PREDICCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS COLUMNAR Y EQUIAXIAL DURANTE LA SOLIDIFICACIÓN DE ALEACIONES PLOMO ESTAÑO

^{1/2}Ares, A. E. / ²Gueijman, S. F. / ²Schvezov, C. E.

¹ Becaria de Perfeccionamiento del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

² Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552. (3300) Posadas-Misiones.

PREDICTION OF COLUMNAR AND EQUIAXED STRUCTURES DURING SOLIDIFICATION OF LEAD TIN ALLOYS

The columnar and equiaxed growth of low melting point binary alloys (Pb-Sn) was studied in a wide range of concentrations. From the temperature measurements, a number of important dynamic parameters were derived, such as cooling rate, gradients and the position and velocity of liquidus and solidus fronts. Those parameters were correlated with the structure as the length of the columnar grains and sizes of the equiaxed grains in each region. These correlations were used to predict the solidification structure with the aid of a thermal model during solidification. An original feature of the thermal model is the way the latent heat is calculated and released. The nucleation and growth of equiaxed grains is assumed to follow the supercooling from the liquidus temperature. A main observation from the model is the high number of equiaxed grains, which compete with the columnar growth in the transition.

KEYWORDS: directional solidification; computer simulation; heat transfer, CET modelling, Pb-Sn alloys.

Se estudió el crecimiento de las estructuras columnar y equiaxial en un amplio rango de concentraciones en aleaciones de bajo punto de fusión (Pb-Sn). A partir de las mediciones de temperatura se derivó un importante número de parámetros dinámicos tales como velocidad de enfriamiento, los gradientes de temperatura, la posición y la velocidad de los frentes líquido y sólido. Estos parámetros se correlacionaron con la estructura, esto es con la longitud de los granos columnares y el tamaño de los granos equiaxiales en cada región. Estas correlaciones se utilizaron para predecir las estructuras de solidificación, con el objetivo de realizar el modelo térmico durante la solidificación. Una contribución original del modelo térmico es el modo en que se calcula el calor latente alcanzado. Cuando ocurre el sobreenfriamiento a partir de la temperatura *liquidus* se asume que nuclean y crecen los granos equiaxiales. La principal observación del modelo es el elevado número de granos equiaxiales que compiten con el crecimiento columnar cuando ocurre la transición.

PALABRAS CLAVES: solidificación direccional, simulación computacional, transferencia de calor, modelado de la TCE, aleaciones Pb-Sn.

ABSTRACT

INTRODUCCIÓN

48

La transición columnar a equiaxial durante la solidificación ha sido estudiada por muchos años. Las observaciones experimentales [1] muestran que la posición de la transición y el tamaño de los granos equiaxiales en fundiciones Aluminio-Cobre dependen de parámetros tales como el grado de sobrecalentamiento por encima del punto de fusión, la composición y la velocidad de enfriamiento. Hunt [2] consideró los factores que promueven la transición, y propuso ecuaciones que describen la nucleación y el crecimiento de los granos columnares y equiaxiales como una función del sobreenfriamiento constitucional.

Mahapatra y Weinberg [3] trabajaron con aleaciones Estaño-Plomo, y Ziv y Weinberg [4] con aleaciones Aluminio-Cobre mostrando que la posición de la transición en aleaciones solidificadas direccionalmente hacia arriba está relacionada al bajo gradiente de temperatura en el líquido adelante de la isoterma liquidus. Ares y Schvezov [5] mostraron, en aleaciones Plomo-Estaño, que el gradiente puede ser levemente negativo y las isotermas liquidus y solidus incrementan su velocidad en la transición. Similares resultados fueron obtenidos por Gandin [6] en aleaciones Aluminio-Cobre. Tomando en cuenta los resultados experimentales, ha existido un significativo esfuerzo en el modelado de la transición. Las partes esenciales del modelado matemático son el modelo macroscópico para la transferencia de calor y el modelo microscópico que describe la evolución de la fase que está solidificando, y la estructura y la evolución del calor latente a nivel local [7]. Flood y Hunt [8, 9] desarrollaron un modelo dinámico para la transición en lingotes solidificados direccionalmente; incorporaron en el modelo principios básicos de nucleación y leyes de crecimiento en cálculos de flujos de calor. Otros cálculos numéricos tendientes a predecir el crecimiento de grano y la transición [10-12] adoptaron un método probabilístico tal como el método de Monte Carlo. En esta clase de modelos se asumen fuertes simplificaciones para la nucleación y crecimiento de los granos dendríticos [10], los campos de temperatura se consideran uniformes [11] y, además, no se considera la difusión [12].

El objetivo del presente estudio es el de desarrollar un modelo semi-empírico para predecir la transición columnar-equiaxial basado en resultados experimentales, que fueran obtenidos a partir de mediciones propias durante la solidificación direccional de aleaciones Plomo-Estaño en muestras con y sin la presencia de transición. Las mediciones incluyen los gradientes de temperatura y las velocidades de los frentes de solidificación que se incorporan al modelo numérico de transferencia de calor. Un aspecto particular del modelo es la detallada evolución del calor latente que se calcula a partir de las entalpías. El método permite el cálculo del calor latente en un amplio rango de concentraciones de la aleación, que puede ocurrir durante la solidificación. Además, el método es adecuado para el modelado y los cálculos de calor están en buena concordancia con los reportados en la literatura [13, 14] y se pueden extender a otras aleaciones binarias [15].

En el presente modelo las velocidades de enfriamiento y las posiciones de los frentes *liquidus* y *solidus* se utilizaron para predecir, por medio de una correlación, el ancho y la longitud de los granos columnares. La nucleación y crecimiento de los granos equiaxiales se modeló utilizando mediciones del sobreenfriamiento instantáneo, el tamaño de los granos observados y las leyes de crecimiento de los granos. Con este modelo las posiciones predichas de la transición ocurren cuando el gradiente de temperatura alcanza valores por debajo de 1°C/cm y la velocidad del frente *liquidus* se incrementa a valores alrededor de 0.01 cm/s, los cuales están en buena concordancia con los valores experimentales [5, 18].

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental y la técnica se describieron previamente [5]. Resumiendo, las aleaciones se solidificaron direccionalmente en moldes cilíndricos enfriados desde la base. Las temperaturas se midieron a intervalos regulares de tiempo de 10 segundos. Las aleaciones solidificadas se cortaron y se midieron las microestructuras de las regiones columnar y equiaxial, como así también el tamaño de los granos columnares y equiaxiales. Los resultados experimentales utilizados en la presente investigación corresponden a Pb-2wt% Sn.

CÁLCULOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR

Los cálculos del campo térmico en el presente problema de Stefan se realizaron utilizando un método de diferencias finitas explícito para resolver la ecuación de flujo de calor unidireccional. El calor latente del material solidificado en la zona pastosa se calculó utilizando el método de la entalpía [14, 15]. El calor específico y las conductividades térmicas del sólido y el líquido se asumieron que son dependientes de la temperatura y la concentración. Las ecuaciones no-lineales resultantes se linearizaron empleando la aproximación de la temperatura modificada [16]. Los coeficientes de transferencia de calor de la base y de la parte superior de la probeta se determinaron como una función de la temperatura por el modelo inverso [17]. El mejor ajuste obtenido entre las temperaturas medidas y las calculadas es de $\pm 3^{\circ}$ C cercano a la isoterma liquidus y de $\pm 5^{\circ}$ C en las otras regiones. Esto puede apreciarse en la Figura 1 para un experimento con aleación Pb-2wt% Sn en la que los resultados se comparan con los valores calculados en cinco posiciones de la probeta.

MODELADO DE LA ZONA COLUMNAR

El modelado de la zona columnar consiste de dos partes, una para el ancho y la otra para la longitud de las columnas. En ambos casos el procedimiento estriba en una correlación de cada uno de estos parámetros con las principales variables que controlan la solidificación en ambas dimensiones.

a) Ancho de los granos columnares

En las muestras con granos columnares el ancho se puede correlacionar con la velocidad de enfriamiento durante el crecimiento columnar como sigue

$$\lambda = a^* (\dot{T})^{-b} \tag{1}$$

donde 1 es el ancho de los granos columnares, a y b son constantes. Para la aleación Pb-2wt% Sn los valores son a = 3.0231 y b = 1/3; $\dot{T} = dT/dt$ es la velocidad de enfriamiento en °C/min durante la solidificación de la columna. Las curvas de temperatura y velocidad de enfriamiento típicas como una función del tiempo se muestran en la Figura 2.

La velocidad de enfriamiento, cuando el frente atraviesa la termocupla, se grafica con el ancho dando la



FIGURA 1: Temperaturas medidas y calculadas. Pb-2wt%Sn



FIGURA 2: Curvas de temperatura y velocidad de enfriamiento típicas versus tiempo. Pb-2wt%Sn



FIGURA 3: Ancho de los granos columnares versus velocidad de enfriamiento. Pb-2wt%Sn

correlación que se muestra en la Figura 3, para cuatro experiencias con aleación Pb-2wt%Sn. Es de interés notar que correlaciones similares se obtuvieron para el espaciado dendrítico secundario en aleaciones Al-Cu yAl-Si. [20-22]. La elección de una función no lineal se basa en esta observación y en el hecho de que columnas más anchas tienden a formarse con muy bajas velocidades de enfriamiento.

b) Longitud de los granos columnares

En principio, la longitud de los granos columnares se puede calcular directamente localizando la posición de la transición columnar a equiaxial. Se observó que la transición no es una línea pero ocurre en una región. Se puede asumir que esta región no puede ser mayor que el tamaño (o longitud) de la zona pastosa al momento de localizar la transición. Por lo tanto, si X_{CET}^L y X_{CET}^S son las posiciones de las isotermas *liquidus* y *solidus*, la longitud de la zona columnar L_{col} estará entre estos valores como sigue

$$L_{col} = x_{CET}^L - C \left(x_{CET}^L - x_{CET}^S \right)$$
(2)

donde C es un parámetro a ser determinado.

Las distancias x_{CET}^L y x_{CET}^S se pueden determinar de las mediciones de temperatura y también de los resultados del modelo. Es necesario remarcar que los experimentos muestran que ambas x_{CET}^L y x_{CET}^S son funciones no lineales del tiempo mientras que las interfases sólida y líquida se aceleran durante la transición como muestran las Figuras 4 y 5.

El valor de la constante C se puede obtener utilizando los valores de X_{CET}^{L} , X_{CET}^{S} , y L_{col} determinados experimentalmente. El valor de la constante C calculado de esta manera para aleaciones Pb-2%wtSn es $C_{Pb-2\%wtSn} = 0.41\pm0.01$. La longitud de los granos columnares calculada con la ecuación de arriba para cuatro experiencias se muestra en la Figura 6. Los valores superior e inferior de las longitudes columnares corresponden a las posiciones de las interfases líquida y sólida. La línea entre ambas corresponde a los valores predichos. Además, se puede observar que la longitud de las columnas se incrementa con el aumento de la velocidad de enfriamiento en las experiencias 1 a 4 [18]. La correlación entre la longitud de las columnas con la velocidad de enfriamiento no puede realizarse tan claramente como en el caso del ancho. Por lo tanto, se puede concluir que velocidades de enfriamiento más elevadas producen cristales más largos y finos. El mismo efecto se observa para elevadas concentraciones del elemento aleante.

MODELADO DE LA SOLIDIFICACIÓN EQUIAXIAL

En la presente aproximación los tres aspectos fundamentales que se vinculan en el modelo son: (i) el sobreenfriamiento necesario para la nucleación y crecimiento de los granos equiaxiales, (ii) la evolución de la fracción de sólido y (iii) la ley de crecimiento de los granos.

El sobreenfriamiento local se define como DT(t)= T_1 y T_2 , donde T_1 y T_i son la temperatura *liquidus* y la temperatura medida instantánea, respectivamente. DT(t) está relacionado a la fracción de sólido local $f_s(t)$ como DT_{max} , $f_s(t)$ donde DT_{max} es la mayor diferencia de temperatura entre la temperatura *liquidus* y la temperatura *solidus* al comienzo y al final de la solidificación en el punto. Esta relación es posible debido a la forma del diagrama de fases Pb-Sn entre 0 y 0.74at.

La fracción de sólido se puede calcular como

$$f_s = N_g \cdot \frac{4}{3} \pi \overline{R}^3$$

50

donde \overline{R} es el radio promedio de los granos, y Ng es la densidad de los granos equiaxiales. En tal caso, combinando las dos ecuaciones para f_e se obtiene que

asumiendo que el número de granos permanece constante después de la nucleación



FIGURA 4: Posición de la interfase líquida versus tiempo. Pb-2wt%Sn



FIGURA 5: Posición de la interfase sólida versus tiempo. Pb-2wt%Sn



FIGURA 6: Longitud de los granos columnares calculada para cuatro experiencias. Pb-2wt%Sn

51

Si se asume despreciable el radio crítico de nucleación calculado, el radio crítico de los granos se puede considerar cero. La densidad final de los granos Ng, de acuerdo con los resultados experimentales, varía entre 0.1 a 0.3 1/mm³ siendo más pequeños en la transición e incrementándose con la distancia a partir de la transición. Hay una correlación cualitativa con el gradiente de temperatura, la densidad final (la recíproca del volumen de grano) disminuye cuando el gradiente de temperatura aumenta; además, un mayor gradiente da una mayor dispersión en tamaño.

Estas observaciones indican que bajos gradientes (mayores tiempos de solidificación) tienden a dar una distribución más uniforme y un tamaño de grano más pequeño, que está asociado a un crecimiento más cooperativo de los granos que en el caso de gradientes más elevados donde hay mayor competencia y donde estos granos crecen más rápido que los otros [5, 18]. En términos generales se observa que para aleaciones Pb-2wt% Sn el gradiente térmico y la densidad de granos están relacionados con N_g @ G con G en °C/mm y Ng en 1/mm³. Esto es, a 0.1°C/mm el gradiente tiende al valor de la densidad de granos de 0.1 1/mm³. En forma similar se observó en otras aleaciones de acuerdo con reportes de la literatura [13, 19].

MODELADO DE LA TRANSICIÓN

Se observó que la transición ocurre cuando el gradiente de temperatura alcanza valores por debajo de 1°C/cm y la velocidad del frente líquido se incrementa a valores por encima de 0.01 cm/s. Siguiendo estas dos condiciones, la posición de la transición se puede ubicar desde el comienzo de la solidificación. Utilizando cálculos numéricos de los gradientes y velocidades del frente *liquidus*, y aplicando las condiciones de más arriba para la transición en aleaciones Pb-2wt%Sn, se obtienen las

posiciones de la transición predichas para cuatro experiencias como se indica en la Figura 7 y en la Tabla 1. Como se puede observar, la mayor discrepancia es de 16%.

Tabla 1: Posiciones de la TCE predichas y medidas. Pb-2wt%Sn.			
Experiencia N°	TCE predicha (cm)	TCE medida (cm)	Error relativo %
1	5.016	4.5	10.28
2	6.55	5.5	16.03
3	8.11	7.5	7.52
4	10.64	9.5	10.71

CONCLUSIONES

Se propusieron ecuaciones constitutivas semiempíricas para el estudio de solidificación unidireccional de aleaciones Pb-Sn. Estas ecuaciones se acoplan al modelo térmico permitiendo la predicción de los principales parámetros de la macroestructura del lingote tales como: ancho y longitud columnar, posición de la transición de estructura columnar a equiaxial y tamaño de grano equiaxial.

El modelo térmico predice las temperaturas con una exactitud de \pm 3°C en la región cercana a la temperatura liquidus y \pm 5°C en las otras regiones.

La posición de la transición de estructura columnar a equiaxial se predice dentro de un 16% de error.

El ancho de los granos columnares disminuye con la inversa de la raíz cúbica de la velocidad de enfriamiento, similar al comportamiento del espaciado dendrítico secundario.



FIGURA 7. Comparación de la posición de la TCE predicha con las posiciones de la TCE experimentales. Pb-2%wtSn

La longitud de las columnas se puede estimar dentro de la zona pastosa a partir de las posiciones de las isotermas *liquidus* y *solidus* y sus velocidades obtenidas de los cálculos de temperatura.

La densidad final de los granos se puede estimar de los gradientes térmicos durante la solidificación. La densidad final incrementa con el gradiente después de la transición.

AGRADECIMIENTOS

Uno de los autores, Alicia E. Ares, agradece al CONICET por el soporte financiero.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Chalmers, B. *Principles of Solidification*, Wiley Editor, New York, NY. p. 255. 1964.

- 2. Hunt, J. D. Mater. Sci. Eng., 65: p.75-83. 1984.
- **3. Mahapatra**, R. B.; **Weinberg**, F. Metall Trans., 18B: p. 425-432. 1987.

4. Ziv, L; Weinberg, F. Metall. Trans., 20B: p. 731-734. 1989.

5. Ares, A. E.; Schvezov, C. E. Metall. Trans., 31A: p. 1611-1625. 2000.

6. Gandin, Ch. A. Acta Materialia, 48: p. 2483-2501. 2000.

7. Rappaz, M. Int. Met. Rev., 34: p. 93-123. 1989. 8. **Flood**, S. C.; **Hunt**, J. D., Appl. Sci. Res., 44: p. 27-42. 1987. **9.** Flood, S. C.; Hunt, J. D. J. Crystal Growth, 82: p. 552-560. 1987.

10. Brown, S. G. R.; Spittle, J. A. Mater. Sci.

Technolog., 5: p. 362-368. 1989.

11. Zhu, P.; **Smith**, R. W. Acta Metall. Mater., 40: p. 3369-3379. 1992.

12. Rappaz, M.; Gandin, Ch. A. Acta Metall. Mater., 41: p. 345-360. 1993.

13. Lowe, G. T. M. Sc. Thesis. The University of British Columbia. Canadá. 1990.

14. Gueijman, S. F.; **Ares**, A. E.; **Schvezov**, C. E. Light Metals 2000. p. 615-621. 2000.

15. Ares, A. E.; Gueijman, S. F.; Schvezov, C. E. Light Metals 2001. p.1078-1084. 2001.

16. Sánchez Sarmiento, G.; Apuntes de la Maestría en Matemática Aplicada. Misiones. Argentina. 1997.

17. Gueijman, S. F.; Ares, A. E.; Schvezov, C. E. *Programa Computacional Utilizando Ingeniería Inversa para el Cálculo de los Coeficientes de Transferencia Térmica en Solidificación Unidireccional*, Jornadas SAM 2000. En prensa. 2000.

18. Ares, A. E. Ph D. Thesis. UNSAM-CNEA. Buenos Aires. Argentina. 2000.

19. Gandin, C. H.; **Rappaz**, M. Acta Metall. Mater., 42: 2233-2246. 1994.

20. Kurz, W.; Fisher, D. J. Acta Metall., 29: p. 11-20. 1981.
21. Wang, C. Y.; Beckermann, C. Metallurgical and

Materials Transactions, 25 A: p. 1-13. 1994.

22. Jones, H. Mater. Sci. Eng., 65: p. 145-56. 1984.