FORMACIÓN DE LA MICRO ESTRUCTURA DURANTE LA SOLIDIFICACIÓN UNIDIRECCIONAL DE ALEACIONES Sn-Pb DILUIDAS

Herman Ochoa Medina [1], Osvaldo Fornaro[2]
[1] Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Antofagasta, Av. Angamos 601, Antofagasta-Chile
e-mail: hochoa@uantof.cl

[2] Instituto de Física de Materiales Tandil
Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires,
Pinto 399 (B7000GHG) Tandil-Argentina – Inv. CONICET
e-mail: ofornaro@exa.unicen.edu.ar

RESUMEN

Las propiedades mecánicas de una pieza fundida o colada son fuertemente influenciadas por la segregación, porosidad, tamaño de grano, y espaciado celular y/o dendrítico. Estas características son afectadas por el comportamiento termo-solutal del sistema metal-molde durante la solidificación, que está gobernado por el gradiente térmico, la velocidad de avance de la interfaz y por la composición de la aleación. El objetivo del presente trabajo es analizar el comportamiento micro estructural del sistema Sn-Pb diluido en las zonas plana, celular y dendrítica, en muestras obtenidas por crecimiento unidireccional. La aleación utilizada fue obtenida a partir de elementos de pureza, con concentraciones de Sn- 0.05, 1, y 4 %wt Pb. Las experiencias se desarrollaron en un horno tipo Bridgman bajo condiciones controladas, en la zona de crecimiento dado por el gradiente térmico en el rango de 1.3 - 2.6 K/mm y de velocidades de 0.38 - 30 μm/s. Las probetas se trataron mediante técnicas metalográficas con la finalidad de determinar su morfología y su caracterización dimensional. Se obtuvieron relaciones cuantitativas que describen el comportamiento del sistema en las diferentes etapas de su crecimiento y se estudiaron las transiciones de la morfología que se producen entre dichas etapas. Se pudo ver que tanto el espaciado primario celular como el dendrítico disminuyen con el aumento de la velocidad. Sin embargo, en el inicio de la zona de transición celular-dendrítica, se notó un aumento importante, fundamentalmente asociado a las irregularidades de la morfología en la zona de celdas desordenadas.

Palabras clave: Solidificación, Microsegregación, Morfología.

INTRODUCCIÓN

En estudios realizados sobre solidificación direccional controlada, Biloni ha establecido que en aleaciones diluidas de estaño (tetragonal centrado en el cuerpo) cada *dendrita* corresponde a una evolución cooperativa de varias células contenidas en una estriación o súper-celdillas, denominando a esta morfología "macro-mosaico" [1]. El presente trabajo pretende complementar la idea de Biloni y comparar los fenómenos encontrados por Fornaro y colaboradores [2] respecto a las perturbaciones laterales encontradas por estos, en la morfología de células irregulares en aleaciones diluidas de Al-Cu.

Los estados de las variables externas que se controlan en el proceso de solidificación son, la concentración, gradiente térmico y velocidad de avance de la interfaz sólido-líquido, lo cual generará variaciones en la tensión superficial, orientación cristalográfica, difusión térmica, difusión de soluto segregación, convección y contracción, dando como resultado una morfología característica [1,3].

Para la determinación de transición de morfología plana a celular se puede utilizar la La ecuación de sobre-enfriamiento constitucional (S.C) de Chalmers y colaboradores [4] o bien la ecuación de S.C. modificado deducida a partir de la ecuación de Mullins-Sekerka [5] que para bajas velocidades de avance se puede escribir como

$$\frac{G}{VC_0} \leq \left(\frac{1-k_0}{k_0}\right)\frac{m}{D} \qquad (1)$$

Para determinar la transición de morfología celular a dendrítica es posible utilizar la propuesta de de Kurz y Fisher [6].

$$\frac{G_L}{V} = \frac{m_L C_0 (k_0 - 1)}{D_L} \qquad (2)$$

En ambas ecuaciones, G: gradiente térmico, V: velocidad de la interfase, k: coeficiente de partición, m: pendiente de la temperatura v/s composición, D: difusión térmica y C_0: concentración.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La solidificación direccional controlada se desarrolló en un horno de Bridgman. Se crecieron cristales a diferentes velocidades. Se utilizaron también diferentes composiciones tales como Sn-0.05 wt % Pb, Sn-1 wt % Pb y Sn-4 wt % Pb y Sn-38. wt %Pb. Las experiencias se comenzaban fundiendo inicialmente las muestras a una temperatura de 320 ºC. Debido a una fuente fría en la parte inferior del horno se iniciaba la solidificación, hasta alcanzar un estado estacionario. Esto provoca una distribución de temperaturas a lo largo de la muestra.

En el registro de las variables de proceso la *velocidad* es controlada monitoreando la posición del tubo de cuarzo que contiene la probeta, con un transformador diferencial lineal variable (LVDT) que envía las señales acondicionadas a un PC, el error experimental ha sido estimado en un 5 % y el sistema tiene una precisión de ± 0.1μm/s de la velocidad. La temperatura de la probeta fue medida usando dos termocuplas tipo K(CrNi-Al-Ni). El sistema se puede ajustar a un rango de temperatura de hasta 1000 ºC, el error experimental es estimado cerca de un ± 0.5 ºC. y el gradiente térmico se midió con dos termocuplas separadas por 1cm entre ellas, insertadas dentro de la probeta. El gradiente térmico se fijó al valor de G_L= 2±0.5 K/mm, lo que permitió tomar como variable de control la velocidad de la interfase [3].

Cuando resultaba adecuado, el crecimiento era templado para congelar la estructura existente. Estas probetas seguidamente se cortaban con un disco diamantado de 10cm de diámetro, de forma longitudinal o transversal, usando como refrigerante alcohol etílico.

El procedimiento de pulido y ataque para la preparación de la superficie consistió en desbastar con lijas esmeril de hasta 600. Seguidamente el pulido se realizó con alúmina de grado 2 (0.5 μm). El ataque químico estaba compuesto de: 35% de ácido acético, 50% de glicerina y 15% de ácido nítrico. El pulido electrolítico consistió de agua destilada 13 ml ácido acético 300 ml ácido perclórico 63 ml. y se expuso la probeta a un tiempo de 20 segundos a 20-30 volt.

La velocidad (V) del frente de solidificación según Kurz-Fisher [6] se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$V = \frac{\dot{T}}{G} \qquad (3)$$

La observación microscópica de la morfología se realizó con un microscopio metalográfico óptico de platina invertida a 10x, 80x, 160x, 400x, 800x y 920x. La observación de la interfase se realizó mediante medición fotográfica directa sobre la superficie de la muestra, tanto en forma transversal como longitudinal en las zonas de interés, esto permitirá medir el espaciamiento de las morfologías. La medición de la longitud de onda del espaciado primario se realizó de pick a pick en la morfología. La medición se realizó utilizando el software "Image Tool".

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los cristales no facetados que crecen desde el fundido asumen una variedad de morfologías dependiendo de las condiciones de solidificación, producto de un templado rápido, la morfología que estaba evolucionando es atrapada y puede ser revelada en las micrografías. El producto de diferentes morfologías de la interfase permite evidenciar que a condiciones de solidificación dadas las *perturbaciones* de la interfase se manifiestan con variación en intensidad, lo cual generará una variación de la superficie para poder eliminar el S.C.

Se puede apreciar en la Figura 1 para una concentración de 1% wt Pb una evolución de morfologías desde interfaz plana a muy bajas velocidades 0.0426 μm/s hasta 32.6 μm/s para interfase del tipo dendritas para un gradiente térmico aproximado de 2 K/mm. En la Figura 1(a) se observa la interfaz plana con unas segregación sobre ella y una perturbación en la junta de los dos granos. En la Figura 1(b) se aprecia células del tipo regular con una longitud de onda de 160 μm. En la Figura 1(c) comienza la transición de células a macro-mosaicos a través de perturbaciones que se reflejan en una mayor cantidad de brazos estas ocurren primero en periferia para luego propagarse hacia el centro. En las Figuras 1(d), (e) y (f) se observa que al alcanzar la velocidad de transición (C_0= 1 % wt Pb, V= 7.95 μm/s, G= 1.92 K/mm), la morfología macro-

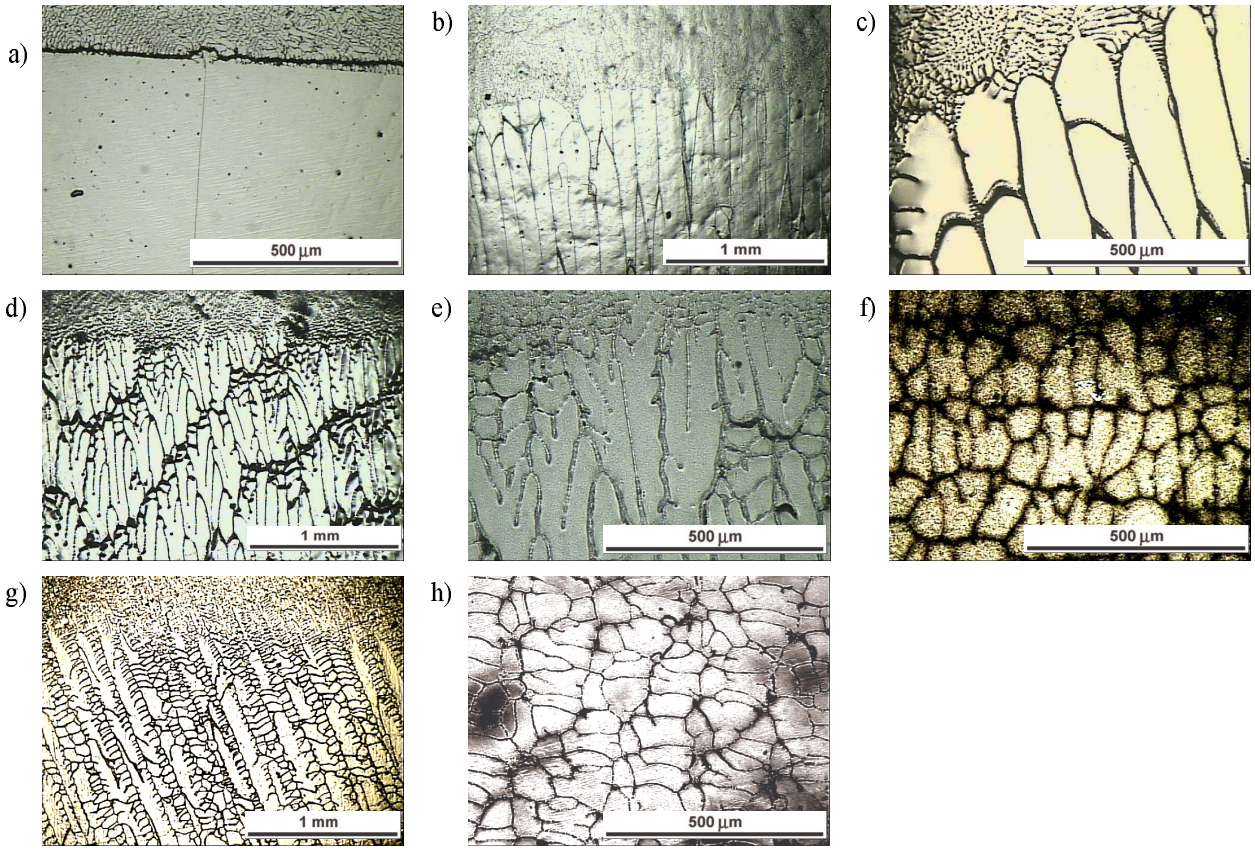

Figura 1. (a) Interfaz Plana con C_0= 1 % wt Pb, V= 0.426 µm/s, G= 1.88 K/mm, pulido electrolítico (b) Células regulares C_0= 1 % wt Pb, V= 2.53 µm/s, G= 2.02 K/mm, atacado químicamente **(c)**Células irregulares-comienzo transición C_0= 1 % wt Pb, V= 4.15 µm/s y G= 2.12 K/mm, pulido electrolítico (d), (e) y (f) macro-mosaico con C_0= 1 % wt Pb, V= 13.02 µm/s, G= 1.9 K/mm, pulido electrolítico (e) corte longitudinal (f) corte transversal a una profundidad de la interfase (P.I) 457 µm y sujeto a un proceso de oxidación (g) y (h) dendrita cooperativa con C_0= 1 % wt Pb, V= 32.6 µm/s, G= 1.5 K/mm, pulido electrolítico (g) corte longitudinal (h) corte transversal a una profundidad de la interfase (P.I) 250 µm .

mosaico comienza a aparecer con la transición de celular a dendrita. Los macro-mosaicos o multiples y/o dobletes son morfologías que tienen una cierta forma característica que es una simetría de 2 células con una hendidura en su centro en el caso de un doblete y varios brazos en el caso de un múltiples [1,7,8]. Las observaciones señalan que a 1 % wt Pb estos macro-mosaicos es bastante frecuente verlos, en el caso de porcentaje de 4% wt Pb es menos frecuente el macro-mosaico y más recurrente la dendrita.

Debemos señalar también que se observa en la zona de transición para aleación 1% Pb en adelante una competencia entre los macro-mosaico y dendrita, pudiendo co-existir las dos a la misma vez. Este trabajo concuerda con Akamatsu en el sentido de que estas estructuras son altamente inestables pero no esta de acuerdo que solamente a altas velocidades se obtienen, al menos para esta aleación 1% wt Pb, no es así. Es evidente que la variación local de segregación es responsable de la aparición de la estructura de *doblete* o de una microestructura *múltiple. Las* concentraciones mayores podrían favorecer la aparición de mayores fluctuaciones y mayores niveles de ruido estadístico, lo que también fue observado por Akamatsu[9].

En corte transversal se puede observar que estos macro-mosaicos evidencian un cierto comportamiento característico de unirse en paquetes de tipo longitudinales de alta segregación longitudinal con bastante profundidad, y de poca concentración transversal en su interior, como se puede ver en la Figura 1(f), lo que ocasiona una menor velocidad de avance por lo tanto menor profundidad en estas zonas internas.

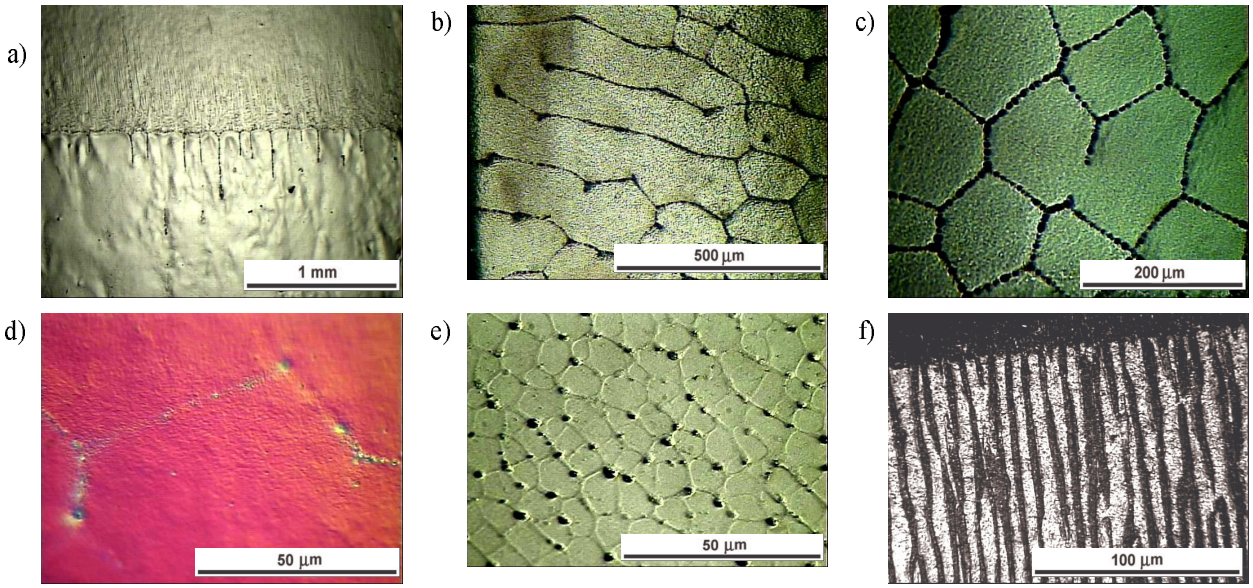

Figura 2. Célula shallow (a), (b) y (c): con C_0= 0.05 % wt Pb, V = 7.5 (µm/s) , G = 2.5 K/mm, pulido electrolitico (a) Corte longitudinal (b) Corte transversal, a una profundidad de la interfase (P.I) de 170 µm (c) Distribución de nodos en la célula shallow en corte transversal a una P.I. de 170 µm (d) y (e) a C_0=0.05% wt Pb, V= 24.87 µm/s, G= 2.45 K/mm, pulido electrolítico, corte transversal donde (d):Distribución de nodos en células regulares en la interfase, luz polarizada y (e)Liquido templado sobre la interfase, (f) Eutectico C_0= 38.1 % wt Pb, V= 0.398 µm/s, G= 2.54 K/mm, pulido electrolítico.

Dendritas cooperativas son observadas en la Figuras 1(g) y 1(h), donde se aprecian los brazos secundarios característicos de la estructuras FCC. Sabemos que las dendritas poseen un crecimiento cooperativo entre ellas pero son individuales en su forma, como se observa en la Figura 1(h) en corte transversal, que contrasta con la morfología macro-mosaico con se aprecia en la Figura 1(f) que tiene un crecimiento como conjunto empaquetado. Cuando la velocidad es incrementada, los efectos cristalográficos comienzan a ejercer influencia y la dirección de crecimiento de las *células* se desvía hacia la *dirección de crecimiento cristalográfica* preferida.

Para aleaciones diluidas de 0.05% wt Pb se observaron células shallow (Figuras 2(a), (b) y (c)). En la Figura 2(a) se aprecia células poca profunda de una altura de 310 µm y una longitud de espaciamiento entre células de 148 µm, además se puede apreciar una periodicidad de secunda clase, que tiene un tamaño promedio de 413 µm y que corresponde a paquetes de tres células. En la Figura 2(b) de aprecia esta célula en corte transversal a una profundidad de 170 µm y su morfología es del tipo de empaquetamiento bidimensional muy bien definidas, con zonas también, en las cuales hay un evidentemente estado de división que se aprecia mejor en la Figura 2(c), Los nodos se aprecian claramente en las esquinas y en las paredes laterales, los cuales anclan la micro-estructura. Un *nodo* es un punto con alta grado de segregación y que aparece en presencia del S.C. aún en el caso de metales comercialmente puros [10,11].En la Figura 2(d), producto de una mayor velocidad se obtiene una morfología celular regular, en la cual muestran una mayor tamaño los nodos esquineros que los laterales, se puede observar que no existen perturbaciones laterales como la observaron Fornaro y Palacio [2, 12,13]. En la Figura 2(e) se observa el *liquido templado el cual* no es capaz de formar *dendrita* como ocurre a mayores concentraciones, debido a que al producir el temple se generan grandes velocidades de enfriamiento, lo cual evidencia una gran estabilidad aún a altas velocidades. En la Figura 2(f) se observa la morfología *eutéctica que consiste* en láminas paralelas de α y β.

Se puede deducir del gráfico (Fig.3) que a una mayor concentración en la aleación corresponderá a menores longitudes de onda o espaciamiento en la *zona celular*. A *mayores velocidades* y *menores concentraciones* se produce mayor estabilidad. En la *zona de transición* se evidencia un incremento suave en la *longitud de onda* con el aumento del porcentaje de plomo, en el caso del plomo a 1 % wt Pb su longitud de onda es ligeramente menor que para el caso de 4.%wt Pb.

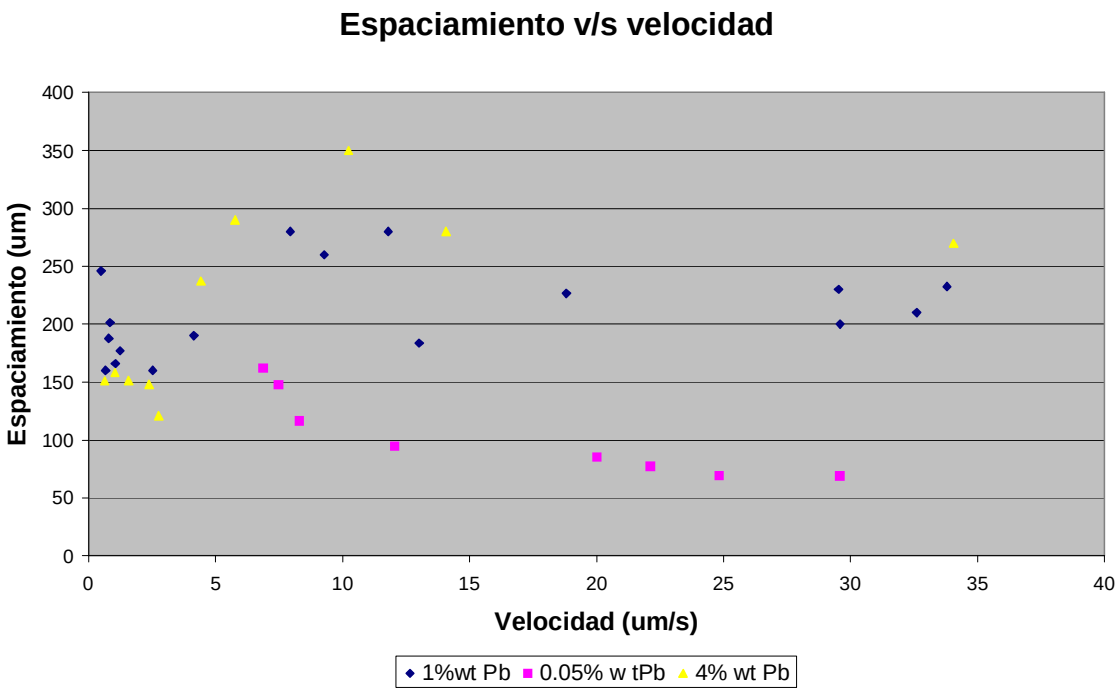

Figura 3. Resumen del comportamiento para C_0 = 0.05, 1 y 4 % wt Pb

Los resultados experimentales obtenidos respecto de la velocidad de transición de la interfaz plana a celular y de celular a dendrita concuerdan aproximadamente con los valores obtenidos de la ecuación de S.C. y de Kurz y Fisher en la transición, como se aprecia en la Tabla 1.

Tabla Nº 1. Comparación de velocidades de transición experimental y teórica.

	Transición Plano-celular		Transición celular-dendrítica	
%wt Pb	V. estimada (μm/s)	V. experimental (μm/s)	V. estimada (μm/s)	V.experimental (μm/s)
0,05%	6.22	6.88	95.40	----
1%	0.311	0.426	4.77	4.15
4%	0.078	0.0628	1.12	2.38

CONCLUSIONES

1. En las aleaciones Sn-Pb (no facetados) es posible *observar dendritas y macro-mosaicos*, además de interfase plana, nodos, células shallow, células regulares, células irregulares. Los macro-mosaicos y dendritas son *competitivas* desde la zona de transición de celular/dendrita.
2. Los *valores experimentales* de las velocidades de transiciones de plana a celular y de celular a dendrita concuerdan con los obtenidos de las expresiones de S.C. y la de kurz y Fisher y S.C.
3. La masividad de nodos laterales evita la aparición de perturbaciones laterales vistas por Fornaro y colaboradores en aleaciones diluidas Al-Cu.
4. A *altas velocidades* los efectos cristalográficos ejercen influencia y la dirección de crecimiento de las celdillas se desvía hacia la dirección de crecimiento cristalográfica preferida.
5. A *menores concentraciones* se produce una mayor *estabilidad* en la microestructura.

AGRADECIMIENTOS

A todo el cuerpo docente del Instituto de Física de Materiales Tandil de la Universidad del Centro de la Provincia de Buenos Aires, en especial a Osvaldo Toscano y Hector Distefanis por su gran ayuda en la parte experimental, a la Universidad de Santiago de Chile, a los profesores Bernd Schulz y Oscar Bustos, y a la Universidad de Antofagasta de Chile, SeCAT-UNCPBA y CONICET por colaboración económica.

REFERENCIAS

1. Biloni, H and Boettinger,W.J. Solidification,Vol II Physical Metalurgy,Ch 8 1996, pp.669-840, Elsevier Sciencie Publishers, Amsterdams, 4th edition,1996.
2. Fornaro O., Palacio H. and Biloni H: "Characteristic substructures in directionally solidified dilute Al-Cu alloys" Solidification Processes and Microstructures. A symposium in Honor to W. Kurz. The Minerals, Materials society (2004) 219-224.
3. Fornaro, O., "Inestabilidades Morfológicas en la Soldificación Unidireccional de aleaciones FCC:Al-Cu Diluidas", Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, 1997.
4. Chalmers, Principles of Solidification, Cambridge, 1964.
5. Mullins W.W.and Sekerka R.F. "Stability of A planar Interface during Solidification of a dilute Binary Alloy", Journal of Applied physics, Vol.35, Nº 2, 1964, pp. 444-451.
6. Kurz and Fisher, Fundamentals of Solidification, Third edition, Trans. Tech Publications 1992 Ltd, Switzerland, Printed in the Netherlands
7. Brener E Abel, muller-Krumbhaar H and D. Temkin "Structure formation and the morphology diagram of possible structures in two-dimensional difussional growth", Physical Review E, Volume 54 , Nº3, 1996,pp.2714-2722
8. Brener T Abel and muller-Krumbhaar H. "Three-dimensional grow morphologies in diffusion-controlled channel growth", Physical Review E, Volume 55 , Nº6, 1997,pp.7780-7792
9. Akamatsu Silvere, Faivre Gabriel, and Ihle Thomas , "Symmetry-Broken Double Fingers and Seaweed Patterns in Thin-Film Directional Solidification Of a Nonfaceted Cubic Crystal", Physical Review E-51, pp.4751-4773.
10. Audero, M.A. and H. Biloni "The Dendritic Morphology in Zn-Cd dilute alloys", Journal of Crystal Growth 12 ,1972, pp. 297-308.
11 Audero, M.A. and Biloni, "The Development of Cells During the Solidification of Dilute Zr-Sn alloy", Journal of crystal Growth 18, 1973, pp.257-264
12. Fornaro, O. and H.A.Palacio, "Primary Spacing Evolution During Directional Solidification Of Al-0.5% wt. Cu" , Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 31, N°9, 1994, pp.1265-1270.
13 Fornaro, O. Hugo A. Palacio y Heraldo Biloni, "Aparición de Subestructuras Secundarias de Segregación en el Crecimiento Unidireccional de Aleaciones Al-Cu Diluídas", Jornadas SAM/CONAMET/Simposio Materia 2003, pp. 02-21.