

Estudio macroestructural y microestructural en aleaciones hipoeutécticas Al-Si solidificadas direccionalmente

Macrostructural and microstructural study in alloys hipoeutécticas Al-Si solidified directionally

Presentación: 01/10/2023

Edgar Rolando Ibañez

Universidad Nacional de Misiones (UNaM). Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN). Instituto de Materiales de Misiones (IMAM). Programa de Materiales y Físicoquímica. (ProMyF).
edgarfcf@gmail.com

Carlos Daniel Rodríguez

Universidad Nacional de Misiones (UNaM). Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN). Instituto de Materiales de Misiones (IMAM). Programa de Materiales y Físicoquímica. (ProMyF).
carlosrodriguez.cr566@gmail.com

Paula Regina Alonso

Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). División Aleaciones Especiales. Departamento Transformaciones y Propiedades. Gerencia de Materiales. Gerencia de Área Energía Nuclear. Instituto Sábato.

Alicia Esther Ares

Universidad Nacional de Misiones (UNaM). Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN). Instituto de Materiales de Misiones (IMAM). Programa de Materiales y Físicoquímica. (ProMyF).

Resumen

En este trabajo se llevaron a cabo experimentos de solidificación unidireccional en un horno tipo Bridgman con aleaciones Al-4%Si y Al-6%Si (porcentajes en peso), empleando diferentes velocidades de enfriamiento, V_e . La curva de enfriamiento se utilizó para determinar los valores de las velocidades de enfriamiento, V_e , las velocidades de crecimiento dendrítico, V_c , y los gradientes de temperatura, G_t . Se observó que el tamaño de grano columnar (longitud y ancho) y el espaciado dendrítico secundario (λ_2) disminuyeron con el aumento de la V_e . También, se observó la presencia de una zona de transición de granos columnares a equiaxiales, TCE, en las probetas. Asimismo, se midieron los valores de la microdureza Vickers, HV, determinándose que los valores de HV aumentan conforme lo hace la V_e y también el contenido de Si, debido al aumento de la fase β -Si y al refinamiento de las laminillas del eutéctico.

Palabras clave: Solidificación direccional, TCE, Velocidad de enfriamiento, Gradientes de temperatura, Microdureza.

Abstract

In this work, unidirectional solidification experiments were carried out in a Bridgman type furnace with Al-4wt. %Si and Al-6wt. %Si alloys, using different cooling rates, V_e . The cooling curve was used to determine the values of cooling rates, V_e and dendritic growth rates, V_c , and temperature gradients, G_r . It was observed that columnar grain size (length and width) and secondary dendritic spacing (λ_2) decreased with increasing V_e . Also, the presence of a columnar-to-equiaxed transition zone, CET, was observed. Likewise, the values of the microhardness Vickers, HV, were measured, determining that the values of HV increased as it does the V_e and the content of Si, due to the increase of the phase β and the refinement of the lamellae of the eutectic.

Keywords: Unidirectional solidification, CET, Cooling rate, Temperature gradients, Microhardness.

Introducción

El silicio (Si) es uno de los elementos de aleación importantes incorporados en las aleaciones base aluminio (Al). Su adición se utiliza para mejorar la colabilidad, reducir la contracción y para obtener propiedades mecánicas superiores. Las aleaciones Al-Si forman parte de los sistemas eutécticos debido a que la adición de aleantes causa una disminución de la curva *liquidus*, la cual une los puntos de fusión de los aleantes puros (aluminio y silicio) con el punto eutéctico. Este último, indica la composición eutéctica, y es el punto de fusión mínimo donde la fase mixta sólido-líquido ($L+\alpha$ ó $L+\beta$) desaparece y corresponde a la concentración de Si de un 12,6% a una temperatura de 577°C. La microestructura consiste en dos fases sólidas independientes del aluminio (α) y silicio (β) cuyas estructuras cristalinas permiten el acomodamiento entre sí de átomos provenientes de ambas partes [1]. En ciertas condiciones de enfriamiento se observan estructuras más complejas compuestas por granos equiaxiales y columnares. Esta forma de solidificación ocurre si los granos equiaxiales pueden nuclear y crecer en el líquido adelante del avance del frente columnar, resultando en una transición de la zona columnar a la zona equiaxial central (TCE) [2-4]. Generalmente, los parámetros que controlan la estructura y en consecuencia las propiedades mecánicas son la composición química, el tratamiento de los metales líquidos, la velocidad de enfriamiento y el gradiente de temperatura. Entre ellos, la V_e juega el papel más importante. El efecto de la V_e en las características estructurales de las aleaciones base aluminio, como el tamaño de grano, el λ_2 , la estructura y morfología del silicio [5-6]. Como conclusión general, estos autores encontraron que al aumentar la velocidad de enfriamiento, se refina el tamaño del grano, se modifican las partículas de silicio y disminuye el λ_2 .

Así, importantes estudios [7-9], se han llevado a cabo en las últimas décadas con el objetivo de establecer de manera sistematizada la influencia de los diversos parámetros térmicos y operativos implicados en el fenómeno de la solidificación sobre la estructura resultante, buscando aumentar las propiedades mecánicas y, en consecuencia, el rendimiento de los materiales solidificados a través del desarrollo de métodos matemáticos de carácter analítico o numérico y procedimientos experimentales en su gran mayoría implementados en sistemas de solidificación direccional vertical ascendente [9-11].

En el presente trabajo se estudió la solidificación direccional de las aleaciones Al-4%Si y Al-6%Si (porcentajes en peso), se llevaron a cabo experimentos de solidificación unidireccional en un horno tipo Bridgman, empleando diferentes velocidades de enfriamiento, V_e . Determinándose además, los valores de las velocidades de crecimiento dendrítico, V_c , y los gradientes de temperatura, G_r . Por último, se determinó el tamaño de la macro y la microestructura y los valores de microdureza.

2. Experimental

Las aleaciones Al-4%Si y Al-6%Si (porcentajes en peso), se prepararon en un horno tipo mufla marca FAC utilizando aluminio al 99,99 % de porcentaje de pureza, y una aleación madre de Al-50%Si, se realizaron tres repeticiones por concentración, con diferentes velocidades de enfriamiento. Se analizaron un total de 6 probetas. Se pesaron cantidades suficientes de metales Al y Al-Si en una balanza electrónica marca CAS Modelo CUX620H® (Máx. 620 g, d = 10 mg), se fundieron en un crisol cerámico a aproximadamente 100°C por encima de

la temperatura *liquidus* del diagrama de fase Al-Si, para posteriormente realizar la colada cuando la aleación estuvo completamente fundida. Luego se procedió a realizar la solidificación direccional ascendente en un horno tipo Bridgman, ver el esquema de la Figura 1. El mismo consiste en un horno cilíndrico que posee un enfriador en la base de bronce. La misma separa el molde con el metal fundido del sistema enfriador (por circulación de agua), de esta manera la extracción de calor es únicamente desde la base del horno (direccional). Los experimentos de solidificación se realizaron de tal manera de verter el metal fundido dentro del molde cerámico contenido dentro del horno de solidificación. El sistema de refrigeración se activó cuando comenzó el enfriamiento de la masa de aleación líquida.

El registro de temperatura vs tiempo se monitoreó durante todo el proceso de solidificación por medio de 6 termocuplas tipo K revestidas en tubitos de cerámicos para aislar las mismas del metal fundido, y colocados equi espaciadamente (a 5, 25, 45, 65, 85, 105 mm de la base). Todas las termocuplas se conectaron mediante cables coaxiales a un adquisidor de datos Novus® interconectado con una computadora.

Con el fin de investigar los parámetros del procesamiento de solidificación y el efecto del contenido de silicio de aleación en la morfología estructural, dendrítica y la microdureza, se tomaron muestras en lugares cercanos a las termocuplas, en la longitud de las piezas fundidas.

Las velocidades de enfriamiento se calcularon mediante la pendiente de la curva de enfriamiento en la zona líquida, esto es la diferencia de temperatura en punto superior con respecto a uno inferior, en un diferencial de tiempo, con respecto a los gradientes térmicos, estos fueron calculados como el cociente entre el valor medido de la DT entre dos termocuplas contiguas, con respecto a un diferencial de distancia conocida DX.

Finalizado los ensayos de solidificación, se obtuvieron probetas cilíndricas (entre 120 a 130 mm de altura), las mismas fue seccionadas a lo largo de su eje vertical, pulidas y atacadas químicamente con una solución de reactivo Keller, para el estudio de la macro y la microestructura. Las medidas del tamaño de grano se realizaron mediante un programa de procesamiento de imágenes Tsview® y mediante fotografías tomadas con microscopios ópticos y cámaras digitales. La posición de la TCE se delineó claramente mediante observación visual y microscopía óptica en la superficie grabada y se midió su distancia desde la base, lugar donde se encuentra el enfriador del horno de solidificación.

Los espaciamientos dendríticos secundarios, λ_2 , se midieron promediando la distancia entre las ramas laterales adyacentes a la sección longitudinal de una dendrita primaria, cabe señalar que solo se observaron microestructuras dendríticas a lo largo de todas las piezas fundidas para cualquier aleación examinada experimentalmente. Se midieron alrededor de 150-200 espaciamientos secundarios del brazo dendrítico (λ_2) para cada probeta.

Las fases eutécticas que forman la aleación se caracterizaron mediante el microscopio óptico a diferentes magnificaciones. La microestructura también se investigó mediante microscopía electrónica de barrido con un equipo SEM-FEI-Quanta 200.

Las mediciones de dureza por micro indentación se realizaron con un dispositivo FM-800® de prueba de medición de dureza modelo Future-Tech FM-700 con una carga de 100 g; y un tiempo de permanencia de 10 s. La microdureza obtenida fue el promedio de al menos 30 mediciones en cada sección medida, en la fase α y la fase ($\alpha+\beta$).

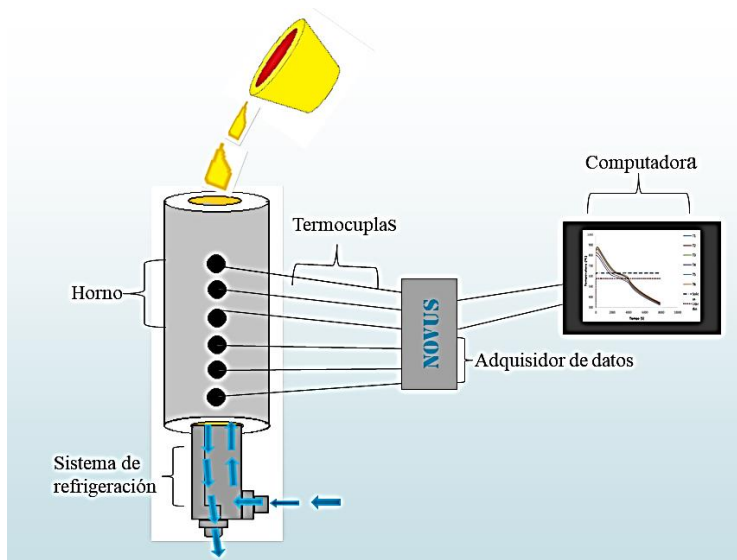


Figura 1: Esquema del equipo de solidificación direccional empleado en el presente trabajo.

3. Resultados

3.1 Obtención de parámetros térmicos

En la Figura 2 se observa la curva de enfriamiento de la aleación Al-4%Si. La Solidificación comienza a la temperatura de *liquidus* aproximadamente a 645°C, al alcanzar la temperatura eutéctica del Al-Si, la solidificación procede a una temperatura casi constante, dando lugar a la formación de la fase solida eutéctica en el espacio que queda entre los brazos dendríticos a una temperatura de 687 °C aproximadamente. Se puede observar además que las temperaturas disminuyen más rápido en las regiones más cercanas al fondo de horno (base refrigerada con agua). Esto provocó que velocidad de enfriamiento disminuya gradualmente hacia la finalización de la solidificación local, ubicada en la zona superior de la probeta.

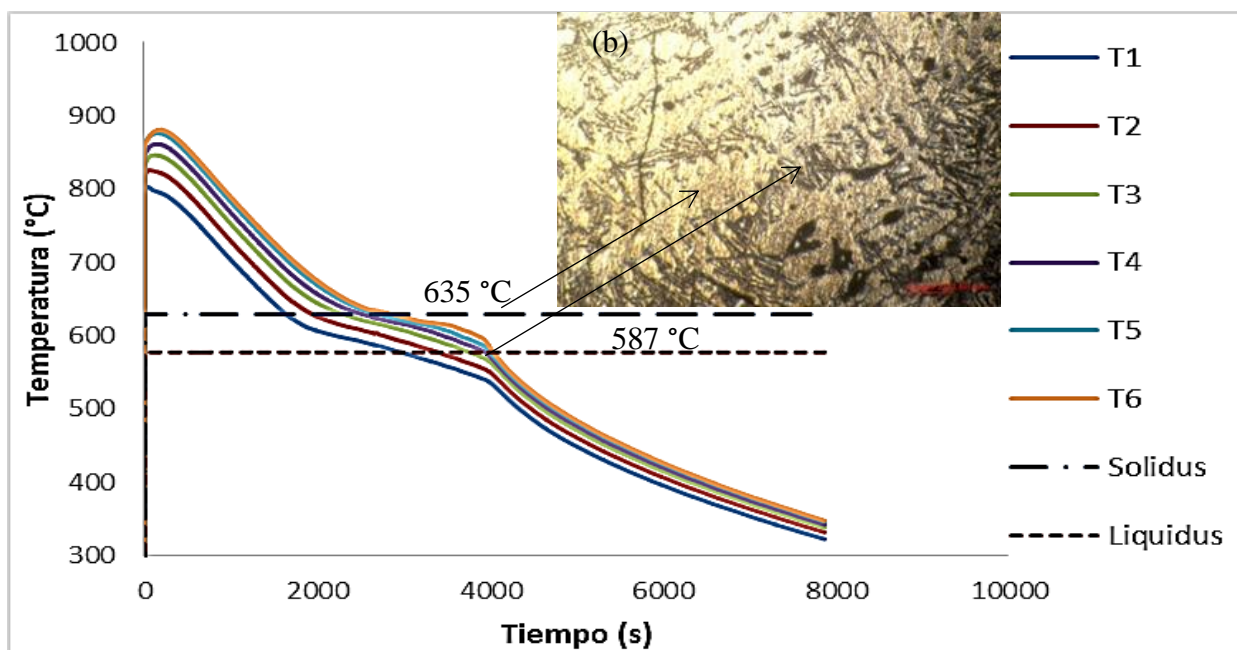


Figura 2: (a) Curva de enfriamiento de la aleación Al-4%Si con (b) micrografía señalando áreas de las fases precipitadas.

Los datos de temperatura versus tiempo obtenidos del adquirente fueron empleados para determinar los valores de los parámetros térmicos (la velocidad de solidificación, V_s , la velocidad de enfriamiento V_e , los gradientes térmicos G_T). Haciendo el análisis de las curvas de enfriamiento observado en la Figura 2 (a) se pudo encontrar una correlación de la posición (P) en mm de las isoterma *liquidus* y *solidus* en la posición de cada termocupla en función del tiempo (t), obteniéndose así curvas de posición de la isoterma *liquidus* y *solidus* para ambas aleaciones estudiadas respecto al tiempo, como se aprecia en las Figuras 3 (a) y (b). Mediante este análisis se puede observar que la fase sólida no puede existir más allá de la interfase líquida ([L/(S+L)]) y que el líquido no puede existir más allá de la interfase sólida ((S+L)/S). Es solo en la zona blanda o zona pastosa ([L + S]) donde existen todas las "interfases", y la zona blanda está a temperaturas entre la temperatura líquida local y la temperatura sólida local (o eutéctica).

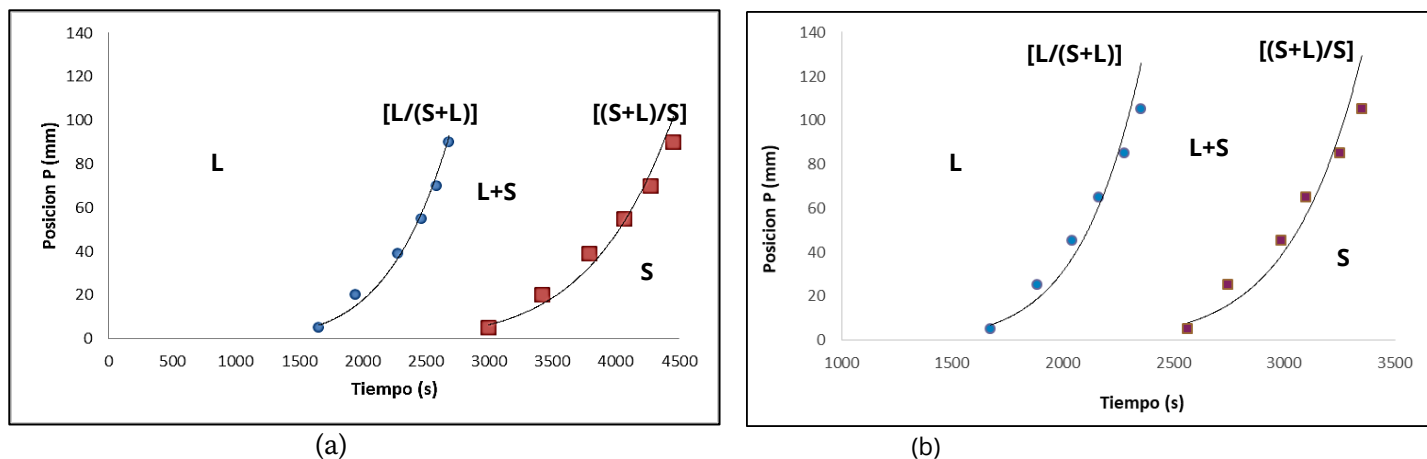


Figura 3: Posición de la isoterma *liquidus* y *solidus* (P) respecto del tiempo a lo largo de la longitud de las probetas: (a) Al-4%Si, (b) Al-6%Si.

Seguidamente se realizó de manera comparativa graficas de V_e y V_s respecto de la posición, como se muestra en las Figuras 4(a) y (b) para las dos aleaciones. Se observó que en ambas curvas la velocidad disminuye más rápidamente en la zona cercana a la base y haciéndolo de manera más gradual hacia la zona superior de la probeta. Los demás resultados experimentales de velocidades promedio de enfriamiento se pueden observar en la Tabla 1.

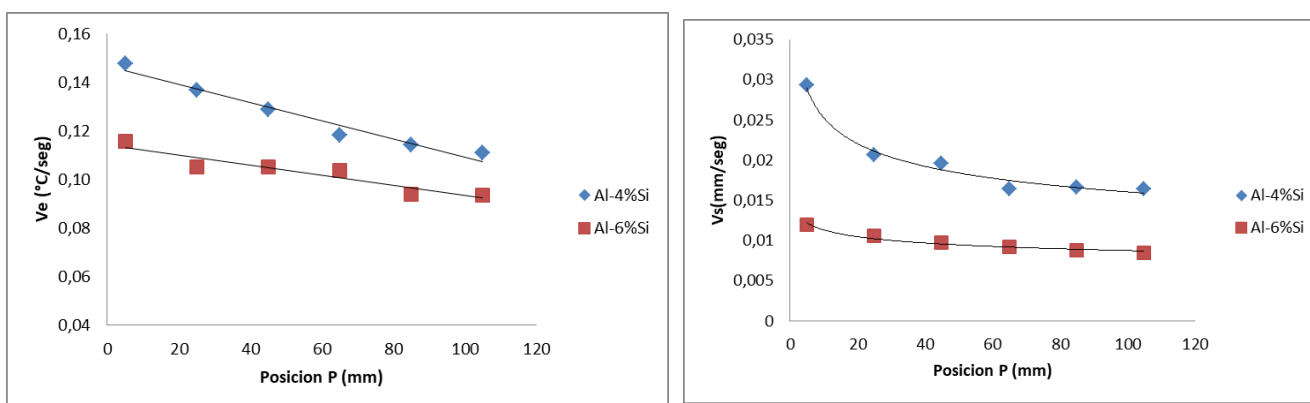


Figura 4: (a) V_e promedio en función a la posición de las diferentes termocuplas. (b) V_s respecto en función de la posición de las diferentes termocuplas.

3.2 Estudio de la macroestructura

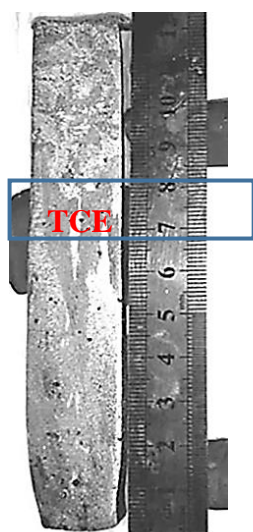
Seguidamente se analizó la macroestructura, se presenta una imagen en la Figura 5. La misma consiste en granos columnares alargados alineados y aproximadamente paralelos a la dirección del flujo de calor, así como de granos equiaxiales de tamaños variables y orientaciones aleatorias. La TCE se forma en el límite compartido en el que se encuentran las dos zonas. Las morfologías de los granos columnares se estudiaron midiendo su ancho promedio en las zonas cercanas a la base, se encontró una dependencia con la V_e como se presenta en la Figura 5(b). También, se encontró que el mayor contenido de soluto genera que los granos sean más finos. Igualmente este fenómeno de refinamiento ocurrió en la microestructura, tema que será abordado más adelante.

A partir de las macrografías de la Figura 5 (a), es posible apreciar que la transición en el tamaño del grano no es nítida. La distancia de la posición media del TCE se muestra en la Tabla 1. Se observó que la transición se produce en una región en la que coexisten ambos tipos de granos columnares y equiaxiales y que en ningún caso se restablece el crecimiento columnar, mismo resultados fueron obtenidos por otros autores en otras aleaciones [12]. Los valores de TCE mínima (TCE_{Min}) y TCE máxima (TCE_{Max}) se indican en la Tabla 1.

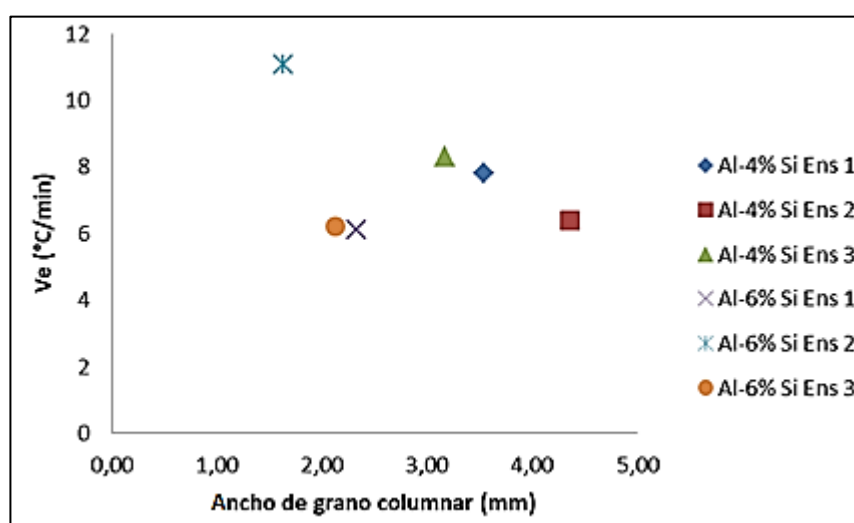
En la Figura 5 (c) se observa que cuando ocurre la transición, los valores de los G_t disminuyen gradualmente, y el gradiente de temperatura en el líquido se vuelve pequeño y negativo. En este caso, en la posición del G_{T4} ; lugar donde ocurre la TCE, la misma está comprendida entre la termocupla 4 y la 5, respectivamente. Este es el valor del gradiente de temperatura crítico (al momento en que ocurre la TCE), G_{tc} , este comportamiento se atribuyó al calor latente liberado por los granos equiaxiales que nuclea, en la masa fundida del frente *liquidus*, este efecto de calor latente liberado hace que la termocupla 4 sufra una leve suba temperatura con respecto a la 5. En la GT4 se marca con un círculo rojo la posición del gradiente de temperatura mínimo y crítico cuando se produce la TCE. Los valores para todas las experiencias se presentan en la Tabla 1.

Aleación	#	T_L (°C)	T_S (°C)	V_e (°C/min)	G_{tc} (°C/cm)	TCE Min (mm)	TCE Máx (mm)
Al-4%Si	1	629	577	7,81	-1,2	70	80
Al-4%Si	2	628	577	6,39	-2,1	66	74
Al-4%Si	3	630	579	8,30	-1,5	78,5	82,5
Al-6%Si	1	625	573	6,10	0,1	57	63
Al-6%Si	2	628	575	11,05	3,2	119	121
Al-6%Si	3	627	577	6,20	0,4	63	67

Tabla 1: Parámetros térmicos de solidificación y valores de la TCE respecto de la base para los diferentes ensayos de las dos aleaciones estudiadas.



(a)



(b)

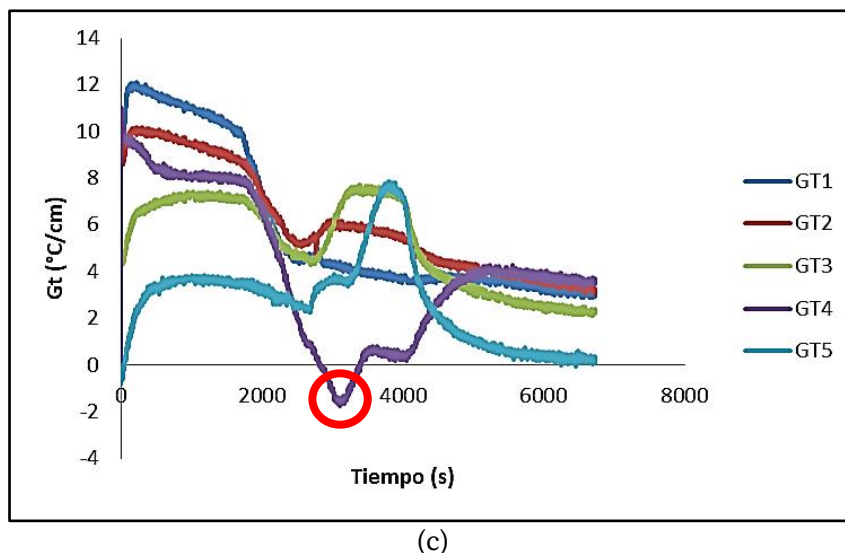
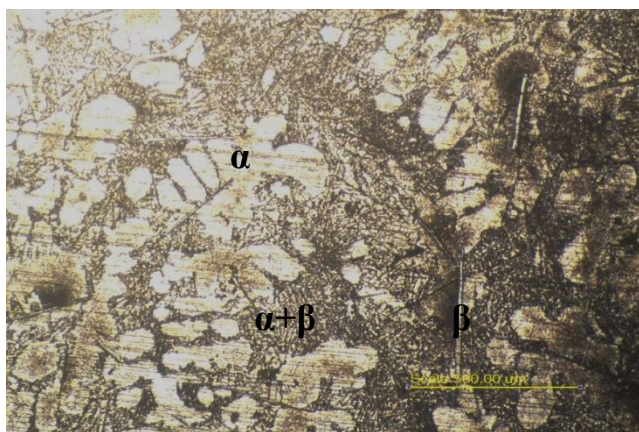


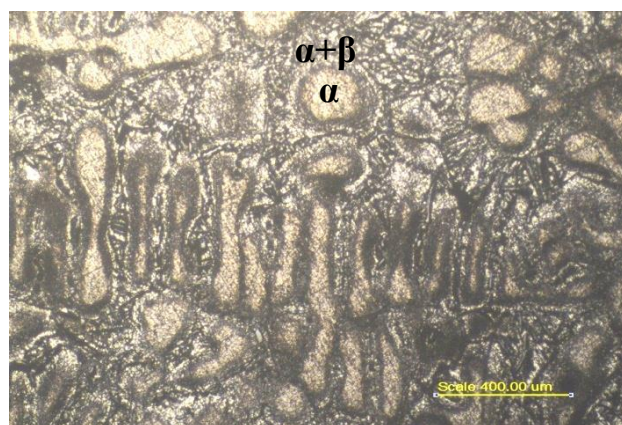
Figura 5: (a) Macroestructura con TCE de la aleación Al-6%Si. (b) Ancho de grano respecto de la Ve. (c) Gradiente de temperatura versus tiempo.

3.3 Estudio de la microestructura

La microestructura de las aleaciones Al-4%Si y Al-6%Si se muestran en la Figura 6. Dado que nos encontramos ante aleaciones de composición hipoeutéctica, se puede observar un micro constituyente primario en forma de dendritas de α -Al con estructura fcc, rodeado del microconstituyente eutéctico solidificado en los espacios interdendríticos compuesto por una matriz α -Al+ β -Si de composición 12,6 % de Si (porcentaje en peso), con formas de finas agujitas. También, en algunas zonas aparecen cristales primarios de β -Si en forma de cuboides o aciculares de estructura bcc con parámetro de red $a=(2,353 \pm 0,0002) \text{ \AA}$, formando una configuración del tipo $(\alpha\text{-Al})+(\alpha\text{-Al}+\beta\text{-Si})+\beta\text{-Si}$.



(a)



(b)

Figura 6: Imágenes SEM. (a) Al-4%Si. (b) Al-6%Si.

También, se obtuvieron los valores experimentales promedio de λ_2 en función de la distancia desde la interfaz enfriador-molde (ver Figura 7(a)). Se observó un aumento del λ_2 con la distancia desde la superficie de extracción de calor. A fin de hallar una relación de λ_2 con V_s se realizó la gráfica de la Figura 7(b) con los valores promedios. Se observa que los valores más altos de la V_s se obtuvieron en la zona cercana a la base del horno (enfriador con agua), con un perfil decreciente a medida que nos alejamos de la base. De esta forma, los valores de λ_2 disminuyeron a medida que aumentó la V_s .

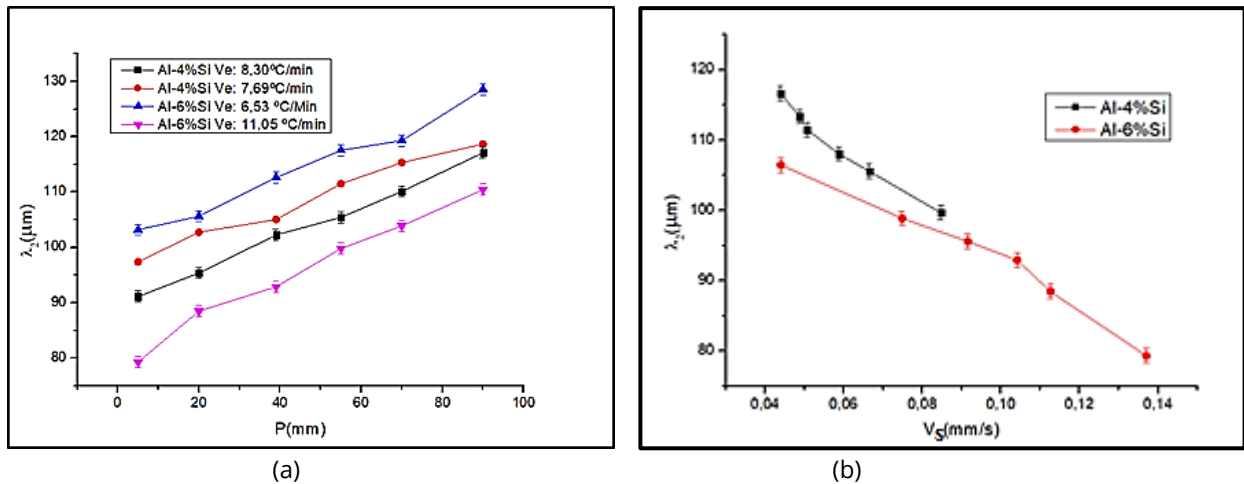


Figura 7: (a) Valores de λ_2 en función de la distancia desde la base del horno. (b) Valores de λ_2 en función de V_s . Aleaciones Al-4%Si y Al-6%Si.

Finalmente a para obtener algún valor de caracterización mecánica, En la Tabla 2 se presentan los datos de HV vs λ_2 de las aleaciones estudiadas. Se observa que los valores de HV son mayores cuando los λ_2 son menores, así como también los valores de HV aumentan gradualmente conforme aumenta la distancia desde la base de la probeta, y además, con el aumento del contenido de silicio.

Al-4%Si	λ_2 (μm)	HV α (kg/mm 2)	HV $\alpha+\beta$ (kg/mm 2)	Al-6%Si	λ_2 (μm)	HV α (kg/mm 2)	HV $\alpha+\beta$ (kg/mm 2)
Columnar (5mm)	89,04	47	65,1	Columnar (5mm)	82	49,55	74,1
TCE (70mm)	130,23	45,9	61,5	TCE (70mm)	106	46,7	65,4
Equiaxial (95mm)	135,80	44,8	59,8	Equiaxial (110mm)	113	45,1	62,2

Tabla 2: Valores de microdureza versus λ_2 a diferentes distancias de la base.

Conclusiones

En el presente trabajo se estudiaron las características macroestructurales y microestructurales de aleaciones Al-Si solidificadas direccionalmente para examinar la dependencia de estas con respecto a los parámetros de solidificación y ver cómo afectan a las propiedades mecánicas (la microdureza HV). Las principales observaciones se pueden resumir de la siguiente manera:

1. La isoterma líquida con respecto a la posición de cada termocupla, presentó un comportamiento del tipo potencial.
2. El fenómeno de la TCE ocurrió en forma gradual desde la estructura de granos columnares a los equiaxiales.
3. Se obtuvieron granos columnares más finos para velocidades de enfriamiento mayores y para un mayor contenido de silicio.
4. El parámetro térmico con el que se obtuvo una relación directa en la zona de ocurrencia de la TCE fue el gradiente térmico. El gradiente térmico crítico, G_{tc} , presentó valores mínimos o negativos al momento de la TCE.
5. Se observó que la posición de la TCE se alejó de la base metal-molde con valores de velocidades de enfriamiento, V_e , más altas en los ensayos. Por otra parte, y poniendo en juego la composición química, se observó que esta influye de manera tal que a valores similares de V_e y mayor con tenido de silicio, tiende a achicarse la zona columnar.

6. Se observó que la microestructura de la aleación Al-Si está compuesta por cristales primarios de β -silicio y una matriz dendrítica de α -aluminio, además de una zona eutéctica compuesta por α -aluminio + β -silicio. Se demostró que la fase eutéctica es la que aporta mayor microdureza y que aumenta su volumen a medida que aumenta el contenido de silicio.
7. Se demostró que aumentando la V_e , los parámetros microestructurales se refinan, en este caso el λ_2 . Este parámetro microestructural también se pudo refinar por medio del aumento del contenido de silicio.
8. Se realizaron medidas de HV a lo largo de la probeta, arrojando como resultado un valor decreciente de este parámetro respecto de la posición.

Referencias

- [1] Moustafa, M. A., Samuel, F. H., Doty, H. W., & Valtierra, S. (2002). Effect of Mg and Cu additions on the microstructural characteristics and tensile properties of Sr-modified Al-Si eutectic alloys. *International Journal of Cast Metals Research*, 14(4), 235-253.
- [2] de Souza Baptista, L. A., Paradela, K. G., Ferreira, I. L., Garcia, A., & Ferreira, A. F. (2019). Experimental study of the evolution of tertiary dendritic arms and microsegregation in directionally solidified Al-Si-Cu alloys castings. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(1), 1515-1521.
- [3] Cui, C., Wang, Y., Zhang, K., Wu, C., Liu, W., Deng, L., ... & Su, H. (2022). Crystal growth mechanism of directionally solidified Fe-Al-Ta eutectic composites at higher solidification rates. *Vacuum*, 199, 110922.
- [4] Román, A. S., Ibañez, E. R., Méndez, C. M., Pedrozo, M., Kramer, G. R., Zadorozne, N. S., ... & Ares, A. E. (2022). Electrochemical Properties of Diluted Al-Mg Alloys With Columnar-To-Equiaxed Transition. *Frontiers in Materials*, 9, 857671.
- [5] Djurdjevič, M., & Grzinčič, M. (2012). The effect of major alloying elements on the size of secondary dendrite arm spacing in the As-Cast Al-Si-Cu alloys. *Archives of Foundry engineering*, (1).
- [6] Neuser, M., Grydin, O., Andreiev, A., & Schaper, M. (2021). Effect of solidification rates at sand casting on the mechanical joinability of a cast aluminium alloy. *Metals*, 11(8), 1304.
- [7] Garcia, A. (2007). *Solidificação: Fundamentos e Aplicações*, Editora da Unicamp, Campinas, SP, Brasil, 2^a.
- [8] Hunt, J. D. (1984). Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic. *Materials science and engineering*, 65(1), 75-83.
- [9] CRUZ, K.S., MEZA, E.S., FERNANDES, F.A.P., et al., "Dendritic Arm Spacing Affecting Mechanical Properties and Wear Behavior of Al-Sn and Al-Si Alloys Directionally Solidified Under Unsteady-State Conditions", *Metallurgical and Materials Transactions*, v.41, pp. 972-984, Apr. 2010.
- [10] Sá, F., Rocha, O. L., Siqueira, C. A., & Garcia, A. (2004). The effect of solidification variables on tertiary dendrite arm spacing in unsteady-state directional solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 373(1-2), 131-138.
- [11] Gomes, L. G. (2012). *Microestrutura dendrítica, macrossegregação e microporosidade na solidificação de ligas ternárias Al-Si-Cu*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil.
- [12] Ares, A. E., & Schvezov, C. E. (2007). Influence of solidification thermal parameters on the columnar-to-equiaxed transition of aluminum-zinc and zinc-aluminum alloys. *Metallurgical and Materials transactions A*, 38, 1485-1499.