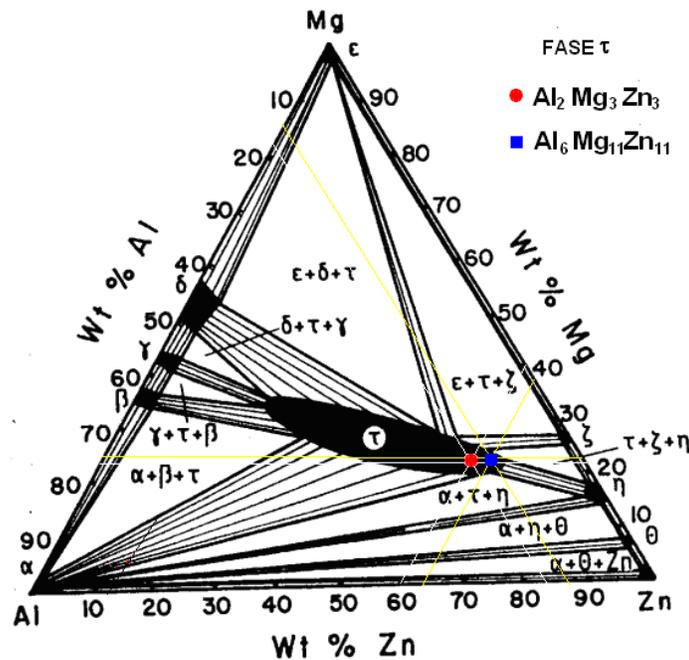


Figura 2.1. Diagrama de fases ternario, Al-Zn-Mg a 25 °C [5]

Los estudios de los diagramas de fases del sistema de aleación Al-Zn-Mg (Eger, 1913; Köster y Wolf, 1936; Köster y Dullenkopf, 1936; Riederer, 1936; Fink y Willey, 1937; Little, Raynor y Hume-Rothery, 1943) han mostrado que la fase ternaria τ cristaliza dentro de un amplio rango de composiciones. Se ha denominado a la fase τ con la fórmula $\text{Al}_6\text{Mg}_{11}\text{Zn}_{11}$ (14%wt. Al, 23%wt. Mg y 63%wt. Zn) y recientemente con la fórmula $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$ (17%wt. Al, 22.1%wt. Mg y 60.9%wt. Zn), ambas composiciones se encuentran dentro del rango de composiciones de la fase τ como se observa en el diagrama de fases de la figura 2.1.

Laves y colaboradores en 1935 y más adelante Bergman, Waugh y Pauling en 1957 reportaron que la fase τ tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo con $a_0=14.14\text{\AA}$ con 162 átomos por celda unidad correspondiente a la fórmula $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$ a una composición de 22.1wt%Mg, 60.9wt%Zn y 17wt%Al ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$).

La fase ternaria τ se forma por una reacción peritectica entre el líquido y la fase η a 535°C (995 F). Esta fase llega a estar en equilibrio con todas las fases del sistema de aleación, excepto con las fases δ , ζ y θ del sistema binario Mg-Zn.

La mayoría de las aleaciones de aluminio se encuentran formadas por una matriz de solución sólida con fases dispersas formadas por los elementos de aleación. La relación Zn/Mg controla el comportamiento que tiene el Zn dentro de la aleación. De esta forma, con una razón por arriba del 2%at., se forma la fase MgZn_2 , mientras que con relaciones por debajo de 2%at., se presenta la fase $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$. En la tabla 2.1 se enlistan las probables fases que se pueden formar en las aleaciones Al-Zn-Mg [8-12].





Tabla 2.1 Fases probables para la aleación Al-Zn-Mg [8-12]

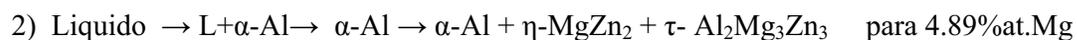
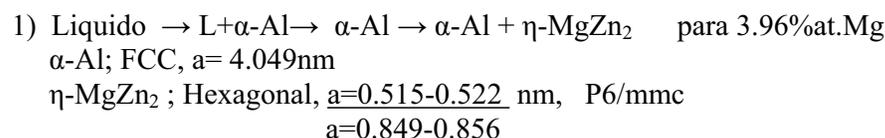
Mg>1%	Mg en solución sólida
Zn/Mg<<1	Mg ₅ Al ₈
Zn/Mg=1-2	Mg ₃ Zn ₃ Al ₂
Zn/Mg>2.2	MgZn ₂
Con Si	Mg ₂ Si
Cu>Mg	CuMgAl ₂
Cr>Mg	Cr ₂ Mg ₃ Al ₁₈
Mn>Mg	(MgMn) ₃ Al ₁₀
Zn>3%	Zn en solución sólida
	Zn<3%
Zn/Mg<2.2	Mg ₃ Zn ₃ Al ₂
Zn/Mg>2	MgZn ₂
Mn>Zn	Mn ₃ ZnAl ₂₄

Bajo condiciones de equilibrio el magnesio y el zinc pueden ser completamente disueltos, además presentan una solubilidad suficientemente alta para disolverse completamente. En aleaciones homogeneizadas adecuadamente, el volumen de los elementos aleantes Zn y Mg se encuentran en solución sólida y solo son visibles fases en cantidades pequeñas. La mayoría de las microestructuras de colada consisten principalmente de dendritas con eutécticos entre los brazos dendríticos.

La figura 2.2 muestra la sección vertical del diagrama de fases ternario Al-Zn-Mg a cantidad constante de 5.3at%Zn [13]. El rectángulo vertical que se observa en esta figura, indica la región utilizada para el diseño de las aleaciones que se estudian en este trabajo de investigación.

Como observa en esta figura, existen dos zonas de interés; la región L+ α y L+ α + τ . Durante la solidificación de la aleación líquida en la región L+ α , la única fase que crece es la α -Al hasta que la interfase sólido-líquido alcanza la región L+ α + τ , donde la fase τ empieza a crecer simultáneamente con la fase α -Al. La fase τ , no solamente se encuentra como precipitados en la matriz de aluminio, sino que también como un constituyente del eutéctico [14].

Las fases probables para las aleaciones bajo estudio, se pueden predecir mediante ciertas reacciones que tienen lugar durante la solidificación del material [7]:





3) Líquido \rightarrow L+ α -Al \rightarrow L+ α -Al+ τ \rightarrow α -Al + τ - Al₂Mg₃Zn₃ para 5.49 < %at.Mg > 11.53
 τ - Al₂Mg₃Zn₃; bcc, a= 1.416 nm, Im-3

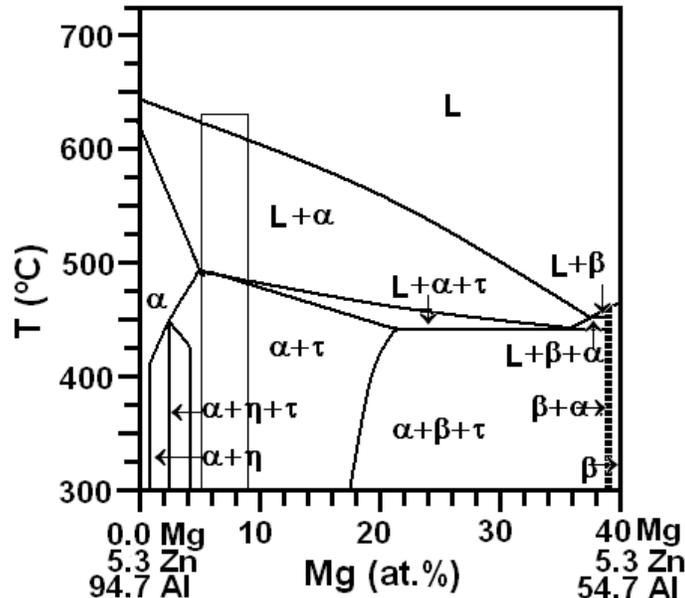


Figura 2.2. Sección vertical del diagrama de fases ternario Al-Zn-Mg a 5.3at%Zn [13]. El rectángulo vertical indica la región de las aleaciones que se estudiaron en este trabajo de investigación.

2.2.4 Precipitación de la fase τ

La precipitación en aleaciones Al-Zn-Mg, involucra estados que dependen de la composición de la aleación y de la relación Zn:Mg. Para aleaciones con una razón Zn: Mg baja, puede precipitar la fase intermedia τ' de estructura cúbica y composición Al₂Mg₃Zn₃ (también conocida como Mg₃₂(Al, Zn)₄₉ para dar lugar a la formación de la fase en equilibrio τ de la misma composición. La fase τ - Al₂Mg₃Zn₃, ha sido hallada para contenidos de zinc desde 0.68 at% [15], los principales estudios de esta fase son para mejorar la resistencia al agrietamiento por corrosión con esfuerzo.

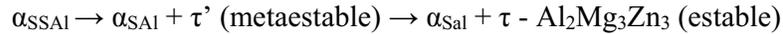
Durante la precipitación de la fase τ , se asume que se forma a partir de la solución sólida sobresaturada α_{SSAl} , a una temperatura de 400°C, La solución sólida sobresaturada de α -Al (α_{SSAl}) se obtiene por un tratamiento de homogenización (calentamiento a una temperatura suficientemente alta para disolver los componentes minoritarios dentro del material base, seguido por el templeado a temperatura ambiente para retener al soluto metaestable.

El proceso de descomposición de la fase Al (α_{SSAl}) ocurre por envejecimiento natural a temperatura ambiente [16].





La reacción de transformación de la fase τ - $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ es la que sigue:



La fase metaestable τ' , tiene una estructura cúbica ($a_{\tau'}=1.450$ nm), su orientación con respecto a la matriz es:

$$(100)_{\tau'} // (111)_{\text{Al}}; \quad [010]_{\tau'} // [112]_{\text{Al}} \quad [7]$$

La fase en equilibrio τ - $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$, inicialmente fue determinada por Laves y colaboradores en 1935 [44], es isomorfa con la fase CuMg_4Al_6 . Tiene una estructura cristalina bcc designada por el símbolo Pearson C1162, su grupo espacial es el $\text{Im}\bar{3}$ con 204 átomos. Su orientación con respecto a la matriz de α -Al, es la que sigue:

$$(100)_{\tau'} // (112)_{\text{Al}}; \quad [001]_{\tau'} // [1-10]_{\text{Al}} \quad [7]$$

2.2.5 Estructuras de las aleaciones eutécticas.

Las estructuras eutécticas pueden formar una serie regular de laminillas, fibras, agujas esféricas, varillas, etc. Su morfología está en función de la naturaleza, cantidad de las fases presentes y condiciones de solidificación [17]. Se han observado hasta cuatro fases creciendo simultáneamente durante la solidificación, sin embargo muchos de los eutécticos usados tecnológicamente consisten de dos fases [18].

La microestructura eutéctica tiene ciertas características similares que permiten clasificarlas por su estructura. Cuando se interpretan las estructuras eutécticas se debe considerar: 1) el tipo de fases dictada por su cantidad y crecimiento cinético, 2) la escala del tamaño de las fases, las cuales se determinan por la forma de la interfase sólido-líquido y la velocidad de solidificación, 3) el rango de composición.

Cuando existen dos fases con una fracción de volumen aproximado, existe una preferencia para la formación de estructuras laminares. Por otro lado, si una fase está presente con una pequeña fracción de volumen, existe una tendencia para formar una fase en forma de fibras.

Cuando la fracción de volumen de una fase es menor que 0.3, el eutéctico probablemente será fibroso. Si el valor se encuentra entre 0.3 y 0.5, el eutéctico tenderá a ser laminar.

Sin embargo las estructuras eutécticas son más complejas de lo que implica este modelo sencillo, el cual es usado para considerar tres de sus características individuales: estructura de partícula, estructura de colonia y estructura de grano.

La partícula de una fase tiene generalmente dimensiones micrométricas. Su tamaño y forma afectan fuertemente las propiedades físicas y mecánicas de los agregados eutécticos. El tamaño y forma son afectados por la velocidad de solidificación, gradientes térmicos, enlaces atómicos, factores cristalográficos, energía interfacial, contenido de impurezas y composición de la aleación.





En el sistema de aleación Al-Zn-Mg, los eutécticos de bajo punto de fusión y algunos eutécticos ternarios no se han identificado con certeza. El eutéctico cuasi – binario α -Al- τ ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$) a 489°C requiere una relación de Zn/Mg de 2.5; así en muchas aleaciones, los eutécticos con temperaturas de formación mas bajas, son cualquiera de las fases ternarias Al- Mg_5Zn_8 , α -Al - $\tau(\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3)$ a 450°C o mas comúnmente, Al- Mg_3Zn_3 , Al-Al₂MgZn₂ a 475°C .

2.3 Solidificación

2.3.1 Solidificación direccional

La solidificación es una de las técnicas de procesamiento de materiales más importantes, las propiedades de los materiales solidificados dependen en gran medida de la microestructura la cual es gobernada por las condiciones bajo las cuales el material solidifico y del diagrama de fases. Por consiguiente, para obtener un producto con propiedades específicas, es importante identificar los parámetros del proceso de una aleación dada para una microestructura deseada.

El desarrollo de la microestructura depende de la manera en la cual el calor latente de fusión es extraído fuera de una interfase sólido – líquido. Dos condiciones distintas de flujo de calor pueden presentarse; el crecimiento libre o crecimiento restringido [20-21].

En crecimiento libre, donde la solidificación ocurre en un metal subenfriado, el calor latente es disipado a través del líquido. En el crecimiento restringido el calor latente es llevado fuera a través del sólido y el gradiente de temperatura en el líquido frente de la interfase es positivo. Esta condición de crecimiento restringido da lugar a la solidificación direccional.

En solidificación direccional, además de interfases dendríticas y eutecticas, también se pueden presentar interfases de morfologías planares, celulares o dendríticas celulares. Las microestructuras de una aleación dependen en gran medida de la velocidad de crecimiento y de los gradientes de temperatura impuestos por el sistema.

2.3.2 Procesos de solidificación direccional

La técnica de solidificación direccional (SD) es usada fundamentalmente para estudios en evolución de las microestructuras, también para producir dispositivos para usos comerciales. Las técnicas experimentales actuales, aunque en principio son similares, varían en el diseño, así como en el tamaño y forma del material a ser solidificado.

Las ideas básicas de la tecnología empleada en (SD) se ilustran en la figura 2.3. Dos componentes principales son: (1) el calentador, el aislante, y la cámara de enfriamiento para establecer un gradiente de temperatura a lo largo de la muestra, y (2) un mecanismo para solidificar la aleación (crisol). La parte de la muestra en el calentador es líquida, mientras que la parte de la muestra en la cámara de enfriamiento es sólida. La interfase sólido- líquido se localiza entre la zona caliente y fría.





El aislante es usado para proporcionar un perfil de flujo de calor unidireccional, de tal forma que las líneas de flujo de calor cercanas a la interfase están hacia abajo y son paralelas al eje del tubo de la muestra. Una vez establecido el gradiente de temperatura deseado G_L , la solidificación de la aleación se logra por una de las tres formas siguientes:

- 1) El tubo que contiene la aleación se mueve hacia debajo de la cámara de enfriamiento a velocidad constante. Después de un estado inicial, la interfase sólido-liquido se mueve a la misma velocidad del tubo.
- 2) La aleación en el crisol se mantiene fijo, el calentador, el aislante y la cámara de enfriamiento se mueven a velocidad constante.
- 3) El crisol que contiene la aleación y el gradiente de temperatura se mantienen fijos, pero la temperatura del calentador y de la cámara de enfriamiento se reducen sincronizadamente a velocidad constante de tal forma que el gradiente de temperatura no se altere.

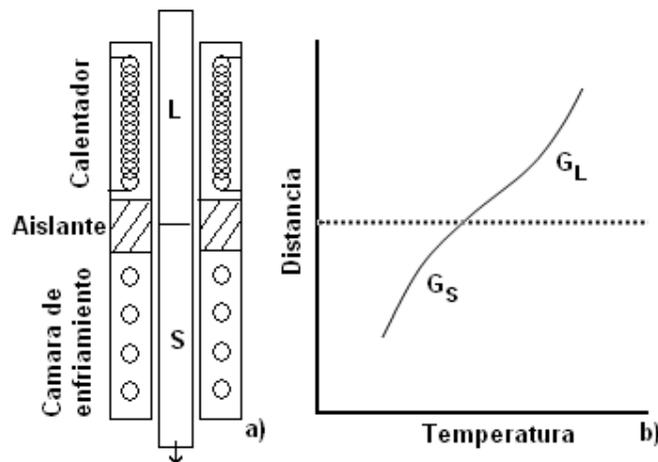


Figura 2.3 a) Esquema del proceso de solidificación unidireccional. El calentador, el aislante y la cámara de enfriamiento producen un gradiente específico como se muestra en b)

En el proceso de SD el gradiente de temperatura, G_L , en la interfase sólido-liquido, la velocidad de la interfase, V , y la composición de la aleación C_0 , pueden ser variados independientemente para que el efecto de cada variable en la evolución de la microestructura pueda ser evaluada de forma individual. Debido a esta habilidad para aislar cada variable experimental, la técnica SD, es una herramienta muy útil para estudiar los aspectos fundamentales de la correlación entre la microestructura y las variables de proceso.

Debido a que las variables G_L pueden ser controladas de manera independiente, un alto grado en el control de la microestructura se puede lograr con la técnica de SD, por lo que es ideal para el crecimiento de monocristales; estos se pueden obtener bajo condiciones de gradientes de temperatura G_L grandes a velocidades de crecimiento lentas. Estas condiciones favorecen el crecimiento de una interfase sólido-liquido planar, las cuales permiten que se forme un cristal de composición uniforme [23].





Las aleaciones solidificadas direccionalmente exhiben estructuras columnares en donde todos los límites de grano son paralelos a la dirección de crecimiento. La ausencia de límites transversales mejora significativamente las propiedades de alta temperatura. Esta técnica es empleada para producir aspas de turbinas con estructura de grano columnar. Las condiciones de solidificación direccional también se presentan en los procesos de soldadura.

2.3.3 Métodos básicos de control de la solidificación.

La figura 2.4 ilustra dos procesos de solidificación diferentes, en la figura 2.4a, el calor es extraído de manera estacionaria por el movimiento del crisol a una velocidad, V , fija a través de un perfil de temperatura impuesto por el calentador. El proceso es usado usualmente para crecimiento de monocristales o solidificación direccional, en el cual se puede controlar la velocidad de crecimiento, V (la cual no necesariamente es igual a la velocidad del crisol), y el gradiente de temperatura, G , por separado. Si V no es muy grande, el flujo de calor y la solidificación son unidireccionales. La velocidad de enfriamiento en un lugar S a tiempo t esta dada por [24-26]:

$$\dot{T}_{S+\varepsilon} = \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_{S+\varepsilon} = \left(\frac{\partial T}{\partial z'} \frac{\partial z'}{\partial t} \right)_{S+\varepsilon} = G \cdot V_{S+\varepsilon} \quad (2.1)$$

Donde la posición dependiente del tiempo de la interfase sólido- líquido es $s = z' - z$, y z' es la coordenada con respecto al sistema (el crisol), y z es la coordenada con respecto a la interfase sólido -líquido en movimiento, y ε es una cantidad pequeña con respecto a s . V es la velocidad de movimiento de la interfase y G_L es el gradiente térmico en el líquido cuando $z = s + \varepsilon$ o el gradiente térmico en el sólido cuando $z = s + \varepsilon$ (llamado G_s). Debido a las diferencias en la conductividad del sólido y del líquido, y a la evolución del calor latente en la interfase sólido- líquido móvil, $G_L \neq G_s$

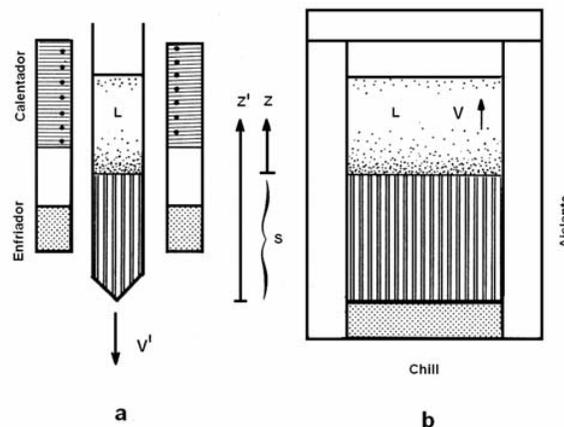


Figura 2.4 Métodos básicos para el control de la solidificación direccional





Sin extracción del calor no hay solidificación, el líquido debe ser enfriado a la temperatura de solidificación y después el calor latente de solidificación que aparece en la interfase sólido líquido en crecimiento debe ser extraído. En la solidificación direccional (tipo Bridgman) mostrado en la figura 2.4a, el crisol se desliza a través de un gradiente de temperatura constante, G_L , a una velocidad uniforme, V , y por lo tanto se obtiene una microestructura uniforme a través de la muestra.

El método es restringido para muestras de diámetros pequeños y es caro porque es lento, donde el calor debe ser suministrado durante la solidificación para mantener el gradiente de temperatura positivo. Por estas razones se emplea solo para propósitos de investigación y para crecimiento de monocristales, b) Los beneficios de direccionalidad, se obtienen en un mejor control de las propiedades y ausencia de macrosegregación detrimental. Es importante mantener las condiciones uniformes, de lo contrario la microestructura no podría ser totalmente uniforme a lo largo de la muestra debido a que la velocidad de crecimiento, V y el gradiente de temperatura disminuyen cuando la distancia desde la zona fría (chill) aumenta [27].

Las morfologías de las interfases de solidificación han sido estudiadas desde hace cuatro décadas, donde los estudios se han enfocado en la predicción de las condiciones de crecimiento para el desarrollo de inestabilidades en la interfase sólido-líquido y en las escalas microestructurales, tales como son; los espaciamientos dendríticos primarios λ_1 [28], secundarios λ_2 [29], y radio de las puntas de las dendritas R [30] principalmente como una función de las condiciones de solidificación. Más adelante se hace una descripción teórica mas completa sobre las escalas microestructurales.

En los experimentos de solidificación direccional, la interfase planar llega a ser inestable en el límite de grano, y entonces la interfase entera desarrolla un perfil periódico. Cuando la velocidad de la interfase aumenta, se desarrolla un patrón celular el cual subsecuentemente se transforma en una estructura dendrítica. La transformación de un líquido en un sólido involucra la creación de interfases sólido líquido curvas (con efectos de capilaridad) y el flujo de calor microscópico (también soluto en el caso de aleaciones).

2.3.4 Microestructuras de solidificación

En un sistema donde se pueden observar como afectan las condiciones del proceso de solidificación sobre las microestructuras es en un lingote o fundición, en el que se pueden distinguir tres zonas de microestructuras diferentes. En la interfase molde-metal, la velocidad de enfriamiento es alta debido a la baja temperatura del molde. Consecuentemente, muchos granos finos nuclean en la superficie del molde e inmediatamente después se forma una zona de granos equiaxiales. Estos granos rápidamente llegan a ser dendríticos y desarrollan brazos o ramas los cuales crecen a lo largo de direcciones cristalográficas preferenciales ($\langle 001 \rangle$ en el caso de cristales cúbicos).

El crecimiento competitivo entre los granos equiaxiales externos orientados causa que aquellos que tienen una dirección de crecimiento preferencial (paralelos y opuestos a la dirección del flujo de calor) eliminen a los otros. Esto es debido a que sus velocidades de enfriamiento les permitan dominar la morfología de la interfase sólido-líquido, esto lleva a la formación de una zona columnar característica [31,33].





Frecuentemente se observa que se forma otra zona equiaxial en el centro de la fundición, principalmente como un resultado de la fragmentación de algunos brazos dendríticos dentro del líquido remanente ligeramente subenfriado. La figura 2.5 muestra el campo de temperatura en varias estructuras de fundición; estas son: interfase planar (a) granos columnares) o dendritas térmicas, (b) granos equiaxiales) en materiales puros y dendritas generadas por soluto en aleaciones, figura 1(c y d).

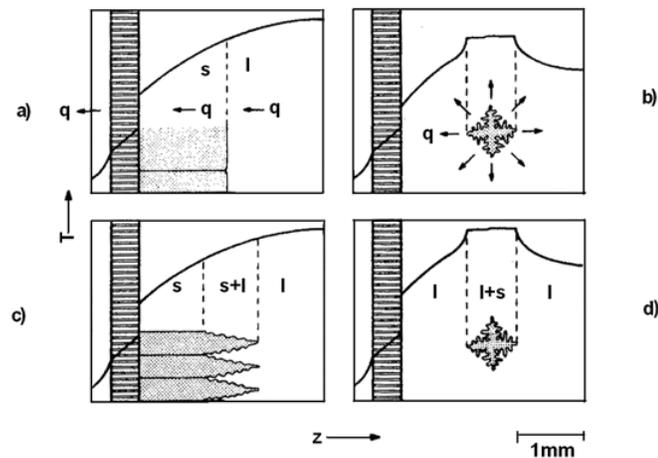


Figura 2.5 Morfología de la interfase sólido-líquido y la distribución de la temperatura [16].

En el caso de un metal puro (a, b) que solidifica hacia el interior del molde desde la pared, los granos columnares; a) poseen una interfase plana y crecen en una dirección antiparalela al flujo de calor. Dentro de la región equiaxial del metal puro b), los cristales son dendríticos y crecen radialmente en la misma dirección de flujo de calor. Cuando los elementos de aleación están presentes, la morfología de los cristales columnares c) generalmente son dendríticos. La morfología equiaxial en la aleación d) es casi indistinguible en comparación con los metales puros, aunque puede existir una diferencia en la escala relativa de las dendritas. Esto es porque el crecimiento en un metal puro es controlado por el flujo de calor, mientras que el crecimiento en las aleaciones es controlado principalmente por la difusión de soluto.

Se observa que en el crecimiento columnar la parte más caliente del sistema es el metal fundido, mientras que en la solidificación equiaxial los cristales son las partes más calientes. Esto significa que el metal fundido está siempre por debajo del punto de fusión (subenfriado) antes que los cristales equiaxiales puedan crecer [34].

Los granos columnares pueden crecer desde el molde (el cual es el disipador de calor) en una dirección opuesta al flujo de calor, mientras que los granos equiaxiales crecen en un metal líquido subenfriado el cual actúa como disipador de calor. Así la dirección de crecimiento y la dirección del flujo de calor son las mismas en crecimiento equiaxial.

La forma de una microestructura no solo depende de las condiciones de enfriamiento sino que también de la composición de la aleación.





Existen básicamente dos tipos de morfologías de crecimiento, esta son las dendríticas y eutécticas. Generalmente se presenta una mezcla de ambas morfologías.

Es importante entender como varias microestructuras son influenciadas por la composición de la aleación y por las condiciones de solidificación. Por fortuna, se puede reducir el estudio a dos formas morfológicas principales: dendríticas y eutécticas. Con esto se pueden distinguir: a) sustancias puras que solidifican en forma planar o dendrítica, b) dendritas de solución sólida (con o sin precipitados interdendríticos), c) dendritas con eutéctico en los espacios interdendríticos y d) eutéctico [35].

2.3.5 Efectos de la Capilaridad

En cualquier área de la interfase sólido- líquido, A , se asocia un exceso (interfase) de energía la cual es requerida para su creación, por lo tanto, sistemas heterogéneos o partes de sistemas que poseen una relación grande A/v estará en un estado de alta energía y por lo tanto inestable con respecto a un sistema de baja relación A/v . La velocidad relativa puede ser expresada por la temperatura de equilibrio entre ambas fases (punto de fusión).

El cambio en el punto de fusión es debido al efecto de la curvatura K , frecuentemente llamada la curvatura o subenfriamiento de Gibbs – Thompson, que se expresa [36]:

$$\Delta T_f = K\Gamma \quad (2.2)$$

La curvatura, K , y el coeficiente Gibbs-Thompson, Γ , son definidos para que un subenfriamiento positivo (disminuye el punto de fusión en equilibrio) sea asociado con una parte de la interfase sólido-líquido la cual es convexa hacia la fase líquida. La curvatura puede ser expresada como:

$$K = \frac{dA}{dv} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (2.3)$$

Donde r_1 y r_2 son los radios principales de la curvatura. La curvatura total de una esfera es $2/r$ la superficie cilíndrica es $1/r$. El coeficiente Gibbs- Thompson esta dado por:

$$\Gamma = \frac{\sigma}{\Delta S_f} \quad (2.4)$$

Para metales, Γ es del orden de 10^{-7} Km. El efecto de la energía de la interfase sólido-líquido, σ , solo es importante para morfologías que tienen un radio menor de $10\mu\text{m}$. Estos incluyen núcleos, perturbaciones de interfase, puntas de dendritas, y fases eutécticas [37].

2.3.6 Solidificación de frente plano de aleaciones de una fase.

Se ha mencionado que el control del frente plano durante la solidificación de aleaciones es usado en la práctica de crecimiento de monocristales, refinado de metales, y para obtener un control uniforme o no uniforme de la composición dentro de material solidificado.





Las aplicaciones comerciales más importantes de este tipo de solidificación son para los crecimientos de cristales de semiconductores, de óxidos por sistemas láser y para aplicaciones ópticas.

La solidificación de muchos metales y no metales desde la fase líquida se lleva a cabo tomando en cuenta el equilibrio de la interfase sólido-líquido durante el crecimiento. Es decir puede haber gradientes grandes de concentración en el sólido y en el líquido durante la solidificación, pero hay solo una barrera despreciable de transporte de átomos a través de la interfase.

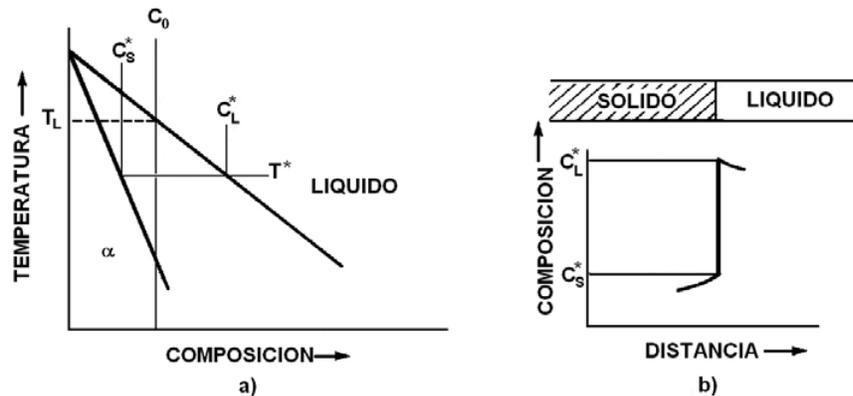


Figura 2.6 Solidificación de una aleación con equilibrio en la interfase sólido-líquido. (a) diagrama de fases, b) perfil de composición a través de la interfase [38].

Considerando un monocristal de una aleación de composición C_0 (figura 2.6) creciendo con frente plano, el equilibrio en la interfase sólido líquido puede ser logrado a temperaturas por debajo de la temperatura liquidus T_L . Si la solidificación ocurre a una temperatura T^* , la condición de equilibrio en la interfase requiere que las composiciones del líquido y sólido en la interfase C_L^* y C_S^* , respectivamente, se fijen por el diagrama de fases.

Las composiciones lejos de la interfase sólido-líquido pueden ser muy diferentes, la condición de equilibrio en la interfase requiere que T^* se especifique y que las composiciones C_L^* y/o C_S^* se fijen por el diagrama de fases. En la solidificación descrita bajo estas condiciones, es conveniente definir una proporción de partición en equilibrio k de la forma:

$$k = C_S^*/C_L^* \quad (2.5)$$

Cuando la línea liquidus y solidus son rectas procedentes de la composición del solvente puro como en la figura 2.6, k es una constante. En varias expresiones derivadas, k se asume constante para simplificar las expresiones matemáticas. Cuando k varía significativamente, la solución de varias expresiones diferenciales se obtienen por solución de métodos numéricos.

Además se asume que k es menor que la unidad; es decir como se muestra en el diagrama de fases de la figura 2.6 con pendientes hacia abajo (negativas) de las líneas solidus y liquidus [38].





Existen dos parámetros importantes en un sistema de aleación, estos son: 1) el intervalo de temperatura liquidus-solidus para una aleación de composición C_0 :

$$\Delta T_0 = -m\Delta C_0 = (T_L - T_S) \quad 2.6)$$

y 2) La diferencia de concentración entre los contenidos de soluto en el líquido y el sólido a la temperatura solidus de la aleación:

$$\Delta C_0 = C_0 (1-k)/k \quad 2.7)$$

Donde m es la pendiente de la línea liquidus, su valor es negativo cuando k es menor que la unidad y positivo cuando k es mayor que k , esto es para que el producto de $(k-1)m$ sea siempre positivo.

2.3.7 Solidificación en equilibrio.

La solidificación en el crecimiento de un cristal casi nunca es lo suficiente lenta para acercarse al equilibrio, aunque tal solidificación es posible y resultaría cuando $L^2 \ll D_S t$, donde L es la longitud del cristal crecido, D_S es el coeficiente de difusión del soluto en el sólido, y t es el tiempo. Además de la suposición anterior, la solidificación en equilibrio se efectúa con difusión completa en el estado líquido y difusión completa en el estado sólido [33].

Considerando un crisol de longitud L conteniendo a una de aleación líquida de composición inicial C_0 , y el enfriamiento de principio a fin. El primer sólido comienza a formarse a T_L con una composición kC_0 , mas baja en soluto que la composición inicial del líquido. En balance, el soluto es rechazado de la interfase sólido – líquido y se difunde en el líquido, figura 2.7a.

Durante la solidificación, el líquido y el sólido llegan a enriquecerse en soluto; a una temperatura T^* , el sólido de composición C_S^* se forma en equilibrio en la interfase con el líquido de composición C_L^* . Suponiendo la difusión en el sólido y en el líquido completa, el sólido entero llegara a tener una composición uniforme $C_S = C_S^*$ y de la misma forma el líquido entero tendrá una composición uniforme $C_L = C_L^*$, figura 2.7b. A una temperatura T^* el balance general del material (conservando los átomos de soluto) se escribe:

$$C_S f_S + C_L f_L = C_0 \quad 2.8)$$

Donde f_S y f_L son fracciones de sólido y líquido en peso, respectivamente. Esta es una simple regla de la palanca en equilibrio, la cual puede ser resuelta fácilmente para una fracción solidificada a una temperatura dada, donde $f_S + f_L$ son igual a uno. A pesar del equilibrio durante la solidificación, una sustancial redistribución de soluto ocurre durante la solidificación; el material es homogéneo solo antes y después de la solidificación.



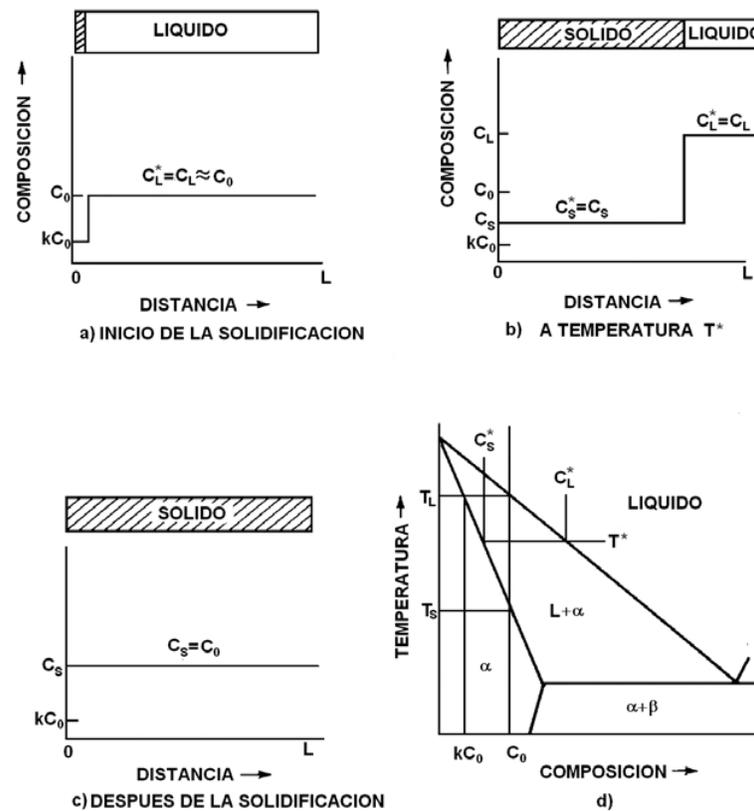


Figura 2.7 Redistribución de soluto en solidificación de una aleación de composición C_0 . (a) Al inicio de la solidificación; (b) a la temperatura T^* ; (c) después de la solidificación; (d) diagrama de fases [38].

2.3.8 Solidificación sin difusión en el sólido

La solidificación con frente plano se obtiene de tres maneras:

- 1) A partir de un metal idealmente puro.
- 2) Con una aleación solidificada con un gradiente de temperatura en el líquido G_L , lo suficientemente grande y una velocidad de crecimiento, V , lo suficientemente baja y,
- 3) Una velocidad de crecimiento alta (mayor a la de estabilidad absoluta V_a).

La primera opción es de poco interés, excepto cuando se trata de una aproximación básica, para el tratamiento de problemas de flujo de calor durante la solidificación de colada de lingotes, los cuales solidifican sobre un rango de temperatura muy pequeño.

La segunda aproximación es la base tecnológica del crecimiento de cristales y la tercera es un proceso, el cual surge de las nuevas técnicas de solidificación rápida [39].

Los principios básicos de todas las técnicas de crecimiento de cristales se basan en mantener un gradiente de temperatura G_L , positivo a través de la interfase sólido-líquido y en controlar independientemente este gradiente, de tal manera que la interfase sólido-líquido avance a una velocidad controlada.





El balance de calor en la interfase plana para el crecimiento de cristales esta dado por [40]:

$$K_S G_S - K_L G_L = \rho_s H V \tag{2.9}$$

Donde K_s y K_L son las conductividades térmicas del metal sólido y líquido, respectivamente; G_s y G_L son los gradientes de temperatura en la interfase sólido – líquido en el sólido y en el líquido, respectivamente; ρ_s es la densidad del metal sólido y H es el calor de fusión. La velocidad de crecimiento, V , es independiente (no del valor absoluto del gradiente de temperatura) de la diferencia entre $K_S G_S$ y $K_L G_L$, debido a que los gradientes de temperatura pueden controlarse independientemente de la velocidad de crecimiento.

Esta es una característica muy importante de los hornos que se utilizan para el crecimiento de monocristales, debido a que durante el crecimiento de cristales de alta pureza, se requieren de gradientes de temperatura muy grandes y velocidades de crecimiento bajas. La característica básica de los hornos de crecimiento de cristales, radica en que se pueda controlar el flujo a través de la interfase sólido – líquido.

Para el caso ideal de una difusión completa de soluto en el líquido (o una convección muy vigorosa), difusión despreciable de soluto en el sólido y equilibrio cinemático en la interfase sólido-líquido, la distribución de soluto durante el crecimiento del grano en el líquido durante la solidificación, esta dada por la ecuación de Scheil [41], la cual se expresa (con la relación de la constante de partición $k = C_S / C_L$) como:

$$C_L = C_0 f_L^{(k-1)} \tag{2.10}$$

Donde C_L y f_L son la concentración de soluto en el líquido y fracción líquida, respectivamente, C_0 es la composición inicial de la aleación, C_L puede escribirse también, en términos de la composición del sólido en la interfase, C_S^* , y la fracción del sólido, f_s :

$$C_S^* = k C_0 (1 - f_s)^{(k-1)} \tag{2.11}$$

Esta ecuación también describe la composición final del sólido a lo largo de la longitud del cristal, ya que se considera que no ocurre difusión de soluto en el sólido durante o después de la solidificación. En los procesos reales de crecimiento de cristales, la difusión de soluto en el líquido no es completa, por lo que se tendrá una acumulación de este soluto, que formara una capa límite enfrente de la interfase sólido – líquido, Cuando en esta interfase se tiene algo de convección, el espesor de esta capa límite toma un valor igual a $\delta (= 2D/V)$ el cual es normalmente mas pequeño que la longitud del baño líquido.

Por conveniencia, se define un coeficiente de partición efectivo k' , el cual es igual a la composición del sólido que se forma, C_S^* dividido entre la composición del metal líquido (fuera de la capa límite) la relación entre k' y k esta dada por:

$$k' = k/k + (1-k) e^{-(V \delta / D)} \tag{2.12}$$

Donde, D_L es el coeficiente de difusión del soluto en el líquido. Esta expresión es de gran utilidad debido a que relaciona la composición del sólido que se forma durante el crecimiento de cristales con la composición de la aleación y las condiciones de crecimiento.





Esta expresión también puede utilizarse para describir la distribución de soluto en crisoles de tamaño finito, tomando en cuenta que el espesor de la capa límite, es pequeña comparada con la longitud del crisol.

Cuando esto es verdadero, se tiene un equilibrio dinámico entre el líquido y el sólido en crecimiento, por lo que ecuaciones idénticas a 2.10 y 2.11, pueden derivarse, solo que en este caso, el coeficiente de partición de equilibrio, k , se reemplaza por el coeficiente de partición efectivo, k' :

$$C^*_S = k' C_0 (1 - f_s)^{(k'-1)} \quad 2.13a$$

$$C_L = C_0 f_L^{(k'-1)} \quad 2.13b$$

Donde C_L es la composición del líquido y $k' = C^*_S / C_L$.

Las ecuaciones 2.13a y 2.13b constituyen una ecuación modificada de la segregación normal. De la ecuación 2.12 se observa que el valor mínimo para k' se tiene cuando $V \delta / D_L \ll 1$, esto es, a bajas velocidades de crecimiento, una alta difusión de soluto en el líquido y una máxima agitación, siendo δ un mínimo. En este caso límite, la distribución de soluto se describe de acuerdo al caso especial mencionado, cuando se tiene una difusión de soluto infinita en el líquido. El valor máximo de k' ($=1$) se obtiene cuando $V \delta / D_L \gg 1$.

El mayor problema y único en el crecimiento de cristales de aleaciones, es el de mantener una interfase plana, la cual se mueve a una velocidad constante, debido a que la acumulación de soluto enfrente del cristal se incrementa con la distancia desde la interfase. El gradiente de temperatura deberá ser tal que se debe evitar subenfriamiento constitucional enfrente de la interfase. La condición básica para este criterio de subenfriamiento constitucional puede escribirse de acuerdo a [42]:

$$G_L / V = -m_L C^*_S (1 - k) / k D_L \quad 2.14$$

Donde m_L es la pendiente de la línea de liquidus en equilibrio del diagrama de fases. Esta expresión es válida de acuerdo al grado de agitación del baño.

Sin agitación $C^*_S = C_0$ y para una agitación muy vigorosa, desde el punto de vista de la redistribución de soluto, la difusión de soluto en el líquido es completa. La ecuación 2.14 muestra el porque del requisito de controlar G_L y V independientemente, durante el crecimiento de cristales, ya que la relación de estos dos valores determinan la conservación de un frente plano.

El criterio del superenfriamiento constitucional (ecuación 2.14), se ha tomado como una herramienta de gran valor, a pesar de que las condiciones para el rompimiento del frente plano se definen con mayor claridad mediante el análisis de estabilidad desarrollado originalmente por Mullins y Sekerka [42], ya que pueden ocurrir desviaciones muy importantes desde el equilibrio, en especial cuando se trabaja con aleaciones que presentan facetamiento o solidifican a velocidades muy altas de crecimiento.





2.4 Inestabilidad de la interfase en aleaciones

Durante la solidificación de una aleación, hay un cambio substancial en la concentración frente la interfase sólido-líquido. Este cambio afecta a la temperatura local de equilibrio, T_L , del líquido, el cual se relaciona con la composición por:

$$T_L(C_0) - T_L = m(C_0 - C_L) \tag{2.15}$$

Donde T_L es la temperatura liquidus correspondiente a la composición inicial C_0 de la aleación.

Esta relación se muestra en la figura 2.8 donde se observa que la concentración de la capa limite puede ser convertida en términos de temperatura usando el diagrama de fases. La temperatura liquidus aumenta con el aumento de la distancia z , cuando el valor de k es menor que la unidad, porque el valor de m es negativo. Esto representa la temperatura local de equilibrio para la solidificación de un elemento de volumen en un metal fundido [43, 44].

Para investigar la estabilidad, es necesario también determinar la temperatura, T_q , impuesto por el flujo de calor. Ambas temperaturas deben ser iguales en la interfase.

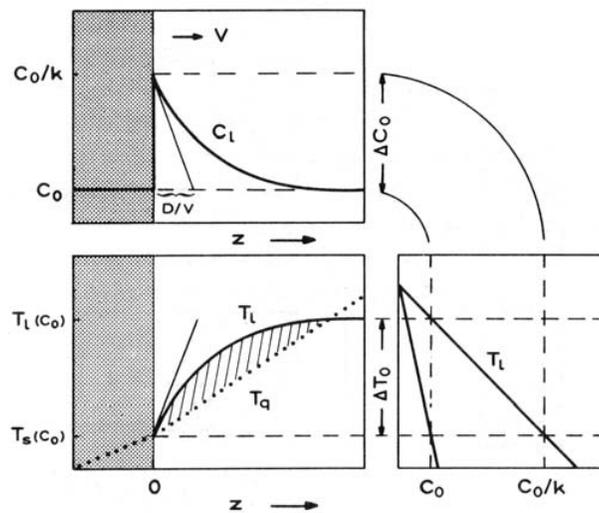


Figura 2.8. Subenfriamiento constitucional en aleaciones [42]

En condiciones de crecimiento en estado estacionario de una interfase sólido-líquido plana, esto corresponderá a la temperatura solidus para la composición C_0 , como se muestra en la figura 2.8 [45]. Cuando la concentración del líquido C_L , disminuye con la distancia, z , la temperatura liquidus, T_L (por ejemplo la temperatura de fusión), de la aleación aumentara como se indica en el diagrama de fases.

Esto significa que si se extraen volúmenes de líquido pequeños por algún medio a varias distancias adelante de la interfase sólido-líquido y solidifican, sus puntos de enfriamiento en equilibrio podrían variar con la posición en la manera descrita por la curva gruesa en la parte inferior izquierda del diagrama.





Sin embargo, cada elemento de volumen se encuentra a una temperatura, T_q , la cual es impuesta por el gradiente de temperatura alcanzado por el flujo de calor que se encuentra en la fundición. Por lo tanto, en la interfase sólido líquido ($z=0$), T_q , deberá ser menor o igual a T_s , para conducir el mecanismo de adición atómica, puede existir un volumen de liquido el cual esta subenfriado cuando el gradiente de T_q es menor que el gradiente de T_L . Esta región (sección subrayada) es llamada la zona de subenfriamiento constitucional [46]. Existe una fuerza conductora para el desarrollo de perturbaciones en este volumen [47].

Dependiendo del gradiente de temperatura:

$$G = \left(\frac{dT_q}{dz} \right)_{z=0} \tag{2.16}$$

En el líquido en la interfase sólido-líquido (el cual es impuesto por el flujo de calor externo) puede haber o no una zona de subenfriamiento constitucional (figura 2.9).

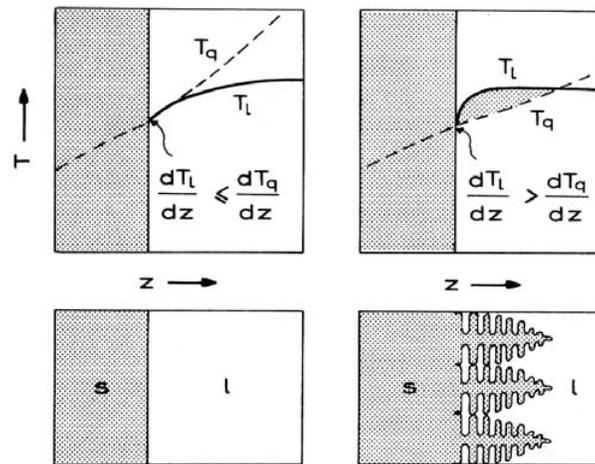


Figura 2.9. Condición para el subenfriamiento constitucional en la interfase sólido-líquido y las estructuras resultantes [43]

Esta zona se define para ese volumen de la fase líquida frente la interfase donde la temperatura actual, T_q , es mas baja que la temperatura de solidificación en equilibrio, T_L . La fase líquida en esta zona esta subenfriada. Se puede observar claramente que la condición requerida para la existencia de una zona de subenfriamiento constitucional es que el gradiente de temperatura, G_L , en la interfase en el liquido debe ser menor que el cambio del gradiente de la temperatura liquidus en la fundición.

El último gradiente se obtiene multiplicando el gradiente de temperatura, G_c , por la pendiente m , de la línea liquidus. Por lo tanto la interfase esta subenfriada constitucionalmente cuando:

$$G < mG_c \text{ (aleaciones)} \tag{2.17}$$





La interfase llegara a ser siempre inestable si se satisface la ecuación anterior. Usando la ecuación:

$$G_c = \left(\frac{dC_1}{dz} \right)_{z=0} = - \left(\frac{V}{D} \right) \Delta C_0 \quad (2.18)$$

Se puede obtener:

$$G < - \frac{mV\Delta V_0}{D} \quad (2.19)$$

También, como $-m\Delta c_0 = \Delta T_0$, el límite de subenfriamiento constitucional puede ser expresado en su forma usual:

$$\frac{G}{V} = \frac{\Delta T_0}{D} \quad (2.20)$$

ó

$$V_c = \frac{GD}{\Delta T_0} \quad (2.21)$$

Donde ΔT_0 puede ser remplazado por la expresión: $mC_0(k-1)/k$. Si G/V es mas pequeño que $\Delta T_0/D$, resultara la inestabilidad.

Una limitación importante del criterio de subenfriamiento constitucional es que no toma en cuenta el efecto de la tensión superficial de la interfase sólido-liquido que en gran medida tiene una influencia muy grande en la estabilidad de la interfase

2.5 Microestructura celular y dendrítica

Las microestructuras de solidificación generalmente están constituidas por dendritas, eutécticos o una combinación de ellas. El crecimiento de ambas morfologías se han descrito por modelos teóricos análogos; el desarrollo de ellos comprenden dos pasos:

- 1) Derivación de una ecuación la cual describe la relación general entre la escala de la microestructura, el subenfriamiento y la velocidad de enfriamiento [48, 49]:
- 2) Elección de un criterio que permita la definición de una sola expresión entre la escala de la microestructura y el subenfriamiento (en el caso de crecimiento dendrítico), o rapidez de enfriamiento (en el caso de crecimiento direccional)

Con la consideración de la primera parte del problema, es necesario determinar una expresión para el calor y/o la distribución de soluto y tomar en cuenta los efectos de capilaridad. El paso dos puede satisfacerse utilizando algunos de los criterios de crecimiento alternativos:





- i) crecimiento al extremo, por ejemplo a la máxima velocidad de crecimiento o mínimo subenfriamiento; esta consideración ha sido justificada en base a conceptos termodinámicos de no-equilibrio tales como una mínima producción de entropía;
- ii) Crecimiento en el limite de estabilidad morfológica; en el caso de crecimiento dendrítico, el uso de este criterio lleva a un acuerdo satisfactorio entre la teoría y experimento.

2.6 Crecimiento restringido y no –restringido

La situación en la cual el flujo de calor es opuesto a la dirección de crecimiento (solidificación direccional o columnar), es comúnmente referido como crecimiento restringido, figura 2.10. Es decir, la velocidad de avance de las isothermas restringen a las dendritas a crecer a una velocidad dada [50-53]. Esto fuerza a las dendritas a adoptar el subenfriamiento en la punta correspondiente. Los límites de grano son paralelos al eje de la dendrita principal.

El caso de crecimiento direccional (columnar) se ilustra en la figura 2.10a) y el crecimiento equiaxial en la figura 2.10c). Si un termopar se coloca en una posición fija en la aleación líquida que solidifica en condiciones dendríticas, se obtendrán diferentes curvas de enfriamiento para crecimiento direccional b) y crecimiento equiaxial d).

Esta diferencia es esencialmente debido a la nucleación en el caso de solidificación equiaxial. Debido a la microsegregación, algún eutéctico se formara en los últimos estados de la solidificación (a temperatura eutectica T_e). Se nota que en el caso de crecimiento direccional, los cristales están en contacto con el molde y el calor será conducido a través de el, en una dirección la cual es paralela y opuesta a su crecimiento. Por lo tanto, el metal fundido es el que tiene la mayor temperatura del sistema.

En el caso del crecimiento equiaxial, el calor producido durante la solidificación debe ser transportado a través del metal fundido. Así en este caso, los cristales son las partes mas calientes del sistema y el flujo de calor q , es radial y en la misma dirección de crecimiento.

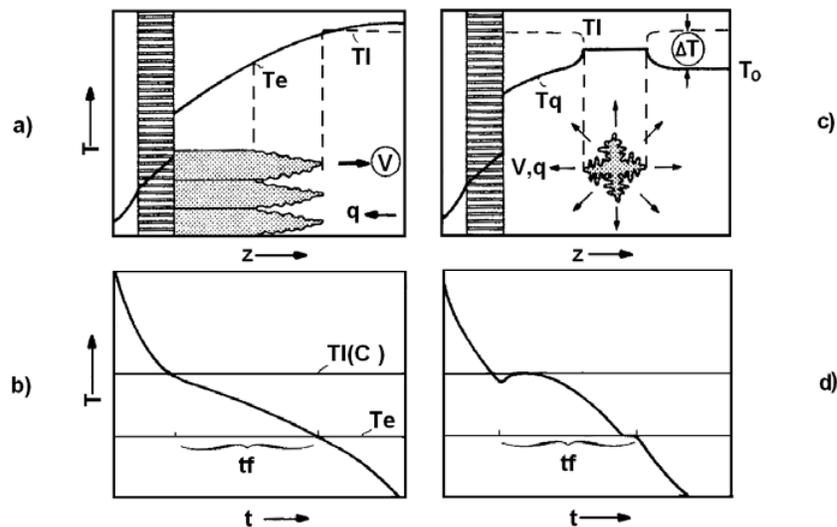


Figura 2.10 Campo térmico y curvas de enfriamiento T vs. t de las dendritas en una aleación





Cada dendrita forma límites de bajo ángulo con sus vecinos y muchos troncos, formados por repetidos brazos. Cuando el flujo de calor del cristal dentro de la fundición (solidificación equiaxial), las dendritas pueden crecer libremente, en materiales puros y aleaciones, tan rápido como el subenfriamiento impuesto lo permite. Las dendritas crecen de manera radial hasta que ellas chocan con otras generadas por otros núcleos y los límites de grano forman una red a través del sólido.

En el caso de solidificación direccional, las dendritas están alineadas de forma paralelas y un espacio del tronco característico (λ_1) puede ser definido. En el caso de solidificación equiaxial, cada dendrita forma un grano y el espaciado primario, λ_1 , es usualmente igual al diámetro del grano. Un espaciado secundario, λ_2 , puede ser definido para dendritas columnares y equiaxiales [54].

2.6.2 Morfología y cristalografía de las dendritas.

La formación de las dendritas inicia con el rompimiento de una interfase sólido-liquido planar. Cuando ocurren perturbaciones en la interfase, estas son amplificadas hasta una marcada diferencia en crecimiento de las puntas y las depresiones. Debido a que la punta de las dendritas puede rechazar soluto en la dirección lateral, esta tendera a crecer más rápidamente que la depresión, la cual tiende a acumular el exceso de soluto rechazado por las puntas. Por lo tanto, la forma de las perturbaciones ya no es sinusoidal, pero adopta la forma de células.

Si las condiciones de crecimiento son tales que llevan a la formación de dendritas, las células rápidamente cambiaran a dendritas, las cuales exhibirán brazos secundarios [55]. Bajo condiciones normales de solidificación, las células solo pueden aparecer durante el crecimiento direccional de aleaciones ($G>0$). Las células usualmente crecen de forma antiparalela a la dirección de flujo de calor, ellas crecen bajo condiciones las cuales son cercanas a limite de subenfriamiento constitucional de la interfase planar correspondiente. A altas velocidades de crecimiento, cercanas a las condiciones de estabilidad absoluta, las células también pueden ser observadas.

Por otro lado, las dendritas son formas cristalinas las cuales crecen lejos del limite de estabilidad de frente plano y adoptan una orientación, la cual es cercana a la dirección del flujo de calor opuesta a el, pero siguiendo uno de los ejes de crecimiento preferencial [56]. Esas direcciones son determinadas cristalograficamente, en la tabla 2.2 se ilustran algunos ejemplos. Las dendritas equiaxiales crecen a lo largo de todas las direcciones cristalográficas cuando la extracción de calor es isotropica como es el caso de un metal subenfriado. En los cristales cúbicos, los seis ejes [001] forman los brazos principales y por lo tanto la orientación de los cristales puede determinarse fácilmente.

Tabla 2.2 Dirección de crecimiento preferencial de las dendritas de varios elementos

Estructura	Orientación preferencial	Ejemplo
Cúbica centrada en las caras	$\langle 100 \rangle$	Al
Cúbica centrada en el cuerpo	$\langle 100 \rangle$	δ -Fe
Tetragonal centrada en el cuerpo	$\langle 110 \rangle$	Sn
Hexagonal	$\langle 10\text{-}10 \rangle$	H ₂ O (nieve)
	$\langle 0001 \rangle$	Co ₁₇ Sm ₂ (Cu)





2.7 Radio de la punta de la dendrita

2.7.1 Campo difusivo en la punta de la dendrita

La velocidad de crecimiento, tanto como la morfología de la dendrita o espaciamiento, son todos dependientes del comportamiento de la región de la punta. Durante el crecimiento de la punta, el calor y soluto son rechazados. Los procesos de difusión son conducidos por gradientes en el líquido y el último es debido a diferencias en temperatura (ΔT_i) y concentración (ΔC) frente del cristal en crecimiento [57].

La diferencia de concentración, ΔC , puede ser convertida en una diferencia de temperatura liquidus, ΔT_C , vía el diagrama de fases. Después de agregar la diferencia de temperatura, en la interfase sólido-líquido, causado por la curvatura de la punta (ΔT_r), la condición completa puede ser escrita como:

$$\Delta T = \Delta T_C + \Delta T_i + \Delta T_r \quad 2.22)$$

En esta ecuación, la posibilidad de un subenfriamiento cinético para un conjunto de átomos ha sido despreciada, esta es una consideración razonable en el caso de materiales tales como metales los cuales exhiben una baja entropía de fusión bajo condiciones normales de solidificación.

El conocimiento respecto al crecimiento dendrítico equiaxial de sustancias puras ha sido revisado por Huang y Glicksman (1981) [58]. Por otro lado en la teoría de crecimiento dendrítico equiaxial de aleaciones, el problema de transporte de masa y aun no ha sido resuelto.

En el caso del crecimiento dendrítico direccional en una aleación, la situación es algunas veces simple debido que el gradiente de temperatura impuesto al sistema, el calor latente es transportado a través del sólido y como una primera aproximación, no se afecta el crecimiento de la punta mientras el soluto es rechazado al frente de las puntas. En este caso, solo la difusión de solutos necesita ser considerada, esto permite obtener una solución simple del problema del crecimiento dendrítico columnar (este caso es de gran importancia práctica).

El rechazo de soluto cambia la temperatura de la interfase sólido-líquido en la punta. La proporción del cambio en concentración en la punta, ΔC , en la diferencia de concentración en equilibrio ΔC^* ($=C_1^*[1-k]$): longitud de la línea curva en la temperatura de la punta (figura 2.11) es conocido como la supersaturación, Ω .

Esta supersaturación o el subenfriamiento relacionado, ΔT_i , representa la fuerza impulsora para la difusión de soluto en la punta de la dendrita de una aleación. Cuando la supersaturación es igual a cero, la velocidad de transformación será cero. Con aumento en la supersaturación, la velocidad de crecimiento de la nueva fase (sólida) aumentara. La velocidad de rechazo y por lo tanto la velocidad de crecimiento, son influenciados por la forma de la punta y al mismo tiempo, la forma de la punta es afectada por la distribución del calor o soluto rechazado.



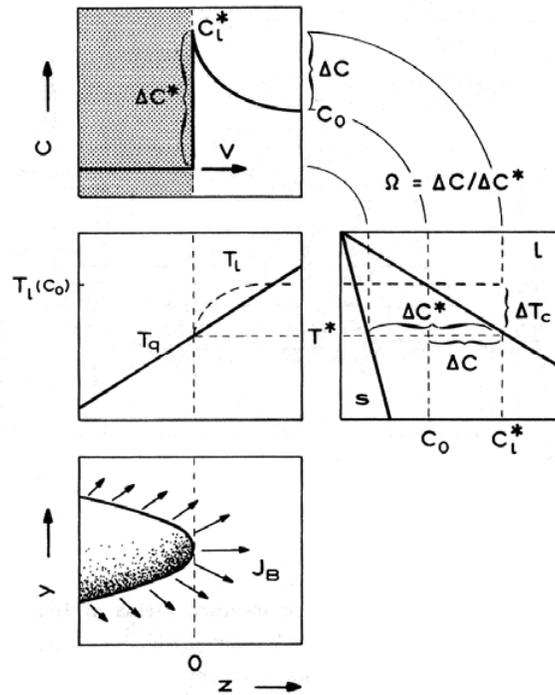


Figura 2.11 Rechazo de soluto en la punta de una dendrita aislada

Esta interacción hace que el desarrollo de una teoría exacta sea extremadamente compleja. Sin embargo, la forma de la dendrita puede ser descrita satisfactoriamente como un paraboloides de revolución; sugerida por Papapetrou (1935). La solución matemática del problema de difusión para un paraboloides fue derivado por Ivantsov (1947) quien dedujo una relación entre la supersaturación, Ω , el radio de la punta de la dendrita R , y la velocidad de crecimiento, V [59-61]:

$$\Omega = I(P_c) \quad (2.23)$$

Donde

$$I(P_c) = P_c \exp(P_c) E_1(P_c) \quad (2.24)$$

y el número de Peclet para la difusión de soluto, $P_c = VR/2D = R/\delta_c^\#$ Donde $E_1(P)$ es la función integral exponencial. La ecuación anterior puede ser aproximada por una fracción continua del tipo (Abramowitz & Stegun, 1965) [62]:

$$I(P) = \frac{P}{P + \frac{1}{1 + \frac{1}{P + \frac{2}{1 + \frac{2}{P + \dots}}}}} \quad (2.25)$$





Cuando el radio de la punta de la dendrita se relaciona con la longitud de difusión térmica, δ_t , el grupo de dimensiones correspondientes es el número de Peclet, $P_t = VR/2^a$.

Si solo se toma el primer término, se obtiene:

$$I(P) \approx P \quad 2.26)$$

Sustituyendo esta aproximación en la ecuación 2.23 se obtiene:

$$\Omega \cong P_c \quad 2.27)$$

2.7.2 Radio de la dendrita en función de la velocidad de crecimiento

La mayor parte de la curva de crecimiento de un cristal en forma de aguja, la cual refleja la suma de los efectos de capilaridad y de difusión, sigue la forma sólida de la curva en la figura 2.12, y exhibe un máximo cercano a R^o . Recientemente, este máximo, R_c , era considerado como el radio al cual la dendrita crecería. Este criterio permitió el establecimiento de una solución única.

Langer y Müller-Krumbhaar (1977) [63,64] argumentaron que la dendrita crece con una punta con un tamaño en el límite de estabilidad (estabilidad marginal). Así determinaron el radio de la punta de la dendrita mediante la expresión:

$$R_s = \lambda_i \quad 2.28)$$

Donde λ_i es la menor perturbación de la longitud de onda, la cual conduce al radio de la punta a una inestabilidad morfológica. Como una primera aproximación, se utiliza la longitud de onda de la perturbación marginalmente estable de una interfase planar, para obtener una expresión de la forma:

$$\lambda_i = 2\pi(\delta_c s)^{1/2} \quad 2.29)$$

Esta longitud de onda es la geometría principal de una longitud de difusión, $\delta_c(D/V)$ y una longitud de capilaridad, $s(\approx \Gamma/\Delta T_0)$. En la figura 2.12 también se indica el valor, R_s , donde R está en el límite de estabilidad morfológica. Se puede observar que este punto operativo sitúa alguna distancia desde el extremo, y lleva a la predicción de valores grandes de R . Esta predicción es consistente con las medidas experimentales y también con los modelados analíticos y numéricos más recientes.

Para el hemisferio de un cristal con forma de aguja, la solución de la ecuación de difusión muestra que la supersaturación, Ω , es igual a la proporción del radio de la punta. Esta proporción adimensional se conoce como el número de Peclet, $P_c (=RV/2D)$ [56]. Para una saturación dada, el producto, RV , es constante y significa que una dendrita con radio pequeño crecerá rápidamente o una dendrita de radio grande crecerá lentamente (línea diagonal). A valores de R pequeños, el límite de difusión es cortado por el límite de capilaridad.



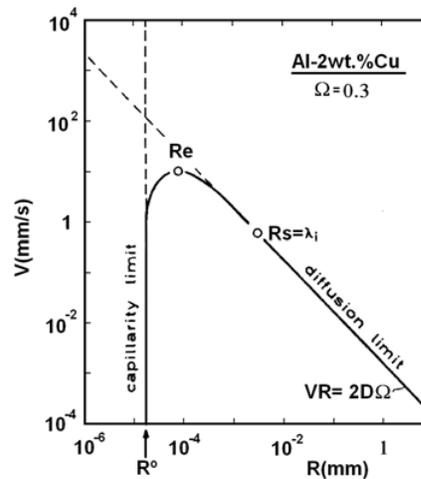


Figura 2.12. Velocidad de crecimiento de un hemisferio de una aguja a $\Omega = \text{constante}$ [64]

El radio mínimo R^o , es dado por el radio crítico de nucleación, r^o , un valor máximo de V por lo tanto existe. Se pensaba que las dendritas que crecen rápidamente dominarían el crecimiento en estado estable, también se consideraba que el radio elegido por el sistema sería el único que daba la más alta velocidad de crecimiento (valor extremo $R = R_e$). Sin embargo, los experimentos indican que los radios de curvatura de las dendritas son aproximadamente iguales a la menor perturbación de la longitud de onda de la punta, la cual es cercana a λ_i . Esto se ha denominado como el crecimiento en el límite de estabilidad ($R = R_s$).

Considerando que R_s , es mucho más grande que R_e , el efecto de la curvatura sobre la curva de crecimiento puede ser despreciado. La curvatura ejerce su influencia principalmente a través del valor λ_i , mediante la longitud de capilaridad.

La figura 2.13 ilustra como se obtiene una solución única usando el criterio extremo (línea punteada) o con la ayuda de argumentos de estabilidad (líneas sólidas). En esta figura, se demuestra como utilizando diferentes criterios óptimos, los valores $V-R$ observados se obtienen como una función de Ω . Esto es para un valor de V , se encuentra un valor de R .

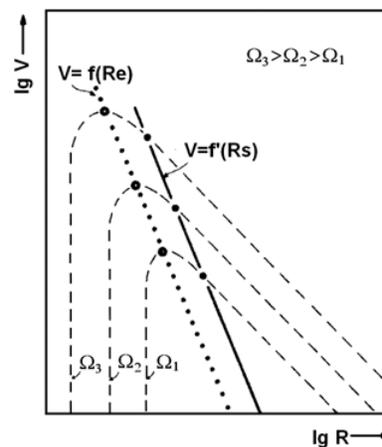


Figura 2.13 Velocidad de crecimiento en función de el radio de la punta para un crecimiento óptimo [64].





La velocidad de crecimiento no- óptima, V , en la figura 2.12 se muestra como una función del radio de la punta R , para varias supersaturaciones, $\Omega_3 > \Omega_2 > \Omega_1$ (líneas discontinuas). Para el análisis se usaron dos criterios óptimos; Uno considera que el crecimiento de la punta ocurre al extremo (línea punteada) y el otro considera que el crecimiento ocurre al límite de estabilidad (línea sólida). Usando la ecuación 2.28, la supersaturación Ω , es eliminada de la relación V - R . El resultado final para crecimiento restringido ($V=f'[R_S^*]$) se muestra en la figura 2.14 para velocidades de $V > V_C$.

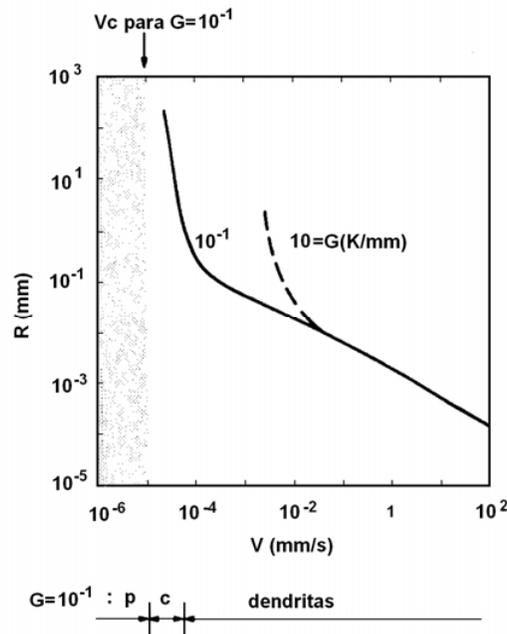


Figura 2.14 Radio de la punta de la dendrita óptimo como una función de la velocidad de crecimiento [65].

En solidificación direccional, el crecimiento ocurre con un radio de la punta que es igual a la mínima inestabilidad de la longitud de onda λ_i , se pueden generar curvas como las que se observan en la figura 2.14. Ellas indican la magnitud del radio de la punta de la dendrita para una velocidad de crecimiento dado y un gradiente de temperatura [65]. Se nota que hay un efecto marcado del gradiente de temperatura sobre el radio de curvatura a velocidades bajas de crecimiento (crecimiento restringido o celular, para $G=0.1$ K/mm entre $V=10^{-4}$ y $V=10^{-5}$ mm/s).

Un gradiente lo suficientemente alto o una velocidad de crecimiento lo suficientemente baja ($V_C=GD/\Delta T_0$) podrían conducir a el establecimiento de una interfase planar (una dendrita con un radio de curvatura infinito).

Para entender estas expresiones más detalladamente, se hace énfasis en la obtención del radio de la punta de las dendritas creciendo bajo condiciones de solidificación direccional y números de peclét bajos. Este es el caso solutal con un campo de temperatura impuesto en la figura 2.11.





La mínima longitud de onda de la inestabilidad de la punta se aproxima por la ecuación:

$$\lambda_i = 2\pi(\Gamma/\varphi)^{1/2} \tag{2.30}$$

donde $\varphi = Mg_C - G$

Usando la ecuación 2.28) se obtiene:

$$R = 2\pi(\Gamma/\varphi)^{1/2} \tag{2.31}$$

Evaluando φ , se asume que $G_s = G_l = G$. Todos los valores excepto G_C , se conocen en la ecuación anterior, y G_C en la punta (en estado estable) se puede deducir por un balance del flujo, de la forma:

$$G_C = -V C_1^* p/D \tag{2.32}$$

La incógnita es la concentración en el líquido, C_L^* , la cual puede obtenerse al combinar la definición de la supersaturación Ω :

$$C_1^* = C_0 / (1 - p\Omega) \tag{2.33}$$

Con la solución de la difusión se obtiene:

$$C_1^* = C_0 / (1 - pI(P_C)) \tag{2.34}$$

La cual puede también escribirse de la forma:

$$C_1^* / C_0 = A(P_C) \tag{2.35}$$

Donde $A(P_C) = [1 - pI(P_C)]^{-1}$. A partir de esta expresión, se puede obtener el gradiente de concentración en la punta de la dendrita.

$$G_C = -V p C_0 A(P_C) / D \tag{2.36}$$

Sustituyendo este gradiente en la ecuación 2.31 se tiene:

$$R = 2\pi \frac{\Gamma^{1/2}}{\left\{ -\frac{mVpC_0A(P_C)}{D} - G \right\}^{1/2}} \tag{2.37}$$





y con la definición del número de Peclet ($R=2P_C D/V$) se tiene [66]:

$$V^2 A' + V B' + G = 0 \tag{2.38}$$

Donde:

$$A' = \pi^2 \Gamma / P_C^2 D^2$$

$$B' = m C_0 (1-k) A (P_C) / D$$

Esta ecuación cuadrática puede ser resuelta para obtener el valor de R como una función de V (figura 2.14)

La figura 2.15 muestra la concentración de la punta para células y dendritas. Es interesante notar que la composición es alta en el régimen celular cercano al frente plano a bajas y altas velocidades. En estado estable, el último crecimiento con la composición, C_0/k ; llevan a un sólido homogéneo con composición, C_0 . La temperatura puede ser relacionada con la concentración a través de la línea liquidus del diagrama de fases.

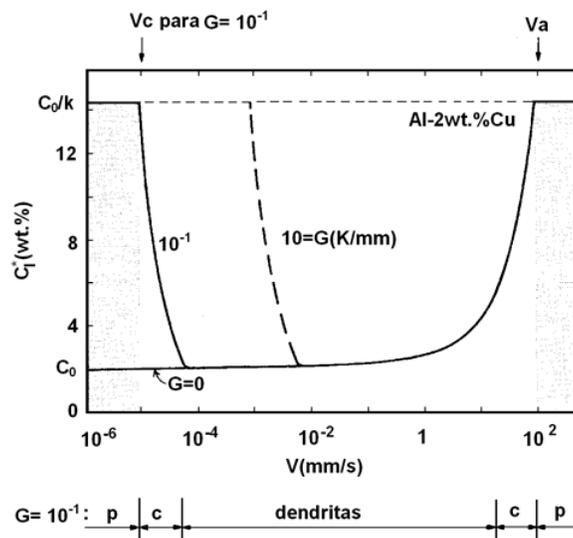


Figura 2.15 Concentración líquida en la punta de la dendrita en solidificación direccional [65]

El radio de la punta de la dendrita no podría ser importante si no influyera otros parámetros de las células o dendritas. Esta teoría descrita es muy útil en el caso de dendritas aisladas. La concentración de la interfase sólido-líquido se puede derivar con el radio de curvatura predicha en la figura 2.14.

Las puntas redondeadas de la células crecidas a velocidades cercanas al límite de subenfriamiento constitucional, V_C , no pueden disipar fácilmente el soluto rechazado en esa región y la concentración de las puntas será mas alta que las que se obtiene en las puntas dendríticas mas afiladas. A velocidades de crecimiento muy altas, la concentración de la interfase en el líquido aumentara nuevamente a valores altos debido al aumento en la supersaturación necesaria para derivar el proceso.





Nuevamente a velocidades muy altas un cristal con una supersaturación igual a 1 crecerá con una composición cercana a C_0 de la aleación (la composición del líquido en la interfase es entonces igual a C_0/k). Bajo estas condiciones, resultará una interfase sólido-líquido planar; como en el crecimiento a velocidades bajas con un gradiente de temperatura positivo (regiones grises). La composición del sólido se relaciona con C_1^* mediante el coeficiente de distribución k .

2.8 Crecimiento dendrítico

Las estructuras dendríticas son las que se observan con mayor frecuencia en aleaciones solidificadas. El término dendrita es una palabra griega que significa árbol, y como un árbol, las dendritas tienen ramas o brazos, que se clasifican como brazos principales, secundarios, terciarios y eventualmente brazos de mayor orden. Es de gran importancia entender cuantitativamente el desarrollo de varias escalas microestructurales o espaciamentos en este patrón dendrítico y como estos parámetros varían con cambios en las condiciones de crecimiento.

En las aleaciones solidificadas, los espaciamentos interdendríticos caracterizan el patrón de segregación de soluto y frecuentemente son generadores de segundas fases como precipitados o poros, los cuales en gran medida controlan las propiedades del material. Los brazos dendríticos distinguen a una estructura dendrítica de una estructura celular, una célula puede ser definida como un patrón periódico de la interfase sólido-líquido con gran interacción de las puntas, llevando a una forma no-parabólica de la interfase y ausencia de brazos [67, 68].

Las estructuras dendríticas se pueden desarrollar a partir de dos condiciones diferentes de crecimiento, las cuales difieren en la forma de extracción del calor latente de fusión de la interfase sólido-líquido, estas son:

1-Crecimiento desde un líquido subenfriado en el cual generalmente se forman cristales dendríticos equiaxiales, el calor latente de fusión se disipa a través del líquido subenfriado frente de la interfase. En este caso, el gradiente de temperatura líquido en la interfase es negativo, mientras que en el sólido tiende a cero.

2- Solidificación direccional o crecimiento restringido, en donde el gradiente de temperatura positivo en el líquido es impuesto para que el calor latente de fusión sea disipado a través del sólido.

La dirección de crecimiento y la dirección del flujo de calor son paralelos para la solidificación en la condición del líquido subenfriado, mientras que estos son antiparalelos en el proceso de solidificación direccional. En un cristal equiaxial, los campos térmicos y de soluto frente a cualquier dendrita pueden ser significativamente influenciadas por la presencia de otras dendritas en granos vecinos.

Una estructura dendrítica es caracterizada por varias escalas microestructurales importantes como son: el radio de la punta de las dendritas R , el espaciamento dendrítico primario λ_1 (solo en crecimiento direccional) y el espaciamento dendrítico secundario λ_2 . Es importante entender cuantitativamente la física del problema que controla las magnitudes de estos parámetros para que las variaciones con la composición y condiciones de procesamiento puedan ser establecidas para una estructura dendrítica [69].





Para el crecimiento dendrítico desde un metal líquido subenfriado, la composición de la aleación C_0 , y el subenfriamiento ΔT , controlan la velocidad de crecimiento V , el radio de la punta de la dendrita R , y el espaciamiento dendrítico secundario λ_2 . El subenfriamiento ΔT , es frecuentemente medido experimentalmente, y su predicción teórica requiere modelos de nucleación confiables.

Para solidificación direccional, los parámetros microestructurales importantes son el radio de la punta de la dendrita R , espaciamiento dendrítico primario λ_1 , y espaciamiento dendrítico secundario λ_2 . Estos son controlados por la composición de la aleación, así como por la velocidad de crecimiento impuesta y por el gradiente de temperatura.

2.8.1 Parámetros microestructurales de los procesos físicos

Para relacionar los parámetros microestructurales con las condiciones del proceso, es importante primero examinar los procesos físicos que controla la microestructura. Esos procesos son: difusión térmica, difusión de soluto y energía interfacial. Las microestructuras solidificadas y especialmente las estructuras dendríticas pueden ser también influenciadas por la convección en el líquido [70,71].

La interfase sólido-líquido es una fuente de calor (calor latente), la cual necesita ser disipada. Es también una fuente de soluto cuando hay una partición de soluto entre el sólido y líquido para que la difusión de soluto sea requerida para crecer.

La creación de una interfase requiere energía adicional para que los efectos de capilaridad sean frecuentemente críticos. La influencia de estos procesos ocurre sobre ciertas longitudes características, las cuales se definen de la siguiente forma:

La longitud de difusión de soluto l_D

$$L_D = D_L/V \tag{2.39}$$

La longitud de la difusión térmica L_T

$$L_T = a_L/V \text{ para subenfriamiento puro y aleación} \tag{2.40a}$$

$L_T = \Delta T_0/G$ para solidificación direccional de una aleación 2.40b)
y la longitud de capilaridad d_0

$$d_0 = \Gamma/\Delta' \tag{2.41}$$

donde:

$$\Delta' = \Delta H/c_L \text{ para un material puro}$$

$$\Delta' = \Delta T_0 \text{ para una aleación}$$

Donde D_L y a_L , son los coeficientes de soluto y de temperatura en el líquido respectivamente; ΔT_0 , es el rango de enfriamiento en equilibrio, el cual se relaciona con la composición de la aleación C_0 ; ΔH y c_L son la entalpía de fusión y el calor específico del líquido; Γ es la relación de la energía interfacial y el cambio de entropía de fusión por unidad de volumen.





2.8.2 Parámetros microestructurales vs. condiciones del proceso

Para un metal subenfriado, el parámetro variable es la magnitud del subenfriamiento que determina la velocidad de crecimiento. En términos de parámetros de proceso, la velocidad influencia solo las escalas características de difusión tal que la velocidad de la interfase esta aumentando el campo de difusión llega a ser mas localizada.

Para la solidificación direccional de una aleación, el control de los parámetros son V y G, la velocidad influencia la longitud de difusión y el gradiente de temperatura influencia solo la longitud térmica. Para crecimiento dendrítico direccional a bajas velocidades, donde el subenfriamiento en las puntas son despreciables comparados con el rango de enfriamiento en equilibrio de la aleación ΔT_0 , la longitud térmica representa la longitud de la dendrita frente de la interfase plana.

El efecto de la composición de las aleaciones se relaciona con las longitudes de capilaridad y de temperatura a través del termino ΔT_0 . Para materiales puros, la longitud de capilaridad depende solo de los parámetros del sistema. Conceptualmente, la longitud de capilaridad de materiales puros representa la mitad del radio crítico de nucleación (o la inversa de la curvatura critica de nucleación).

Considerando el caso general, las escalas de longitud L_i de las microestructuras en un sistema de aleación son importantes los efectos del soluto, de la temperatura y de la capilaridad. La forma general de la ecuación de las escalas microestructurales puede ser escrita de la forma [72]:

$$L_i = A [l_D]^a [l_T]^b [d_0]^c \quad 2.42)$$

Donde L_i es la longitud característica y los exponentes a, b y c son constantes, donde la suma de ellos debe ser igual a 1.

La competencia entre los diferentes procesos físicos también nos proporciona las condiciones de transición que se pueden escribir de simple forma. Para solidificación direccional:

(i) limite de crecimiento planar (baja velocidad de subenfriamiento constitucional)

$$L_D = l_T \quad 2.43a)$$

(ii) limite de crecimiento planar (alta velocidad, estabilidad absoluta)

$$L_D = k d_0 \quad 2.43b)$$

(iii) transición celular- dendritas (baja velocidad)

$$L_D = k l_T \quad 2.43c)$$

Donde k es el coeficiente de distribución en equilibrio.

La transición a alta velocidad de dendritas a celulas todavía no ha sido establecida como una simple expresión, se ha encontrado de manera general como: $l_D = \alpha d_0$ donde α es una constante.





Varias condiciones de transición y escalas microestructurales se ilustran en la figura 2.16 en términos de parámetros microestructurales y del proceso físico, para obtener un esquema entre la microestructura y las condiciones del proceso.

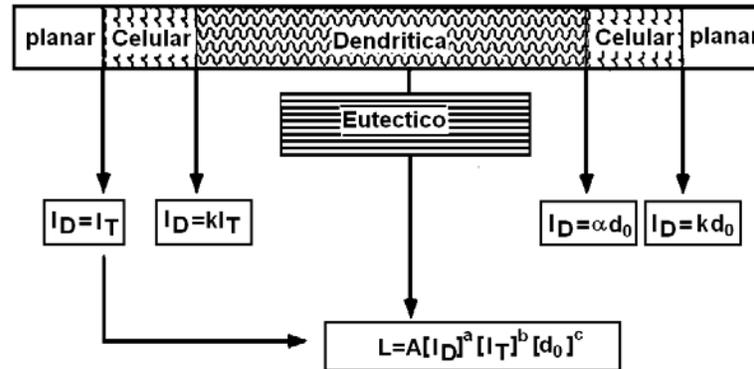


Figura 2.16 Resumen de las condiciones de transición microestructural y parámetros microestructurales en solidificación direccional.

2.8.3 Espaciamento dendrítico primario

A pesar de los parámetros controlados parcialmente (velocidad de enfriamiento, tiempo de solidificación) en fundiciones normales, se han efectuado mediciones en lingotes solidificados para obtener información sobre el espaciamento dendrítico las cuales han contribuido en gran medida para entender la morfología de las dendritas [73-78].

Se han hecho intentos para controlar con mayor precisión la solidificación estableciendo condiciones de crecimiento de estado estacionario a velocidades controladas y gradientes de temperatura conocidos [73, 78].

Bell y Winegard [78] y Kotler y colaboradores [76] usaron el espaciamento dendrítico primario para caracterizar el arreglo dendrítico. Las variables experimentales (gradiente de temperatura en el líquido y velocidad en estado estacionario) fueron medidas y algunas veces controladas de manera independientes. Bell y Winegard propusieron una ecuación para el espaciamento dendrítico en la aleación Sn-Pb de la forma:

$$\lambda = (A - B \ln G_L) V^{-n} \tag{2.44}$$

donde $n < 1$ y los valores de A, B y n fueron encontrados por análisis de regresión multinomial no lineal de sus resultados.

Bolling y Fainstein-Pedraza [77] describieron el espaciamento interdendrítico para el crecimiento dendrítico de una aleación sobrecalentada por medio de la ecuación:

$$\lambda = \frac{8D_L}{V_0} \tag{2.45}$$





Donde $V_0 = V + K_L G_L / \Delta H$, V es la velocidad de crecimiento, K_L , la conductividad térmica del líquido y ΔH , la entalpía de fusión.

Ellos compararon su ecuación con los resultados experimentales de Bell y Winegard [78], obteniendo un buen acuerdo con la ecuación 2) y los resultados experimentales reportados en las referencias [76,77].

De un análisis simplificado debido a Rohatgi y Adams [79] de difusión de soluto alrededor de un arreglo bi-dimensional de un brazo dendrítico, se encontró que el espaciamiento dendrítico fue directamente proporcional a la inversa de la raíz cuadrada de la velocidad de enfriamiento en aleaciones Al-Cu, hypo e hypereutecticas.

$$\lambda = \left(\frac{8\Delta T}{G_L V} \right)^{1/2} \quad 2.46)$$

Sharp y Hellawell [80, 81] usando aleaciones de Al-Cu, las cuales fueron enfriadas durante crecimiento en estado estacionario para obtener la morfología de crecimiento. Sin embargo, debido a los gradientes de temperatura altos empleados, muchos de los estudios obtuvieron morfologías celulares discontinuas.

Young y Kirkwood [82] usaron una aproximación similar a la utilizada por Sharp y Hellawell sobre el mismo sistema de aleación bajo condiciones de solidificación a velocidades de enfriamiento altas y bajos gradientes de temperatura para asegurar la formación de las dendritas.

A pesar de la geometría irrealista en el modelo de Adam y la ausencia de alguna justificación teórica para un constante de subenfriamiento interdendrítico, Young y Kirwood confirmaron la relación $\lambda^2 (G_L V) = \text{cte}$ para la variación independiente de G_L y V .

Resultados similares han sido obtenidos en aleaciones Sn-Pb (77) y Pb-Sn, en ambas usando técnicas de estado estacionario para controlar G_L y V . Otros han mostrado la relación equivalente para aleaciones de aluminio bajo condiciones donde las variables de solidificación no fueron controladas ni constantes.

Las relaciones empíricas obtenidas entre λ y $G_L V$ (ecuación 2.46) implica que como G_L o V , llegan a ser pequeños, λ , aumentara en gran medida. Young y Kirkood observaron que al aumentar el contenido de soluto, el espaciamiento dendrítico primario aumento como se reporta en las referencias [76, 78]

Klaren, Verhoeven y Trivedi [83] hicieron experimentos de solidificación direccional sobre aleaciones dendríticas de Pb-Sn y Pb-Au como una función del gradiente de temperatura, velocidad de enfriamiento y composición química. Basados en sus experimentos, el espaciamiento dendrítico primario se encontró que hubo un buen acuerdo con la ecuación 2.46) solo a velocidades de crecimiento mayores de $45 \mu\text{m/s}$ para la aleación Pb-Sn y velocidades menores de $10 \mu\text{m/s}$ en la aleación Pb-Au.





Datos sobre el espaciamiento dendrítico primario obtenidos de experimentos de crecimiento en estado estacionario para aleaciones de aluminio, hierro y plomo siguen la relación empírica de la forma:

$$\lambda = kG^{-a}V^{-b} \tag{2.47}$$

Examinando los datos, se observa que el exponente de la velocidad, b, tiene un valor aproximado de 1/4 para estudios de dendritas de Fe y de 1/2 para dendritas de Pb y Al. El exponente del gradiente, a, aparece cercano a 1/3 para dendritas de Pb, pero es cercano a 1/2 para aleaciones de Fe y Al.

Hunt [84] presento un modelo mas completo el cual predice el espaciamiento dendrítico primario de la forma:

$$\lambda = 2.83(k\Delta T D_L \Gamma)^{1/4} V^{-1/4} G^{-1/2} \tag{2.48}$$

Para condiciones de rompimiento de frente plano se excede significativamente.

Kurz y Fisher [85] relaciono la punta de la dendrita, el subenfriamiento de la interfase y el espaciamiento dendrítico primario en el crecimiento dendrítico de las aleaciones. Ellos aplicaron el principio de Langer y Muller-Krumbhaar para el crecimiento dendrítico en un gradiente de temperatura positivo usando una solución simplificada de la inestabilidad de la longitud de onda para obtener una relación entre las condiciones de crecimiento y el espaciamiento dendrítico primario:

$$\lambda = \left(\frac{6[T_L - T_{EU} - (T_L - T_S)]}{G_L(1-k)} \left(\frac{D_L}{V} - \frac{\Delta T}{G_L} \right) \right)^{1/2} \tag{2.49}$$

Para velocidades bajas:

$$\lambda = 4.3 \left(\frac{\Delta T_0 D_L \Gamma}{k} \right)^{1/4} V^{-1/4} G^{-1/2} \tag{2.50}$$

Para velocidades de crecimiento altas y $\Delta T' = \Delta T_0$

Las primeras predicciones significantes de espaciamiento dendrítico fue presentado por Hunt [84], su modelo se baso en dos grandes consideraciones: 1) una interfase dendrítica con brazos dendríticos se aproximo como una interfase plana en estado estacionario y 2) temperatura constante y composición constante en el líquido normal a la dirección de crecimiento dendrítico primario.

Hunt derivó la forma de las células siguiendo el procedimiento desarrollado en la referencia [86]. Kurz y Fisher asumieron que la forma de la célula o dendrita puede ser aproximada como un elipsoide:

$$R = \lambda^2 G_L / 3\Delta T \tag{2.51}$$





Así, en el régimen de alta velocidad, los resultados predichos por estas dos teorías difieren solo por una constante. Sin embargo a bajas velocidades, ambas teorías difieren significativamente. El modelo de Kurz y Fisher predice un aumento en el espaciamiento dendrítico primario con una disminución en la velocidad a $V=V_{CS}/k$, donde $V_{CS}=G_L D_L / \Delta T_0$.

Taha y colaboradores [87] hicieron estudios de morfología dendrítica de varias aleaciones base Fe solidificadas unidireccionalmente. Sus resultados de espaciamiento dendrítico estuvieron de acuerdo con la ecuación $\lambda=kVmG_L^n$. Los exponentes m y n para espaciamiento dendrítico fueron lejanos a los valores teórico (m=-0.25, n=-0.5).

Mc Cartney y Hunt [88] obtuvieron resultados experimentales (para espaciamiento dendrítico primario) en aleaciones de Al-Mg-Si a varias composiciones, los cuales exhiben un pequeño flujo de fluido en las regiones interdendríticas o volumen líquido. Los resultados experimentales se obtuvieron sobre un rango amplio de gradiente líquido, G_L , velocidades de crecimiento, V, y composiciones de la aleación, C_0 . Ellos relacionaron el espaciamiento dendrítico primario con G_L , V y C_0 , usando un análisis de regresión lineal. Ellos encontraron una relación de la forma:

$$\lambda = kG_L^{-0.55} V^{-0.28} C_{0Si}^{+0.32} \quad 2.52)$$

Donde k es una constante y C_0 es el porcentaje atómico de silicio en la aleación. Recientemente, Trivedi [89] encontró que las teorías existentes [89] de espaciamiento dendrítico primario son inadecuadas para explicar las observaciones de las dendritas en sistemas de succinonitrilo-5.5 acetona. Para explicar estos resultados experimentales, el presente un modelo teórico basado en el análisis de Hunt, el cual puede explicar la variación del espaciamiento dendrítico primario.

2.9 Antecedentes

2.9.1 Predicción de las microestructuras de solidificación

La micro estructura resultante de la solidificación, en aleaciones binarias o multifásicas, en el rango de velocidades de avance de la interfase sólido – líquido desde la de superenfriamiento constitucional G/V_{cs} ($\leq m(1-k)C_0/D$) hasta la de estabilidad absoluta V_a ($=m(1-k)C_0D/k\Gamma$), consiste principalmente de una estructura celular o dendrítica con eutéctico en los espacios intercelulares o interdendríticos.

Dependiendo del número de elementos presentes en la aleación (soluto en solvente) y de las condiciones límite impuestas al sistema durante la solidificación, pueden formarse otras fases en la interfase sólido/líquido en movimiento, siendo muy importante modelar el crecimiento de fases primarias, eutécticos compuestos, entre otros, con el propósito de describir la evolución de la microestructura. Por lo que se puede mencionar que las temperaturas de crecimiento de los constituyentes en competencia, juegan un papel muy crítico en determinar la constitución y morfología de las microestructuras resultantes de la solidificación bajo ciertas condiciones específicas [1].





Las temperaturas de crecimiento, T_G , de los constituyentes en competencia tales como las fases primarias y eutécticas, juegan un papel crítico para determinar la constitución y morfología de las microestructuras de solidificación [2-4] y pocas mediciones directas han sido hechas en la dependencia de T_G , sobre las variables de solidificación, tales como la velocidad de crecimiento, V , y la composición de la aleación, C_0 , particularmente para arreglos dendríticos en sistemas multicomponentes.

Los primeros estudios realizados sobre la determinación de la temperatura en la interfase dendrítica y eutéctica como una función de la velocidad y gradientes de temperatura fueron realizados por Burden y Hunt [6] y después los de Tassa y Hunt [7], para arreglos de dendritas α -Al en aleaciones Al-Cu [7-10], ellos encontraron un método directo para medir el subenfriamiento utilizando una expresión empírica de la forma:

$$\Delta T = T_L - T_i = GD/v + Bv^n \quad (2.53)$$

Donde ΔT es el subenfriamiento, T_L , la temperatura liquidus, T_i , la temperatura en la punta de la dendrita, G , el gradiente de temperatura, D , el coeficiente de difusión, v , la velocidad de avance de la interfases sólido-líquido, B , una constante de crecimiento y $n=1/2$.

Para el subenfriamiento eutéctico encontraron una expresión de la forma:

$$\Delta T_E = T_E - T_i = Av^{1/2} \quad (2.54)$$

Donde T_E , es la temperatura eutéctica en equilibrio y A es una constante de crecimiento [11].

Los primeros estudios para una fase intermetálica, fueron realizados por Dong y Howar Jones, determinaron el efecto de la velocidad de crecimiento sobre la temperatura de crecimiento de la fase intermetálica Al_3Fe , en aleaciones Al-Fe [12-14].

Las predicciones resultantes de T_G como una función de la velocidad de avance de la interfase sólido líquido cumplieron con la relación:

$$\Delta T = Bv^n \quad (2.55)$$

Donde las magnitudes para ΔT estuvieron dentro de un factor de 1.3 a 2.6 respecto de los valores predichos por el modelo de estabilidad de la punta de Kurz-Giovanola-Trivedi [15]. Ellos también encontraron un buen acuerdo [16] con una aproximación analítica obtenida por Hunt y Lu [17] de su modelo numérico de crecimiento dendrítico, el cual no hace suposiciones a priori con respecto a la forma condición operativa en la punta:

$$T_L - T_G = GD/v + Bv^{1/3} \quad (2.56)$$

Con $B = [mC_0(k-1)]^{2/3} [\Gamma/Dk]^{1/3}$

Donde m es la pendiente liquidus, C_0 , es la composición de la aleación, k , es el coeficiente de partición de soluto y Γ , es el parámetro de Gibbs- Thomson. En estudios recientes realizados en aleaciones de aluminio [18,19], la expresión 1 han estado de acuerdo cuando el coeficiente de partición altos.





Recientemente, J.A. Juárez-Islas [20] ha desarrollado un trabajo sobre la caracterización y predicción de las microestructuras en el sistema de aleación Al-Zn-Mg, donde las microestructuras obtenidas fueron caracterizadas y predecidas usando la sección vertical del diagrama de fases ternario a 5.3%at.Zn junto con un análisis térmico y las ecuaciones multicomponentes para el crecimiento dendrítico de la fase α-Al, eutéctico e intermetálico τ, en bases a la relación general:

$$\Delta T_d = \frac{G_L D_L}{V} + B_1 (C_0 V)^n \tag{2.57}$$

Donde relación particular empleada para el crecimiento dendrítico de fase α-Al fue:

$$T_L - T_{G\alpha} = \left[2\pi^2 \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n \Gamma_i m_i (k_i - 1) C_{Li}^{*2} \rho_i}{D_{Li} \sum_{j=1}^n C_{Lj}^* \rho_j} \right\}^{1/2} \right] V^{1/2} \tag{2.58}$$

Para el crecimiento de la fase intermetálica τ:

$$T_L - T_{G\tau} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n \Gamma_i m_i^2 C_{Li}^{*3} \rho_i}{k_i D_{Li} \sum_{j=1}^n C_{Lj}^* \rho_j} \right]^{1/3} V^{1/3} \tag{2.59}$$

Y para el crecimiento de la fase eutéctica:

$$T_{EU} - T_{G,EU} = AV^{1/2} \tag{2.60}$$

Aunque en el trabajo experimental solo utilizo una velocidad de solidificación (6.5x10⁻⁴m/s =650μm/s) con adiciones de Mg desde 4.6 a 9.2 (%at.) en la aleación maestra Al-5.3%at.-xMg%at., el análisis efectuado le permitió derivar de manera optima las temperaturas de crecimiento de las fases en función de la velocidad de crecimiento y además obtener la velocidad de crecimiento simultaneo de las fases.

En el presente trabajo se hace un estudio mas completo del trabajo desarrollado por J.A. Juarez-Islas, donde se estudian experimental y teóricamente las temperaturas de crecimiento de las fases en función de la composición química y de la velocidad de solidificación, empleando un rango de velocidades desde 4x10⁻⁶m/s (4μm/s) hasta 1.7x10⁻⁴m/s (170μm/s).





2.9.2 Predicción de la distribución de soluto

En particular, los modelos de crecimiento dendrítico están basados en la solución en estado estacionario del problema de solidificación, involucrando una interfase sólido/líquido paraboidal. El campo de difusión enfrente de esta interfase esta dada por la solución de Ivantsov ($Iv = Pe^p E(P)$), donde $P = VR/2D$) [110] y se utiliza para describir el crecimiento de celdas o dendritas.

Kurz y colaboradores [111] basándose en la solución de Ivantsov para resolver el problema de transporte [112] y en el criterio de estabilidad [113], modelaron el problema de crecimiento celular o dendrítico forzado hasta la velocidad de estabilidad absoluta y Gäumann et.al [114], considero el crecimiento marginal y la solución de Ivantsov para determinar el perfil de composición en el líquido enfrente de la interfase sólido/líquido.

El modelado de la solidificación en sistemas ternarios o multifásicos ha sido llevado a cabo mediante la suposición de la difusión independiente de solutos, tal que los campos de difusión por ejemplo, en aleaciones ternarias, están dados por funciones matemáticas similares a las de las aleaciones binarias y las condiciones limite en la interfase sólido/líquido están dadas por el diagrama de fases. Esta aproximación ha sido aplicada para derivar el crecimiento dendrítico mediante el uso de la ecuación de Ivantsov, el criterio de estabilidad marginal y la difusión independiente de soluto [115].

Como una aproximación inicial se ha asumido que no se tienen gradientes térmicos a la escala de un grano (en condiciones de solidificación de moldes metálicos en gradiente de temperatura en 10^4 micras es de aproximadamente 5K/cm.), subenfriamiento térmico despreciable (comúnmente se tiene de 1 a 3K), velocidades de avance de la interfase pequeñas (500 a 1000 μ m), crecimiento en el limite de estabilidad, bajo estas aproximaciones, se desarrollo un modelo para el crecimiento de dendritas de sistemas multicomponentes [116], en donde el frente de avance de la dendrita esta gobernado por la supersaturación asociada con una diferencia de concentración cercanas y lejos de la interfase líquido/sólido, la cual esta normalizada por el soluto rechazado por esta interfase.

Cuando la dendrita esta gobernada por el limite marginal de estabilidad, el radio de la dendrita, la concentración de la periferia de la dendrita y el subenfriamiento del frente de avance de la dendrita, se pueden obtener por sistemas multicomponentes.

En un trabajo realizado recientemente por J.A. Juárez-Islas y colaboradores [117] para derivar la distribución de soluto en la aleación Al-5.3%at.Zn-xMg solidificada a una velocidad de crecimiento constante, emplearon el modelo de solidificación de aleaciones multicomponentes con diferentes coeficientes de difusión desarrollado por Rappaz y Boettinger [118], el cual es una extensión del modelo previamente desarrollado para el crecimiento columnar de dendritas de aleaciones ternarias [119-121].

En este modelo se considera que durante la solidificación de la aleación, se desarrolla una dendrita y su punta esta gobernada por la supersaturación:

$$\Omega_j = \frac{C_{L,j}^* - C_{0,j}}{C_{L,j}^* - C_{s,j}^*} = \frac{C_{L,j}^* - C_{0,j}}{C_{L,j}^* (1 - k_j)} = Iv(Pe_j) \quad 2.61$$





Cuando la dendrita crece en el límite de estabilidad marginal, el radio de la punta de la dendrita esta dado por:

$$R = 2\pi \left(\frac{\Gamma}{\sum_{j=1}^n m_j G_{c,j}} \right)^{1/2} \quad 2.62)$$

y en la punta el gradiente de composición es de la forma:

$$G_{c,j} = - \frac{V}{D(C_{L,j}^* - C_{s,j}^*)} = \frac{V}{D} \left[\frac{C_{0,j}(1-k_j)}{1 - (1-k_j)Iv(Pe_j)} \right] \quad 2.63)$$

Combinando las ecuaciones correspondientes al radio de la dendrita y los gradientes de soluto, se obtiene el radio de la dendrita como una función del número de Peclet y a partir de este la concentración de soluto en la interfase sólido- líquido de acuerdo con:

$$C_{L,j}^* = \frac{C_{0,j}}{1 - (1-k_j)Iv(Pe_j)} \quad \text{para } j=1,n \quad 2.64)$$

Las predicciones obtenidos para la distribución de soluto en la matriz α -Al de la aleación Al-5.3%atZn con adiciones de 5.5-11.5%at. Mg mostraron un buen acuerdo con los resultados experimentales, especialmente con las aleaciones con contenidos menores de 7%at.Mg, debido a que el modelo no toma en cuenta la presencia de eutéctico que aumenta con el contenido de Mg.

En el presente trabajo de investigación se hace un estudio sobre la distribución de soluto de la aleación Al-5.3%at.Zn con contenidos de 5.3-9%at.Mg, y se estudia el efecto que causa la composición química y la velocidad de crecimiento sobre la distribución de los elementos aleante Zn +Mg en la matriz de α -Al. Para las predicciones se utiliza el modelo de solidificación para sistemas multicomponentes mencionado anteriormente.





2.10. Bibliografía

- [1] R. Donald Askeland, *La Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Editorial Ibero América, EU, 1994, pp. 235-441
- [2] M. Yu. Laitin, *Metalografía y Tratamiento Térmico de los Metales*; Ed. MIR- Moscú, 1983
- [3] A. Barbucci, P.L. Cabot, G. Bruzzone, G. Cerisola; Role of intermetallics in the activation of Al-Mg-Zn alloys; *J. of Alloys and compounds* 268, pp. 295-301, 1998.
- [4] G. Eger, *Z. Metallkd.* 4 (1913)
- [5] P. Villars, A. Prince and H. Okamoto; *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*; ASM 1995, Vol. 4, pp. 3940
- [6] P. Liang, T. Tarfa, J.A. Robinson, S. Wagner, P.Ochin, M.G Harmelin, H.J. Seifert, H.L. Lukas, F. Aldinger; *Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Al-Zn-Mg system*; *Therm. Acta* 314, pp.87-110, 1998
- [7] L.F. Mondolfo, *Aluminum Alloys- structure and properties*, Butter Worth, London 1976, Capítulo 3, pp. 578
- [8] M. Bournane, M. Nedjar, A.F. Sirenko; *Precipitation in Solid Solutions of Al-Mg*; *Scripta Mater.* 40 (3), pp. 375-382, 1999.
- [9] M. Urban, Feuerbacher; *Structurally complex alloy Phases*; *J. Noncrystal. Sol.* (2003) in press.
- [19] H.A. H. Steen, A. Hellawell; *The growth of eutectic silicon- contributions to undercooling*; *Acta Metall.* 23, pp. 529-535, 1975.
- [10] R. Holmestand, R. Roier, N. Ryum; *Precipitation Sequence in an Al-Mg-Zn alloy*; *Electron Microscopy, ICEM14*, pp.19-20, 1998
- [11] W.G. Moffatt, G.W. Pearlsall, J. Wulff; *Estructura*, Ed. Limusa, México, 1968
- [12] R.E. Redd Hill, *Principios de Metalurgia Fisica*, Ed. Continental, 1982.
- [13] D.A. Petrov, in: G. Petzow, G.E. Effenberg (Eds.), *Ternary Alloys*, Vol. 3, VCH Weinheim, Germany, 1986, p. 57
- [14] O. Alvarez, C. Gonzalez, G. Aramburo, R. Herrera, J.A. Juarez Islas, *Characterization and Prediction of microstructure in Al-Zn-Mg alloys*, *Materials Science and Engineering A* 402, 2005, pp. 320-324
- [15] M.C. Carroll, P.I. Gouma, M.J. Mills, G.S. Daehn, B.R. Dunbar; *effects of Zn additions on the grain boundary precipitation and corrosion of Al-5083*; *Scripta mater.* 42, pp. 335- 340, 2000
- [16] R. Ferragut, A. Somoza, A. Dupasquier; *On the two-step ageing of commercial Al-Zn-Mg alloy; A study by positron lifetime spectroscopy*; *J. Phys. Condens. Mater.* 8, pp. 8945 – 8952, 1996
- [17] P.P. Ewald, *Fifty years of X-ray diffraction*, utrecht Netherlands, 1962
- [18] W.j. Boettinger, S.R. Coriell, A.L. Greer, A. Karma; W. Kurz, M. Rappaz, R. Trivedi; *Solidification microstructures; recent developments, future directions*; *Acta Mate.* 48, pp. 43-70, 2000.
- [19] H.A. H. Steen, A. Hellawell; *The growth of eutectic silicon- contributions to undercooling*; *Acta Metall.* 23, pp. 529-535, 1975.
- [20] B. Chalmers, *Principles of Solidification*, Wiley, New Cork (1964)
- [21] M.C. Flemings, *Solidification Processing*. Mc Graw-Hill, New York (1974)
- [22] W. Kurz, and D.J. Fisher. *Fundamental of Solidification*, Trans. Tech. Publ, Aedermannsdorf, Switzerland (1986)
- [23] R. Trivedi *Direccional Solidification of Alloys*, Ames Laboratory, U.S. Department of Energy and the Department of Materials Science and Engineering, Iowa U.S.A. 1995. pp.33-63





- [24] H.S Carslaw and J.C Jaeger, Conduction of Heat in Solids, 2da Edition, Oxford University Press, London, 1959.
- [25] G.H. Geiger, D.R. Poirier, Transport Phenomena in Metallurgy, Addison-Wesley, 1973
- [26] J. Szekely, N.J. Themelis, Rate Phenomena in Process Metallurgy, Wiley – Interscience, New York, 1971
- [27] W. Kurz and D.J. Fisher, Fundamentals of solidification, Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 1989, p. 7
- [28] F.Yilmzd, R. Elliot, J. Mater. Sci, 24 (1989) 2065
- [29] R. Trivedi. K. Somboonsuk, Mater. Sci. Eng. 65 (1984) 65
- [30] Y. Miyata. T. Susuki, J.I. Uno, Metall. Trans. 16^a (1985) 1799
- [31] M.C. Flemings, Solidification Processing, McGraw-Hill, New Cork, 1974, p.328
- [32] W. Kurz, P.R. Sahm, Gerichtet erstarrte eutectische Werkstoffe, Springer, Berlin, 1975
- [33] G.F. Bolling, in Solidification, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1971, p.341
- [34] J.F. Burke, M.C. Flemings, A.E. Gorum, Solidification Technology, Brook Hill, 1974
- [35] W. Kurz, D.J. Fisher, Fundamentals of solidification, Trans Tech Publications, Switzerland-Germany-Uk-USA, 1989, p.11
- [36] W.W. Mullins, in Metals Surfaces- Structure, Energetics, and Kinetics, ASM, Metals Park Ohio 1963, p. 17
- [37] R. Trivedi, in Lectures on the theory of phase Transformations (Edited by H.I. Aaronson), TMS of AIME, New York, 1975, p. 51
- [38] C. Flemings Solidification Processing, Edit. Board, New York, U.S.A, pp. 31-32
- [39] J.A. Juárez, Fundamentos de solidificación, Instituto de Investigaciones en Materiales, Diciembre 2002, pp.10-14
- [40] C. Merton Flemings, Solidification Processing, Edit. McGraw-Hill, USA, 1974, pp. 1-4
- [41] E.,Z Sheil, Metallk., 34 (1942) 70
- [42] Kurz, W. and Fisher, D.J., Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications 1984.
- [43] W.W. Mullins, R.F. Sekerka, Journal of Applied Physics 34 (1963) 323
- [44] R.Trivedi. W. Kurz, Acta Metallurgica, 34 (1986) 1663.
- [45] W. Kurz and J.D. Fisher, Fundamentals of solidification, Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 1989, p. 7
- [46] W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter, B. Chalmers, Acta Metallurgica 1(1953) 428.
- [47] W. Kurz, and D.J. Fisher, Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications 1984.
- [48] J.S. Langer, Physical Review A33 (1986) 435
- [49] P.Pelcé, ed., Dynamics of Curved Fronts, Academia Press, 1988.
- [50] M.H. Burden, J.D. Hunt, Journal of Crystal Growth 22 (1974) 109
- [51] R. Trivedi, Journal of Crystal Growth 49 (1980)219
- [52] W. Kurz, D.J. Fisher, Acta Metallurgica 29 (1981) p11
- [53] H. Esaka, W. Kurz, Journal of Cristal Growth 69 (1984) p.362
- [54] R. Trivedi, Metallurgical Transactions, 15A (1984) p.977
- [55] W.W. Mullins and R.F. Sekerka, J. Appl. Phys., 35 (1964) p. 444
- [56] R. Trivedi, W. Kurz, Dendritic growth, International Materials Reviews 39, (1994) pp.49
- [57] A. Papapetrou, Zeitschrift Für Kristallographie 92 (1935)
- [58] S.C. Huang, M.E. Glicksman, Acta Metallurgica 29 (1981)
- [59] G.P Ivantsov, Doklady Akademii Nauk SSSR 58 (1947) 567
- [60] G.P Ivantsov, Growth of Crystals, Consultants Bureau, NY, 1958, Vol.1, p.76
- [61] G. Horvay, J.W. Cahn, Acta Metallurgica 9 (1961) 695
- [62] M.Abramowitz, I.A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, Dover, New Cork, 1965.





- [63] J.S. Langer, H. Müller-Krumbhaar, *Journal of Crystal Growth* 42 (1977) p.11
- [64] W. Kurz, and D.J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications 1984.
- [65] M.H. Burden, J.D. Hunt, *J. Crystal Growth* 22, (1974)p.99
- [66] W. Kurz, D.J. Fisher, *Acta Metall.*, 29 (1989)p.11
- [67] M.C. Flemings: *Solidification processing* McGraw-Hill, New Cork, 1974
- [68] W. Kurz, D.J. Fisher: *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, Switzerland, 1992,
- [69] R. Trivedi, W. Kurz, *Dendritic growth*, *International Materials Reviews* 39, (1994) pp.49
- [70] B. Cantor, A. Vogel: *J. Crystal Growth*, 41, 1977,p.109
- [71] M. E. Glicksman, N.B. Singh, M. Chopra: in *Materials processing in the reduced gravity environment of space*, Edit. G.E. Rindone, Amsterdam, Elsevier, 1982, p.461
- [72] R. Trivedi, W. Kurz, *Acta Metall. Mater*, 42, 1994, p.15
- [73] J.W. Rutter, B. Chalmers, *Can. J. Phys.*, 31 (1953)p.15
- [74] T.F. Kelly, G.B. Olson, J.B. Vander Sande in *Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys*, Edited by B. H. Kear, B. C. Giessen and M. Cohen, North Holland.
- [75] J.A. Horwath, L.F. Mondolfo, *Acta Met.* 10 (1962)p.47
- [76] G. R. Kotler, K. W. Casey, G.S. Cole, *Met. Trans. A*, 3A(1972)p.723
- [77] G.F. Bolling, D. Fainstein – Pedraza, *Acta Met.* 22 (1974)p.1033
- [78] J.A.E. Bell, W. C. Winegard, *J. Inst. Metals.* 92 (1964)p.357
- [79] P.K. Rohatgi , C.M. Adams, *Trans. TMS-AIME*, 239 (1967)p.1737
- [80] R. Sharp, A. Hellawell, *J. Cryst. Growth.*5 (1969)p.155
- [81] R. Sharp, A. Hellawell, *J. Cryst. Growth.* (1970)p.263
- [82] K.P. Young, D.H. Kirkwood, *Met. Trans. A.* 6^a (1975)p.197
- [83] C. M. Klaren, J. D. Verhoeven, R. Trivedi, *Met. Trans. A*, 11A (1980)p.1853
- [64] J. D. Hunt, *Proc. Int. Conf. on Solidification*, Univ. of Sheffield, (1977)p.3-9
- [85] W. Kurz, D. J. Fisher, *Acta Met.* 29 (1981)p.11
- [86] T. F. Coger, H.D. Brody, M. C. Flemings, *Trans. AIME*, 236 (1966) p.624
- [87] M. A. Taha, H. Jacobi, M. Imagumbai, K. Schwerdtfeger, *Met. Trans. A*, 13^a (1982) p.2131
- [88] D.G. Mc Cartney, J. D. Hunt, *Acta Metall.*, 29(1981) p.1851
- [89] R. Trivedi, *Met. Trans. A*, 15^a (1984) p977
- [90] H. Jones, (2001), *Scripta Materialia*, 45, 95
- [91] W. Kurz, and D.J. Fisher, (1979). *Int Met Rev* 24, 177-204
- [92] R. Trivedi, W. Kurz, (1990). In H.N.G. Wadley y W.E. Eckhart Jr. (Eds.). *Intelligent Processing of Materials* (pp. 177-193). TMS: Warrendale, P.A
- [93] R. Trivedi, and W. Kurz, (1994). *Int Mat Rev* 39, 49-74
- [94] H. Jones, (2001) *Scripta Materialia*, 45, 95-101
- [95] M.H. Burden, y Hunt, J.D. (1974). *J Cryst Growth* 22, 99-108
- [96] Tassa, M., and J.D. Hunt, (1976). *J Cryst Growth* 34, 38-48
- [97] M.H. Burden, and J.D. Hunt, (1974). *J Cryst Growth* 22, 109-116
- [98] W. Kurz, and D.J. Fisher, (1981). *Acta Metall* 29, 11-20
- [99] J.D. Hunt and S-Z Lu, (1996). *Met Mater Trans A*27, 611-623
- [100]K.A. Jackson and J.D. Hunt, *Trans. Met. Soc. AIME* 236 (1966)1129.
- [101] D. Liang and H. Jones, (1991) *Scripta Met Mater* 25, 2855-2859
- [102] D. Liang and H. Jones, (1993) *Scripta Met Mater* 28, 7-10
- [103] D. Liang, P. Gilgien and H. Jones, (1995) *Scripta Met Mater* 32, 1513-1518
- [104] W. Kurz, B. Giovanola and R. Trivedy, *Acta Met* 34, (1986), 823-830
- [105] D. Liang, and H. Jones, *Scripta Met Mater* 37 (1997), 911-913
- [106] J.D Hunt and S.-Z. Lu, *Met Mater Trans A* 27 (1996) 611-623
- [107] A. Juarez-Hernandez, and H. Jones, *Scripta Met Mater* 38 (1998)729-734





- [108] A. Juárez –Hernandez, and H. Jones, J Cryst Growth 208(2000)442-448
- [109] J.A. Juárez-Islas Materials Science and Engineering A 402 (2005) pp.320-324
- [110] G.P Ivantsov, y Doklady Akad.Nauk., 1947, 58, 567.
- [111] Kurz, W., Giovanola, B. y Trivedi, R., Acta Metall., 1981, 29, 823.
- [112] H. Esaka, and W., Kurz, J. Cryst. Growth, 1984, 69, 362.
- [113] J.S Langer, and Muller- H. Krumbhaar, Acta Metall., 1976, 26, 1681
- [114] M., Gäumann, R. Trivedi, and W. Kurz, Mat. Sci. and Eng. A, 1997, A226, 763
- [115] M. Bobadilla, J. Lacaze and G., J. Lesoult, of Cryst. Growth, 1988, 89, 531
- [116] M. Rappaz, and W.J. Boettinger, Acta. Mater., 1999, 47, 3205.
- [117] J.A. Juárez-Islas Materials Science and Engineering
- [118] M. Rappaz, and W.J. Boettinger, Acta Mater., 1999, 47, 3105
- [119] W. Kurz, and D.J. Fisher, Int. Metall. Rev, 1979, 24, 177
- [120] M. Bobadilla, J. Lacaze, and G., J. Lesoult, Cryst. Growth, 1988, 89, 531.
- [121] M., Rappaz, S.A., David, Viutek, J.M and Boatner, L.A., Metall. Trans., 1990, 21A, 1767





3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Al inicio de este capítulo se hace una descripción detallada de los componentes del sistema de solidificación unidireccional (tipo Bridgman) construido para controlar el frente de solidificación a diferentes velocidades de crecimiento de las aleaciones Al-5.3%at.Zn-x%at.Mg que se estudian en este trabajo de investigación. Además el procedimiento llevado a cabo mediante la solidificación por la técnica de fusión con electrodo de tungsteno con gas inerte (T.I.G) para ampliar el estudio del refinamiento microestructural. Se explica la elaboración de las aleaciones maestras que se indican en el diagrama de fases y la metodología para solidificarlas unidireccionalmente.

Se hace una descripción de la preparación de las probetas para cada una de las técnicas empleadas en la caracterización microestructural como son; Rayos X, Microscopía óptica (MO), de barrido (SEM) y transmisión (TEM). Al final del capítulo se exponen los modelos teóricos empleados para la predicción de las microestructuras de solidificación en base a las temperaturas de crecimiento de las fases y de la distribución de soluto (Zn+Mg) al final de la solidificación.

3.1 Equipo de solidificación unidireccional.

La solidificación es una de las técnicas más importantes para el procesamiento de los materiales, sus propiedades dependen en gran medida de la microestructura, la cual es gobernada por las condiciones en que el material es solidificado. La solidificación direccional es una técnica muy importante para el estudio de la microestructura y las variables del proceso de solidificación [1].

En este proyecto de investigación se analizó el efecto de la velocidad de avance de la interfase sólido-líquido y la composición química sobre las microestructuras de solidificación y parámetros microestructurales (morfologías, espaciamentos dendríticos, radios de las puntas de las dendritas y distribución de soluto principalmente).

Para el control de las variables de la solidificación como son la velocidad de avance de la interfase sólido-líquido, V y del gradiente de temperatura en el líquido G_L , se construyó un sistema de solidificación unidireccional, el cual es una modificación del sistema de solidificación Bridgman similar al desarrollado por Cline y Livingstone y utilizado posteriormente por Juárez-Islas [2-3]. El sistema de solidificación unidireccional construido, se muestra en la figura 3.1; el cual está constituido por tres partes principales:

1) Sistema de calentamiento

Consiste de un horno de resistencia con una capacidad de 1000°C, controlado por un par de controladores de temperatura del tipo Omron E5CN, la temperatura es monitoreada por un par de termopares tipo K situados entre la resistencia del horno y en la parte interna del tubo de alumina que contiene al crisol de grafito.

2) Sistema de enfriamiento.

Consiste de un recipiente cilíndrico de acrílico transparente de 30 cm de diámetro, 23 cm de alto y 0.4 cm de espesor, en la base del cilindro se encuentran una entrada y una salida de agua conectadas a un par de mangueras. El flujo de agua se controló midiendo el tiempo que tarda en llenarse el recipiente de volumen conocido.



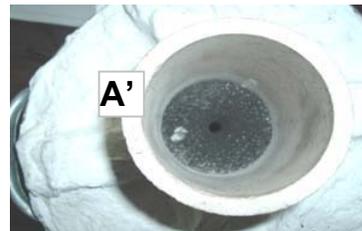
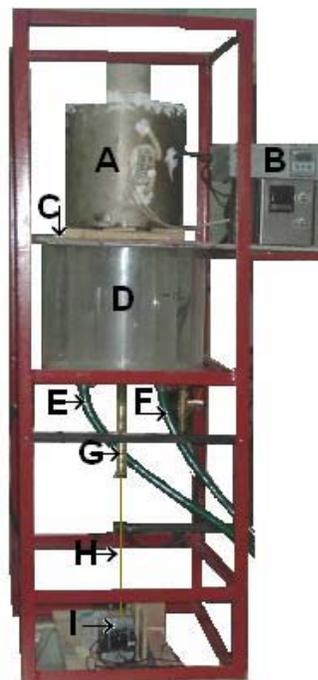


Los flujos de agua que pueden ser utilizados son: a) Lento, con un flujo de agua menor de 0.72 litros/minuto, b) moderado, con un flujo de 1 litro/minuto y c) rápido, con flujos mayores de 1.5 litros/minuto.

En la parte superior del sistema de enfriamiento se encuentra una placa de cobre que sirve como aislante térmico que protege al sistema de enfriamiento del calor excesivo del horno. El agua que circula por el contenedor hace contacto directo con la placa de cobre, manteniendo de esta forma la temperatura de la placa entre 20 y 30°C.

3) Sistema de movimiento

El sistema de movimiento controla el desplazamiento de la varilla guía que introduce al crisol de grafito al agua en el sistema de enfriamiento; consiste de un motor de 90RPM, con un sistema de poleas unidas a un tornillo sin fin que junto con un eliminador de voltaje modifican la velocidad de avance del crisol. La mínima velocidad de trabajo es de aproximadamente 1 $\mu\text{m/s}$ y la máxima de 1 m/s. Estas velocidades se pueden disminuir o incrementar cambiando el motor y las poleas. La barra guía que desplaza al crisol al agua está conectada a la polea del sistema de movimiento con un cable de cobre flexible de 0.8mm de diámetro y una longitud de 55 cm.



- A. Horno de calentamiento
- A' Suceptor de grafito
- B. Controladores de temperatura
- C. Aislante térmico
- D. Sistema de enfriamiento
- E. Entrada de agua
- F. Salida de agua
- G. Varilla guía
- H. Cable de cobre
- I. Mecanismo para el movimiento de la varilla guía

Figura 3.1 Sistema de solidificación unidireccional del tipo Bridgman.





3.2 Preparación de los crisoles de grafito

En una gran cantidad de trabajos anteriores se ha mostrado que la convección tiene un efecto importante en los parámetros microestructurales [4-6]. Para eliminar o minimizar la convección en las aleaciones solidificadas verticalmente, es necesario, no solo tener un gradiente de densidad hidrodinámico, sino también un gradiente de densidad horizontal cercano a cero. Una forma de mantener estas condiciones es teniendo una interfase sólido-liquido macroscópica planar todo el tiempo. Una interfase macroscópica planar se puede obtener usando especímenes de diámetros menores o igual a 4mm [7].

Se fabricaron crisoles de grafito comprimido o de alta calidad como el que se muestra en la figura 3.2. El crisol está dividido en cuatro partes:

A.- Base, esta parte contiene un hueco cilíndrico con una rosca donde se introduce una barra guía cilíndrica de latón, tiene una longitud de 3cm.

B.- Esta constituida por una zona de grafito sólido la cual le da soporte al crisol y actúa como disipador de calor, tiene una longitud de 3 cm.

C.- Es la parte principal del crisol donde se introduce la carga de la aleación maestra, tiene una cavidad cilíndrica hueca de 9cm de largo, 3mm de diámetro interno y 6mm de diámetro externo (1.5 cm de espesor).

D.- Es una tapa de grafito, la cual tiene un acople que permite su ensamble con el crisol. Esta parte es importante para desmoldar la carga y evitar romper el crisol.



Figura 3.2. Crisol de grafito: A) Base de ensamble con la barra guía, B) Zona sólida disipadora de calor, C) Cuerpo principales del crisol donde se funde la carga, D) Tapa del crisol.

3.3 Preparación de las aleaciones maestras

En este proyecto de investigación se estudiaron aleaciones Al – Zn – Mg, con una composición constante de Zn (5.3%at. / 12%wt.) y variación en el contenido de Mg.

Tabla 3.1. Composición química de las aleaciones estudiadas y su designación

Designación de la aleación	Contenido de Zn		Contenido de Mg	
	%at.	%wt.	%at.	%wt.
A	5.3	12	5.3	4.5
B	5.3	12	7	6
C	5.3	12	9	7.6





Las aleaciones indicadas en la tabla 3.1, fueron producidas con elementos de alta pureza: Al (99.99%), Zn (99.9%) y Mg (99.9%) adquiridas en la distribuidora Alfa Aesar. Las composiciones de la aleación se encuentran entre la máxima concentración de soluto en equilibrio C_{max}^{eq} y el campo de la fase α +Al como se indica en el diagrama de fases de la figura 3.3 [8].

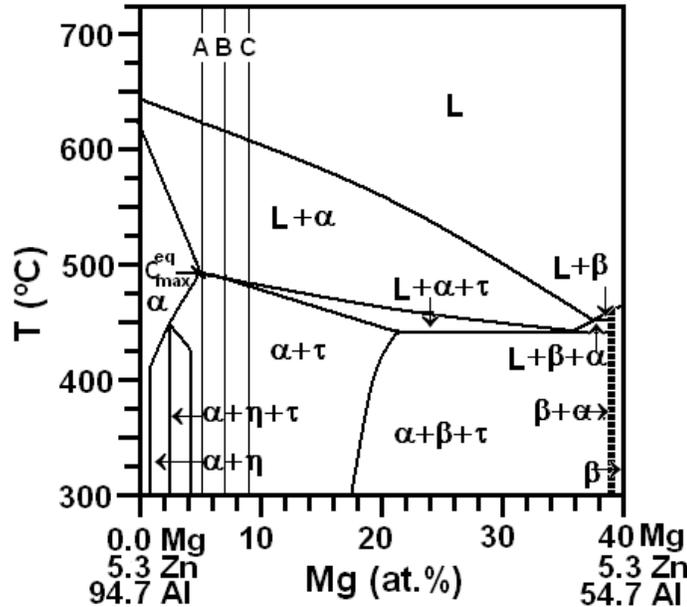


Figura 3.3 Corte del diagrama de fases ternario Al-Zn-Mg, a 5.3%at.(12%wt.)Zn constante [8].

Las aleaciones se fabricaron en un crisol de grafito, usando un horno de inducción como el que se muestra en la figura 3.4, del tipo Leybold Heraeus con cámara de vacío. Durante la fusión se introdujo un flujo constante de argón para purgar el aire de la cámara de vacío; se efectuaron al menos tres purgas de gas antes del inicio de la fusión de las aleaciones.



Figura 3.4. Horno de inducción con cámara de vacío utilizado en la preparación de las aleaciones maestras.





Las aleaciones líquidas fueron coladas en un molde de cobre rectangular con una cavidad de 2.5cm de espesor, 5cm de ancho y 12 cm de longitud. El lingote obtenido se muestra en la figura 3.5. El análisis de la composición química de las aleaciones se realizó con la técnica de espectroscopia de emisión óptica [9].

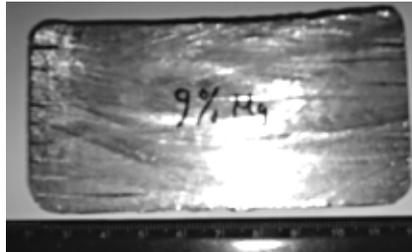


Figura 3.5. Lingote de la aleación maestra de donde se obtienen las cargas para los experimentos de solidificación unidireccional

3.4 Solidificación unidireccional.

Para obtener material disponible para los experimentos de solidificación unidireccional, varillas circulares de 3mm de diámetro y 12 cm. de largo fueron fabricadas directamente del lingote de la aleación maestra (figura 3.6), las cuales fueron colocadas dentro de los crisoles de grafito y solidificadas unidireccionalmente en el sistema de solidificación mostrado en la figura 3.1.



Figura 3.6. Aleación maestra utilizada en los experimentos de solidificación unidireccional

Después de estabilizar las condiciones térmicas en el horno a 100°C arriba de la temperatura liquidus de las aleaciones ($T_{LA} = 650^{\circ}\text{C}$, $T_{LB} = 630^{\circ}\text{C}$ y $T_{FL} = 620^{\circ}\text{C}$ [4]) en un tiempo de 30 minutos, la muestra fue solidificada unidireccionalmente a velocidades de : $4\mu\text{m/s}$, $30\mu\text{m/s}$, $70\mu\text{m/s}$, $130\mu\text{m/s}$, $170\mu\text{m/s}$ y $1000\mu\text{m/s}$ con un gradiente de temperatura en el líquido de $G_L = 20\text{-}25^{\circ}\text{C/cm}$.

Durante el enfriamiento se utilizó un flujo de agua lento de 0.72litros/minuto a una temperatura entre 21 -23°C.





3.5 Soldadura TIG (Soldadura con electrodo de tungsteno en gas inerte)

Las muestras para los experimentos del T.I.G fueron producidas de los lingotes rectangulares de la aleación maestra en forma de placas de 5 cm de ancho, 12 cm de largo y 5mm de espesor. Los experimentos se llevaron a cabo con una maquina T.I.G del tipo Linde, modelo UCC- 305 como el que se muestra en la figura 3.7. Se utilizo Argon como gas inerte. Los parámetros del proceso fueron los siguientes:

El control ready – off (A) fue puesto en la posición ready y el control selector (B) en posición T.I.G. El control post – flow (C) se colocó en 5. El control selector rango de corriente (D) fue puesto en el rango de corriente media y el control selector de corriente (E) en la posición A.C. El control panel – remoto (F) se puso en modo remoto, el control de ajuste de corriente (G) se puso en 4.5, los controles de frecuencia (H) y de estabilización (I) se pusieron en intensidad 8 y modo normal respectivamente.

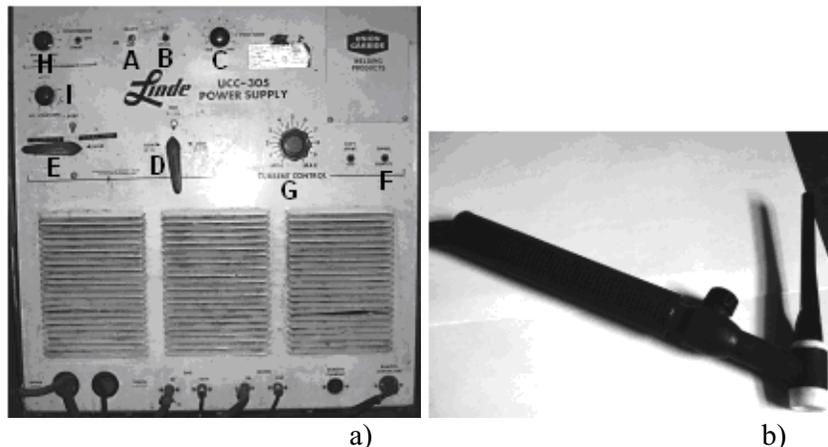


Figura 3.7. a) Equipo de soldadura de electrodo de tungsteno con gas inerte (TIG) b) Boquilla porta electrodo de tungsteno

Las placas de aleación maestra fueron colocadas debajo del electrodo de tungsteno de 3mm de diámetro, el control de estabilización se colocó en el rango normal y la punta del electrodo se colocó a 1mm arriba de la placa. El arco de soldadura fue barrido sobre la superficie de la placa a una velocidad constante de la antorcha la cual varió de 1cm/s hasta 2.8cm/s, produciendo cordones de aproximadamente 0.8cm de espesor. La velocidad del frente de solidificación se determinó con la relación $V_s = \cos\theta V_b$ (donde V_s y V_b son las velocidades del frente de solidificación y del arco de soldadura respectivamente; el ángulo θ es el que se tiene entre las células y/o dendritas solidificadas y la velocidad del arco de soldadura).





3.6 Caracterizaron de las muestras.

3.6.1 Microscopia óptica.

Las muestras solidificadas unidireccionalmente por UDS fueron extraídas de crisol de grafito, se cortaron de forma transversal y longitudinal para su análisis microestructural. En el caso de las muestras obtenidas por TIG, se cortaron justo a la mitad del cordón generado por el electrodo y se analizo principalmente la parte longitudinal de las muestras.

La secciones longitudinal y transversal de las muestras solidificadas unidireccionalmente fueron desbastadas con papel abrasivo lija de 600 a 2000 mallas y se pulieron con alumina de $1\ \mu\text{m}$ a $0.1\ \mu\text{m}$. La microestructura fue revelada mediante un ataque químico donde se utilizo el reactivo Keller (1ml HF, 1.5ml HCl, 2.5ml HN_3 y 95 ml de H_2O) con tiempos de ataque desde 5s hasta 30s.

Las fotomicrografias fueron tomadas con un microscopio óptico del tipo Zeiss- Olympus con cámara digital integrada, marca Evolution LC, modelo N.PL-A642, controlada con el programa PixelINK. El tamaño de las fotomicrografias fue constante de 640×512 (Full FOV) en escala de grises, con aumentos en los oculares de 5x, 10X y 20X.

La caracterización por microscopia óptica se utilizo para:

-Determinar el tipo de grano obtenido al final de la solidificación.

-Medir espaciamientos dendríticos primarios y radios de la puntas de las dendritas.

Se hicieron al menos 50 mediciones del espaciamiento dendrítico primario λ_1 , en el corte longitudinal, tomando en cuenta la distancia entre los ejes centrales de las dendritas y 50 mediciones en el corte transversal de las probetas tomando en cuenta el centro de las dendritas como se muestra en la figura 3.8. Se hicieron al menos 50 mediciones del radio de la punta de la dendrita en el corte longitudinal de las probetas.

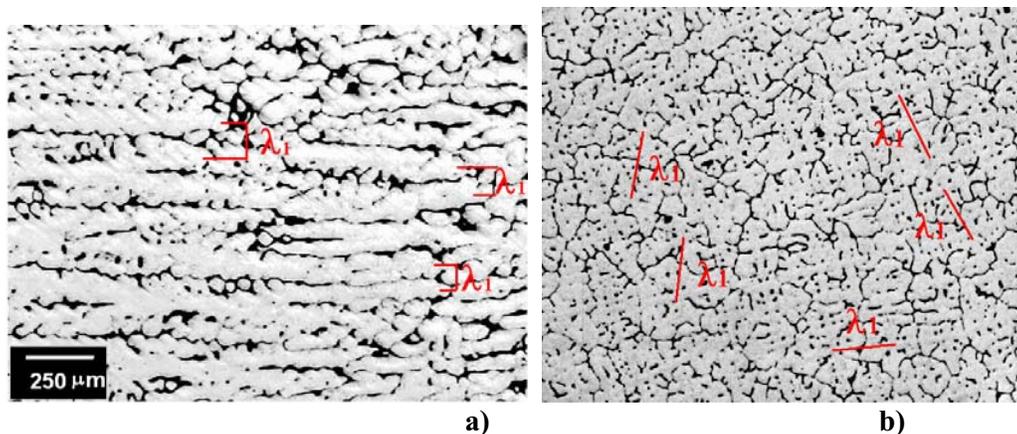


Figura 3.8. Medición del espaciamiento dendrítico primario λ_1 y radio de las puntas de las dendritas R, en: a) el corte longitudinal de las probetas y b) corte transversal.





3.6.2 Microscopia Electrónica de Barrido

Las probetas preparadas para el análisis por microscopia óptica fueron utilizadas para su análisis en SEM, particularmente para la identificación de las fases presentes en las microestructuras, morfología y su composición química.

Se obtuvieron fotomicrografías de las microestructuras usando un microscopio electrónico de barrido SEM del tipo Leica Steroscan 440, las imágenes fueron obtenidas utilizando el detector de electrones retrodispersados a diferentes magnificaciones (100X, 150X, 2.5KX 5KX).

Se efectuaron microanálisis químicos utilizando un detector de energía dispersiva (EDS) Oxford y un programa denominado Link Isis. El microanálisis químico se hizo de manera puntual sobre los brazos dendríticos primarios o parte central de las dendritas (λ_1) y sobre los brazos dendríticos secundarios (λ_2) para determinar la distribución de soluto de los elementos Zn y Mg en toda la dendrita. Se efectuaron al menos 10 mediciones sobre (λ_1) y 15 mediciones sobre (λ_2) dependiendo del tamaño de la dendrita.

A partir de las fotomicrografías obtenidas se determinó la cantidad en porcentaje de las fases presentes como son eutéctico, precipitados y fase α -Al.

Los resultados experimentales de distribución de soluto fueron comparados con las predicciones del modelo de solidificación dendrítica para sistemas multicomponentes.

3.6.3 Microscopia electrónica de transmisión

Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión TEM, las muestras deben de cortarse en capas finas no mayores de $40\mu\text{m}$, para ello, se cortaron discos circulares de las barras solidificadas unidireccionalmente de 3mm de diámetro y 1mm de espesor. Los discos fueron adelgazados mediante desbaste mecánico, utilizando un mecanismo de sujeción de las muestras y papel abrasivo lija iniciando con papel del número 400 y finalizando con papel 1500.

Las probetas se adelgazaron hasta 30 micras de espesor y finalmente se perforaron con un electro pulidor marca Struers, modelo Tenu Pol-5. Las condiciones de trabajo fueron: un voltaje de 30v, una velocidad de flujo de 12 litros/min con un electrolito de ácido perclórico al 10% diluido en alcohol etílico a una temperatura de trabajo de -5°C y un límite de luz al 30%. Las probetas perforadas fueron inmediatamente enjuagadas en alcohol, se secaron y se guardaron una desecadora al vacío.

Para el análisis, se empleó un microscopio TEM del tipo Joel 2100 con microanalizador WDS. Esta técnica se empleó para identificar las fases presentes en la aleación, principalmente para corroborar el tipo de precipitados y fases presentes a través de indexar los patrones electrónicos de difracción.





3.6.4 Rayos X

Esta técnica junto con el análisis por TEM fue empleada para determinar las fases presentes en las aleaciones como son: precipitados, eutécticos, matriz, óxidos, orientación cristalográfica, utilizando un difractómetro de polvos de marca Bruker-AXS, modelo D8 Advance, con un monocromador de Ge y detector Bantek, a una velocidad de barrido de 2° con un ángulo de $2\theta/\text{min}$ y una radiación de $\text{CuK-}\alpha$.

Las probetas solidificadas de manera unidireccional se prepararon metalográficamente, las superficies se desbastaron de forma transversal y longitudinal, se pulieron hasta espejo, removiendo los óxidos de las superficies. Las fases fueron identificadas comparando los gráficos obtenidos de Intensidad contra ángulo 2θ con las fichas JCPDS- Internacional Centre for Diffraction Data, correspondientes a cada una de las fases que se estudian en este trabajo de investigación.

3.7 Análisis térmico en solidificación unidireccional.

Durante la solidificación unidireccional de las aleaciones se siguió la trayectoria de la solidificación mediante la colocación de pares termopares del tipo K (cromel/alumel) de 0.3mm de diámetro. Los termopares se calibraron con el punto de ebullición del agua y posteriormente se cubrieron con una capa delgada de nitruro de boro para aislarlos eléctricamente. Las puntas de los termopares fueron introducidas dentro de orificios realizados en las aleaciones maestras sólidas para asegurar el contacto entre carga-termopar, estos se colocaron con 1cm de separación de punta a punta y posicionados a 1cm desde la base sólida del crisol en dirección del flujo de calor dentro de los crisoles de grafito.

Las temperaturas de los termopares fueron grabadas simultáneamente durante la solidificación como una grafica de temperatura contra el tiempo, usando una interfase o tarjeta de adquisición de datos de temperatura (figura 3.9), controlada por un programa (measure foundry) cargado en una computadora.

A partir de las curvas de enfriamiento Temperatura vs. tiempo se determinaron; el gradiente de temperatura en la fase líquida, G_L y las temperaturas de crecimiento de las fases $\alpha\text{-Al}$, $T_{G\alpha\text{-Al}}$, intermetálico $T_{G\tau}$, y eutéctico $\alpha+\tau$, T_{EU} presentes en las aleaciones, al variar la composición química, C_0 y la velocidad de avance, V , de la interfase sólido-líquido.

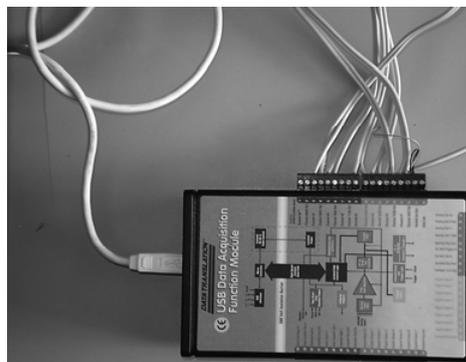


Figura 3.9. Tarjeta de adquisición de Temperatura contra tiempo utilizada en los experimentos de solidificación unidireccional.





3.8 Modelos matemáticos

3.8.1 Predicción de las microestructuras de solidificación

Con el propósito de predecir las microestructuras resultantes de la solidificación dendrítica como una función del frente de solidificación, se considero que durante el crecimiento de la dendrita, el subenfriamiento de la punta de la dendrita, $\Delta T = T_L - T_G$ (donde T_L , es la temperatura liquidus y T_G , es la temperatura de crecimiento de las fases), depende del gradiente de temperatura en el liquido, G_L , de la velocidad de crecimiento, V , y de la composición de la aleación, C_0 , de acuerdo con [10]:

$$\Delta T = \frac{G_L D_L}{V} + B_1 (C_0 V)^{1/2} \quad 3.1)$$

Donde D_L es el coeficiente de difusión de soluto en el liquido y $B_1 = \{ (2\pi^2 \Gamma m_L C_0 [k-1] / D_L)^{1/2} \}$ es una constante para crecimiento dendrítico.

El primer termino del lado derecho de la ecuación contribuye al subenfriamiento siempre y cuando el gradiente de temperatura sea grande y la velocidad de avance de la interfase sea pequeña (cercano al limite de superenfriamiento constitucional). En el caso cuando $D_L G_L / V \ll B_1 (C_0 V)^{1/2}$, la ecuación 3.1) se convierte en:

$$\Delta T = B_1 (C_0 V)^{1/2} \quad 3.2)$$

Y se asume que la ecuación 3.2) se puede aplicar para el crecimiento dendrítico y equiaxiado. Este tipo de ecuaciones han sido empleadas para determinar el crecimiento de los constituyentes en competencia [11]. Las temperaturas de crecimiento, $T_{G,\alpha}$ para dendritas puede representarse como una buena aproximación por [12]:

$$T_L - T_{G,\alpha-Al} = \left[\frac{2\pi^2 \Gamma m_L (k-1) C_0}{D_L} \right]^{1/2} V^{1/2} \quad 3.3)$$

y para sistemas multicomponentes la ecuación 3.3) se expresa como [13]:

$$T_L - T_{G,\alpha-Al} = \left[2\pi^2 \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n \Gamma_i m_i (k_i - 1) C_{Li}^* \rho_i}{D_{Li} \sum_{j=1}^n C_{Lj}^* \rho_j} \right\}^{1/2} \right] V^{1/2} \quad 3.4)$$

Donde T_L y $T_{G,\alpha-Al}$ son las temperaturas liquidus y de crecimiento respectivamente, Γ constante de capilaridad, m la pendiente de la línea liquidus, k coeficiente de partición, ρ la densidad y D_L es el coeficiente de difusión de soluto en el líquido.





La temperatura de crecimiento, $T_{G,\tau}$, para el crecimiento de intermetálico ha sido expresada por [14]:

$$T_L - T_{G,\tau} = [m_L(k-1)C_0]^{2/3} \left[\frac{\Gamma}{Dk} \right]^{1/3} V^{1/3} \quad (3.5)$$

y para sistemas multicomponentes, la ecuación 3.5) se expresa como [13]:

$$T_L - T_{G,\tau} = \left[\sum_{i=1}^n \frac{\Gamma_i m_i^2 C_{Li}^{*3} \rho_i}{k_i D_{Li} \sum_{j=1}^n C_{Lj}^* \rho_j} \right]^{1/3} V^{1/3} \quad (3.6)$$

La temperatura de crecimiento eutéctico, $T_{G,EU}$, se predice [15] y se ha encontrado experimentalmente [16] como:

$$T_{EU} - T_{G,EU} = AV^{1/2} \quad (3.7)$$

En donde A es una constante para el crecimiento eutéctico

3.8.2 Predicción de la distribución de soluto

Con respecto a la solidificación de aleaciones, se adopto en un principio el modelo desarrollado por Kurz y colaboradores [17] para el crecimiento forzado de dendritas hasta velocidades de estabilidad absoluta, con el propósito de obtener valores de la concentración de soluto enfrente de la punta de la dendrita.

La concentración del sólido, es expresada por:

$$C_S^* = kC_L^* \quad (3.8)$$

La temperatura, T^* del metal en la punta de la dendrita, esta dada por:

$$T^* = \frac{T_F + mC_L^* - 2\Gamma}{R} \quad (3.9)$$

con

$$C_L^* = \frac{C_0}{[1 - pIv(P)]} \quad (3.10)$$

En donde T_F , es la temperatura de fusión de la aleación, $Iv(P)$ es la función de Ivantsov, $P = VR/2D_L$ es el numero de Peclet y $p = 1-k$ el coeficiente de partición complementario.





Los valores del número de pecllet de soluto, P, y el radio de la punta de la dendrita, R, fueron calculados en base a la solución de la ecuación:

$$V^2 A'_1 + V B'_2 + C = 0 \tag{3.11}$$

$$\text{Donde } A'_1 = \frac{\pi \Gamma}{P^2 D^2}$$

$$B'_2 = \frac{m C_0 \rho \xi_c}{D [1 - p \text{Iv}(P)]}$$

$$\text{Con } \xi_c = \frac{1 - 2k}{\left\{ \left[1 + \frac{2\pi}{P} \right]^{1/2} - 1 + 2k \right\}} \quad \text{y } C = G$$

Considerando que $C = G_L = 0$

Si $G = 0$ para altas velocidades, entonces:

$$P = \frac{R V_s}{2 D_L} \tag{3.12}$$

Las soluciones de Ivantsov aplicables son:

Para: $0 \leq P \leq 1$

$$\text{Iv}(P) = [a_0 + a_1 P + a_2 P^2 + a_3 P^3 + a_4 P^4 + a_5 P^5 - \ln(P)] (Pe^P)$$

Donde

$$a_0 = -0.57721566$$

$$a_1 = 0.99999193$$

$$a_2 = -0.24991055$$

$$a_3 = 0.05519968$$

$$a_4 = -0.00976004$$

$$a_5 = 0.00107857$$

y para $1 \leq P \leq \infty$

$$\text{Iv}(P) = \frac{P^4 + a_1 P^3 + a_2 P^2 + a_3 P + a_4}{P^4 + b_1 P^3 + b_2 P^2 + b_3 P + b_4}$$





Donde

$$\begin{aligned} a_0 &= 8.5733287401 \\ a_1 &= 18.059169730 \\ a_2 &= 8.6347608925 \\ a_3 &= 0.2677737343 \\ b_0 &= 9.5733223454 \\ b_1 &= 25.6329561486 \\ b_2 &= 21.0996561486 \\ b_3 &= 3.9584969228 \end{aligned}$$

La ecuación 3.11) fue numéricamente resuelta haciendo uso de un programa de computo, empleando los valores obtenidos a partir del corte vertical del diagrama de fases ternario Al-Zn-Mg a 5.3%at.Zn y los valores de las propiedades termo físicas del sistema de aleación enlistados en la tabla 3.2).

Con la composición nominal, C_0 y la velocidad del frente de solidificación, V experimentales, se determinaron el radio de la punta de la dendrita, R , el número de Peclet, P , y el número de Ivantsov $Iv(P)$. A partir de estos parámetros se obtuvo la concentración de soluto en el liquido C_L^* y en el sólido C_S^* , resolviendo la ecuación 3.10).

Para derivar la distribución de soluto en sistemas multicomponentes, se empleo el modelo de solidificación de aleaciones multicomponentes con diferentes coeficientes de difusión desarrollado por Rappaz y Boettinger [18], el cual es una extensión del modelo previamente desarrollado para el crecimiento columnar de dendritas de aleaciones ternarias [19, 20].

Durante la solidificación de la aleación, se desarrolla una dendrita y su punta esta gobernada por la supersaturación:

$$\Omega_j = \frac{C_{L,j}^* - C_{0,j}}{C_{L,j}^* - C_{S,j}^*} = \frac{C_{L,j}^* - C_{0,j}}{C_{L,j}^* (1 - k_j)} = Iv(Pe_j) \quad 3.13)$$

Cuando la dendrita esta creciendo en el límite de estabilidad marginal, el radio de la punta de la dendrita estará dado por:

$$R = 2\pi \left(\frac{\Gamma}{\sum_{j=1}^n m_j G_{c,j}} \right)^{1/2} \quad 3.14)$$

y en la punta:

$$G_{c,j} = -\frac{V}{D(C_{L,j}^* - C_{S,j}^*)} = \frac{V}{D} \left[\frac{C_{0,j}(1 - k_j)}{1 - (1 - k_j)Iv(Pe_j)} \right] \quad 3.15)$$





Combinando las ecuaciones correspondientes al radio de la dendrita y los gradientes de soluto, se obtiene el radio de la dendrita como una función del número de Peclet y a partir de este la concentración de soluto en la interfase sólido- líquido de acuerdo con:

$$C_{L,j}^* = \frac{C_{0,j}}{1 - (1 - k_j)Iv(Pe_j)} \quad \text{para } j=1,n \quad 3.16)$$

Tabla 3.2. Parámetros empleados para los cálculos de los modelos matemáticos.

Del diagrama de fases en equilibrio	Propiedades físicas del sistema Al-Zn-Mg	
Región L+ α	$D_{L,Zn}=8.8 \times 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$	[21]
$m_L = -3.93^\circ\text{C}/\text{wt.}\%$	$D_{L,Mg}=9.45 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$	[21]
$k = 0.141$	$\Gamma_{Zn}=1.52 \times 10^{-7} \text{Km}$	[22]
$T_{L,A} = 625^\circ\text{C}$	$\Gamma_{Mg}=9.87 \times 10^{-7} \text{Km}$	[22]
$T_{L,B} = 620^\circ\text{C}$		
$T_{L,C} = 610^\circ\text{C}$		
Región L+ α + τ		
$m_L = -1.45 \text{K}/\text{wt.}\%$	$G_L = 25-30^\circ\text{C}/\text{cm}$	Presente trabajo
$k = 0.687$	$A_1 = 51.2 \text{Ks}^{1/2}/\text{m}^{1/2}$	[23]
$T_{L,A} = 490^\circ\text{C}$		
$T_{L,B} = 485^\circ\text{C}$		
$T_{L,C} = 480^\circ\text{C}$		
$T_{L,EU} = 442.6^\circ\text{C}$		





3.9 Bibliografía

- [1] Kurz, W. and Fisher D.J. Fundamental of solidification, Trans. Tech. Publ, Aedermannsdorf, Switzerland (1986) pp 33.
- [2] Cline H.E. and Livingston J.D., Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969) pp 1987
- [3] Hughes and Jones H., J. Mat. Sci., 11(1976) pp 1781
- [4] M.D. Dupouy, D. Camel, J.J. Favier, Acta Metall. 40 (1992) 1791
- [5] J.T. Mason, J.D. Verhoeven, R. Trivedi, J. Cryst. Growth 59 (1982) 516
- [6] H. Nguyen Thi, B. Billia, L. Capella, J. Physique 51 (1990) 625
- [7] M.H. Burden, D.J. Hebditch, J. D. Hunt, J. Crystal Growth 20 (1973)121
- [8] Petrov D.A, in: G. Petzow, G.E. Effemberg (Eds.), Ternary Alloys, vol. 3, VCH Weinheim, Germany, 1986, p. 57.
- [9] Emission, molecular and mass spectroscopy chromatography; resinography; microscopy standards, annual book of ASTM Philadelphia, pensylvania: American Society for Testing and Materials, (1976) p. 476
- [10] Hunt, J.D., Mat. Sci. y Eng., 65 (1984) 75
- [11] Jones, H., Scripta Materialia 2001, 45, 95
- [12] Kurz, W., Z., Metallk., 1978, 69, 433.
- [13] Juarez-Islas, J.A., Alvarez, O., Gonzalez, C., Aramburu, G., Herrera, R., Materials Science and Engineering A 402 (2005) pp. 320-324
- [14] Hunt, J.D y Lu, S.Z., Met. Mater. Trans, 1991, 27^a, 611
- [15] Jakson, K. A y Hunt, J.D., Trans. Metall, Soc. AIME, 1966, 236, 1129
- [16] Kurz, W. y Fisher, D.J., Int. Metall. Rev, 1979, 24, 177
- [17] Kurz, W. Giovanola B. y Trivedi R.: Acta Metallurgica Vol.34 (5) 1986, 823.
- [18] Rappaz, M y Boettinger, W.J., Acta Mater., 1999, 47, 3105
- [19] Bobadilla, M., Lacaze, J. y Lesoult, G., J. Cryst. Growth, 1988, 89, 531.
- [20] Rappaz, M., David, S.A., Viutek, J.M y Boatner, L.A., Metall. Trans., 1990, 21A, 1767
- [21] Peterson, N. L. and Rothman S. J., Phys. Rev. B: Solid State, 1970, **1**, 3264.
- [22] Deryagin, B. V. and Friedland, R. M., Zh. Tekh. Fiz., 1984, **18**, 1443.
- [23] Liang, H. and Chang, Y. A., Mat. Mater. Trans. 1997, **28A**, 1725.





4. RESULTADOS Y DISCUSION.

Este capítulo se divide en cuatro partes, en la primera parte se presenta la caracterización microestructural de las aleaciones solidificadas unidireccionalmente, donde se muestran las morfologías microestructurales en función de la velocidad del frente de solidificación, la magnitud de las escalas microestructurales como son; los espaciamentos dendríticos, primarios, secundarios y los radios de las puntas de las dendritas, así como la predicción de estos parámetros en base a modelos teóricos que consideran las variables que se manejaron experimentalmente.

En la segunda parte se hace una descripción de las fases que se presentan en la microestructuras solidificadas unidireccionalmente a diferentes velocidades del frente de solidificación. En la siguiente parte se hace un análisis térmico que determina las temperaturas de crecimiento de las fases T_G , en función de la composición y la velocidad del frente de solidificación y se presentan las T_G en base a un modelo de solidificación de crecimiento dendrítico, intermetálico y eutéctico para sistemas de aleación multicomponentes.

En la última parte se presenta el análisis de la distribución de los elementos solutos (Zn+Mg) sobre la matriz de α -Al, que se obtuvieron mediante microanálisis (SEM) efectuado sobre los brazos dendríticos primarios y secundarios. Los resultados obtenidos se comparan con el modelo teórico de solidificación dendrítica de aleaciones multicomponentes con diferentes coeficientes de difusión.

4.1 Caracterización microestructural.

En este trabajo de investigación se estudio el efecto de los parámetros de solidificación como son; la velocidad de crecimiento, V , la composición química nominal, C_0 y el gradiente de temperatura en el líquido, G_L , sobre las microestructuras de solidificación en aleaciones de Al-Zn-Mg. Las aleaciones bajo estudio se indican en el corte vertical del diagrama de fases Al-5.3%at.Zn- X(%at) Mg de la figura 4.1[1]. El contenido de Zn se mantuvo constante en 5.3%at. y las cantidades de Al y Mg se variaron. Para la identificación de las aleaciones se denominaron con las letras A, B y C, tienen la siguiente composición química:

Aleación A) Al - (5.3%at /12%wt) Zn - (5.3%at/4.5%wt.) Mg

Aleación B) Al - (5.3%at /12%wt) Zn - (7%at./6%wt.) Mg

Aleación C) Al - (5.3%at /12%wt) Zn - (9%at./7.6wt.) Mg

La razón de utilizar contenidos de 5.3, 7 y 9 (%at.)Mg fue debido a que estas composiciones se encuentran entre la máxima concentración de soluto al equilibrio (C_{max}^{eq}) y el campo de la fase $L+\alpha$ en el diagrama de fases. A cantidades menores la única fase presente es α -Al y a mayores cantidades de Mg se tiene la fase β que no se contempla en este estudio. El rango de composiciones empleado, que se indica en el diagrama de fases es de gran importancia para medir algunos parámetros como son las pendientes de las líneas liquidus, m_L , así como los





coeficientes de partición, k , en las regiones $L+\alpha$ y $L+\alpha+\tau$, indispensables para los cálculos en los modelos matemáticos expuestos en el capítulo anterior.

Las aleaciones maestras fueron preparadas con elementos de alta pureza: Aluminio (99.99%), zinc (99.9%) y Mg(99.9%) en un horno de inducción con cámara de vacío, con el propósito de evitar las impurezas como Fe, Mn, Ni, e inclusiones no metálicas que impiden la direccionalidad de las microestructuras y la formación de fases que no se contemplan en este estudio.

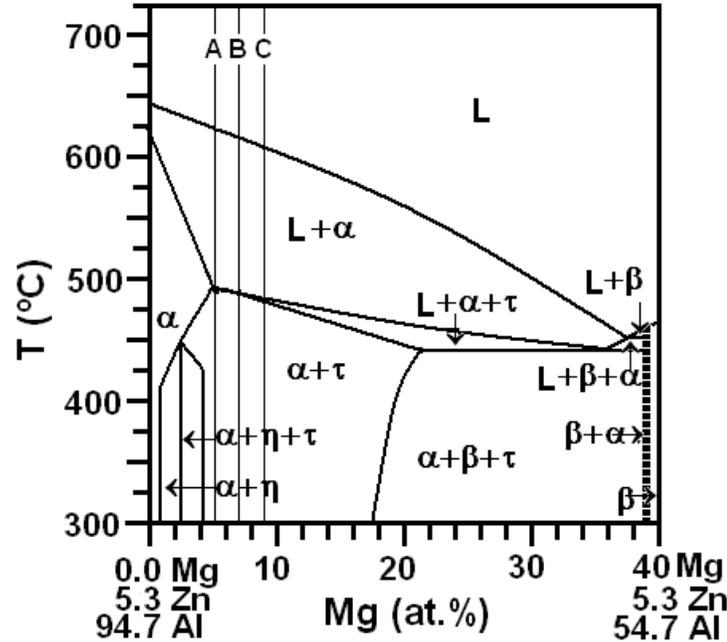


Figura 4.1. Corte vertical a 5.3%at. Zn del diagrama de fases ternario Al-Zn-Mg. Las aleaciones maestras, A, B y C contienen cantidades de 5.3/4.5, 7/6 y 9/7.6(%at/%wt.) Mg respectivamente [1]

Las composiciones químicas de las aleaciones maestras fueron determinadas por espectroscopia de emisión atómica. Los resultados del análisis químico se muestran en la tabla 4.1

Tabla 4.1. Composición química de las aleaciones maestras A, B, y C obtenidas por espectroscopia de emisión atómica.

Elementos	Aleación A		Aleación B		Aleación C	
	(%at.)	(%wt.)	(%at.)	(%wt.)	(%at.)	(%wt.)
Al	89.4	83.4	87.6	81.98	85.6	80.28
Zn	5.3	12.1	5.32	12.06	5.3	12.08
Mg	5.1	4.5	7.08	5.96	9.1	7.64





4.1.2 Microscopia óptica.

Las aleaciones de Al-Zn-Mg, A, B y C se solidificaron de forma unidireccional en crisoles de grafito a velocidades de crecimiento, V , desde 4×10^{-6} m/s ($=4 \mu\text{m/s}$) hasta 1.7×10^{-4} m/s ($=170 \mu\text{m/s}$), con un gradiente de temperatura en el líquido, G_L , entre $25-30^\circ\text{C/cm}$, como se describió en el capítulo anterior. Las escalas microestructurales como el espaciamiento dendrítico primario, λ_1 y el radio de la punta de las dendritas, R , fueron medidos en las fotomicrografías obtenidas por microscopia óptica en las secciones longitudinal y transversal de las muestras y fueron expresados en función de los parámetros de solidificación, G_L , V y C_0 .

4.1.2.1 Solidificación unidireccional (UDS)

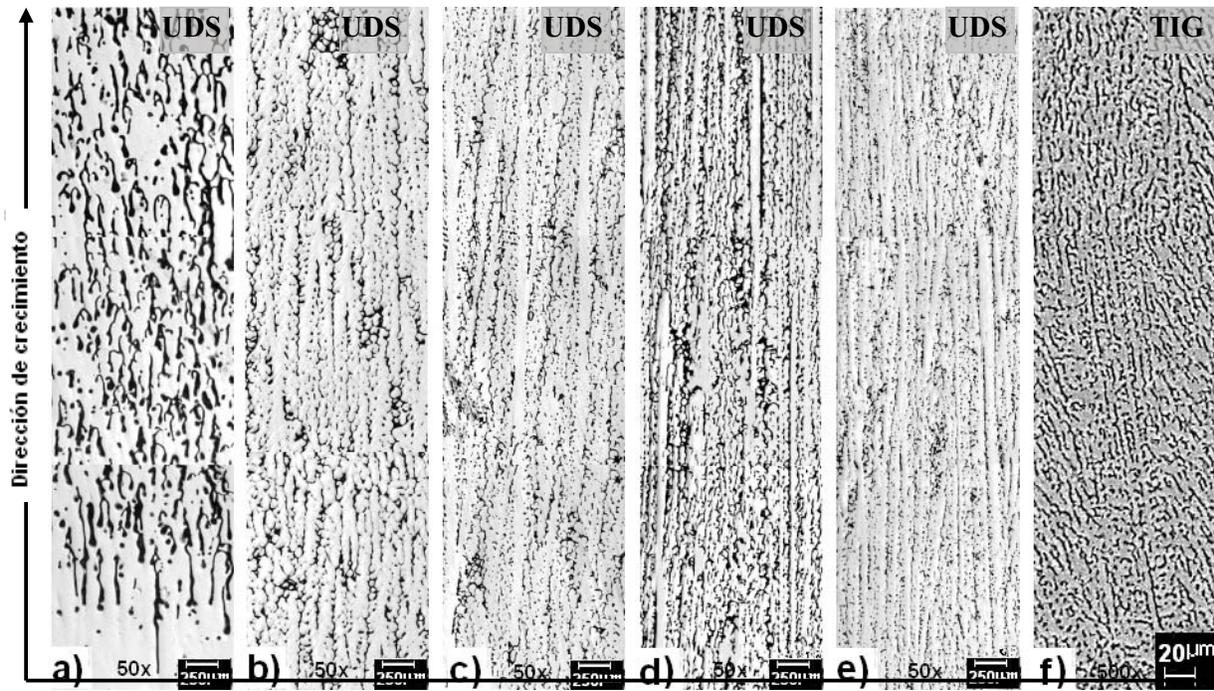
La figura 4.2 (a-e), muestra las microestructuras solidificadas unidireccionalmente de la aleación **A** (Al-5.3%at.Zn- 5.3%at.Mg) a diferentes velocidades de crecimiento, mientras que la figura 4.2 f muestra las microestructuras obtenidas por TIG, estas últimas se analizan más adelante. Como se puede observar en esta figura, en la microestructura solidificada a una velocidad de crecimiento de $4 \mu\text{m/s}$ se tiene la transición de una estructura aparentemente de un monocristal a una estructura del tipo dendrítico columnar de fase α -Al con la presencia de un eutéctico en las regiones interdendríticas. Al aumentar la velocidad de crecimiento o de avance de la interfase sólido-líquido de $30 \mu\text{m/s}$ a $170 \mu\text{m/s}$, se continúa manteniendo la direccionalidad, observándose una estructura dendrítica columnar.

En la figura 4.3 (a-e) se muestran las microestructuras de la aleación **B** (Al-5.3%at./12%wt.Zn-7%at./6%wt)Mg, solidificadas unidireccionalmente. La microestructura está constituida principalmente por dendritas columnares con eutéctico en las regiones interdendríticas.

En la figura 4.4 (a-e) se muestran las microestructuras de la aleación **C** (Al- 5.3%at./12%wt.Zn-9%at./7.6%wt.Mg) solidificada unidireccionalmente. Las microestructuras son similares a las anteriores; a la menor velocidad de crecimiento de $4 \mu\text{m/s}$ se observa una transición de frente plano a estructura dendrítica columnar y a velocidades de crecimiento mayores la microestructura está constituida por dendritas columnares de fase α -Al y eutéctico en las regiones interdendríticas.

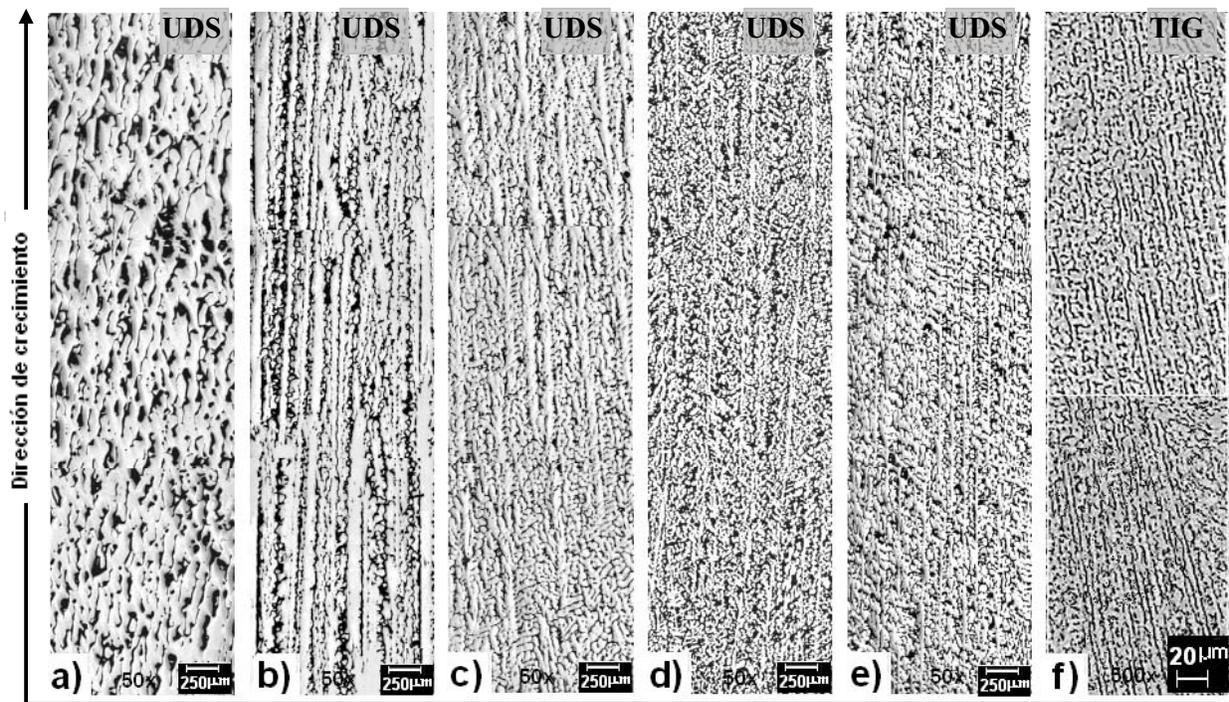
En los experimentos obtenidos por UDS a velocidades mayores de $500 \mu\text{m/s}$ y con el gradiente de temperatura de $25-30^\circ\text{C/cm}$, impuesto por el sistema de solidificación, la direccionalidad en las aleaciones comienza a perderse, y se forman estructuras dendríticas equiaxiales (Figura 4.5), en donde la composición química afecta el tamaño de los granos, produciendo una refinación de la microestructura con el aumento del contenido de Mg.





Z=0

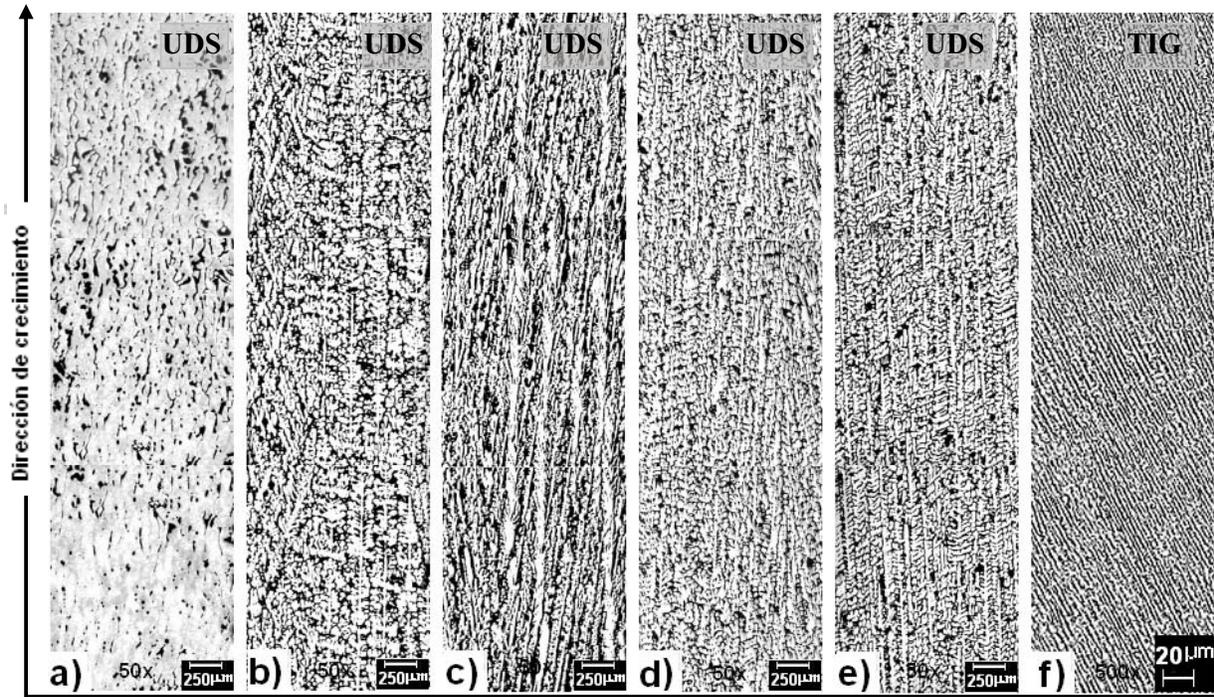
Figura 4.2. Microestructura de la aleación A (Al-5.3at.% Zn-5.3at.%Mg) solidificada unidireccionalmente a velocidades de crecimiento de: a)4μm/s, b)30μm/s, c)70μm/s, d)130μm/s, e)170μm/s, f)2500μm/s



Z=0

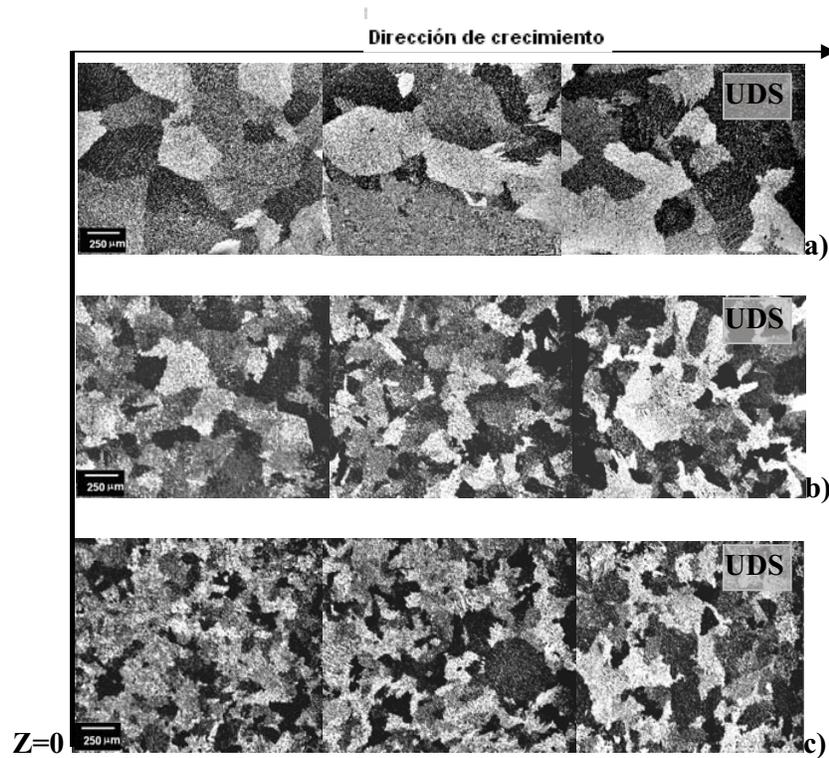
Figura 4.3. Microestructura de la aleación B (Al-5.3%at. Zn-7%at. Mg) solidificada unidireccionalmente a velocidades de crecimiento de: a)4μm/s, b)30μm/s, c)70μm/s, d)130μm/s, e)170μm/s, f)2500 μm/s





Z=0

Figura 4.4 Microestructura de la aleación C (Al-5.3%at.Zn-9%at. Mg) solidificada unidireccionalmente a velocidades de crecimiento de: a) 4 μ m/s, b) 30 μ m/s, c) 70 μ m/s, d) 130 μ m/s, e) 170 μ m/s, f) 2500 μ m/s.



Z=0

Figura 4.5 Solidificación unidireccional a 700 μ m/s solidificada con el sistema de solidificación Bridgman con un gradiente de temperatura en el líquido entre 25-30°C/cm para contenidos de Mg: a) 5.3%at.; b) 7%at. y c) 9%at.





4.1.2.2 Soldadura con electrodo de Tungsteno (T.I.G.)

Las condiciones de solidificación unidireccional también se presentan en los procesos de soldadura [2]. Por esta razón se utilizó el proceso de soldadura de electrodo de tungsteno con gas inerte, (T.I.G), para extender el estudio del efecto de la velocidad de crecimiento y la composición química sobre la morfología microestructural a mayores velocidades obtenidas por el método Bridgman. Los estudios por TIG, no se contemplan para caracterizar las T_G ni la distribución de soluto debido a que tienen parámetros de solidificación diferentes a UDS.

En las figuras 4.2f, 4.3f y 4.4f, se muestran las microestructuras solidificadas direccionalmente por la técnica T.I.G. La microestructura obtenida en la aleación A está constituida por dendritas columnares con eutéctico en los espacios interdendriticos, al aumentar el contenido de magnesio en la aleación C, la microestructura tiende a volverse celular, donde se observa la disminución del tamaño de los brazos dendríticos secundarios. En la aleación C la microestructura es del tipo celular columnar con eutéctico en los espaciamentos intercelulares.

4.1.3 Morfologías microestructurales

A través de estudios teóricos y experimentales, se han determinado las condiciones de transición microestructural, bajo las cuales se forman interfases planas, celulares, dendríticas o eutécticas [3]. La teoría de subenfriamiento constitucional expresado en la ecuación 4.1), es una herramienta muy importante que analiza la inestabilidad de una interfase en crecimiento y que además predice el tipo de crecimiento microestructural [4].

$$\frac{G_L}{V} = \frac{\Delta T_0}{D_L} \tag{4.1}$$

Donde:

ΔT_0 , es el rango liquidus-solidus a C_0 , $(T_L - T_S) = m_L C_0 (k - 1) / k$ (obtenido a partir del diagrama de fases).

G_L es el gradiente de temperatura en el líquido

V es la velocidad de crecimiento

D_L es el coeficiente de difusión del soluto en el líquido

m_L , la pendiente de la línea liquidus en el diagrama de fases en equilibrio

k es el coeficiente de distribución en equilibrio = (C_S / C_L)

Las condiciones límite de crecimiento planar, celular y dendrítico se expresan de la forma [3]:

-Límite de crecimiento de frente plano (velocidades bajas, subenfriamiento constitucional)

$$V_{sc} = \frac{k D_L G_L}{m_L (1 - k) C_0} \tag{4.2}$$

-Transición celular-dendrítico (velocidad baja)

$$V_{trans} = \frac{D_L G_L}{-m_L (1 - k) C_0} \tag{4.3}$$





-Limite de crecimiento de frente plano (velocidades altas, estabilidad absoluta)

$$V_{abs} = \frac{m_L (1 - k) C_0 D_L}{k\Gamma} \quad 4.4)$$

Γ es el parámetro de Gibbs- Thomson

De las microestructuras obtenidas experimentalmente por solidificación unidireccional (UDS) se puede observar que la morfología de frente plano se presenta a velocidades menores de $4\mu\text{m/s}$ en las tres aleaciones, A, B y C. En la tabla 4.2 donde se enlistan las velocidades de transición microestructural, se observa que a partir de la ecuación 4.1) las velocidades de crecimiento plano predichas para el magnesio en la región $L+\alpha+\tau$ (región donde se efectúa la última parte de la solidificación) son las que se acercan a las velocidades experimentales.

Como se ha mencionado, las aleaciones A, B y C solidificadas unidireccionalmente a velocidades mayores de $30\mu\text{m/s}$ consisten principalmente de dendritas columnares. Existe la posibilidad de una transición microestructural de celular a columnar dendrítica entre las velocidades de crecimiento entre $4\mu\text{m/s}$ y $30\mu\text{m/s}$. De acuerdo a las predicciones de la ecuación 4.2) para el magnesio, en la región $L+\alpha+\tau$, las velocidades de transición pueden estar entre $9.5\mu\text{m/s}$, $7.25\mu\text{m/s}$ y $5.63\mu\text{m/s}$ para las aleaciones A, B y C, respectivamente.

La transición de la microestructura dendrítica columnar a celular se alcanza a observar en las microestructuras obtenidas por T.I.G. En la aleación C se observa una microestructura constituida principalmente por estructura celular con un bajo porcentaje de dendritas columnares.

Tabla 4.2. Velocidades de transición microestructural; velocidad de subenfriamiento constitucional V_{SC} , velocidad de transición celular- dendrítico, V_{trans} y velocidad de estabilización absoluta V_a , en función de la composición química obtenidas teóricamente para las regiones $L+\alpha$ y $L+\alpha+\tau$.

Aleac.	V_{SC} (Frente plano)			V_{tran} (Celular-dendrítico)			V_a (velocidad absoluta)		
	$\mu\text{m/s}$			$\mu\text{m/s}$			m/s		
$L+\alpha$	Zn	Mg	Zn+Mg	Zn	Mg	Zn+Mg	Zn	Mg	Zn+Mg
A	1.73	0.181	1.91	12.2	1.28	13.48	11.29	8.04	19.33
B	1.73	0.137	1.86	12.2	0.973	13.17	11.29	10.33	21.63
C	1.73	0.108	1.83	12.2	0.76	12.96	11.29	13.28	24.57
$L+\alpha+\tau$									
A	62.5	6.52	69.02	91	9.5	100.5	0.311	0.203	0.514
B	62.5	4.98	67.48	91	7.25	98.25	0.311	0.269	0.580
C	62.5	3.8	66.3	91	5.63	96.63	0.311	0.346	0.657





En las aleaciones A y B no se alcanzan a desarrollar las células, por lo que la composición química o el contenido de magnesio influyen en la transición microestructural. Para conseguir microestructuras de frente plano a velocidades altas (Va), se necesitan técnicas más complejas con velocidades de solidificación mayores a las de velocidad de estabilidad absoluta como el de haz de electrones o resolidificación por rayo láser.

4.1.4 Escalas microestructurales

Una de las cantidades más importantes usadas para describir las microestructuras dendríticas en crecimiento direccional es el espaciamiento dendrítico primario. En este estudio experimental se muestra claramente que al aumentar la velocidad de crecimiento se produce una disminución en el espaciamiento dendrítico primario λ_1 (figuras 4.2- 4.4). Tal comportamiento en λ_1 ha sido también encontrado en un gran número de sistemas de aleación [5-10].

Las microestructuras de la aleación A solidificadas unidireccionalmente por la técnica UDS, figura 4.2 (a-e), están constituidas por dendritas columnares, donde se observa un marcado crecimiento de los brazos dendríticos secundarios, λ_2 , y un claro refinamiento de la microestructura al aumentar la velocidad de crecimiento. El espaciamiento dendrítico primario, λ_1 , disminuyó de 250 μm a 140 μm para las velocidades de 4 $\mu\text{m/s}$ - 170 $\mu\text{m/s}$ respectivamente.

Otro parámetro microestructural importante para describir las microestructuras es el radio de la punta de las dendritas R. Para esta misma aleación A (5.3%at.Mg), el efecto que produjo el aumento en la velocidad de crecimiento sobre el parámetro R fue una disminución en magnitud de 50 μm a 19.3 μm a velocidades de crecimiento de 4 $\mu\text{m/s}$ a 170 $\mu\text{m/s}$ respectivamente.

Los aumentos en el contenido de magnesio en la aleación C y en las velocidades de solidificación, V, por la técnica de soldadura T.I.G., produjeron un mayor refinamiento de las microestructuras en comparación a las obtenidas por la técnica Bridgman. El tamaño mínimo del espaciamiento dendrítico primario, λ_1 , y el radio de la punta de las dendritas, R, fueron de 5 μm y 0.5 μm , respectivamente.

Tabla 4.3 Espaciamiento dendrítico primario, λ_1 y radio de la punta de la dendrita, R, en función de la velocidad de crecimiento y la composición química para las aleaciones A, B y C

V(m/s)	λ_1 (μm)			R (μm)		
	A)	B)	C)	A)	B)	C)
4x10 ⁻⁶	250	205	195	50	38.66	27.67
3x10 ⁻⁵	224	190	180	39	32.48	25.4
7x10 ⁻⁵	170	160	154	32.5	28.2	23.3
1.3x10 ⁻⁴	162	150	145	25.5	20.79	16.2
1.7x10 ⁻⁴	140	135	115	19.3	15.88	12.1
T.I.G	11	9	5	1.1	0.75	0.5





En la tabla 4.3 se hace un resumen de las magnitudes de los parámetros microestructurales, λ_1 y R, en función de la velocidad de crecimiento, V y la composición química, C_0 de las aleaciones en ambas técnicas; solidificación unidireccional (UDS) y soldadura con electrodo de tungsteno (T.I.G.). En la figura 4.6a y 4.6b se muestran las tendencias decrecientes de λ_1 , y R al aumentar el contenido de magnesio y la velocidad de crecimiento V.

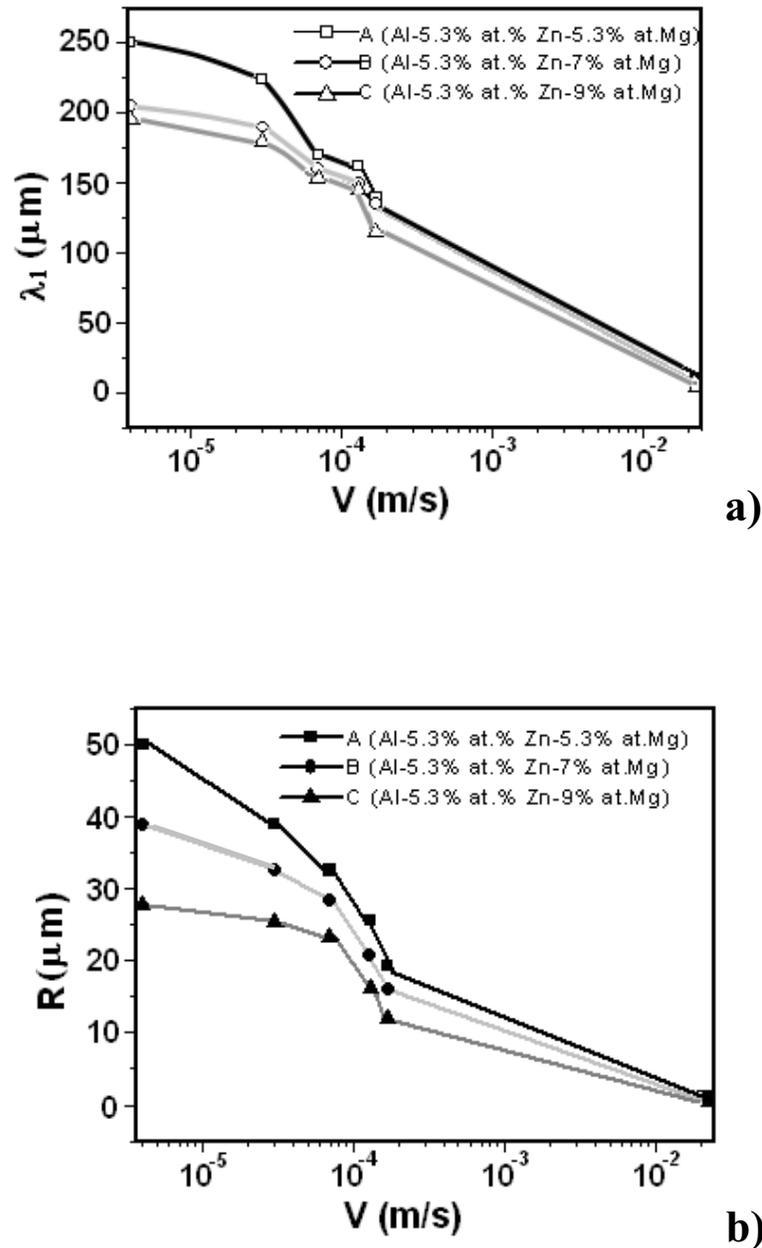


Figura 4.6. a) Espaciamiento dendrítico primario experimental en función de la composición y la velocidad de crecimiento, y b) Radio de la punta de la dendrita experimental en función de la composición química y la velocidad de crecimiento.





4.1.5 Predicción de las escalas microestructurales λ_1 y R

Una gran cantidad de estudios experimentales han mostrado que las escalas microestructurales (λ_1 , λ_2 y R) disminuyen cuando los parámetros (G_L , V, C_0) aumentan. Estos estudios han llevado al establecimiento de expresiones matemáticas entre los parámetros de la solidificación y los microestructurales. En la literatura existen varios estudios experimentales [11-14] y modelos teóricos usados para examinar la influencia de los parámetros de solidificación sobre los parámetros microestructurales.

Los modelos teóricos mas empleados para describir λ_1 como una función de V, G_L y C_0 , han sido propuestos por Hunt [15], Kurz-Fisher [16], Trivedy [17] y Hunt-Lu [18]. Por otro lado el modelo de Hunt [15], Kurz-Fisher [16] y Trivedy [17] han sido los de mayor aplicación para encontrar la relación entre R como una función de V y C_0 .

- Predicción del espaciamiento dendrítico primario λ_1

Modelo de Hunt

$$\lambda_1 = \frac{2.83 [m(k-1)D\Gamma]^{0.25} C_0^{0.25}}{v^{0.25} G^{0.5}} \tag{4.5}$$

Donde m, es la pendiente de la línea liquidus, k, coeficiente de partición, D_L , coeficiente de difusión en el liquido y Γ es el coeficiente de Gibbs-Thomson.

Modelo de Kurz-Fisher

$$\lambda_1 = \frac{4.3 \left[\frac{m(k-1)D\Gamma}{k^2} \right]^{0.25} C_0^{0.25}}{v^{0.25} G^{0.5}} \tag{4.6}$$

- Predicción del radio de la punta dendrítica

Modelo de Hunt

$$R = \frac{\left[\frac{2\Gamma D}{m(k-1)} \right]^{0.5}}{C_0^{0.5} v^{0.5}} \tag{4.7}$$

Modelo Kurz-Fisher

$$R = \frac{2\pi \left[\frac{\Gamma D}{m(k-1)} \right]^{0.5}}{C_0^{0.5} v^{0.5}} \tag{4.8}$$





La comparación de los valores del espaciamiento dendrítico primario λ_1 obtenidos experimentalmente con la predicción de los modelos teóricos se muestra en la figura 4.7. Antes de analizar el efecto que produce la composición química sobre λ_1 , se analiza primero el efecto de la velocidad de solidificación tomando en cuenta los valores de los parámetros de ambas regiones que se muestran en el corte del diagrama de fases a 5.3%at.Zn. En esta figura se muestra el gráfico que relaciona el espaciamiento dendrítico primario λ_1 , contra la velocidad de crecimiento, V, para la aleación A en base a los modelos teóricos de Hunt y Kurz-Fisher en las regiones bifásica L+ α y trifásica L+ α + τ .

La curva 1 corresponde a las predicciones del modelo de Hunt en la región L+ α + τ , usando los parámetros del Mg; se observa que aunque a velocidades bajas hay una discrepancia con los resultados experimentales mostrados en la grafica como triángulos, este modelo es el que presenta una mayor correlación. Por otro lado, se observa que las predicciones de λ_1 en base al modelo de Kurz-Fisher estuvieron muy lejos de los resultados experimentales aunque estas se hicieron tomando en cuenta los parámetros del Mg en la región trifásica L+ α + τ .

En esta misma figura, también se observa que existe una gran discrepancia entre el modelo de Hunt y los valores experimentales si se toman en cuenta los parámetros del Zn (5.3%at.) en la región trifásica L+ α + τ (curva 2) y además al utilizar los parámetros del Mg (5.3%at.) en la región bifásica L+ α (curva 3).

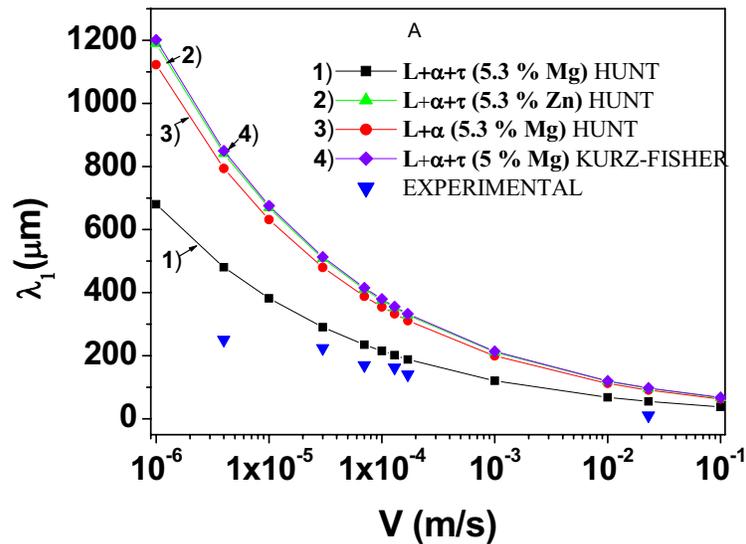


Figura 4.7. Espaciamientos dendríticos primario λ_1 en la aleación A obtenidos en base a los modelos teóricos de Hunt, Kurz-Fisher, analizados en las regiones L+ α y L+ α + τ , tomando en cuenta los parámetros del Zn y Mg. El símbolo \blacktriangledown representa a los valores λ_1 experimentales.

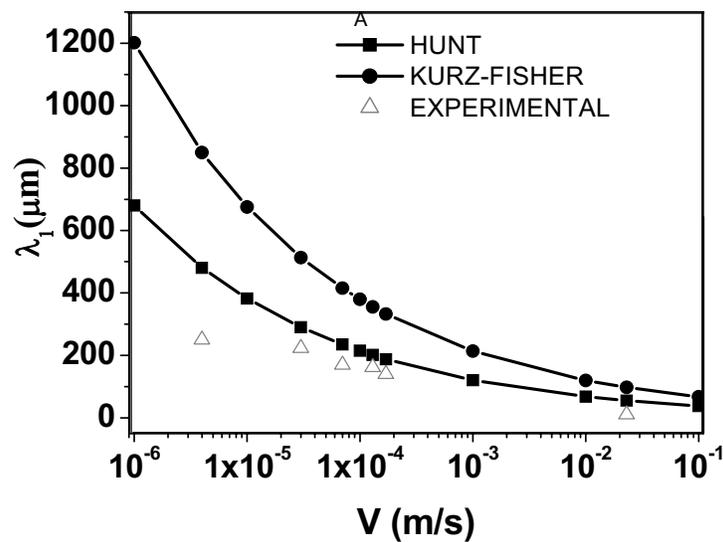
Por lo tanto se puede resumir que existe una mayor correlación entre los valores experimentales de λ_1 y el modelo de Hunt al utilizar los parámetros de la región trifásica L+ α + τ , la cual es la última región en solidificar y al utilizar el magnesio, que es el elemento que se varía en composición en las tres aleaciones que se estudian.



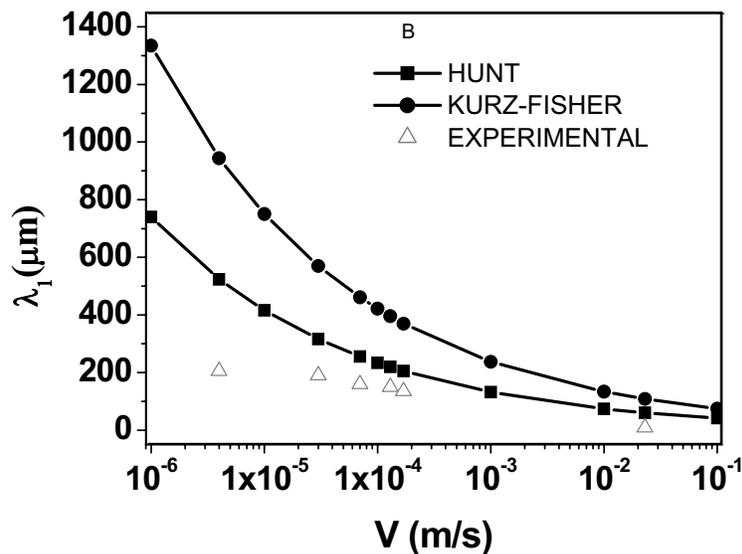


El efecto que produce la composición química (%at.Mg) sobre λ_1 se observa en la figura 4.8(a, b y c), donde se muestran las predicciones de λ_1 de las aleaciones A, B y C en base al modelo de Hunt y Kurz-Fisher tomando en cuenta los parámetros del Mg analizados en la región L+ α + τ .

Los valores de λ_1 experimentales exhiben una tendencia descendente al aumentar la velocidad de crecimiento y la composición química de las aleaciones. En las predicciones de λ_1 en base a los modelos antes mencionados, también exhiben una tendencia descendente al aumentar la velocidad de crecimiento. Sin embargo, al aumentar la composición química de las aleaciones, en nuestro caso al aumentar el contenido de Mg, en los modelos teóricos se presenta una tendencia ascendente contraria, esto se observa en la figura 4.9. Esto significa que estos modelos necesitan una revisión para invertir la tendencia.

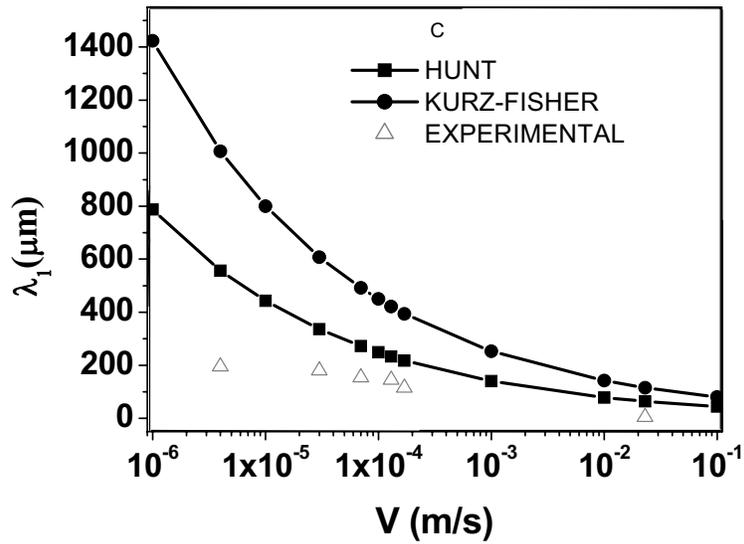


a)



b)





c)

Figura 4.8. Predicciones de contra la velocidad de crecimiento en base a los modelos teóricos de Hunt y Kurz-Fisher para las aleaciones: a) A, b) B y c) C. El símbolo Δ representa los valores experimentales de λ_1 .

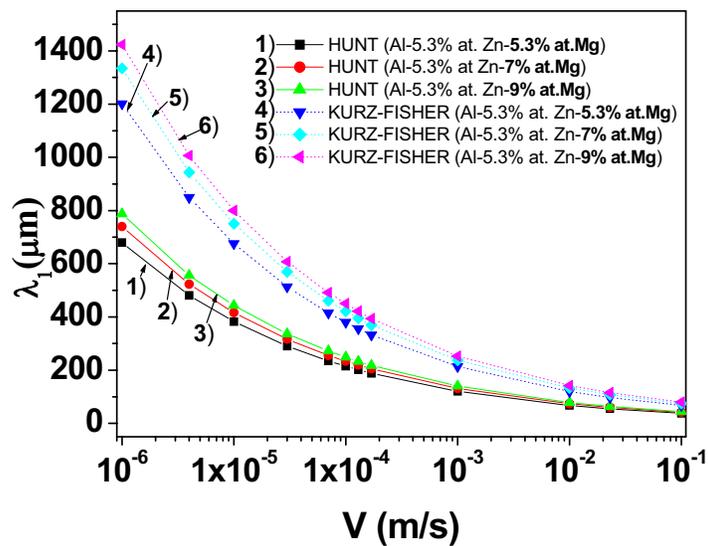


Figura 4.9 Espaciamento dendrítico primario λ_1 , en base a los modelos de Hunt, Kurz-Fisher en función de la velocidad de crecimiento V , y la composición química C_0 , de las aleaciones A, B y C, analizados en la región $L+\alpha+\tau$.





En la figura 4.10 se muestran las predicciones del radio de la punta de las dendritas en base a los modelos teóricos de Hunt, Kurz-Fisher y Kurz-Giovanola-Trivedy [19]. Las predicciones se hacen tomando en cuenta los parámetros obtenidos en la región $L+\alpha+\tau$ y usando los valores del Zn y Mg de forma individual.

Al utilizar los parámetros del Zn en los cálculos, hay muy poca concordancia entre las predicciones y los valores experimentales. Sin embargo, con los parámetros del Mg, elemento que se varía en las aleaciones, se tiene una mayor correlación, particularmente con los modelos de Hunt y Kurz-Giovanola-Trivedy, ya que estos no solo presentan una tendencia descendente con el incremento de la velocidad de crecimiento, sino también muestran una tendencia descendente al aumentar el contenido de Mg en las aleaciones.

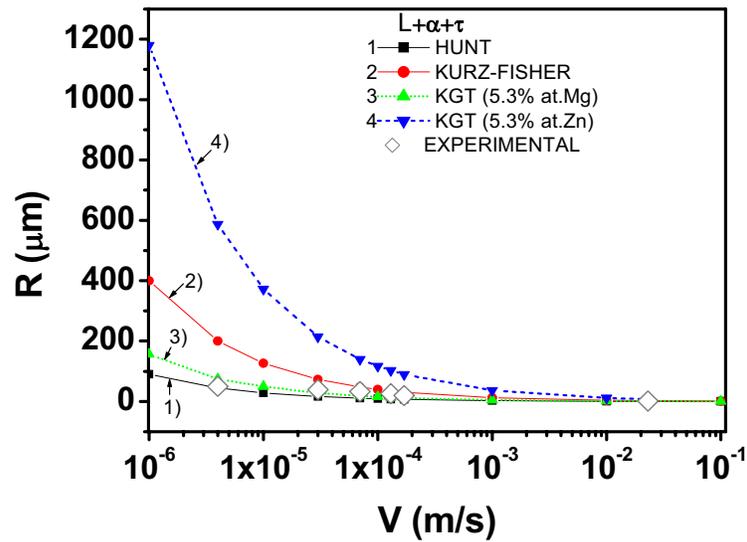
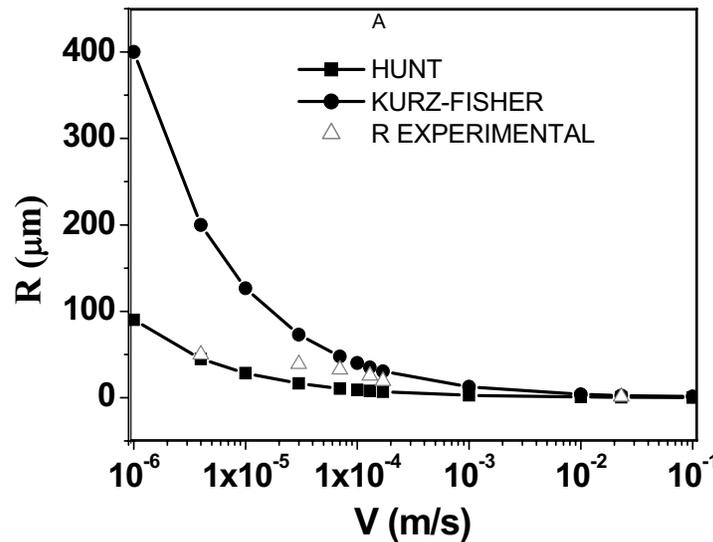
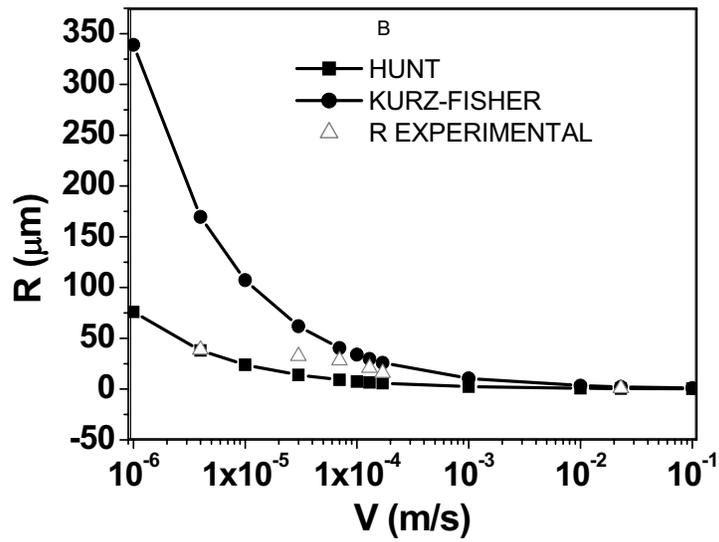


Figura 4.10. Predicciones del radio de la punta de la dendrita R, en función de la velocidad de crecimiento

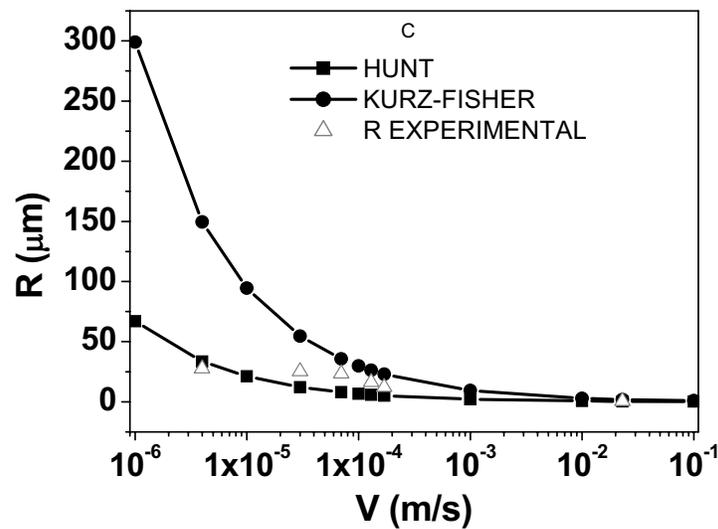


a)





b)



c)

Figura 4.11. Predicciones del radio de la punta de la dendrita R , contra la velocidad de crecimiento en base a los modelos teóricos de Hunt y Kurz-Fisher para las aleaciones: a) A, b) B y c) C. El símbolo Δ representa los valores experimentales de R .

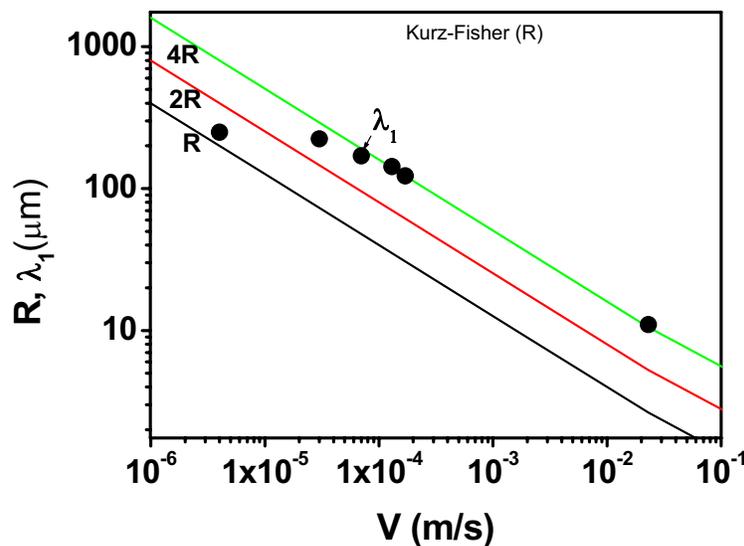




Los valores del radio de la punta, R , de las aleaciones A, B y C, calculados por el modelo de Kurz-Fisher, usando los parámetros del Mg en la zona $L+\alpha+\tau$, tuvieron poca correlación con los resultados experimentales, particularmente a velocidades bajas. Los valores experimentales de R , tuvieron una mayor correlación con los valores calculados por el modelo de Hunt (figura 4.11).

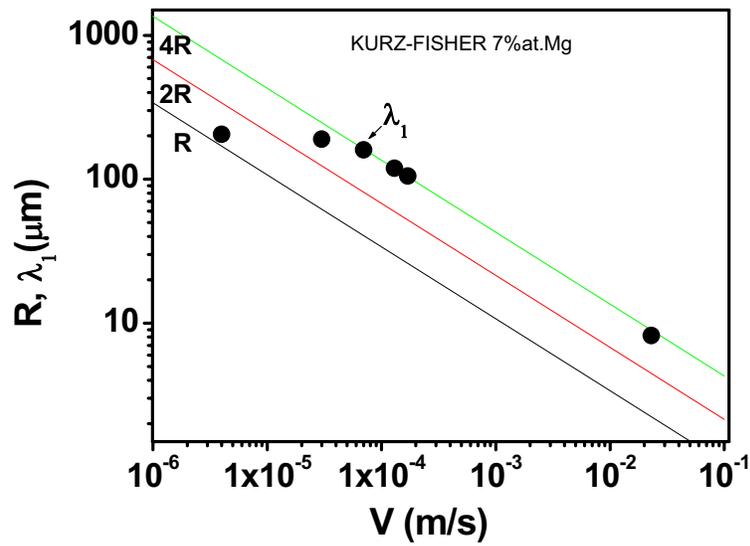
Retomando las predicciones para el espaciamento dendrítico primario, λ_1 , se ha encontrado que el efecto de la composición química es opuesto a los resultados obtenidos experimentalmente. Existen varios trabajos que coinciden con esta discrepancia [20, 21, 22], como un método alternativo, el efecto de V y C_0 sobre el tamaño de λ_1 ha sido comparado de una mejor forma con las expresiones obtenidas para el radio de la punta de la dendrita, particularmente con el modelo de Kurz-Fisher para R .

En la figura 4.12 se muestran los valores experimentales de λ_1 en función de V para las tres aleaciones con diferente contenido de Mg y se comparan con las predicciones de R , $2R$ y $4R$ como una función de V en base al modelo de Kurz-Fisher (ecuación 4.8). Las medidas experimentales de λ_1 se encuentran en el rango de $R < \lambda_1 < 4R$ y muestran la misma dependencia de C_0 y V como son prededidas para R .

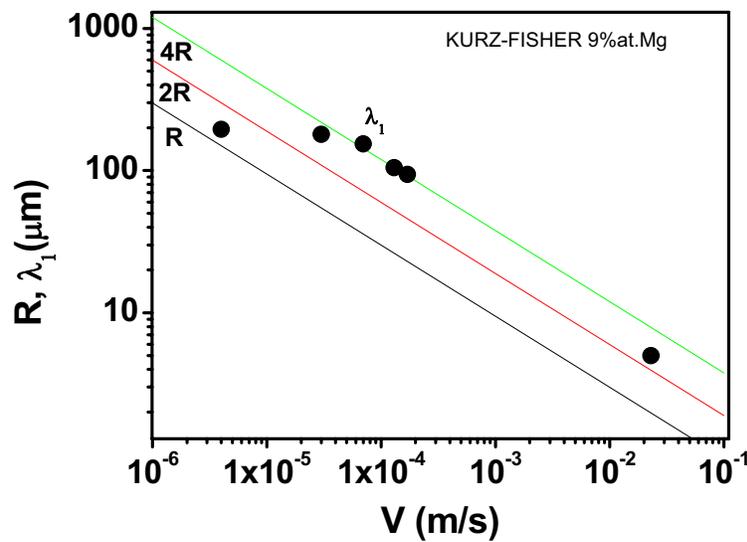


a)





b)



c)

Figura 4.12. Predicciones del radio de la punta de la dendrita R en base a la ecuación 4.8), con R , $2R$, $4R$ y medidas experimentales del espaciamiento dendrítico primario λ_1 como una función de la velocidad del frente de solidificación V para las tres aleaciones: a) Al-5.3%at.Zn-5.3%at.Mg, b) Al-5.3%at.Zn-7%at.Mg y c) Al-5.3%at.Zn-9%at.Mg.





4.2 Identificación de las fases

Para identificar a las fases que constituyen a las microestructuras solidificadas de forma unidireccional en las aleaciones A, B y C, se utilizaron las técnicas de Rayos X, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y de Barrido (SEM).

4.2.1 Rayos X

La difracción de Rayos X es una técnica que nos permite identificar fases cristalinas y nos ofrece una idea global a cerca de la orientación cristalina de las aleaciones solidificadas unidireccionalmente. En este trabajo se utilizó la técnica de Rayos X de polvos para analizar en la parte longitudinal de las probetas cilíndricas y de manera cualitativa identificar las fases que constituyen a las aleaciones Al-5.3%at.Zn-x%at.Mg. Los difractogramas obtenidos se analizaron manualmente haciendo uso de las fichas JCPDS, para la identificación de los picos y de las fases a que pertenecen.

Como un ejemplo de las fases que se presentan en las aleaciones que se estudian, en la figura 4.13 se muestran una serie de difractogramas de rayos X correspondientes a la aleación C (Al-5.3%at.Zn -9%at.Mg) solidificada unidireccionalmente a velocidades de crecimiento de 30 μ m/s, 70 μ m/s, 130 μ m/s y 170 μ m/s analizada en la dirección longitudinal de la muestra (paralela a la dirección de crecimiento).

Como se observa en cada uno de los difractogramas, se presentan los picos o difracciones correspondientes a la fase α -Al de acuerdo a la ficha JCPDS 04-0787, la cual es una solución sólida rica en aluminio de estructura cristalina fcc. Las difracciones principales de la fase α -Al (111) y (200) aparecen a ángulos 2θ , 38.49° y 44.78° respectivamente. También en esta figura se observa que las muestras solidificadas unidireccionalmente crecieron preferencialmente en la dirección $\langle 111 \rangle$ que corresponde al pico más intenso.

Analizando los difractogramas mostrados en la figura 4.13 a bajos ángulos 2θ , en el rango de 10° a 90°, en la figura 4.14 se observan las difracciones principales (530) y (631) a ángulos 2θ de 36.88° y 43.14° respectivamente, correspondientes a la fase Al₂Mg₃Zn₃ (comúnmente conocida como la fase τ) de acuerdo a la ficha JCPDS 19-0029, la cual es un compuesto intermetálico de estructura cristalina bcc, que se puede presentar como un precipitado en la matriz de α -Al y además como un constituyente del eutéctico α -Al+ τ . En general, las microestructuras de las tres aleaciones A, B y C están constituidas de fase α -Al y de fase τ que crece a velocidades mayores de 4 μ m/s.



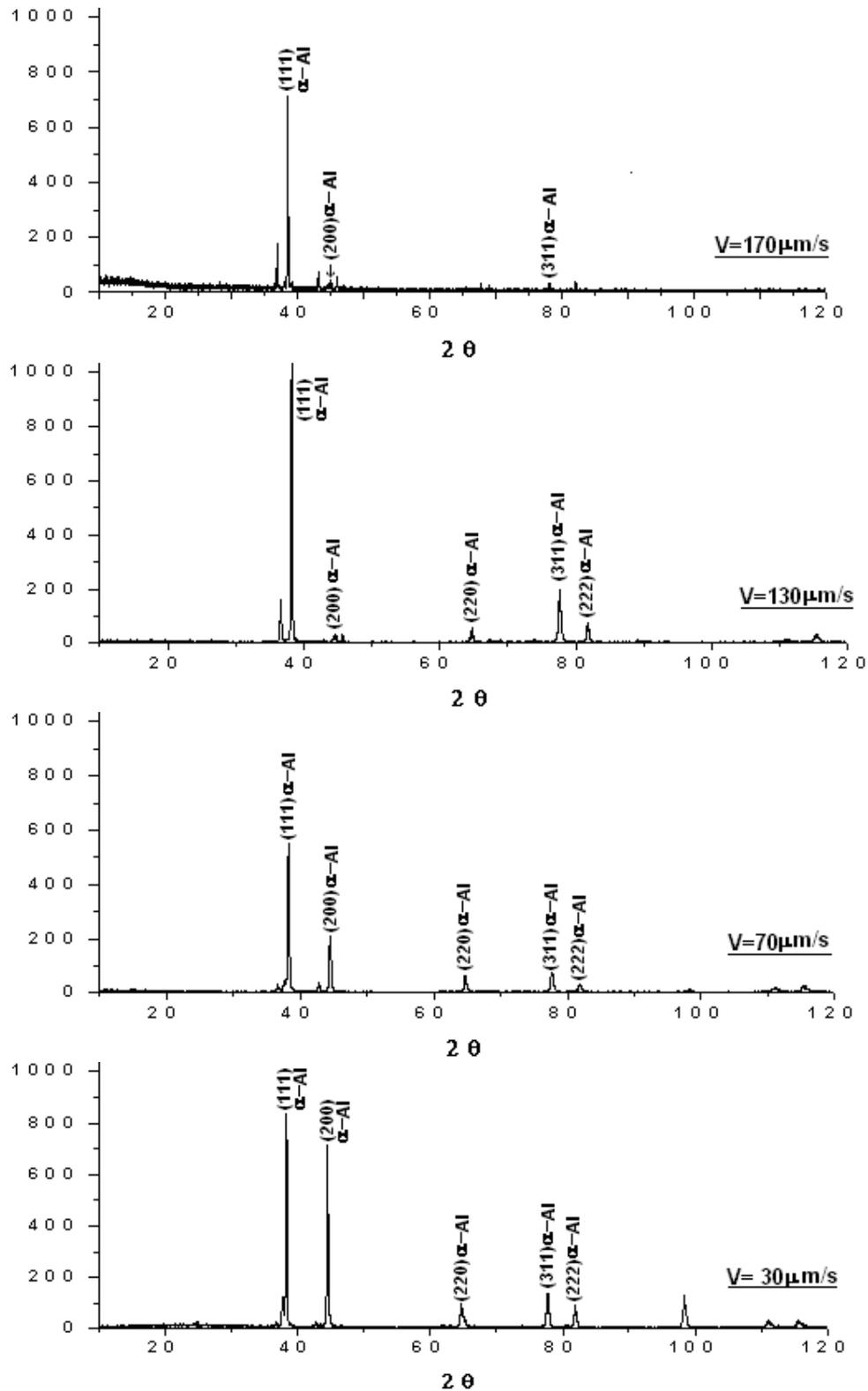


Figura 4.13. Difractogramas de la aleación C solidificada unidireccionalmente a velocidades de crecimiento de $30\mu\text{m/s}$, $70\mu\text{m/s}$, $130\mu\text{m/s}$ y $170\mu\text{m/s}$ analizadas en la sección longitudinal de las muestras. Los picos principales (111) , (200) y (220) corresponden a la fase $\alpha\text{-Al}$ que crece preferencialmente en la dirección $[111]$.



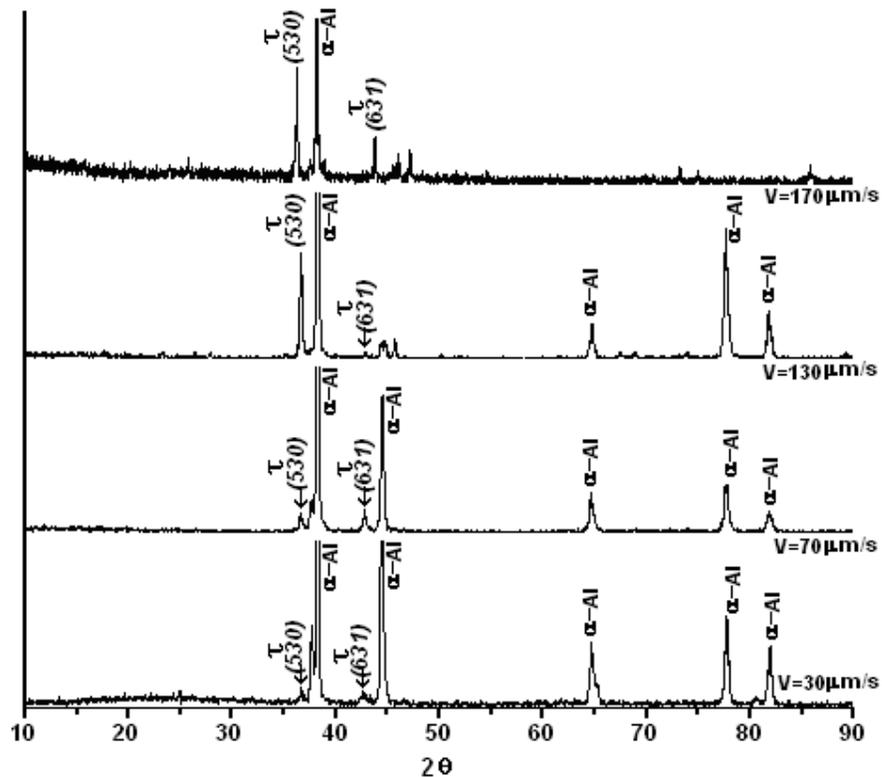


Figura 4.14. Difractogramas a ángulos bajos 2θ de la aleación C, analizada a velocidades de crecimiento de $30\mu\text{m/s}$, $70\mu\text{m/s}$, $130\mu\text{m/s}$ y $170\mu\text{m/s}$. Los picos (530) y (631) corresponden a la fase τ ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$).

En una gran cantidad de estudios teóricos y experimentales se ha encontrado que en las microestructuras solidificadas de forma unidireccional, las direcciones de crecimiento preferencial son aproximadamente paralelas a la dirección del flujo de calor. Es bien conocido que para metales con estructuras cristalinas cúbicas como el aluminio y sus aleaciones, las seis direcciones cristalográficas $\langle 100 \rangle$ son las preferenciales para su crecimiento. Sin embargo, como ya se ha mencionado las direcciones de crecimiento preferencial en la aleación C fue la $\langle 111 \rangle$, mientras que para las aleaciones A y B, las direcciones de crecimiento preferenciales fueron las $\langle 331 \rangle$ y $\langle 420 \rangle$ respectivamente. Esto puede ser explicado al considerar algunos estudios previos, donde se ha encontrado que las direcciones de crecimiento pueden variar continuamente al variar los elementos de aleación y sus cantidades y también al variar las velocidades de crecimiento.





4.2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

La técnica de microscopia electrónica de transmisión se utilizó para confirmar y conocer la morfología de los precipitados que constituyen a las aleaciones A, B, y C solidificadas de forma unidireccional, a través de indexar los patrones electrónicos de difracción obtenidos en el TEM.

De acuerdo al diagrama de fases ternario Al-Zn-Mg y a los resultados anteriores de rayos X, las microestructuras de las aleaciones A, B y C, están constituidas principalmente de fase α -Al y de fase τ . La figura 4.15 muestra el patrón electrónico de transmisión y una microestructura correspondiente a la aleación B solidificada unidireccionalmente a una velocidad de $130\mu\text{m/s}$, donde se observan precipitados de fase intermetálica τ ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$) en una matriz de α -Al.

La identificación de estas fases se obtuvieron al indexar manualmente el patrón electrónico de difracción tomado en el eje de zona [211], al comparar las distancias interplanares, d , medidas experimentalmente (a partir de la solución de la expresión matemática $dR=\lambda L$; donde λL es la longitud de cámara con un valor calculado de $3.5406\text{\AA}\cdot\text{cm}$, R es la distancia en el espacio recíproco en cm, medida de las placas fotográficas del patrón electrónico de transmisión) con las de las fichas JCPDS 04-0787 y JCPDS 19-0029 para las fases α -Al y τ , respectivamente.

La fase τ es una fase ternaria también expresada de la forma $(\text{Al}, \text{Zn})_{49}(\text{Mg})_{32}$, que no solo se encuentra como precipitado en la matriz, sino también como un constituyente de la fase eutéctica $\alpha+\tau$.

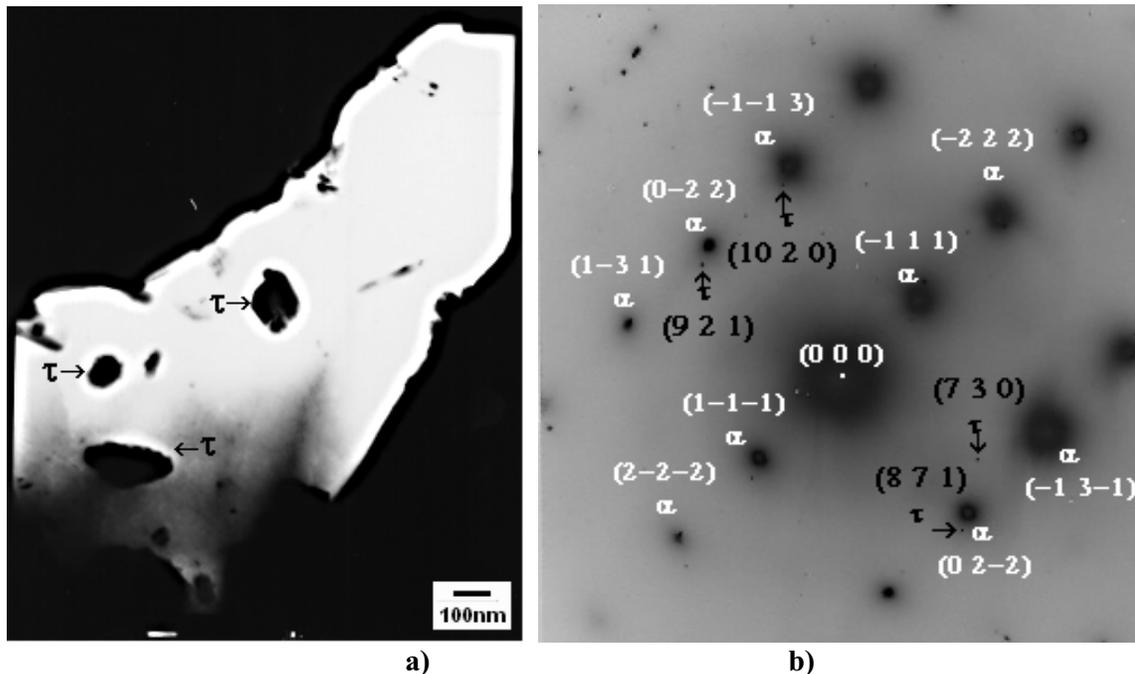
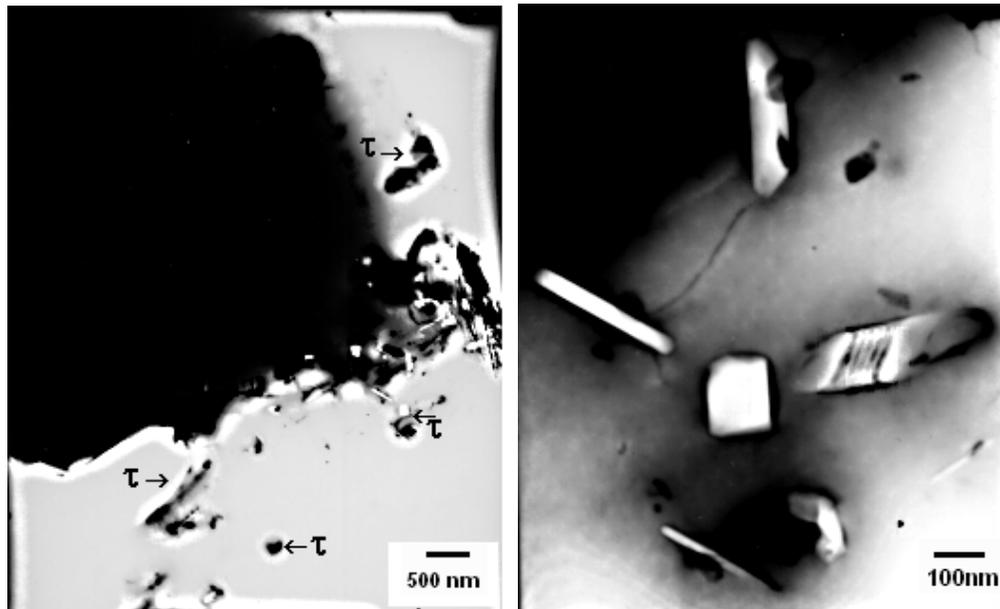


Figura 4.15. Fases presentes en la aleación B solidificada unidireccionalmente a una velocidad de $130\mu\text{m/s}$: a) Fase intermetálica τ en forma de precipitado situado en una matriz de α -Al, b) Patrón electrónico de difracción; los puntos negros grandes de difracción corresponden a la fase α -Al en el eje de zona [211], los puntos pequeños señalados por las flechas corresponden a la fase intermetálica τ .

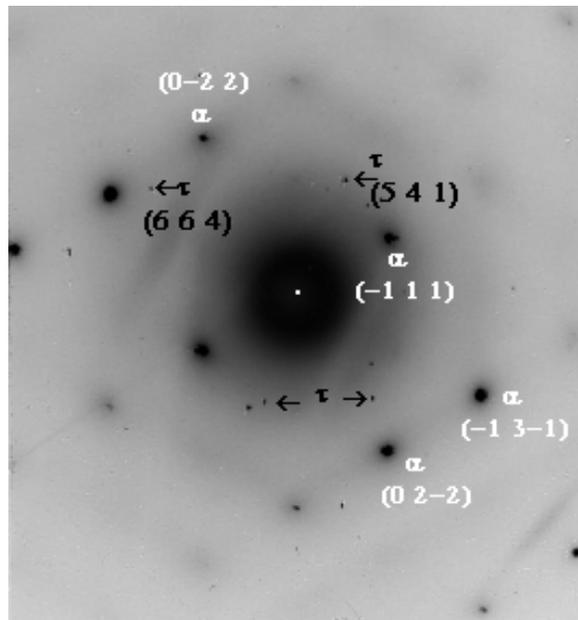




La figura 4.16 muestra la microestructura y el patrón electrónico de transmisión de la aleación C (9%at.Mg) solidificada unidireccionalmente a una velocidad de crecimiento de $130\mu\text{m/s}$. El patrón electrónico de difracción obtenido en el eje de zona [211] muestra de la misma forma que en las aleaciones A y B, la presencia de fase τ , en forma de precipitados en una matriz de $\alpha\text{-Al}$.



a)



b)

Figura 4.16. Fases presentes en la aleación C solidificada unidireccionalmente a una velocidad de $130\mu\text{m/s}$: a) Fase intermetalica τ en forma de precipitado situado en una matriz de $\alpha\text{-Al}$, b) Patrón electrónico de difracción; los puntos grandes de difracción corresponden a la fase $\alpha\text{-Al}$ en el eje de zona [211], los puntos pequeños señalados por las flechas corresponden a la fase intermetalica τ .





El tamaño promedio de los precipitados de fase τ es de aproximadamente de $0.2\mu\text{m}$ para la aleación A solidificada a una velocidad de $130\mu\text{m/s}$, mientras que el tamaño promedio de los precipitados en las aleaciones B y C oscilan entre los valores de $0.4\mu\text{m}$ y $0.6\mu\text{m}$ respectivamente.

En trabajos anteriores del mismo sistema de aleación Al-Zn-Mg, se han encontrado tamaños de los precipitados de fase τ en condiciones de colada (sin tratamiento térmico) entre 0.2 y $0.4\mu\text{m}$ obtenidos a velocidades de solidificación de $650\mu\text{m/s}$. Además los precipitados pueden cambiar de forma y tamaño al variar el contenido de magnesio y la velocidad de solidificación como se observo en el estudio realizado por Per-Erik Drogenen y colaboradores, donde se encontró que un aumento en la velocidad de solidificación produjo una disminución en tamaño de los precipitados y una mayor distribución en la matriz.

En el análisis realizado por microscopia electrónica de barrido que se muestra mas adelante, se hace una cuantificación de la fase τ al variar la velocidad de solidificación y el contenido de magnesio.

4.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La técnica de Microscopia Electrónica de Barrido se empleo ampliamente en este trabajo de investigación para identificar y cuantificar las fases presentes en las microestructuras solidificadas unidireccionalmente y principalmente para determinar la distribución de soluto (Zn+Mg).

4.2.3.1 Clasificación y cuantificación de las fases

Se ha determinado anteriormente que las microestructuras están constituidas principalmente por dendritas columnares de fase Al- α rica en aluminio, eutéctico ($\alpha+\tau$) en las regiones interdendriticas y precipitados de fase intermetalica, τ , situados en la matriz y en los limites de grano de la fase α -Al.

Las morfologías eutécticas en la mayoría de las aleaciones y en las estudiadas en este trabajo se caracterizan por el crecimiento simultaneo de dos o mas fases desde el liquido, de esta forma, la morfología eutéctica puede exhibir una amplia variedad de arreglos geométricos como laminillas alternadas, fibras, agujas, esferoides, varillas, entre otros [21] debido a que están constituidas por mas de una fase.

En la aleación Al-Zn-Mg existen eutécticos de bajo punto de fusión que no se han identificado con certeza. Sin embargo esta presente el eutéctico cuasi-binario Al- $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ a una temperatura de 762 K , el cual presenta una relación aproximada Zn:Mg de 2.5; y los eutécticos ternarios AlMg_5Zn_8 , $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$ a 723 K o mas comúnmente AlMg_3Z_3 , Al_2MgZn_2 a 748 K [22, 23]

Como se observa en fotomicrografía mostrada en la figura 4.17, el eutéctico que se presenta en la mayoría de las microestructuras es del tipo cuasi-binario, definido anteriormente, con una morfología en forma de varillas constituidas por una combinación de fase α -Al y fase τ . Este eutéctico fue determinado mediante la difracción de rayos X, las temperaturas de crecimiento T_{GEU} y en base a previos estudios [24]



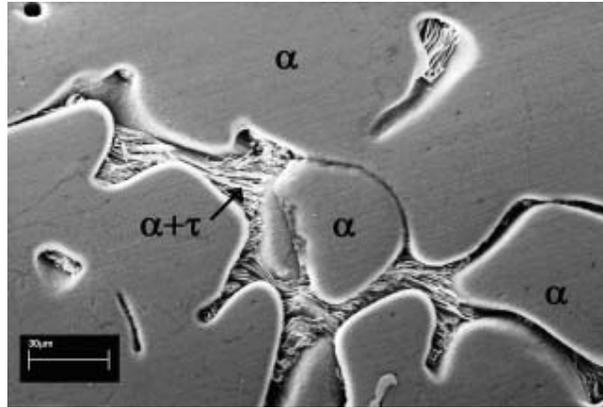


Figura 4.17. Microestructura de la aleación A solidificada unidireccionalmente a una velocidad de crecimiento de $130\mu\text{m/s}$. La zona gris consiste de fase α -Al a), el eutéctico presente es del tipo cuasi binario $\alpha+\tau$ en forma de varillas.

Las figuras 4.18, 4.19 y 4.20 (a-f) muestran una serie de fotomicrografías obtenidas por SEM que corresponden a las aleaciones A, B y C, respectivamente, solidificadas a diferentes velocidades de crecimiento. A partir de estas fotomicrografías se cuantifico la cantidad en % volumen de precipitados y eutéctico haciendo uso de un programa que analiza las imágenes y en base a las tonalidades en color cuantifica las cantidades (programa Carnoy).

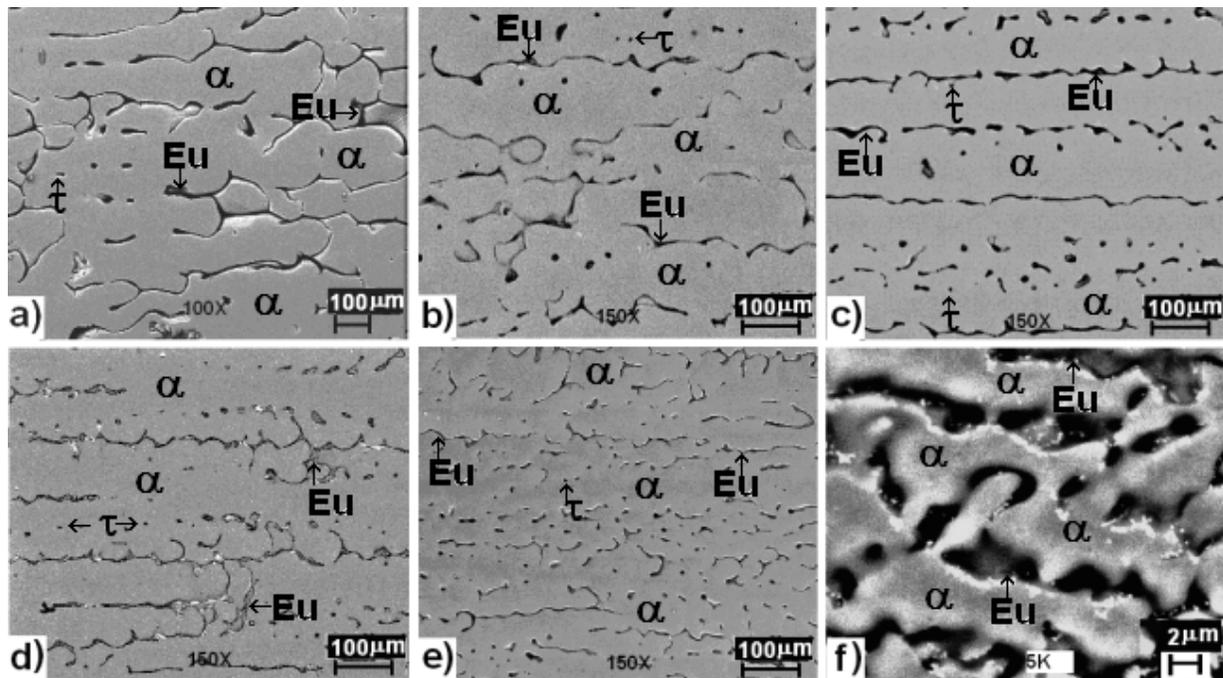


Figura 4.18. SEM micrografías de la aleación A (Al-5.3%at.Zn-5.3%at.Mg) solidificadas a velocidades de crecimiento de: a) $4\mu\text{m/s}$, b) $30\mu\text{m/s}$, c) $70\mu\text{m/s}$, d) $130\mu\text{m/s}$, e) $170\mu\text{m/s}$ y f) $2500\mu\text{m/s}$. La fase gris que ocupa la mayor parte de las microestructuras esta constituida por la fase α -Al, la fase eutéctica, Eu, se encuentra en las regiones oscuras o espacios interdendriticos y los precipitados τ se ubican en la matriz como pequeños puntos negros.



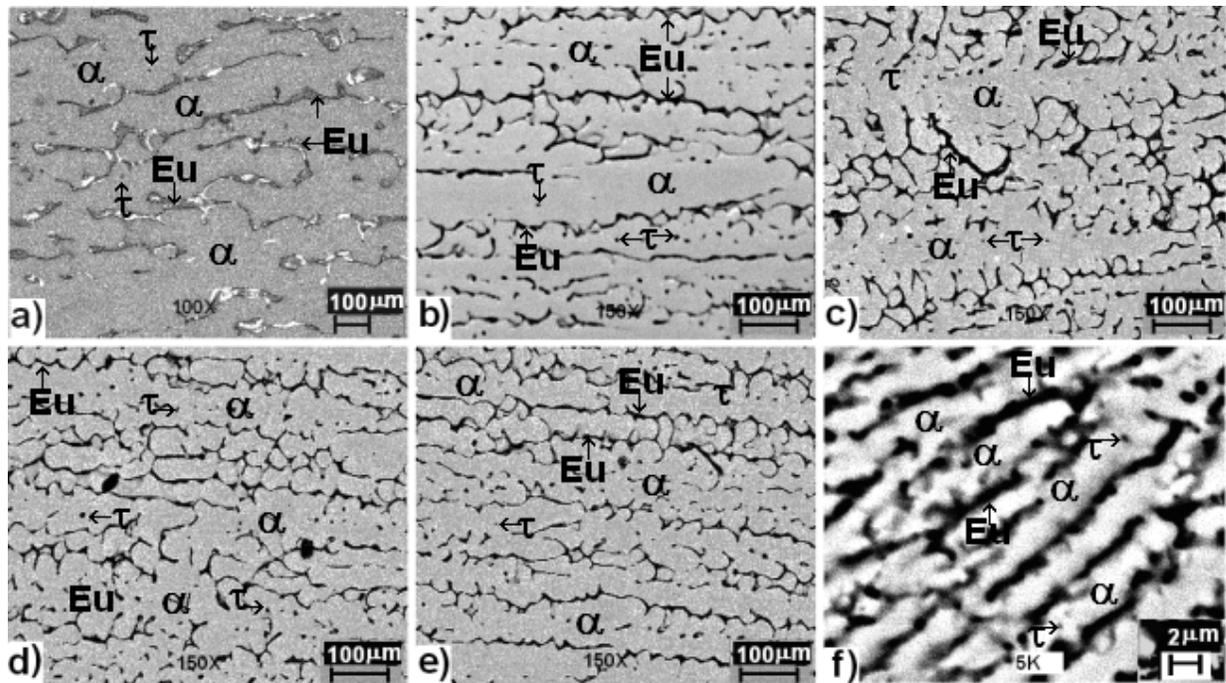


Figura 4.19. SEM micrografías de la aleación B (Al-5.3%at.Zn-7%at.Mg) solidificadas a velocidades de crecimiento de: a) 4 $\mu\text{m/s}$, b) 30 $\mu\text{m/s}$ c) 70 $\mu\text{m/s}$, d) 130 $\mu\text{m/s}$ e) 170 $\mu\text{m/s}$ y f) 2500 $\mu\text{m/s}$.

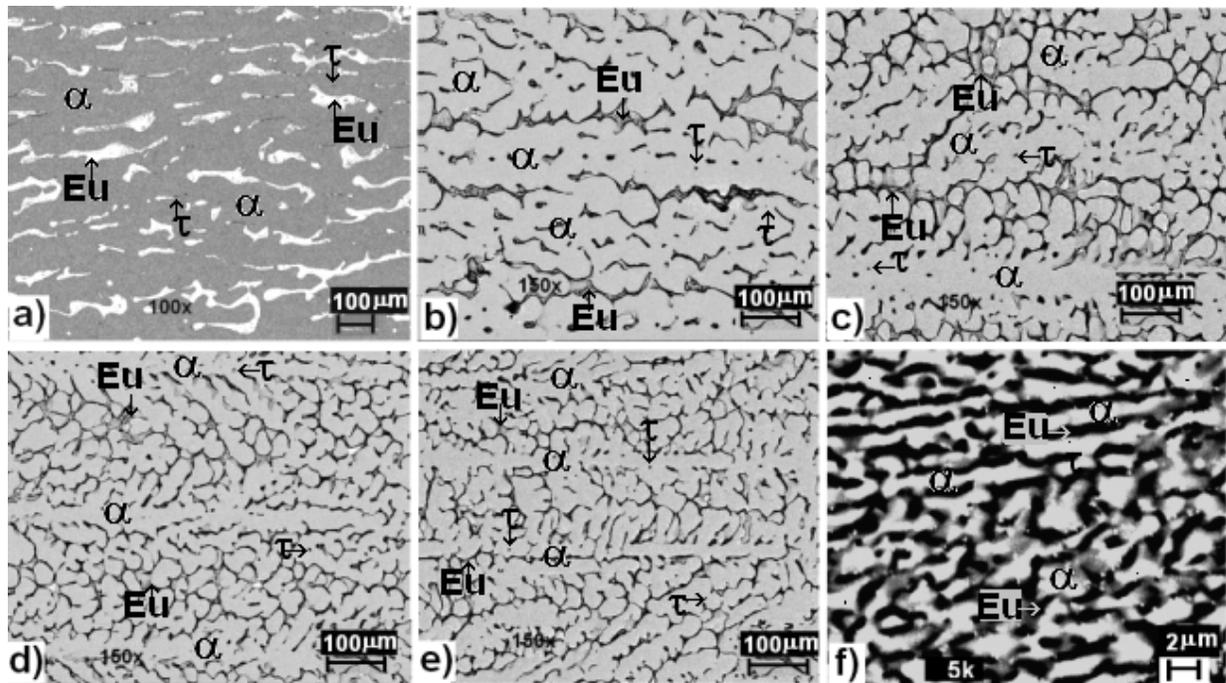


Figura 4.20. SEM micrografías de la aleación C (Al-5.3%at.Zn-9%at.Mg) solidificadas a velocidades de crecimiento de: a) 4 $\mu\text{m/s}$, b) 30 $\mu\text{m/s}$ c) 70 $\mu\text{m/s}$, d) 130 $\mu\text{m/s}$ e) 170 $\mu\text{m/s}$ y f) 2500 $\mu\text{m/s}$.





La cantidad de eutéctico y precipitados varían con la composición química y la velocidad de crecimiento. En la tabla 4.4 se indica la cantidad de precipitados τ en la matriz de α -Al en función de la composición química y la velocidad de crecimiento. Se observa que al aumentar la composición química y la velocidad de crecimiento, aumenta la cantidad de precipitados. Del mismo modo la cantidad de eutéctico también aumenta con los aumentos en la velocidad y composición química, este comportamiento se observa en la tabla 4.5.

Tabla 4.4. %en Volumen de la fase intermetálica τ ($Al_2Zn_3Mg_3$) en la matriz α -Al en función de la composición química y la velocidad de crecimiento.

Velocidad (m/s)	Aleación A %Vol.	Aleación B %Vol.	Aleación C %Vol.
4×10^{-6}	0.25	0.5	0.53
3×10^{-5}	1.55	1.78	1.82
7×10^{-5}	1.73	1.89	1.9
1.3×10^{-4}	1.7	1.9	1.93
1.7×10^{-4}	1.73	1.91	1.95

Tabla 4.5. %en Volumen de la fase eutéctica $\alpha + \tau$ ($Al_2Zn_3Mg_3$) en las regiones interdendríticas como una función de la composición química y la velocidad de crecimiento.

Velocidad (m/s)	Aleación A %Vol.	Aleación B %Vol.	Aleación C %Vol.
4×10^{-6}	8.42	14.96	20
30×10^{-5}	9.87	15.7	21
70×10^{-5}	11.42	16.7	23
130×10^{-4}	12.08	19.05	23.5
170×10^{-4}	12.98	21.3	25
0.025	19.85	22.4	27





4.3 Análisis térmicos

En los metales puros, el empleo de las curvas de enfriamiento tiene por objeto principal determinar las temperaturas a las que se producen los cambios de estado (puntos de fusión y solidificación) y en ciertos casos, los correspondientes a cambios alotrópicos en el estado sólido. En las aleaciones, los datos térmicos obtenidos de las curvas de enfriamiento sirven para establecer las temperaturas a las que comienza y termina la solidificación, este tipo de curvas de enfriamiento expresan el balance de calor entre la energía liberada por el metal fundido (calor latente de fusión y calor sensible) y el calor absorbido por el medio ambiente. En particular esta característica ayuda a determinar la temperatura donde se presenta un cambio de fase, con cambios en las formas de las curvas [25].

Estos cambios o variaciones de las formas de las curvas se observan como cambios de pendiente por una caída en la temperatura. Los cambios de fases están asociados a estas disminuciones en temperatura, que son causadas por una depreciación en la energía cinética de las moléculas de la aleación (calor específico) y también a la formación de enlaces entre los átomos, originando estructuras cristalinas características para cada elemento y liberando la energía referente a cada arreglo atómico, esta energía se denomina calor latente de solidificación [26]

El análisis térmico es una herramienta importante para los procesos de fundición con los que se pueden predecir el tipo de microestructura obtenida después de la solidificación [27].

En este trabajo, el análisis de las curvas de enfriamiento ha sido utilizado para establecer de forma experimental las temperaturas de crecimiento de las fases α -Al, precipitado, τ , y eutéctico $\alpha+\tau$, al variar la velocidad de crecimiento y la composición química de las aleaciones A, B y C, así como los gradientes de temperatura en la fase líquida. Este tipo de parámetros establecidos se utilizaron para predecir las morfologías microestructurales y las temperaturas de crecimiento de las fases en función de la velocidad de crecimiento.

La figura 4.1 muestra la sección vertical del diagrama de fases ternario Al-Zn-Mg a composición constante de zinc en 5.3%at. [28], donde se indican las composiciones de las aleaciones maestras A, B y C. Como se observa en esta figura, durante la solidificación de la aleación líquida en la región bifásica $L+\alpha$, la primera fase que comienza a crecer es α -Al y cuando la temperatura disminuye hasta alcanzar la región trifásica $L+\alpha+\tau$, fases como el intermetálico τ y el eutéctico $\alpha+\tau$ son formados.

Las figuras 4.21-4.23 muestran las curvas de enfriamiento de las aleaciones A, B y C, respectivamente, obtenidas durante la solidificación unidireccional. El inciso a) de las figuras 4.21a - 4.23a muestra las curvas de enfriamiento donde se observa el gradiente de temperatura en 1cm de la carga de aleación fundida, generado por el sistema de calentamiento-enfriamiento durante la solidificación unidireccional. El gradiente de temperatura en la fase líquida, G_L , se mantuvo constante entre los 25°C y 30°C para todos los experimentos. Este gradiente de temperatura en el líquido G_L , es un parámetro muy importante porque determina la morfología de las microestructuras, un cambio en su magnitud produciría resultados diferentes.

En el inciso b) de las figuras 4.21-4.23 se presentan las curvas de enfriamiento de las aleaciones A, B y C, en el rango de velocidades de crecimiento desde 30 a 1000 μ m/s. Los arrestos térmicos indicados por los cambios en las pendientes de las curvas de enfriamiento durante el paso del frente de solidificación indican una fase en crecimiento.





Los arrestos térmicos observados en el primer cambio en la pendiente de las curvas de enfriamiento, indican el crecimiento de la fase α -Al (i), seguidos por las temperaturas de crecimiento de intermetálico τ (ii), y eutéctico ($\alpha+\tau$) (iii).

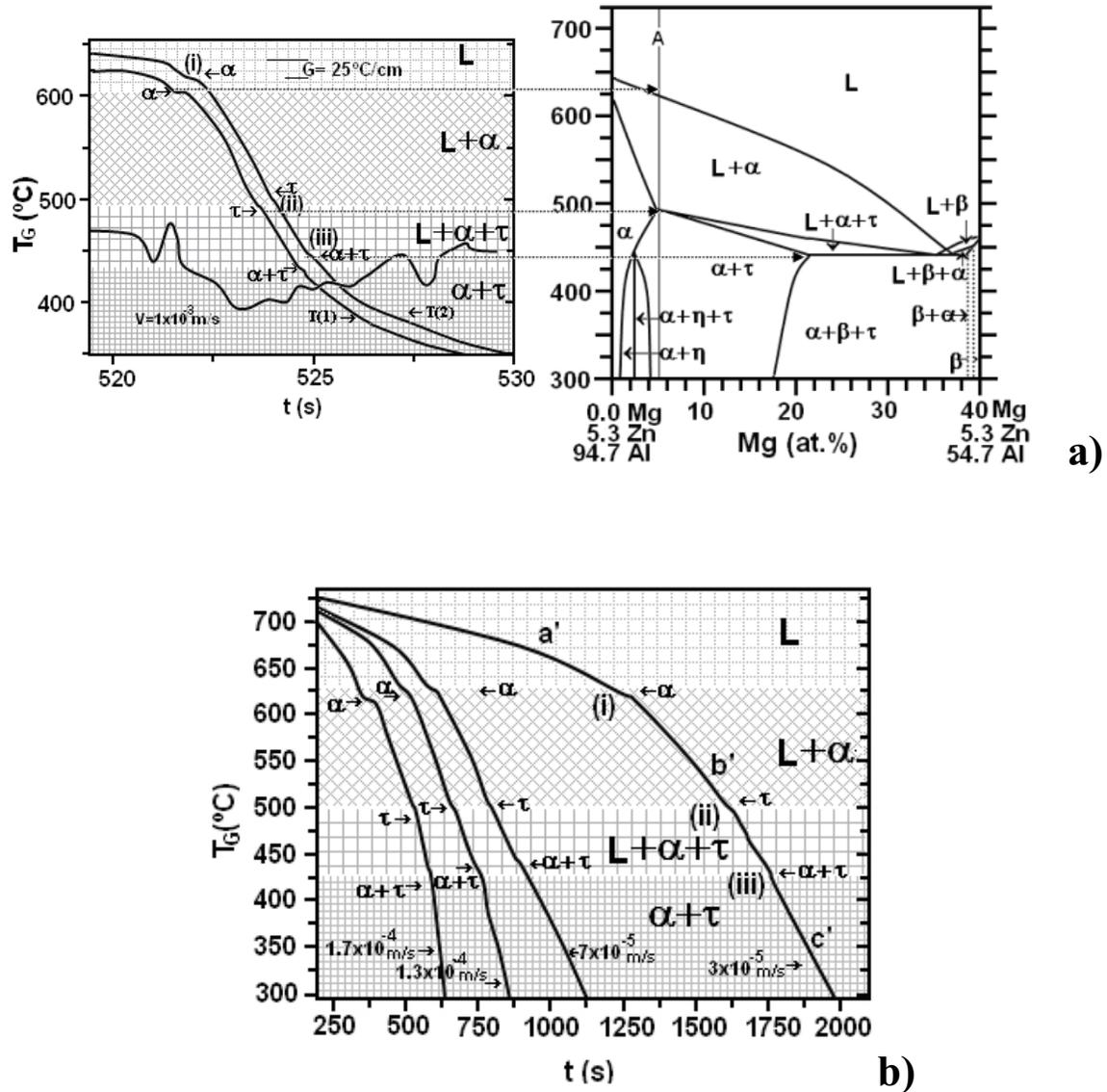


Figura 4.21. Curvas de enfriamiento obtenidas por solidificación unidireccional para la aleación A, obtenidas a un gradiente de temperatura G_L entre 25-30°C, a velocidades de: a) $1 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ y b) desde $1.7 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ a $3 \times 10^{-5} \text{ m/s}$. Las letras a', b' y c' indican las regiones que solidifican a diferente rapidez de enfriamiento (°C/s).



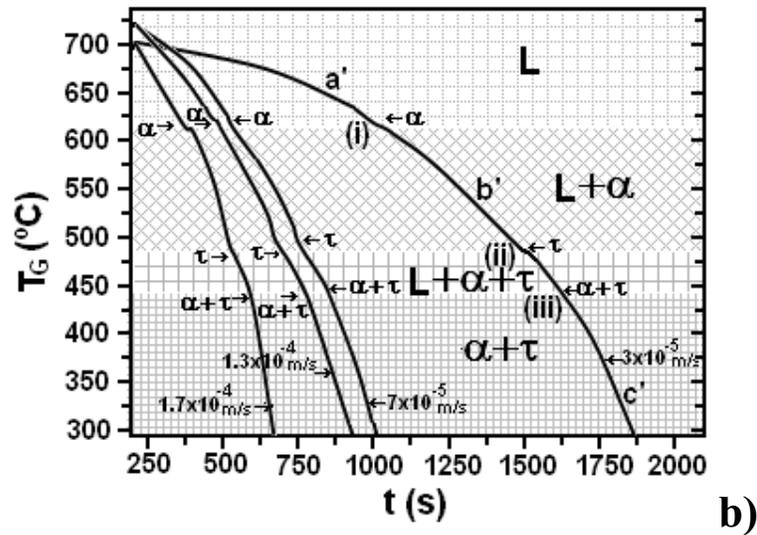
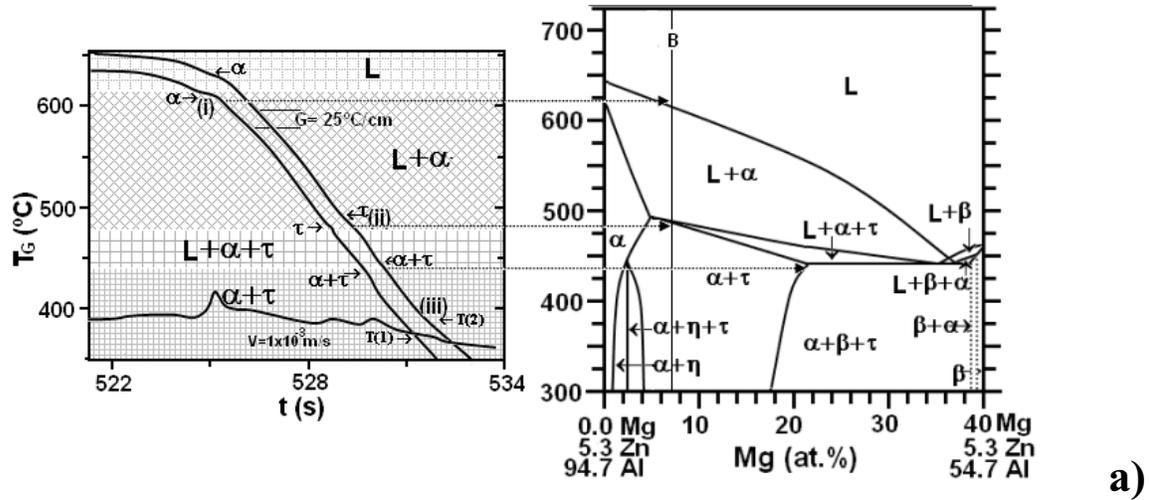


Figura 4.22. Curvas de enfriamiento obtenidas por solidificación unidireccional para la aleación B, obtenidas a un gradiente de temperatura G_L entre 25-30°C, a velocidades de: a) 1×10^{-3} m/s y b) desde 1.7×10^{-4} m/s a 3×10^{-5} m/s.



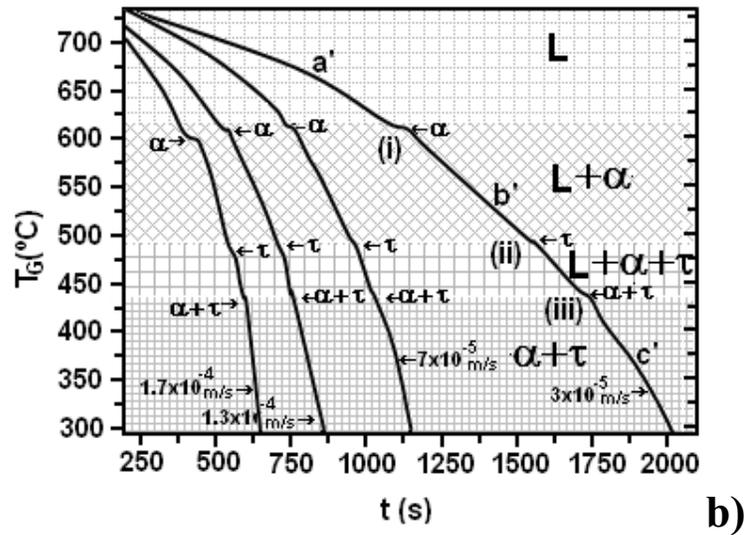
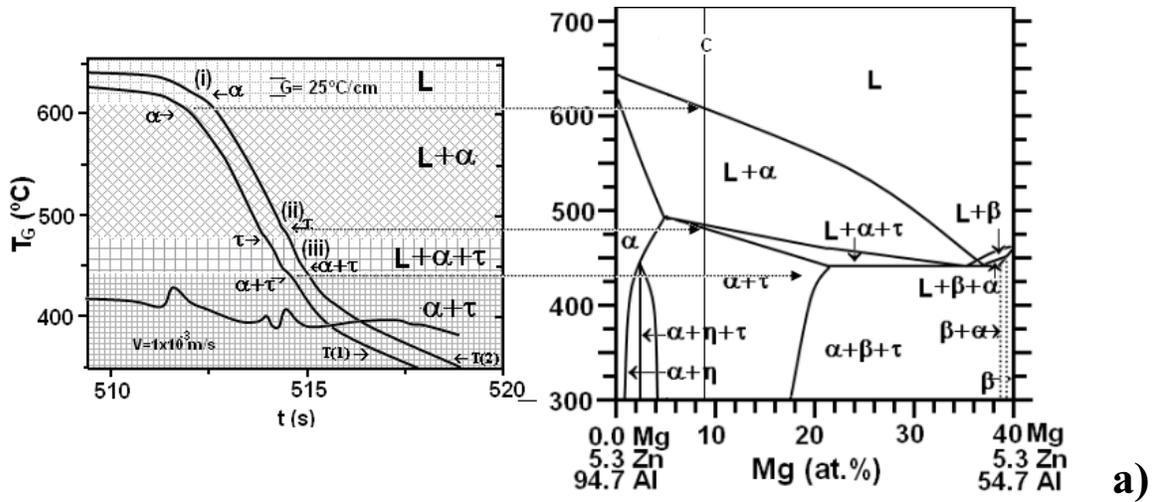


Figura 4.23. Curvas de enfriamiento obtenidas por solidificación unidireccional para la aleación C, obtenida a un gradiente de temperatura G_L entre 25-30°C, a velocidades de: a) $1 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ y b) desde $1.7 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ a $3 \times 10^{-5} \text{ m/s}$.





En la tabla 4.6 se enlistan los valores experimentales de las temperaturas de crecimiento de las fases, en función de la velocidad de crecimiento para las aleaciones A, B y C. En la parte inferior de la tabla se enlistan las temperaturas de crecimiento de las fases obtenidas del diagrama de fases en equilibrio. En la tabla 4.7 se enlistan los valores del subenfriamiento generado en las aleaciones, obtenidos al hacer la diferencia entre la temperatura liquidus del diagrama de fases para cada aleación y las temperaturas de crecimiento de las fases obtenidas de las curvas de enfriamiento.

Tabla 4.6. Valores experimentales de T_G en función de la velocidad de crecimiento, V y la composición química para las aleaciones A, B y C, obtenidos de las curvas de enfriamiento

Velocidad (m/s)	$T_{G\alpha} (L+\alpha) \text{ } ^\circ\text{C}$			$T_{G,\tau} (L+\alpha+\tau) \text{ } ^\circ\text{C}$			$T_{G,Eu} \text{ } ^\circ\text{C}$		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
4×10^{-6}	624.19	618.9	608.65						
3×10^{-5}	622.91	617.18	606.43	489.63	484.53	479.41	442.19	442.18	442.12
7×10^{-5}	621.88	615.66	604.64	489.52	484.39	479.24	442	441.98	441.9
1.3×10^{-4}	620.83	614.16	602.78	489.43	484.27	479.09	441.79	441.76	441.67
1.7×10^{-4}	620.27	613.35	601.78	489.37	484.21	479.01	441.7	441.68	441.55
1×10^{-3}	617.14	608.84	596.21	489.14	483.92	478.65	441.13	441.1	441.23
T_{FUSION} ($^\circ\text{C}$)	625	620	610	490	485	480	442.6	442.6	442.6

Tabla 4.7. Valores experimentalmente de $\Delta T = T_L - T_G$ contra la velocidad de crecimiento de las fases V , para las aleaciones A, B y C obtenidos a partir de las curvas de enfriamiento.

Velocidad (m/s)	$\Delta T = T_L - T_{G\alpha} (L+\alpha) \text{ } ^\circ\text{C}$			$\Delta T = T_L - T_{G,\tau} (L+\alpha+\tau) \text{ } ^\circ\text{C}$			$\Delta T = T_L - T_{G,Eu} \text{ } ^\circ\text{C}$		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
4×10^{-6}	0.81	1.1	1.35						
3×10^{-5}	2.09	2.82	3.57	0.37	0.47	0.59	0.41	0.42	0.48
7×10^{-5}	3.12	4.34	5.36	0.48	0.611	0.76	0.6	0.62	0.7
1.3×10^{-4}	4.17	5.84	7.22	0.57	0.73	0.91	0.81	0.82	0.93
1.7×10^{-4}	4.73	6.65	8.22	0.63	0.79	0.99	0.9	0.91	1.05
1×10^{-3}	7.86	11.16	13.79	0.86	1.08	1.35	1.47	1.5	1.6

En la tabla 4.6 se observa que las temperaturas de crecimiento de las fases disminuyen al aumentar el contenido de Mg de las aleaciones, y también se observa una disminución de estas temperaturas al aumentar la velocidad de enfriamiento o solidificación.





Por otra parte en la tabla 4.7 se observa un comportamiento opuesto en las magnitudes del subenfriamiento ($\Delta T = T_L - T_G$); al aumentar el contenido de magnesio y la velocidad de enfriamiento o de solidificación, el subenfriamiento aumenta en ambos casos.

Este mismo comportamiento se ha observado en un gran número de estudios teóricos y experimentales tales como los realizados por Tassa-Hunt y Lu, en aleaciones de Al-Cu [29] y por Dong- Howar Jones en aleaciones Al-Fe [30-34], entre otros.

En las tablas 4.8 - 4.11 se enlistan los valores de la rapidez de enfriamiento \dot{T} [$^{\circ}\text{C/s}$] señaladas en las curvas de enfriamiento con las letras a', b' y c'. En la tabla 4.11 se enlistan las velocidades de solidificación obtenidas de las curvas de enfriamiento y se comparan con las velocidades de bajada del crisol de grafito al sistema de enfriamiento. Como se observa, existe una mínima diferencia entre ambos valores, por lo tanto se puede decir que las velocidades del sistema de enfriamiento corresponden a la velocidad de solidificación.

Tabla 4.8. Rapidez de enfriamiento en ($^{\circ}\text{C/s}$) obtenidas en tres zonas de las curvas de enfriamiento (a, b y c) de la aleación A solidificada a diferentes velocidades.

Región	Rapidez de enfriamiento ($^{\circ}\text{C/s}$)				
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4	Curva 5
a')	10.8	0.486	0.259	0.174	0.1
b')	61.6	0.756	0.68	0.67	0.33
c')	46.64	1.24	1.056	0.68	0.448
Vel bajada m/s	1×10^{-2}	1.7×10^{-4}	1.3×10^{-4}	7×10^{-5}	3×10^{-5}

Tabla 4.9. Rapidez de enfriamiento en ($^{\circ}\text{C/s}$) obtenidas en tres zonas de las curvas de enfriamiento (a, b y c) de la aleación A solidificada a diferentes velocidades.

Región	Rapidez de enfriamiento ($^{\circ}\text{C/s}$)				
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4	Curva 5
a')	5.2	0.574	0.386	0.335	0.092
b')	41.11	0.881	0.608	0.603	0.312
c')	34.89	1.53	0.803	0.79	0.63
Vel bajada m/s	1×10^{-2}	1.7×10^{-4}	1.3×10^{-4}	7×10^{-5}	3×10^{-5}

Tabla 4.10. Rapidez de enfriamiento en ($^{\circ}\text{C/s}$) obtenidas en tres zonas de las curvas de enfriamiento (a, b y c) de la aleación A solidificada a diferentes velocidades.

Región	Rapidez de enfriamiento ($^{\circ}\text{C/s}$)				
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4	Curva 5
a')	7.7	0.54	0.341	0.217	0.135
b')	71.47	0.721	0.703	0.620	0.283
c')	46.51	2.59	1.3	1.21	0.472
Vel bajada m/s	1×10^{-2}	1.7×10^{-4}	1.3×10^{-4}	7×10^{-5}	3×10^{-5}





Tabla 4.11. Velocidades de solidificación en (m/s), obtenidas de las curvas de enfriamiento y velocidades de bajada del crisol de grafito para las aleaciones A, B y C.

Curva de enfriamiento	Vel. bajada UDS m/s	Vel. solidificación Aleación A (m/s)	Vel. solidificación Aleación B (m/s)	Vel. solidificación Aleación C (m/s)
1	1x10 ⁻²	1.2 x10 ⁻²	1.1 x10 ⁻²	1.17 x10 ⁻²
2	1.7x10 ⁻⁴	1.8 x10 ⁻⁴	1.6 x10 ⁻⁴	1.72x10 ⁻⁴
3	1.3x10 ⁻⁴	1.01 x10 ⁻⁴	1.1 x10 ⁻⁴	1.12x10 ⁻⁴
4	7x10 ⁻⁵	7.47 x10 ⁻⁵	8.2 x10 ⁻⁵	7.5x10 ⁻⁵
5	3x10 ⁻⁵	3.56 x10 ⁻⁵	4 x10 ⁻⁵	3.7x10 ⁻⁵

4.3.2 Predicción de las microestructuras

Para el propósito de predecir las microestructuras resultantes durante la solidificación de las aleaciones A, B y C (Al-5.3%at.Zn-xMg), se utilizaron las ecuaciones para sistemas multicomponentes para el crecimiento dendrítico, intermetálico y eutéctico, en ambas regiones; bifásica L+α y trifásica L+α+τ.

Las predicciones para el crecimiento dendrítico se hicieron a partir de la ecuación [12, 13]:

$$T_L - T_{G,\alpha-Al} = B_1 V^{1/2} \tag{4.9}$$

La constante de crecimiento **B₁** para sistemas de aleaciones multicomponentes se ha determinado a partir de la siguiente expresión:

$$B_1 = \left[2\pi^2 \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n \Gamma_i m_i (k_i - 1) C_{Li}^* \rho_i}{D_{Li} \sum_{j=1}^n C_{Lj}^* \rho_j} \right\}^{1/2} \right] \tag{4.9a}$$

Donde T_L y T_{G,α-Al}, son las temperaturas liquidus y de crecimiento, respectivamente, Γ es el parámetro de Gibbs-Thompson, m_L la pendiente de la línea liquidus, k el coeficiente de partición, ρ, la densidad, D_L es el coeficiente de difusión de soluto en el liquido y C_{Lj}^{*} es la composición del liquido en la punta de la dendrita.

Los valores de estos parámetros utilizados en las ecuaciones se enlistan en la tabla 4.12, estos se obtuvieron del diagrama de fases Al- 5.3%atZn-xMg y de una amplia revisión bibliografica.





Las predicciones de las temperaturas para el crecimiento de la fase intermetálica, T_{Gr} , se hicieron a partir de la expresión [13, 14]:

$$T_L - T_{G,\tau} = B_2 V^{1/3} \quad 4.10)$$

La constante de crecimiento B_2 se determinó con la expresión:

$$B_2 = \left[\frac{\sum_{i=1}^n \Gamma_i m_i^2 C_{Li}^* \rho_i}{k_i D_{Li} \sum_{j=1}^n C_{Lj}^* \rho_j} \right]^{1/3} \quad 4.10a)$$

Las predicciones para el crecimiento de la fase eutéctica, T_{GEu} , se hicieron usando la expresión [13, 15, 16]:

$$T_{Eu} - T_{G,Eu} = A_1 V^{1/2} \quad 4.11)$$

Donde A_1 es la constante de crecimiento eutéctico.

En la tabla 4.13 se muestran las ecuaciones 4.9, 4.10 y 4.11 para la predicción del crecimiento dendrítico, intermetálico y eutéctico respectivamente en función de la velocidad de solidificación en las regiones $L+\alpha$ y $L+\alpha+\tau$. Los valores marcados en tonos de negritas en estas ecuaciones, corresponden a las constantes de crecimiento B_1 y B_2 , las cuales fueron calculadas en base a las expresiones 4.9a y 4.10a para el crecimiento dendrítico e intermetálico, respectivamente, mientras que la constante A_1 se obtuvo en la literatura [38].

Tabla 4.12. Valores empleados para el cálculo de las constantes de crecimiento B_1 y B_2 de las ecuaciones 4.9 - 4.10 del modelo matemático de sistemas multicomponentes, para predecir las temperaturas de crecimiento de las fases $T_{G\alpha}$, y T_{Gr} .

Datos obtenidos del diagrama de fases	Propiedades físicas del sistema Al-Zn-Mg	
Al- 5.3%at.Zn-xMg		
Región L+ α	$D_{L,Zn} = 8.8 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$	[35,36]
$m_L = -3.93 \text{ (K/at\%)}$	$D_{L,Mg} = 9.45 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	[35,36]
$k = 0.141$	$\Gamma_{Zn} = 1.52 \times 10^{-7} \text{ Km}$	[37]
Región L+ $\alpha + \tau$	$\Gamma_{Mg} = 9.87 \times 10^{-7} \text{ Km}$	[37]
$m_L = -1.45 \text{ K/at.\%}$	$G_L = 25-30^\circ\text{C/cm}$	presente trabajo
$k = 0.687$	$A_1 = 51.2 \text{ K s}^{1/2}/\text{m}^{1/2}$	[38]





Tabla 4.13. Ecuaciones 4.9, 4.10 y 4.11 para las predicciones de crecimiento de las fases α -Al, intermetálico τ y eutéctico, respectivamente, para las aleaciones A, B y C en las regiones $L+\alpha$ y $L+\alpha+\tau$.

Temperatura liquidus T_L (°C)	
$T_{G,Eu}$	
$T_{Eu}-T_{G,Eu}=A_1v^{1/2}$, con $A_1=51.2 \text{ Ks}^{1/2}/\text{m}^{1/2}$	$T_{L, Eu} = 442.6$
$T_{G,\alpha}$, zona ($L+\alpha$)	
$T_{L,A}-T_{G\alpha}=410.82 v^{1/2}$	$T_{L,A}=625$
$T_{L,B}-T_{G\alpha}=539.77 v^{1/2}$	$T_{L,B}=620$
$T_{L,C}-T_{G\alpha}=662.4 v^{1/2}$	$T_{L,C}=610$
$T_{G,\alpha}$, zona ($L+\alpha+\tau$)	
$T_{L,A}-T_{G\alpha}=150.56 v^{1/2}$	$T_{L,A}=490$
$T_{L,B}-T_{G\alpha}=197.81 v^{1/2}$	$T_{L,B}=485$
$T_{L,C}-T_{G\alpha}=242.75 v^{1/2}$	$T_{L,C}=480$
$T_{G,\tau}$ zona ($L+\alpha+\tau$)	
$T_{L,A}-T_{G\tau}=8.82 v^{1/3}$	$T_{L,A}=490$
$T_{L,B}-T_{G\tau}=11.77 v^{1/3}$	$T_{L,B}=485$
$T_{L,C}-T_{G\tau}=14.63 v^{1/3}$	$T_{L,C}=480$

La figura 4.24 muestra la predicción de las temperaturas de crecimiento durante la solidificación de las aleaciones A, B y C en base a las ecuaciones para sistemas multicomponentes que se enlistan en la tabla 4.13. Los resultados se muestran como graficas de temperatura de crecimiento contra velocidad de crecimiento, donde se incluyen a las temperaturas de crecimiento de las fases obtenidas experimentalmente.

Como se observa en las tres graficas de esta figura, que corresponden a cada una de las aleaciones, durante la solidificación de estas, en la región $L+\alpha$, la única fase que crece es la α -Al (curva (i)). Las máximas velocidades de crecimiento de la fase α en esta región bifásica son de: $6 \times 10^{-1} \text{ m/s}$, $3 \times 10^{-1} \text{ m/s}$ y $1.9 \times 10^{-1} \text{ m/s}$ para las aleaciones A, B y C, respectivamente. A velocidades mayores la fase eutectica será la única en crecer.

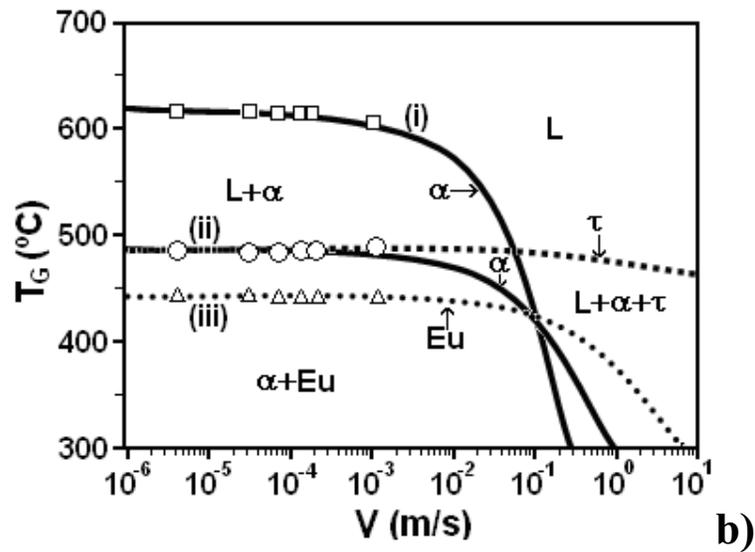
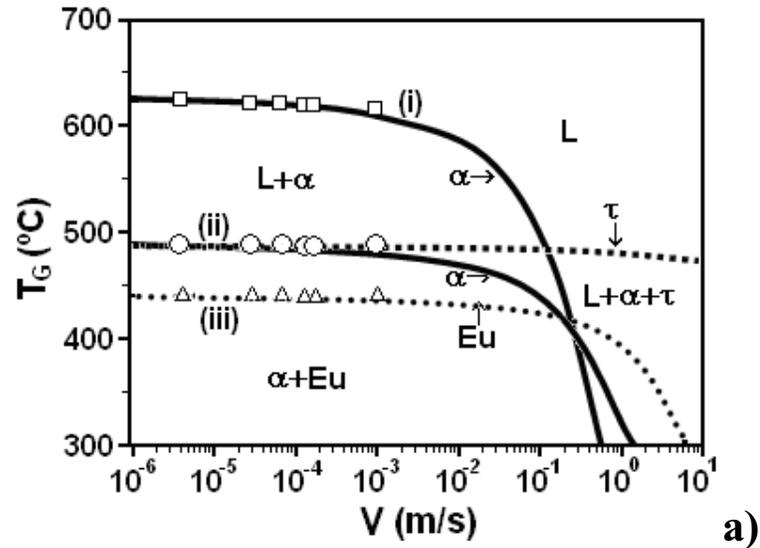
Cuando el enfriamiento continua hasta alcanzar la región trifásica $L+\alpha+\tau$, las fases α -Al y el intermetálico τ crecerán simultáneamente hasta velocidades de $7.1 \times 10^{-4} \text{ m/s}$, $6.9 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ y $5 \times 10^{-4} \text{ m/s}$, para las aleaciones A, B y C, respectivamente. Cuando la velocidad de crecimiento aumenta, el compuesto intermetálico τ , será la única fase que crecerá (curva (ii)).





Finalmente la ultima curva punteada (iii), muestra las temperaturas de crecimiento del eutéctico $\alpha+\tau$, y se predice que esta fase será la fase dominante a velocidades muy altas.

Las temperaturas de crecimiento, T_G , de las diferentes fases obtenidas de forma experimental, tienen una buena correlación con las predicciones obtenidas del modelo de crecimiento dendrítico para sistemas multicomponentes. Los círculos, cuadros y triángulos en las graficas, indican las temperaturas de crecimiento de las fases $T_{G,\alpha}$, $T_{G,\tau}$ y $T_{G,Eu}$, respectivamente.



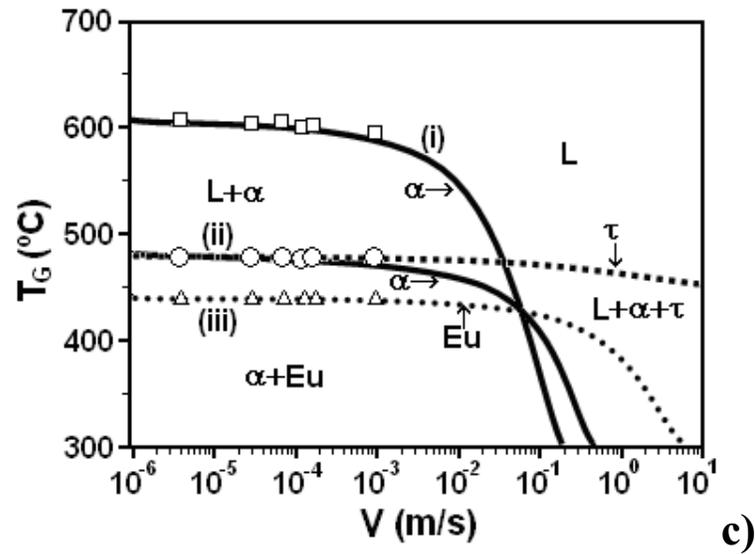


Figura 4.24. Predicción de las temperaturas de crecimiento T_G , en función de la velocidad del frente de solidificación para las aleaciones: a) A (Al-5.3%at.Zn-5.3%at.Mg), b) B (Al-5.3%at.Zn-7%at.Mg) y c) C (Al-5.3%at.Zn-9%at.Mg). Los símbolos; \square $T_{G\alpha}$, \circ $T_{G\tau}$ y Δ T_{GEU} , representan las temperaturas de crecimiento de las fases α -Al, intermetálico τ ($Al_2Zn_3Mg_3$) y eutéctico $\alpha+\tau$, respectivamente, obtenidas por solidificación unidireccional, en el rango de velocidades desde $4\mu\text{m/s}$ hasta $1000\mu\text{m/s}$





4.4 Distribución de soluto

Todas las aleaciones reales contienen más de un elemento, la cantidad de solutos presentes pueden variar de acuerdo con las propiedades que se desean obtener. La distribución de soluto durante la solidificación de una aleación conduce a la microsegregación de los elementos aleantes [39]. Esta microsegregación puede afectar significativamente las propiedades mecánicas, físicas y químicas de las aleaciones, el entendimiento de la distribución de soluto es esencial para el control del proceso de solidificación y tratamientos subsecuentes para obtener un material con propiedades óptimas.

4.4.1 Efecto de V y C_0 sobre la distribución de soluto

Las microestructuras de las aleaciones **A** (Al-5.3%at.Zn-5.3%at.Mg), **B** (Al-5.3%at.Zn-7%at.Mg) y **C** (Al-5.3%at.Zn-9%at.Mg) obtenidas por solidificación unidireccional en el rango de velocidades de crecimiento de 4×10^{-6} a 1.7×10^{-4} m/s, consisten principalmente de dendritas columnares de α -Al, con precipitados τ ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$) situados en la matriz de α -Al y de eutéctico de $\alpha + \tau$ en las regiones interdendríticas. Además se ha encontrado que cuando el contenido de magnesio y la velocidad de crecimiento aumentan, la cantidad de precipitados y eutéctico también aumentan.

Las figuras 4.25-4.27 muestran la cuantificación y distribución de los elementos de soluto Zn+Mg (en %at.) sobre la fase α -Al, obtenido a partir del análisis por WDS-SEM. Los microanálisis se efectuaron sobre los brazos dendríticos primarios (λ_1) y sobre los brazos dendríticos secundarios (λ_2) con el objetivo de cuantificar la distribución promedio de soluto Zn+Mg en toda la dendrita.

En las tablas 4.14-4.16 se enlistan las cantidades de Zn y Mg medidos sobre los brazos dendríticos primarios y secundarios en función de la velocidad del frente de solidificación V . Como se observan en estas tablas, en la cuantificación de los elementos de soluto sobre el brazo dendrítico primario, primero se determinaron las cantidades de cada elemento Zn y Mg de forma individual y posteriormente se sumaron ambos elementos para indicar la cantidad de soluto Zn+Mg retenido en solución.

El efecto que produjo el aumento en el contenido de Mg y la velocidad de crecimiento sobre (λ_1) fue un ligero aumento en la cantidad de Zn+Mg retenido en solución sólida. Por ejemplo se obtuvo una cantidad mínima de 6.3%at.(Zn+Mg) para la aleación **A**, a la velocidad de crecimiento mas baja de 4×10^{-6} m/s ($=4 \mu\text{m/s}$) y una cantidad máxima de 6.65%at.(Zn+Mg) para una velocidad de crecimiento de 1.7×10^{-4} m/s ($=170 \mu\text{m/s}$).



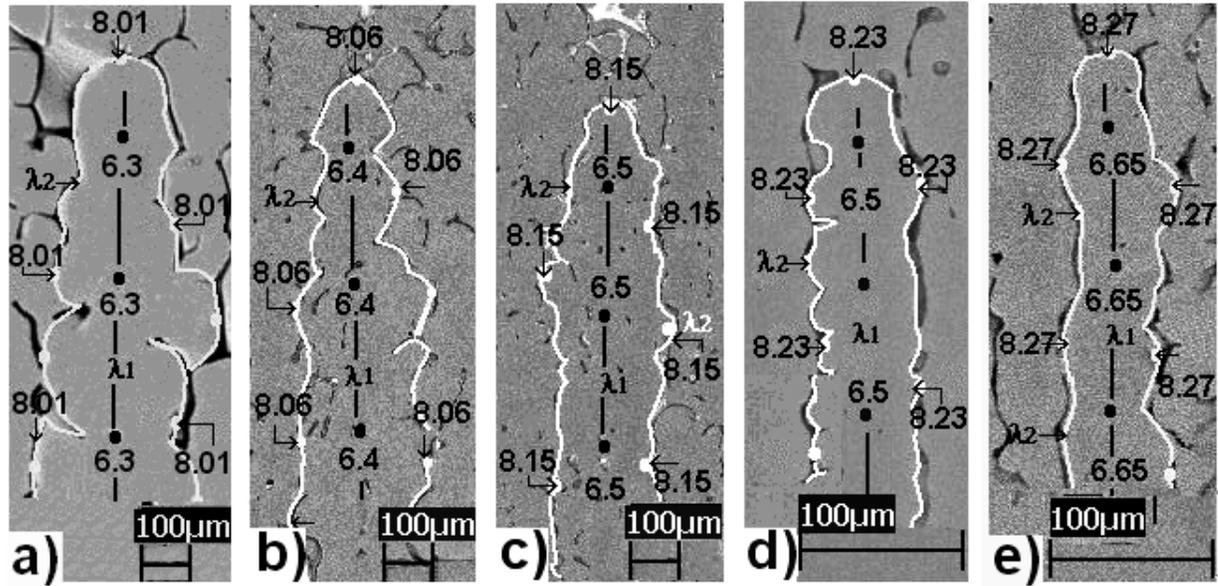


Figura 4.25. Distribución de soluto Zn+Mg (en %at.) sobre los brazos dendríticos primarios (λ_1) y secundarios (λ_2) de las dendritas columnares de fase α -Al para la aleación A, a velocidades del frente de solidificación de: a) 4×10^{-6} m/s, b) 3×10^{-5} m/s, c) 7×10^{-5} m/s, d) 1.3×10^{-4} m/s y e) 1.7×10^{-4} m/s.

Tabla 4.14. Concentraciones de soluto (Zn+Mg)%at. retenido en solución sólida α -Al en función de la velocidad del frente de solidificación V , medidas sobre los brazos dendríticos (λ_1) y (λ_2) mediante la técnica WDS-SEM para la aleación A.

Vel m/s	Brazos dendríticos λ_1			Brazos dendríticos λ_2			$\lambda_1 + \lambda_2$ Zn+Mg %at.
	Zn %at.	Mg %at.	Zn+Mg %at.	Zn %at.	Mg %at.	Zn+Mg %at.	
4×10^{-6}	3.35	2.92	6.27	a) 4.07	3.83	7.90	7.37
				b) 4.23	3.78	8.01	
3×10^{-5}	3.28	3.14	6.42	a) 4.16	3.75	7.91	7.47
				b) 4.2	3.86	8.06	
7×10^{-5}	3.22	3.28	6.5	a) 3.83	4.09	7.92	7.52
				b) 4.17	3.98	8.15	
1.3×10^{-4}	3.2	3.3	6.5	a) 3.79	4.01	7.80	7.51
				b) 4.13	4.1	8.23	
1.7×10^{-4}	3.28	3.37	6.65	a) 3.82	4.15	7.97	7.63
				b) 4.17	4.1	8.27	



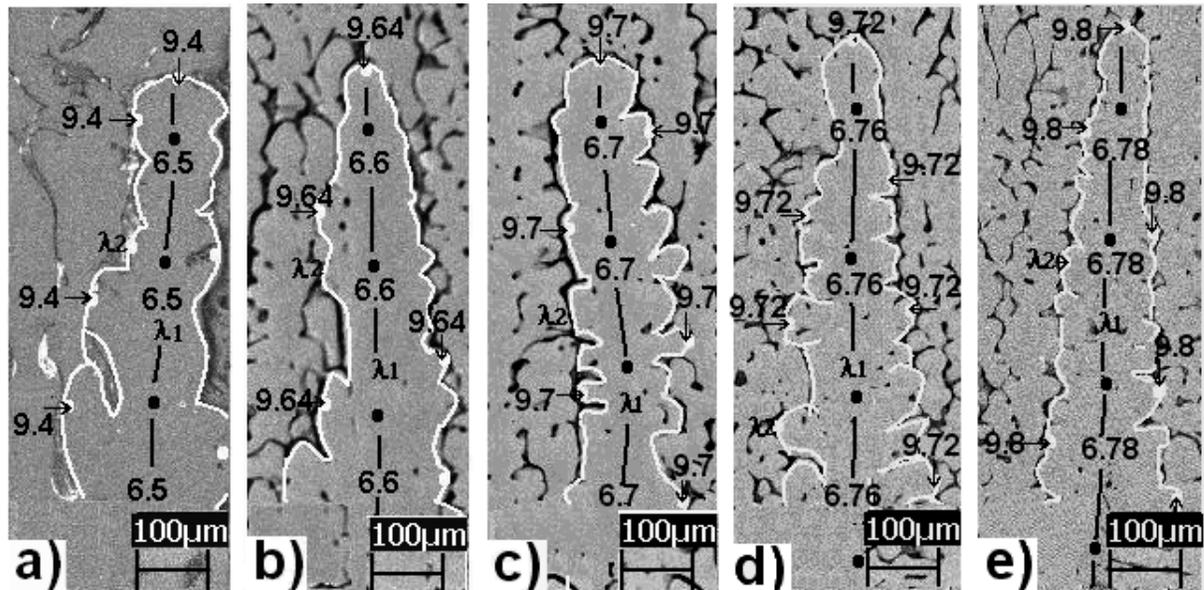


Figura 4.26. Distribución de soluto Zn+Mg (en %at.) sobre los brazos dendríticos primarios λ_1 y secundarios λ_2 de las dendritas columnares de fase α -Al para la aleación B, a velocidades del frente de solidificación de: a) 4×10^{-6} m/s, b) 3×10^{-5} m/s, c) 7×10^{-5} m/s, d) 1.3×10^{-4} m/s y e) 1.7×10^{-4} m/s.

Tabla 4.15. Concentraciones de soluto (Zn+Mg)%at. retenido en solución sólida α -Al en función de la velocidad del frente de solidificación V , medidas sobre los brazos dendríticos (λ_1) y (λ_2) mediante la técnica WDS-SEM para la aleación B.

Vel m/s	Brazos dendríticos λ_1			Brazos dendríticos λ_2			$\lambda_1 + \lambda_2$
	Zn %at.	Mg %at.	Zn+Mg %at.	Zn %at.	Mg %at.	Zn+Mg %at.	Zn+Mg %at.
4×10^{-6}	3.1	3.4	6.5	a) 3.9	5.15	9.1	
				b) 4.1	5.3	9.4	8.3
3×10^{-5}	3.22	3.4	6.62	a) 4.1	5.32	9.42	
				b) 4.2	5.5	9.64	8.5
7×10^{-5}	3.24	3.46	6.7	a) 4.15	5.25	9.41	
				b) 4.21	5.43	9.7	8.5
1.3×10^{-4}	3.26	3.5	6.76	a) 4.17	5.29	9.46	
				b) 4.23	5.49	9.72	8.64
1.7×10^{-4}	3.18	3.62	6.8	a) 4.14	5.27	9.31	
				b) 4.18	5.52	9.8	8.7



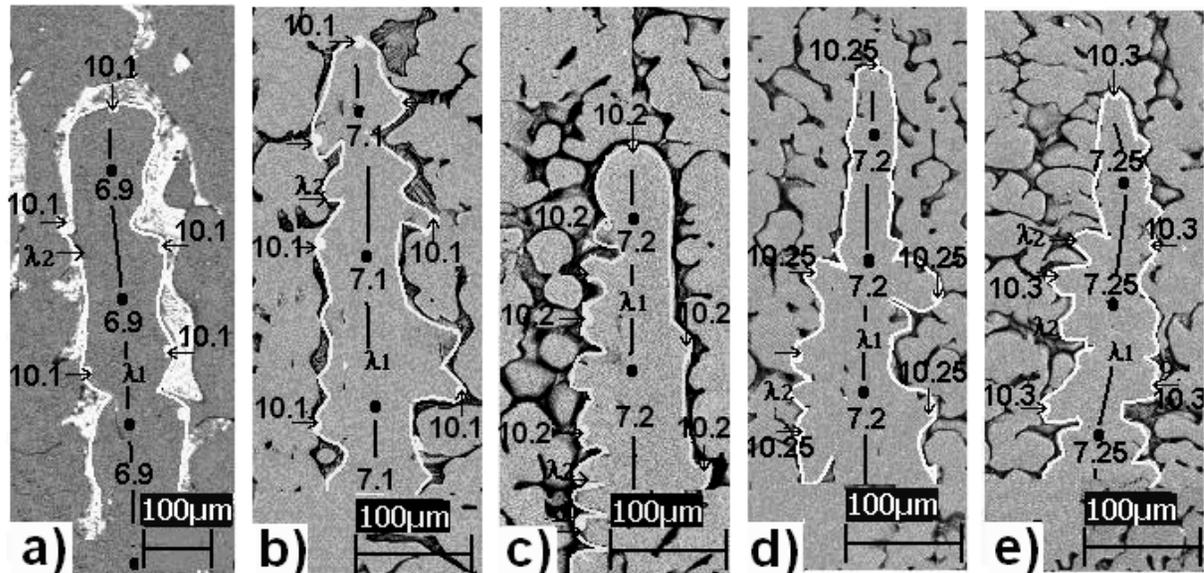


Figura 4.27. Distribución de soluto Zn+Mg (en %at.) sobre los brazos dendríticos primarios λ_1 y secundarios λ_2 de las dendritas columnares de fase α -Al para la aleación C, a velocidades del frente de solidificación de: a) 4×10^{-6} m/s, b) 3×10^{-5} m/s, c) 7×10^{-5} m/s, d) 1.3×10^{-4} m/s y e) 1.7×10^{-4} m/s.

Tabla 4.16. Concentraciones de soluto (Zn+Mg)%at. retenido en solución sólida α -Al en función de la velocidad del frente de solidificación V, medidas sobre los brazos dendríticos (λ_1) y (λ_2) mediante la técnica WDS-SEM para la aleación C.

Vel m/s	Brazos dendríticos λ_1			Brazos dendríticos λ_2			$\lambda_1 + \lambda_2$ Zn+Mg %at.
	Zn %at.	Mg %at.	Zn+Mg %at.	Zn %at.	Mg %at.	Zn+Mg %at.	
4×10^{-6}	3.1	3.8	6.9	a) 4.0	5.8	9.8	8.93
				b) 4.2	5.9	10.1	
3×10^{-5}	3.12	4.01	7.1	a) 4.13	5.7	9.83	9.01
				b) 4.15	5.95	10.1	
7×10^{-5}	3.1	4.12	7.2	a) 4.2	5.6	9.8	9.06
				b) 4.15	6.05	10.2	
1.3×10^{-4}	3.2	4.05	7.25	a) 4.1	5.7	9.8	9.1
				b) 4.15	6.1	10.25	
1.7×10^{-4}	3.25	4.1	7.3	a) 4.15	5.7	9.85	9.13
				b) 4.2	6.12	10.3	





Las cantidades de soluto Zn+Mg retenido en solución sólida α -Al medidas sobre los brazos dendríticos secundarios (λ_2), variaron dependiendo del lugar donde se hizo el microanálisis. En las tablas 4.14-4.16 también se enlistan las cantidades de Zn y Mg medidos individualmente sobre los brazos dendríticos secundarios, los microanálisis se hicieron desde el centro de las dendritas en (λ_1) hasta la periferia de los brazos (λ_2); las letras a) y b) en las tablas corresponden a las medidas obtenidas en centro y en los límites de los brazos secundarios (λ_2) respectivamente.

Se observa claramente que la cantidad de soluto Zn+Mg aumenta de diversas formas; lateralmente desde el centro de las dendritas hasta los límites de los brazos secundarios y además al aumentar la cantidad de magnesio y la velocidad del frente de solidificación. De este modo, en la aleación C solidificada a una velocidad de 1.7×10^{-4} m/s, la máxima cantidad de solutos Zn+Mg retenidos en (λ_2) alcanza un valor de 10.3%at., el cual es un valor cercano a la máxima concentración de soluto Zn+Mg en equilibrio. Debido a que no existe una concentración uniforme de los elementos solutos Zn y Mg en toda la dendrita, para cuantificarla se considero una cantidad promedio de Zn+Mg (entre ambos brazos dendríticos $\lambda_1 + \lambda_2$) para estimar la composición de la aleación.

4.4.2 Predicción de la distribución de soluto

La mayoría de las aleaciones comerciales son multicomponentes, por tal motivo, se han llevado a cabo un gran número de estudios experimentales y teóricos para investigar la microestructura y distribución de soluto [40-43].

Para predecir la distribución de soluto Zn+Mg durante la solidificación de las aleaciones A, B y C, se empleo el modelo de solidificación dendrítica para aleaciones multicomponentes con diferentes coeficientes de difusión en el líquido D_L , desarrollado por Rappaz-Boettinger (ecuaciones descritas en la sección 3), el cual es una extensión del modelo desarrollado previamente para el crecimiento dendrítico columnar de aleaciones ternarias [44-47]. Este modelo fue elegido debido a que relaciona a la composición química de las aleaciones en función de la velocidad del frente de solidificación y además contempla las variables obtenidas experimentalmente.

Los cálculos de la concentración de las puntas de las dendritas como una función de la velocidad del frente de solidificación y la composición química fueron llevados a cabo a partir de la siguiente ecuación [47]:

$$C_s^* = \frac{kC_0}{[1 - (1 - k)Iv(p)]} \quad (4.13)$$

Donde C_s^* es la concentración de soluto en la punta de la dendrita, C_0 es la composición de la aleación, k es el coeficiente de partición, $Iv(p) = P \exp(p) E_1(p)$ es la función de Ivantsov, donde $p (= VR/2D_L)$ es el número de Peclet solutal, con V es igual a la velocidad del frente de solidificación, R es el radio de la punta de la dendrita y D_L es el coeficiente de difusión de soluto en el líquido y $E_1(p)$ es la función exponencial integral [48].

Los parámetros termo físicos enlistados en la tabla 4.12 se emplearon para el cálculo de los parámetros mencionados anteriormente en la ecuación 4.13 [49-52].





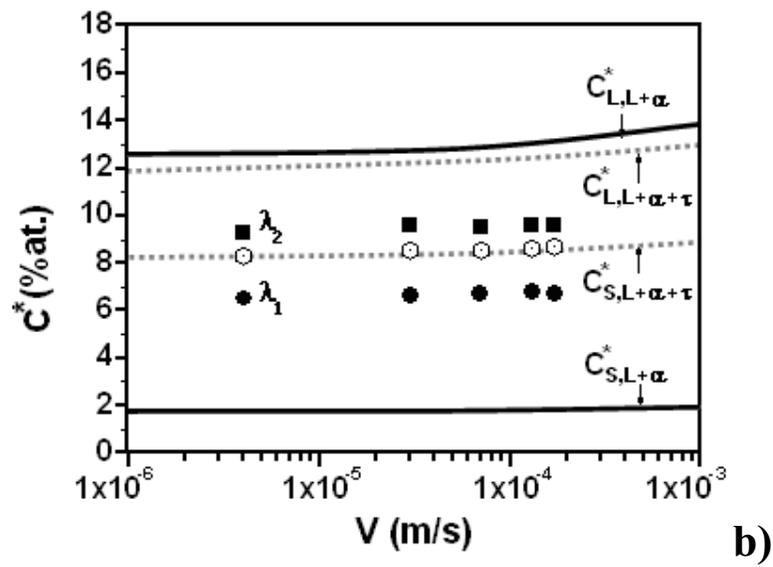
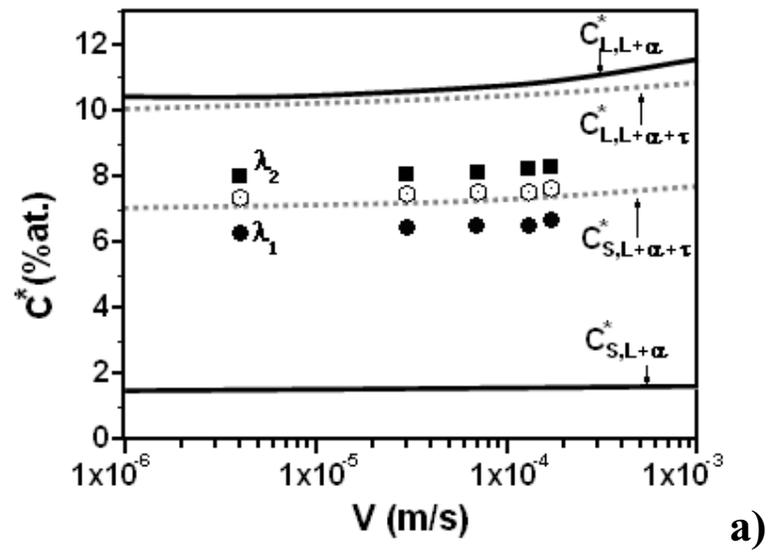
Las predicciones de la concentración de soluto se muestran en graficas de concentración C_L^* y C_S^* como una función de la velocidad de crecimiento V , en la figura 4.28 para las aleaciones A, B y C. Las líneas sólidas horizontales corresponden a las predicciones de las concentraciones de soluto Zn+Mg para la región $L+\alpha$, mientras que las líneas punteadas horizontales corresponden a la predicción de la concentración de soluto Zn+Mg para la región $L+\alpha+\tau$. Las graficas se acotaron al rango de velocidades de solidificaron entre 1×10^{-4} m/s y 1×10^{-3} m/s; estas velocidades contienen el rango de velocidades experimentales.

Los valores de C_S^* predichos para la región $L+\alpha$ muestran que la máxima concentración de Zn+Mg en solución sólida estuvieron cercanos a 2, 2.2 y 2.4 (%at.) para las aleaciones A, B y C respectivamente en el rango de velocidades de 1×10^{-4} m/s y 1×10^{-3} m/s. Por otro lado, las predicciones de C_S^* para la región $L+\alpha+\tau$ mostraron que la máxima concentración de Zn+Mg retenida en solución sólida estuvieron cercanos a 7.5, 8.9 y 10.2 (%at.) para las aleaciones A, B y C respectivamente en el mismo rango de velocidades de crecimiento.

Los cuadros sólidos representan la cantidad de Zn+Mg retenido en λ_1 , los círculos sólidos indican la cantidad de Zn+Mg retenido en λ_2 y los hexágonos abiertos indican la concentración promedio de Zn+Mg detectado por el microanálisis - WDS en toda la dendrita.

Se puede observar que las predicciones de C_S^* para la región $L+\alpha+\tau$ son muy cercanas a las concentraciones promedio de Zn+Mg retenidos en solución sólida obtenidas experimentalmente por microanálisis en toda la dendrita. Las predicciones para las aleaciones A y B con contenidos de 5.3 y 7%at Mg en el rango de velocidades de 4×10^{-6} m/s a 1.7×10^{-4} m/s presentan un buen acuerdo con los resultados experimentales. Sin embargo cuando la cantidad de Mg aumenta en la aleación C (9%at.Mg), el acuerdo se vuelve pobre. Esto puede ser explicado porque el modelo matemático empleado para las predicciones no toma en cuenta la máxima solubilidad de Zn y Mg juntos en la matriz de aluminio y el efecto del crecimiento eutéctico en las regiones interdendríticas, los cuales tienen un impacto sobre las predicciones cuando el contenido de Mg aumenta. Resultados similares fueron obtenidos en estudios anteriores, donde se estudiaron los efectos de la distribución de fase τ sobre la fase α -Al en aleaciones Al-Zn-Mg utilizadas como ánodos de sacrificio [53,54].





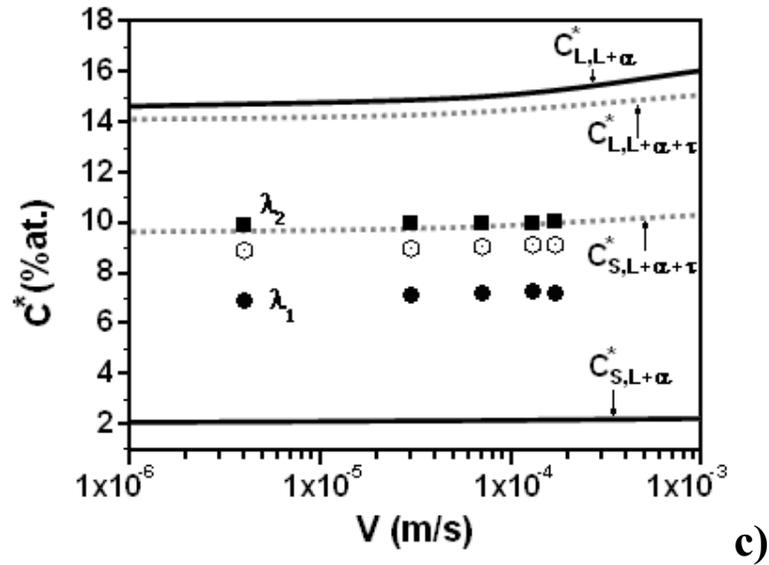


Figura 4.28. Predicciones de la composición C^* de Zn+Mg retenida en solución sólida α -Al en función de la velocidad de crecimiento V para las aleaciones: a) A, b) B y c) C. Las líneas sólidas horizontales corresponden a las concentraciones (Zn+Mg) C_L^* y C_S^* para la región L+ α y las líneas punteadas horizontales corresponden a las concentraciones (Zn+Mg) C_L^* y C_S^* para la región L+ α + τ [55]. El símbolo ■ representa la concentración de Zn+Mg en λ_1 , el símbolo ● representa la concentración de Zn+Mg en el brazo dendrítico secundario λ_2 , el símbolo ○ representa la concentración promedio de Zn+Mg contenido en la dendrita.





4.5 Bibliografía

- [1] Petrov D.A., Petzow G., Effemberg Eds. Ternary Alloys, vol. 3 VCH Weinheim, Germany; 1986, p. 57
- [2] Trivedi R., Direccional Solidification of alloys,
- [3] Trivedi, R. y Kurz, W. Internacional Materials Reviews, vol. 39, No.2, 1994, pp. 49-74
- [4] Tiller W.A, Rutter J.W, Jackson K.A and Chalmers B., Acta Met., 1 (1953) 428.
- [5] Yilmaz F., Elliott R., J. Mater. Sci. 24 (1989) 2065
- [6] Burden M.H., Hunt J.D., J. Cryst. Growth 22 (1974) 99
- [7] Liu H.Y., Jones H., J. Mater. Sci. Lett. 11 (1992) 769
- [8] Liu H.Y., Jones H., Acta Metall. 40 (1992) 229
- [9] Gündüz M y Cadirli E., Materials Science and Engineering A327 (2002) 167-185
- [10] Soto J., Aramburu G., Gonzalez C., Genesca J., Herrera R., Juarez Islas J.A., Materials Science and Engineering A (2005)
- [11] Mullins W. W., Sekerka R.F., J. App. Physics. 35 (1964) 444
- [12] Paradies C.J., Smith R.N., Glicksman M.E., Metall. Trans. 28A (1997) 875
- [13] Farup I., Mo A., Metall. Trans. 31A (2000) 1461
- [14] Goyeau B., Benihaddadene T., Gobin D., Quintard M., Metall. Trans. 30B (1999)613
- [15] Hunt J.D., Solidification and Casting of Metals, The Metal Society, London, 1979, p.3
- [16] Kurz W., Fisher D.J., Acta Metall.29 (1981) 11
- [17] Trivedi R., Metall. Trans. 15A (1984) 977
- [18] Hunt J.D., Lu S.-Z., Mater. Sci. Eng. Metall. Trans. 27A (1996) 611
- [19] Kurz W., Giovanola B., Trivedi R., Acta Met, 1986, 34 823-830
- [20] S. Valdez, Tesis Doctoral.
- [21] J.D. Hunt, J.P. Chilton; An Investigation of the lamella- Rod Transition in Binary Eutectics; J. of the Inst. Metals, 91, pp.338-342, 1963.
- [22] I.J. Polmer, Light Alloys, Halsted press, 1996. Cap. 3, pp.116
- [23] L.F. Mondolfo, Aluminium alloys-structure and properties, Butter Worth, London 1976, Cap. 3, pp.578
- [24] J.A. Juarez-Islas, Materials Science and Engineering A, 402(2005) pp. 320-324
- [25] Bermudez Olivares M.D., Faura Mateu F., Practicas de ciencia de materiales, Edit., Secretariado de Publicaciones., Murcia España, 1992, pp15-25.
- [26] John H Lienhard IV; A heat transfer textbook, third edition, Phlogiston press; U. Cambridge Massachussets.
- [27] Oliveira M. J, Malheiros L. F., Ribeiro Silva; Evaluation of the heat of solidification of cast irons from continuos cooling curves; J. of Mater. Processing Tech. 92-93, pp. 26-30, 1999.
- [28] Petrov D.A, Petzow G, Effemberg Eds. Ternary Alloys, vol. 3, VCH Weinheim, Germany; 1986, p. 57.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] Liang D, Jones H. The dependence of growth tempetature on growth velocity for primary Al₃Fe in steady solidification of hypereutectic Al-Fe alloys. Scripta Met Mater 1991; 25: 2855-2859.
- [32] Liang D, Gilgien P, Jones H. Effect of silicon alloying additions on growth temperature and primary spacing of Al₃Fe in Al-8wt% Fe alloy. Scripta Met Mater 1995;32: 1513-1518.





- [33] Liang D, Jones H. Predictions of the Hunt-Lu array model compared with measurements for the growth undercooling of Al₃Fe dendrites in Al-Fe alloys. *Scripta Met Mater* 1997;37: 911-913.
- [34] Liang D, Jones H. The dependence of growth temperature on alloy concentration for primary Al₃Fe in steady state solidification of Al-Fe alloys. *Scripta Met Mater* 1993;28: 7-10.
- [35] Peterson, N. L. and Rothman S. J., *Phys. Rev. B: Solid State*, 1970, 1, 3264.
- [36] Deryagin, B. V. and Friedland, R. M., *Zh. Tekh. Fiz.*, 1984, 18, 1443.
- [37] Liang, H. and Chang, Y. A., *Mat. Mater. Trans.* 1997, 28A, 1725.
- [38] Alvarez O, Gonzales C, Aramburo G, Herrera R, Juarez-Islas JA. Characterization and prediction of microstructure in Al-Zn-Mg alloys. *Materials Science and Engineering* 2005;402A: 320-324.
- [39] F.Y Xie, T. Kraft, Y. Zuo, C.H Moon, Y. A Chang. Microstructure and microsegregation in Al-rich Al-Cu-Mg alloys. *Acta Mater* 1999;47:489-500
- [40] W. Kurz, B. Giovanola, R. Trivedi. Theory of microstructural development during rapid solidification. *Acta Met* 1981;34:823-830.
- [41] H. Esaka, W. Kurz. Columnar dendrite growth: A comparison of theory. *J. Cryst. Growth* 1984; 69:362
- [42] M. Gäumann, R. Trivedi, W. Kurz. Nucleation ahead of the advancing interface in directional solidification. *Mat. Sci. and Eng* 1997; A226:763-769
- [43] W.J Boettinger, S.R Coriell, A. L Greer, A. Karma, W. Kurz, M. Rappaz, R. Trivedi. Solidification microstructures: Recent developments, future directions. *Acta Mater* 2000;48:43-70
- [44] M. Bobadilla, J. Lacaze, G. Lesoult. Influence des conditions de solidification sur le déroulement de la solidification des aciers inoxydables austénitiques. *J. of Cryst. Growth* 1988; 89: 531.
- [45] M. Rappaz, S. A David, J. M Vitek, L. A Boatner. Analysis of solidification microstructures in Fe-Ni-Cr single-crystal welds. *Metall. Trans* 1990;21A:1767-1782.
- [46] M. Rappaz, P. H Thevoz. Solute diffusion model for equiaxed dendritic growth. Analytical solution. *Acta Metall.* 1987;35:2929-2933.
- [47] M. Rappaz, W. J Boettinger. On dendritic solidification of multicomponent alloys with unequal liquid diffusion coefficients. *Acta Mater.* 1999;47:3205-3219 (1999)
- [48] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Mathematical Functions, Handbook*, Dover Publications, New York, 1972, pp. 321.
- [49] Y. Du, Y. A Chang, B. Huang, W. Gong, Z. Jin, H. Xu, Z. Yuan, Y. Liu, Y. He, F. Y Xie. Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: critical evaluation and correlation. *Mat. Sci. and Eng.* 2003;A363:140-151
- [50] H. Liang, S. L Chen, Y. A Chang. A thermodynamic description of the Al-Mg-Zn system. *Metall. Mater. Trans.* 1997;28A:1725-1734.
- [51] P. E Droenen, N. Ryum. Local melting in Al-Mg-Zn- Alloys. *Metall. Mater. Trans.* 1994;25A:521-530
- [52] B. I Bjorneklett, O. Grong, O. R. Myhr, A. O. Kluken. A process model for the heat-affected zone microstructure evolution in Al-Zn-Mg weldments. *Metall. Mater. Trans.* 1999;30A:2667-2677.
- [53] C. Gonzalez, O. Alvarez, J. Genesca, J. A Juarez-Islas. Solidification of chill-cast Al-Zn-Mg Alloys to be used as sacrificial anodes. *Metall. Mater. Trans.* 2003; 34A, 2991-2997.
- [54] J. Soto, G. Aramburo, C. Gonzalez, J. Genesca, R. Herrera, J.A. Juarez-Islas. Distribution and prediction of solute in Al-Zn-Mg alloys. *Mat. Sci. and Eng.* 2005;A :
- [55] D.A. Petrov, G. Petzow. *Ternary Alloys: Effemberg (Eds), Germany: VCH Weinheim;1986, p. 57*





5. CONCLUSIONES

El objetivo central del proyecto de investigación fue el análisis de las microestructuras de la aleación ternaria Al-5.3%at.Zn con adiciones de (5.3, 7 y 9%at.)Mg, solidificadas en el rango de velocidades desde 4×10^{-6} m/s hasta 1.7×10^{-4} m/s, cercanas al límite de subenfriamiento constitucional y predecirlas teóricamente hasta la velocidad de estabilidad absoluta. Para llevar a cabo la parte experimental se construyó un equipo de solidificación unidireccional del tipo Bridgman, donde los parámetros de solidificación como el gradiente de temperatura, G y la velocidad de avance de la interfase sólido-líquido, V , pudieron ser controlados de manera independiente y con ello, se determinó la dependencia de estos sobre las escalas microestructurales, tales como el espaciamiento dendrítico primario, λ_1 , el radio de la punta de la dendrita, R , y las composiciones sólido y líquido, C_s^* y C_l^* , respectivamente

En base a los objetivos planteados y la discusión de resultados se concluye la siguiente:

Las microestructuras de la aleación Al-5.3%at.Zn-xMg, con adiciones de Magnesio de 5.3, 7 y 9%at., solidificadas unidireccionalmente con un gradiente de temperatura en el líquido, G_L , de $2500^\circ\text{C}/\text{m}$ en un rango de velocidades del frente de solidificación desde 4×10^{-6} m/s hasta 1.7×10^{-4} m/s, están constituidas principalmente de una estructura celular y/o dendrítica columnar con eutéctico en los espacios interdendríticos.

El efecto del aumento en el contenido de Mg y de la velocidad del frente de solidificación sobre las microestructuras causó una disminución de la magnitud de los parámetros microestructurales o refinamiento. El espaciamiento dendrítico primario λ_1 , disminuyó de $300 \mu\text{m}$ (5.3%at.Mg a $V=4 \times 10^{-6}$ m/s) hasta $130 \mu\text{m}$ (9%at.Mg a $V=1.7 \times 10^{-4}$ m/s), mientras que los radios de las puntas de las dendritas disminuyeron desde $50 \mu\text{m}$ (5.3%at.Mg a $V=4 \times 10^{-6}$ m/s) hasta $1.5 \mu\text{m}$ (9%at.Mg a $V=2500 \mu\text{m}/\text{s}$)

El análisis térmico junto con la caracterización microestructural permitieron derivar las temperaturas de crecimiento de las fases α -Al, intermetálico τ y eutéctico $\alpha+\tau$ del sistema de aleación Al-Zn-Mg como una función de la composición y 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 sistemas multicomponentes.

Las mediciones mediante microanálisis efectuado sobre los brazos dendríticos primarios (λ_1) en las tres aleaciones bajo estudio, indicaron que la cantidad de soluto Zn+Mg retenido en solución sólida aumenta desde un valor mínimo de 5.6%at.Zn+Mg en la aleación A, ($V=4 \times 10^{-6}$ m/s) hasta un valor de 8.6%at.Zn+Mg en la aleación C a la velocidad mayor de 1.7×10^{-4} m/s. Se encontró que la máxima cantidad de soluto Zn+Mg retenido en (λ_2), fue de 10.3%at.Zn+Mg en la aleación C, la cual está cercana a la máxima concentración de soluto en equilibrio.

Las predicciones de la distribución de soluto en base al modelo de solidificación dendrítica para aleaciones multicomponentes con diferentes coeficientes de difusión en el líquido mostraron buena correlación con los resultados experimentales, particularmente para concentraciones de Mg entre 5.3 y 7%at. en el rango de velocidades de 4×10^{-6} – 1.7×10^{-4} m/s analizadas en la región L+ $\alpha+\tau$. Cuando el contenido de Mg y la velocidad del frente de solidificación aumentan, existe discrepancia entre los valores experimentales y teóricos de C_s^* , debido a que el modelo no considera la máxima concentración de Zn+Mg sobre la matriz α -Al y tampoco el efecto del crecimiento de eutéctico en las regiones interdendríticas.





Índice de figuras

Paginas

Figura 2.1. Diagrama de fases ternario, Al-Zn-Mg a 25 °C [5]	8
Figura 2.2. Sección vertical del diagrama de fases ternario Al-Zn-Mg a 5.3at%Zn [13]. El rectángulo vertical indica la región de las aleaciones que se estudiaron en este trabajo de investigación	10
Figura 2.3 a) Esquema del proceso de solidificación unidireccional. El calentador, el aislante y la cámara de enfriamiento producen un gradiente específico como se muestra en b)	13
Figura 2.4 Métodos básicos para el control de la solidificación direccional	14
Figura 2.5 Morfología de la interfase sólido-líquido y la distribución de la temperatura	16
Figura 2.6 Solidificación de una aleación con equilibrio en la interfase sólido-líquido. (a) diagrama de fases, b) perfil de composición a través de la interfase.	18
Figura 2.7 Redistribución de soluto en solidificación de una aleación de composición C_0 . (a) Al inicio de la solidificación; (b) a la temperatura T^* ; (c) después de la solidificación; (d) diagrama de fases.	20
Figura 2.8. Subenfriamiento constitucional en aleaciones.	23
Figura 2.9. Condición para el subenfriamiento constitucional en la interfase sólido-líquido y las estructuras resultantes.	24
Figura 2.10 Campo térmico y curvas de enfriamiento T vs. t de las dendritas en una aleación	26
Figura 2.11 Rechazo de soluto en la punta de una dendrita aislada.	29
Figura 2.12. Velocidad de crecimiento de un hemisferio de una aguja a Ω =constante.	31
Figura 2.13 Velocidad de crecimiento en función de el radio de la punta para un crecimiento optimo.	31
Figura 2.14 Radio de la punta de la dendrita optimo como una función de la velocidad de crecimiento.	32
Figura 2.15 Concentración líquida en la punta de la dendrita en solidificación direccional.	34
Figura 2.16 Resumen de las condiciones de transición microestructural y parámetros microestructurales en solidificación direccional.	38
Figura 3.1 Sistema de solidificación unidireccional del tipo Bridgman.	51
Figura 3.2. Crisol de grafito: A) Base de ensamble con la barra guía, B) Zona sólida disipadora de calor, C) Cuerpo principales del crisol donde se funde la carga, D) Tapa del crisol.	52
Figura 3.3 Corte del diagrama de fases ternario Al-Zn-Mg, a 5.3%at.(12%wt.)Zn constante	53





Figura 3.4. Horno de inducción con cámara de vacío utilizado en la preparación de las aleaciones maestras.	53
Figura 3.5. Lingote de la aleación maestra de donde se obtienen las cargas para los experimentos de solidificación unidireccional.	54
Figura 3.6. Aleación maestra utilizada en los experimentos de solidificación unidireccional.	54
Figura 3.7. a) Equipo de soldadura de electrodo de tungsteno con gas inerte (TIG); b) Boquilla porta electrodo de tungsteno.	55
Figura 3.8. Medición del espaciamiento dendrítico primario λ_1 y radio de las puntas de las dendritas R, en: a) el corte longitudinal de las probetas y b) corte transversal.	56
Figura 3.9. Tarjeta de adquisición de Temperatura contra tiempo utilizada en los experimentos de solidificación unidireccional	58
Figura 4.1. Corte vertical a 5.3%at. Zn del diagrama de fases ternario Al-Zn-Mg. Las aleaciones maestras, A, B y C contienen cantidades de 5.3/4.5, 7/6 y 9/7.6(%at/%wt.) Mg respectivamente.	66
Figura 4.2. Microestructura de la aleación A (Al-5.3at.% Zn-5.3at.%Mg) solidificada unidireccionalmente a velocidades de crecimiento de: a)4 μ m/s, b)30 μ m/s, c)70 μ m/s, d)130 μ m/s, e)170 μ m/s, f)2500 μ m/s.	68
Figura 4.3. Microestructura de la aleación B (Al-5.3%at. Zn-7%at. Mg) solidificada unidireccionalmente a velocidades de crecimiento de: a)4 μ m/s, b)30 μ m/s, c)70 μ m/s, d)130 μ m/s, e)170 μ m/s, f)2500 μ m/s.	68
Figura 4.4 Microestructura de la aleación C (Al-5.3%at.Zn-9%at. Mg) solidificada unidireccionalmente a velocidades de crecimiento de: a) 4 μ m/s, b) 30 μ m/s, c) 70 μ m/s, d) 130 μ m/s, e) 170 μ m/s, f) 2500 μ m/s.	69
Figura 4.5 Solidificación unidireccional a 700 μ m/s solidificada con el sistema de solidificación Bridgman con un gradiente de temperatura en el liquido entre 25-30°C/cm para contenidos de Mg: a) 5.3%at.; b) 7%at. y c) 9%at.	69
Figura 4.6 a) Espaciamiento dendrítico primario experimental en función de la composición y la velocidad de crecimiento, y b) Radio de la punta de la dendrita experimental en función de la composición química y la velocidad de crecimiento.	73
Figura 4.7. Espaciamientos dendríticos primario λ_1 en la aleación A obtenidos en base a los modelos teóricos de Hunt, Kurz-Fisher, analizados en las regiones L+ α y L+ α + τ , tomando en cuenta los parámetros del Zn y Mg. El símbolo \blacktriangledown representa a los valores λ_1 experimentales.	75
Figura 4.8. Predicciones de contra la velocidad de crecimiento en base a los modelos teóricos de Hunt y Kurz-Fisher para las aleaciones: a) A, b) B y c) C. El símbolo Δ representa los valores experimentales de λ_1 .	77
Figura 4.9 Espaciamiento dendrítico primario λ_1 , en base a los modelos de Hunt, Kurz-Fisher en función de la velocidad de crecimiento V, y la composición química C ₀ , de las aleaciones A, B y C, analizados en la región L+ α + τ .	77





- Figura 4.10. Predicciones del radio de la punta de la dendrita R, en función de la velocidad de crecimiento. 78
- Figura 4.11. Predicciones del radio de la punta de la dendrita R, contra la velocidad de crecimiento en base a los modelos teóricos de Hunt y Kurz-Fisher para las aleaciones: a) A, b) B y c) C. El símbolo Δ representa los valores experimentales de R. 79
- Figura 4.12. Predicciones del radio de la punta de la dendrita R en base a la ecuación 4.8), con R, 2R, 4R y medidas experimentales del espaciamiento dendrítico primario λ_1 como una función de la velocidad del frente de solidificación V para las tres aleaciones: a) Al-5.3%at.Zn-5.3%at.Mg, b) Al-5.3%at.Zn- 7%at.Mg y c) Al-5.3%at.Zn-9%at.Mg. 81
- Figura 4.13. Difractogramas de la aleación C solidificada unidireccionalmente a velocidades de crecimiento de 30 $\mu\text{m/s}$, 70 $\mu\text{m/s}$, 130 $\mu\text{m/s}$ y 170 $\mu\text{m/s}$ analizadas en la sección longitudinal de las muestras. Los picos principales (111), (200) y (220) corresponden a la fase α -Al que crece preferencialmente en la dirección [111]. 83
- Figura 4.14. Difractogramas a ángulos bajos 2θ de la aleación C, analizada a velocidades de crecimiento de 30 $\mu\text{m/s}$, 70 $\mu\text{m/s}$, 130 $\mu\text{m/s}$ y 170 $\mu\text{m/s}$. Los picos (530) y (631) corresponden a la fase τ ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$). 84
- Figura 4.15 Fases presentes en la aleación B solidificada unidireccionalmente a unavelocidad de 130 $\mu\text{m/s}$: a) Fase intermetálica τ en forma de precipitado situado en una matriz de α -Al, b) Patrón electrónico de difracción; los puntos negros grandes de difracción corresponden a la fase α -Al en el eje de zona [211], los puntos pequeños señalados por las flechas corresponden a la fase intermetálica τ . 85
- Figura 4.16. Fases presentes en la aleación C solidificada unidireccionalmente a una velocidad de 130 $\mu\text{m/s}$: a) Fase intermetálica τ en forma de precipitado situado en una matriz de α -Al, b) Patrón electrónico de difracción; los puntos grandes de difracción corresponden a la fase α -Al en el eje de zona [211], los puntos pequeños señalados por las flechas corresponden a la fase intermetálica τ . 86
- Figura 4.17. Microestructura de la aleación A solidificada unidireccionalmente a unavelocidad de crecimiento de 130 $\mu\text{m/s}$. La zona gris consiste de fase α -Al a), el eutéctico presente es del tipo cuasi binario $\alpha+\tau$ en forma de varillas. 88
- Figura 4.18. SEM micrografías de la aleación A (Al-5.3%at.Zn-5.3%at.Mg) solidificadas a velocidades de crecimiento de: a) 4 $\mu\text{m/s}$, b) 30 $\mu\text{m/s}$ c) 70 $\mu\text{m/s}$, d) 130 $\mu\text{m/s}$ e) 170 $\mu\text{m/s}$ y f) $2.5 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$. La fase gris que ocupa la mayor parte de las microestructuras esta constituida por la fase α -Al, la fase eutéctica, Eu, se encuentra en las regiones oscuras o espacios interdendriticos y los precipitados τ se ubican en la matriz como pequeños puntos negros. 88
- Figura 4.19. SEM micrografías de la aleación B (Al-5.3%at.Zn-7%at.Mg) solidificadas a velocidades de crecimiento de: a) 4 $\mu\text{m/s}$, b) 30 $\mu\text{m/s}$ c) 70 $\mu\text{m/s}$, d) 130 $\mu\text{m/s}$ e) 170 $\mu\text{m/s}$ y f) $2.5 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$. 89
- Figura 4.20. SEM micrografías de la aleación C (Al-5.3%at.Zn-9%at.Mg) solidificadas a velocidades de crecimiento de: a) 4 $\mu\text{m/s}$, b) 30 $\mu\text{m/s}$ c) 70 $\mu\text{m/s}$, d) 130 $\mu\text{m/s}$ e) 170 $\mu\text{m/s}$ y f) $2.5 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$. 89
- Figura 4.21. Curvas de enfriamiento obtenidas por solidificación unidireccional para la aleación A, obtenidas a un gradiente de temperatura G_L entre 25-30°C, a velocidades de: a) 1×10^{-3} y b) 1.3×10^{-4} a 3×10^{-5} 92





Figura 4.22. Curvas de enfriamiento obtenidas por solidificación unidireccional para la aleación B, obtenidas a un gradiente de temperatura G_L entre 25-30°C, a velocidades de: a) 1×10^{-3} y b) 1.3×10^{-4} a 3×10^{-5} 93

Figura 4.23. Curvas de enfriamiento obtenidas por solidificación unidireccional para la aleación C, obtenida a un gradiente de temperatura G_L entre 25-30°C, a velocidades de: a) 1×10^{-3} y b) 1.3×10^{-4} a 3×10^{-5} 94

Figura 4.24. Predicción de las temperaturas de crecimiento T_G , en función de la velocidad del frente de solidificación para las aleaciones: a) A (Al-5.3%at.Zn-5.3%at.Mg), b) B (Al-5.3%at.Zn-7%at.Mg) y c) C (Al 5.3%at.Zn-9%at.Mg). Los símbolos; \square $T_{G\alpha}$, \circ $T_{G\tau}$ y Δ T_{GEU} , representan las temperaturas de crecimiento de las fases α -Al, intermetálico τ ($Al_2Zn_3Mg_3$) y eutéctico $\alpha+\tau$, respectivamente, obtenidas por solidificación unidireccional, en el rango de velocidades desde $4\mu\text{m/s}$ hasta $1000\mu\text{m/s}$. 101

Figura 4.25. Distribución de soluto Zn+Mg (en %at.) sobre los brazos dendríticos primarios (λ_1) y secundarios (λ_2) de las dendritas columnares de fase α -Al para la aleación A, 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 y e) 1.7×10^{-4} m/s. 103

Figura 4.26. Distribución de soluto Zn+Mg (en %at.) sobre los brazos dendríticos primarios λ_1 y secundarios λ_2 de las dendritas columnares de fase α -Al para la aleación B, 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 y e) 1.7×10^{-4} m/s. 104

Figura 4.27. Distribución de soluto Zn+Mg (en %at.) sobre los brazos dendríticos primarios λ_1 y secundarios λ_2 de las dendritas columnares de fase α -Al para la aleación C, 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 y e) 1.7×10^{-4} m/s. 105

Figura 4.28. Predicciones de la composición C^* de Zn+Mg retenida en solución sólida α -Al en función de la velocidad de crecimiento V para las aleaciones: a) A, b) B y c) C. Las líneas sólidas horizontales corresponden a las concentraciones (Zn+Mg) C_L^* y C_S^* para la región L+ α y las líneas punteadas horizontales corresponden a las concentraciones (Zn+Mg) C_L^* y C_S^* para la región L+ α + τ [55]. El símbolo \blacksquare representa la concentración de Zn+Mg en λ_1 , el símbolo \bullet representa la concentración de Zn+Mg en el brazo dendrítico secundario λ_2 , el símbolo \circ representa la concentración promedio de Zn+Mg contenido en la dendrita. 109





Índice de tablas

	Paginas
Tabla 2.1 Fases probables para la aleación Al-Zn-Mg	3
Tabla 2.2 Dirección de crecimiento preferencial de las dendritas de varios elementos	27
Tabla 3.1. Composición química de las aleaciones estudiadas y su designación	52
Tabla 3.2. Parámetros empleados para los cálculos de los modelos matemáticos	63
Tabla 4.1. Composición química de las aleaciones maestras A, B, y C obtenidas por espectroscopia de emisión atómica.	66
Tabla 4.2. Velocidades de transición microestructural; velocidad de subenfriamiento constitucional V_{SC} , velocidad de transición celular- dendrítico, V_{trans} y velocidad de estabilización absoluta V_a , en función de la composición química obtenidas teóricamente para las regiones $L+\alpha$ y $L+\alpha+\tau$.	71
Tabla 4.3 Espaciamiento dendrítico primario, λ_1 y radio de la punta de la dendrita, R , en función de la velocidad de crecimiento y la composición química para las aleaciones A, B y C	72
Tabla 4.4. %en Volumen de la fase intermetálica τ ($Al_2Zn_3Mg_3$) en la matriz α -Al en función de la composición química y la velocidad de crecimiento.	85
Tabla 4.5. %en Volumen de la fase eutéctica $\alpha+\tau(Al_2Zn_3Mg_3)$ en las regiones interdendríticas como una función de la composición química y la velocidad de crecimiento.	90
Tabla 4.6. Valores experimentales de T_G en función de la velocidad de crecimiento y la composición química para las aleaciones A, B y C, obtenidos de las curvas de enfriamiento	95
Tabla 4.7. Valores experimentalmente de $\Delta T = T_L - T_G$ contra la velocidad de crecimiento de las fases v , para las aleaciones A, B y C obtenidos a partir de las curvas de enfriamiento.	95
Tabla 4.8. Rapidez de enfriamiento en ($^{\circ}C/s$) obtenidas en tres zonas de las curvas de enfriamiento (a, b y c) de la aleación A solidificada a diferentes velocidades.	96
Tabla 4.9. Rapidez de enfriamiento en ($^{\circ}C/s$) obtenidas en tres zonas de las curvas de enfriamiento (a, b y c) de la aleación A solidificada a diferentes velocidades.	96
Tabla 4.10. Rapidez de enfriamiento en ($^{\circ}C/s$) obtenidas en tres zonas de las curvas de enfriamiento (a, b y c) de la aleación A solidificada a diferentes velocidades	96
Tabla 4.11. Velocidades de solidificación en (m/s), obtenidas de las curvas de enfriamiento y velocidades de bajada del crisol de grafito para las aleaciones A, B y C.	97





Tabla 4.12. Valores empleados en las ecuaciones del modelo matemático para sistemas multicomponentes, para predecir las temperaturas de crecimiento, T_G , de las fases.	98
Tabla 4.13. Constantes de crecimiento B de las ecuaciones 2b, 3b y 4 de las fases α -Al, intermetálico τ y eutéctico, respectivamente, para las aleaciones A, B y C en las regiones $L+\alpha$ y $L+\alpha+\tau$.	99
Tabla 4.14. Concentraciones de soluto (Zn+Mg)%at. retenido en solución sólida α -Al en función de la velocidad del frente de solidificación V, medidas sobre los brazos dendríticos (λ_1) y (λ_2) mediante la técnica WDS-SEM para la aleación A.	103
Tabla 4.15. Concentraciones de soluto (Zn+Mg)%at. retenido en solución sólida α -Al en función de la velocidad del frente de solidificación V, medidas sobre los brazos dendríticos (λ_1) y (λ_2) mediante la técnica WDS-SEM para la aleación B.	104
Tabla 4.16. Concentraciones de soluto (Zn+Mg)%at. retenido en solución sólida α -Al en función de la velocidad del frente de solidificación V, medidas sobre los brazos dendríticos (λ_1) y (λ_2) mediante la técnica WDS-SEM para la aleación C.	105





SIMBOLOS

Símbolo	Significado	definición	unidades
A	Superficie o área de la sección transversal		m ²
B	Constante	---	---
C	Concentración	---	%at.,%wt
C _e	Composición eutectica	---	%at.,%wt
C*	Concentración en la interfase sólido-liquido	---	%at.,%wt
C ₀	Composición inicial de la aleación	---	%at.,%wt
D _L	Coefficiente de difusión en el liquido	-J/G _e	m ² /s
D ₀	Termino pre-exponencial (difusión)	---	m ² /s
D _i	Coefficiente de difusión en la interfase	---	m ² /s
D _s	Coefficiente de difusión en el sólido	---	m ² /s
E	Energía	---	J
E ₁	Función exponencial integral	---	---
F	Parámetro de estabilidad	($\dot{\epsilon}/\epsilon$)(mG _e /V)	K/m ²
G	Energía libre de Gibbs		J/mol
G	Gradiente de temperatura en la interfase sólido-liquido	dT/dz	K/m
G _e	Gradiente de concentración en el liquido	(dC _l /dz) _{z=0}	%at. (%wt.)/m
G _l	Gradiente de temperatura en el líquido	---	K/m
G _s	Gradiente de temperatura en el sólido	---	K/m
H	Entalpia	---	J/mol





I	Función de Ivantsov		
K	Curvatura	$1/r_1+1/r_2$	1/m
L	Longitud	---	m
Pe	Numero de Peclet	L/δ	d
Pc	Numero de Peclet solutal	$VR/2D$	f
Pt	Número de Peclet térmico	$VR/2a$	f[hkl]
R	Radio	---	m
S	Entropía	---	J/molK
S	Termino de la perturbación	$\varepsilon \sin(\omega y)$	m
T	Temperatura	---	K
\dot{T}	Rapidez de enfriamiento	dT/dt	K/s
T_f	Temperatura de fusión	---	K
T_l	Temperatura liquidus	---	K
T_s	Temperatura solidus	---	K
V	Velocidad de la interfase s-l en movimiento	---	m/s
V_a	Velocidad de estabilidad absoluta	---	m/s
V_c	Velocidad de subenfriamiento constitucional---		m/s
k	Coefficiente de distribución en equilibrio	C_s/C_l	---
m	Pendiente de la linea liquidus	dT_l/Dc	K/%at. K/%wt.
n	Exponente		
p	Coefficiente de didtribucion complementario	1-k	---
q	Flujo de calor	---	W/m ²
r	Radio	---	m
t	Tiempo	---	s
v	Volumen	---	m ³
x	Coordenada en la interfase s-l	---	m





y	Coordenada en la interfase s-l	---	m
z	Coordenada perpendicular a la interfase s-l planar	---	m
z'	Sistema de coordenadas	---	m
Γ	Parámetro de Gibbs-Thomson	$\sigma/\Delta S_f$	Km
δ_c	Espesor de la capa limite de soluto	$2D/V$	m
δ_c	Longitud de difusión característica	D/V	m
ΔC_0	Diferencia de concentración entre el líquido y el sólido a la temperatura solidus de la aleación	$C_0(1-k)/k$	%at., %wt.
ΔT	Subenfriamiento	T_f-T	K
$\Delta T'$	Diferencia de temperatura desde la Punta hasta la base de la dendrita	---	K
ΔT_0	Rango de enfriamiento a C_0	T_l-T_s	K
ΔT_r	Subenfriamiento debido a la curvatura	---	K
ΔT_c	Diferencia de temperatura debida a la difusión de soluto	---	K
Γ	Tension superficial	---	N/m
ε	Amplitud de la perturbación	---	m
$\dot{\varepsilon}$	Rapidez de crecimiento de la amplitud	$d\varepsilon/dt$	m/s
λ	longitud de onda	---	m
λ	Espaciamento dendritico	---	m
ξ	Parámetro de estabilidad	---	---
ρ	densidad	---	kg/m ³
σ	Energia en la interfase s-l	---	J/m ²
σ^*	Constante de estabilidad	---	---
φ	Grado de subenfriamiento constitucional	mG_c-G	K/m
Ω	Supersaturación		
ω	Numero de onda	$2\pi/\lambda$	---





Prediction and characterization of growth temperatures in Al–Zn–Mg alloys

M.A. Suarez^{a,*}, A.G. Lara^b, F.M. Sánchez-Arévalo^b, O. Alvarez^b, J. Colin^c, J.A. Juárez-Islas^b

^aFacultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, C.P. 04510. México, D.F.

^bInstituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, C.P. 04510, México, D.F.

^cFacultad de Ciencias Químicas e Ingeniería-UNAM, Av Universidad 1001, Col Chamipla, Cuernavaca, Morelos, México

ARTICLE DATA

Article history:

Received 3 March 2008

Received in revised form 16 April 2008

Accepted 5 November 2008

Keywords:

Aluminum alloys

Competitive growth

Unidirectional solidification

Predictions

Microstructural characterization

ABSTRACT

Growth temperatures of α -Al, intermetallic τ and eutectic $\alpha + \tau$ phases in Al-12 wt.% Zn-6 wt.% Mg alloy 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.

© 2008 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The resulting microstructures in binary or multiphase alloys, in the velocity range at the solid/liquid interface from the critical growth velocity for constitutional supercooling (V_{cs}) to absolute stability (V_{ab}), consist mainly of a cellular or dendritic structure with eutectic in the intercellular or interdendritic spaces. Depending of element solute content in the alloy and the limit conditions imposed on the system during the solidification, other phases can be formed at the moving solid/liquid interface. It is very important to model the growth of primary phases, eutectic, or intermetallic compounds, for the purpose of describing microstructural evolution [1].

The growth temperature (T_G), of competing constituents such as primary phases and eutectics, plays a critical role in determining the constitution and morphology of the resulting microstructures of solidification under specific conditions; few direct measurements have been made regarding the

dependence of T_G , on the solidification variables, (growth velocity, V , and the composition of the alloy (C_0)), particularly for dendritic structures [2–7].

The purpose of the present work is to measure experimentally the growth temperatures of α -Al, intermetallic τ and eutectic $\alpha + \tau$ phases as a function of growth velocity (V), in the range of 3×10^{-5} to 1×10^{-3} m/s and to compare the results with predictions of a multicomponent systems model. An Al-12 wt.% Zn-6 wt.% Mg alloy has been chosen for this study because there are numerous experimental results in the literature and well defined physical properties.

2. Dendritic Growth

In order to carry out the predictions of the resulting solidification microstructures as a function of the solidification front, it is considered that during dendritic growth the dendrite tip undercooling ΔT ($T_L - T_G$), will depend on the

* Correspondence author. Tel.: +52 56 22 54 89; fax: +52 56 16 13 61.
E-mail address: msuarez@iim.unam.mx (M.A. Suarez).

Elsevier Editorial System(tm) for Materials Characterization
Manuscript Draft

Manuscript Number: MTL-5388

Title: The effect of alloy composition and solidification front velocity on solute distribution of unidirectionally solidified Al-Zn-Mg alloys

Article Type: Technical Paper

Keywords: Aluminum alloys; Solute distribution; Unidirectional solidification; Microstructural characterization; Predictions.

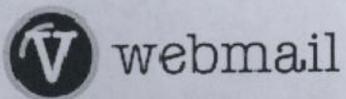
Corresponding Author: M.D. Miguel Angel Suarez, M.D.

Corresponding Author's Institution: Universidad Nacional Autonoma de Mexico

First Author: Miguel Angel Suarez, M.D.

Order of Authors: Miguel Angel Suarez, M.D.; Bernardo Campillo, Ph.D; Octavio Alvarez, Ph.D; Julio A Juarez-Islas, Ph.D

Abstract: The effect of 4.5wt.%, 6wt.% and 7.6wt.% Mg additions and solidification front velocities in the range from 4×10^{-6} m/s to 1.7×10^{-4} m/s, on solute distribution of unidirectionally solidified Al-12wt.% Zn alloy at a constant temperature gradient ($GL = 2500$ K/m) was studied. The results were compared with theoretical predictions of the model for dendrite solidification of multicomponent alloys with unequal liquid diffusion coefficients. Experimental results showed a reasonable agreement with predictions, particularly for the unidirectionally solidified Al-12wt.% Zn alloy with additions of 4.5wt.% and 6wt.% Mg in the solidification front velocity range from 4×10^{-6} m/s to 1.7×10^{-4} m/s.



[Bandeja de entrada](#) :: [Crear nuevo mensaje](#) :: [Búsqueda](#) :: [Carpetas de correo](#) ::
[Preferencias](#) :: [Libreta de direcciones](#) :: [Help](#) ::

[Desconectar](#)

[Anterior](#)

[Regresar](#)

[Siguiente](#) ▶

Fecha: 15:47 5th Nov 2008

De: [JART <jart@ccadet.unam.mx>](#) 

Para: [msuarez@iim.unam.mx](#) 

Asunto: The registration of your article in Journal of Applied Research and Technology(JART) 

Enseñar cabeceras: [Todas las condiciones](#) :: [Normal](#)

[Responder](#) :: [Responder a todos](#) :: [Reenviar](#) :: [Reenviar como anexo](#) :: [Borrar](#)

Ver correo como: [Raw](#) :: [XML](#) :: [Imprimible](#)

Title: THE EFFECT OF MG CONTENT ON MICROSTRUCTURE IN AL-12WT. %ZN-X MG ALLOY
Author(s): Suarez Rosales Miguel Angel; Campillo B; Alvarez-Fregoso O;
Juarez-Islas J A;
Contact Data
Author: Suarez Rosales Miguel Angel
E-mail: msuarez@iim.unam.mx
Login: JARTTHE 90
Password: aMPSQC7
Reception Date: 05-11-2008

ACKNOWLEDGEMENT

Thank you very much for the submission of your paper THE EFFECT OF MG CONTENT ON MICROSTRUCTURE IN AL-12WT. %ZN-X MG ALLOY to the Journal of Applied Research and Technology through the JART WEB Page. This allows us to use the Information System that supports the Journal's editorial and publishing processes.

Your assigned login is: JARTTHE 90
Your assigned password is: aMPSQC7
This message acknowledges the receipt of your paper but does not imply its acceptance for publication. This message acknowledges the receipt of your paper but does not imply its acceptance for publication. Be aware that both, the evaluation and the edition processes can take some time, which can be minimized if instructions for authors are followed by the letter.

This information is very important. We suggest you to print it and keep the print in a safe place, taking into account that the Login and Password are indispensable to obtain the information about the state of your article through the link: <http://cibernetica.ccadet.unam.mx/jart/track.htm>, as well as to send improved versions of your paper according to reviewers' comments, or ask any question you might have related to this submission

Sincerely yours
Dr. Felipe Lara Rosano
Editor-in-Chief, JART

The effect of alloy composition and solidification front velocity on solute distribution of unidirectionally solidified Al-Zn-Mg alloys

M. A. Suárez^{*1}, B. Campillo¹, O. Fregozo² and J. A. Juarez-Islas²

^{*1}Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, CP. 04510. México D.F.

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

Abstract

The effect of 4.5wt.%, 6wt.% and 7.6wt.% Mg additions and solidification front velocities in the range from 4×10^{-6} m/s to 1.7×10^{-4} m/s on solute distribution of unidirectionally solidified Al-12wt.% Zn alloy at a constant temperature gradient ($G_L = 2500$ K/m) was studied. The results were compared with theoretical predictions of the model for dendrite solidification of multicomponent alloys with unequal liquid diffusion coefficients. Experimental results showed a reasonable agreement with predictions, particularly for the unidirectionally solidified Al-12wt.% Zn alloy with additions of 4.5wt.% and 6wt.% Mg in the solidification front velocity range from 4×10^{-6} m/s to 1.7×10^{-4} m/s.

Correspondence author: M.A Suárez; E-mail: msuarez@iim.unam.mx; Phone: +52 56 22 54 89; fax: +52 56 16 13 61

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

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-líquido 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-líquido 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