

Análisis de la solidificación de aleaciones ZN-AL a partir del método de newton**Solidification analysis of ZN-AL alloys from the Newton method**

CRUZ-GUERRERO, Sara †, LAZARO-BECERRIL, Israel, MUNGUÍA-HUERTA, Jorge Eduardo, JUANICO-LORAN, Antonio y CRUZ-MEJIA, Hector *

Universidad Politécnica del Valle de México

ID 1^{er} Autor: Sara, Cruz-Guerrero / ORC ID: 0000-0003-0653-4268

ID 1^{er} Coautor: Israel, Lazaro-Becerril / ORC ID: 0000-0001-6122-2377

ID 2^{do} Coautor: Jorge Eduardo Munguia-Huerta / ORC ID: 0000-0003-1560-6059

ID 3^{er} Coautor: Antonio, Juanico-Loran / ORC ID: 0000-0002-3318-0074

ID 4^{to} Coautor: Hector, Cruz-Mejia / ORC ID: 0000-0002-2318-0074

DOI: 10.35429/JCPE.2019.18.6.1.7

Recibido: 20 de Enero, 2019; Aceptado 09 de Marzo, 2019

Resumen

El objetivo del presente trabajo fue establecer la relación entre el grado de subenfriamiento alcanzado por tres aleaciones Zn-Al de composición hipo eutéctica Zn-3% w Al, hiper eutéctica Zn-11% w Al y eutéctica Zn-6% w Al, durante la formación de la fase primaria y del microconstituyente eutéctico con la microestructura obtenida al final de la solidificación. El grado de subenfriamiento de las fases primaria y eutéctica fueron determinados a partir de la curva de enfriamiento de cada aleación obtenida mediante un termopar tipo K, insertado lateralmente en el centro de un molde metálico de acero inoxidable 304, de 4 cm de diámetro y 7.5 cm de largo. El termopar se conectó a un adquisidor de datos y a una computadora portátil registrando en ella los archivos digitales los cuales fueron procesados numéricamente mediante el método de Newton (NTA). Los resultados obtenidos muestran que la microestructura obtenida depende del grado de subenfriamiento alcanzado durante la solidificación primaria y eutéctica.

Aleaciones Zn-Al, Análisis de curvas de enfriamiento, Nucleación

Abstract

The undercoolings of the primary and eutectic phases were determined in three Zn-Al alloys by the experimental cooling curves associated. The compositions of the alloys considered in this study were Zn-3% wAl, Zn-6% w Al and Zn-11% w Al in order to determinate the influence of the primary phase in the morphology obtained by the eutectic microconstituent at the end of the solidification and its relationship with the undercooling registered in each step. The experimental cooling curves were obtained by a thermocouple type K inserted laterally at the center of a metallic mould of stainless steel 304, which dimensions were 4 cm of diameter and 7.5 cm of length. This thermocouple was connected to a data acquisition system and a computer in order to register these data in an electronic file. These data were processed following the algorithm of NTA method. The results obtained showed that a minor undercooling is associated with a lamellar eutectic morphology.

Zn-Al alloys, cooling curve analysis, nucleation

Citación: CRUZ-GUERRERO, Sara, LAZARO-BECERRIL, Israel, MUNGUÍA-HUERTA, Jorge Eduardo, JUANICO-LORAN, Antonio y CRUZ-MEJIA, Hector. Análisis de la solidificación de aleaciones ZN-AL a partir del método de newton. Revista de Energía Química y Física. 2019 6-18: 1-7

* Correspondencia del Autor (Correo electrónico: hcruzmejia@nube.unadmexico.mx)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

La solidificación de aleaciones metálicas constituye una de las etapas más importantes del proceso de fundición, debido a que este fenómeno determina en gran medida la microestructura y por consecuencia las propiedades mecánicas de la pieza fabricada. La solidificación es la transformación de fase a través de la cual un líquido se transforma en un sólido. En el caso de aleaciones hipo e hiper eutécticas este cambio ocurre en cuatro etapas características que son a) el enfriamiento del líquido, b) la formación de la fase primaria, c) la formación del microconstituyente eutéctico y d) el enfriamiento de la fase sólida.

La evolución de cada una de las etapas anteriormente señaladas puede ser descrita a través de una curva de enfriamiento mediante la identificación de los cambios en la tendencia de la temperatura en función del tiempo. Estos cambios son más notorios si se emplea a la primera derivada numérica de la temperatura con respecto al tiempo (dT/dt), lo que permite definir con claridad el inicio y fin de cada una de ellas. En el caso de las etapas correspondientes a la formación de la fase primaria y del eutéctico hay dos fenómenos importantes a estudiar, estos son la nucleación y el crecimiento. En el caso de la fase primaria (α o β) la nucleación ocurre principalmente por impurezas contenidas en el metal líquido lo cual facilita la formación de núcleos de fase sólida en el seno del líquido.

La facilidad con que se forman estos núcleos está directamente relacionada con el subenfriamiento registrado en la curva de enfriamiento. Este último parámetro es la diferencia en la temperatura del metal líquido con respecto a la temperatura de equilibrio predicha por el diagrama de fases, si el subenfriamiento es grande la formación de núcleos enfrenta grandes obstáculos energéticos para su formación, en cambio si el subenfriamiento es pequeño es indicativo de que los núcleos se forman con relativa facilidad. Posterior a la nucleación, se encuentra la etapa de crecimiento en la cual una vez que el metal alcanza su subenfriamiento máximo, comienza a sufrir un calentamiento denominado recalcancia, el cual proseguirá hasta que los brazos dendríticos asociados al sólido entran en contacto.

Después de la formación de la fase primaria, comienza la nucleación del microconstituyente eutéctico a través de la fase primaria previamente formada, si la fase primaria favorece esta etapa se registra un subenfriamiento pequeño, en cambio si un subenfriamiento grande es registrado las barreras energéticas a superar para la formación del eutéctico son mayores, estas tendencias están presentes en la solidificación del sistema Al-Zn. Cabe señalar que un estudio al respecto ha sido realizado mediante la técnica de DSC (Calorimetría diferencial de barrido por sus siglas en inglés) en la cual se analizó el fenómeno de la nucleación no recíproca en aleaciones de composición similar a las analizadas en el presente trabajo (Bluni et al, 1995).

La técnica de DSC es una técnica analítica para la caracterización térmica de materiales (Pope et al, 1977), la cual presenta el inconveniente de trabajar en condiciones controladas y con muestras pequeñas, lo que hace inviable su aplicación para el control de calidad del proceso de fundición en aleaciones comerciales. En este sentido, el análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora ha surgido como una alternativa para el control de calidad de aleaciones base aluminio

(Mostafapoor S. et al, 2016) y hierros colados (Stefanescu D. 2015). Por lo anteriormente expuesto, el presente trabajo busca sentar las bases para la implementación de la técnica de análisis térmico asistido por computadora a través del estudio de un sistema conocido con miras a comprobar su capacidad de reproducir las tendencias mostradas por la técnica de DTA y aplicarlo posteriormente al control de calidad de aleaciones comerciales.

Metodología

Procedimiento experimental

Lingotes de aluminio y zinc de pureza comercial fueron pesados con el fin de obtener 600 g para cada una de las aleaciones consideradas en este estudio. Posteriormente las aleaciones fueron introducidas a un horno eléctrico en el cual fueron fundidas a una temperatura 70 °C por encima de la temperatura de liquidus determinada a partir del diagrama de fases Al-Zn.

Una vez que la temperatura de trabajo fue alcanzada, se procedió a desalojar al crisol con la carga de cada aleación con el fin a proceder a su vaciado al interior de un molde de acero inoxidable cuyas dimensiones fueron de 4.1 cm de diámetro y 7.6 cm de diámetro en cuyo costado se inserto un termopar tipo K con el fin de registrar la temperatura de cada aleación a través del tiempo. Cabe señalar que el termopar a su vez fue conectado a una tarjeta de adquisición de datos la cual se enlazo a una computadora portátil la cual almaceno cada uno de los datos en un archivo digital a una frecuencia de 10 Hz, para su posterior tratamiento numerico a través del método de Newton el cual es descrito en la siguiente sección.

Al termino de la solidificación de cada aleación se procedio a efectuar la extracción del cilindro solido. Cada cilindro fue cortado transversalmente a la altura del termopar con el fin de efectuar en esa zona la preparación metalográfica correspondiente.

A continuación, las muestras fueron pulidas y posteriormente atacadas mediante nital 2 con el fin de revelar su estructura mediante su observación en un microscopio óptico.

Un esquema del dispositivo experimental empleado para la obtención de las curvas experimentales se muestra en la figura 1.



Figura 1 Dispositivo experimental

Procedimiento numérico

El análisis térmico newtoniano propuesto por (Upadhy K.G-Stefanescu D. et al, 1989) (NTA por sus siglas en inglés) constituye el algoritmo más sencillo para el tratamiento numérico de una curva de enfriamiento. La principal hipótesis que sustenta a este algoritmo es suponer que el metal no experimenta gradientes térmicos en su interior durante cada una de las etapas asociadas a la solidificación.

Considerando lo anterior, un balance de energía volumétrico es aplicado al interior del sistema bajo estudio.

$$\frac{Q_{ex}}{M} + L_f \frac{df_s}{dt} = C_v \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

Donde Q_{ex} es el flux de calor transferido desde el metal hacia el molde (W/m^2), M es el módulo de la pieza metálica, L_f es el calor latente de solidificación por unidad de volumen (J/m^3), f_s es la fracción sólida, df_s/dt es la rapidez de solidificación (s^{-1}), C_v es la capacidad calorífica volumétrica del metal ($J/m^3 \text{ } ^\circ C$) y dT/dt es la rapidez de enfriamiento ($^\circ C/s$).

La ecuación (1) puede ser reescrita en términos de los flujos volumétricos de calor (W/m^3) presentes en el sistema.

$$Q_t + Q_g = Q_a \quad (2)$$

Donde Q_t es el flujo de calor volumétrico instantáneo transferido desde el metal hacia el molde, Q_g es el flujo de calor latente por unidad de volumen liberado durante la solidificación y Q_a es el flujo de calor volumétrico acumulado al interior del metal. Considerando a la ecuación (1) el termino correspondiente al calor generado puede ser reescrito como:

$$Q_g = C_v \frac{dT}{dt} - \frac{Q_t}{M} = C_v \left(\frac{dT}{dt} - LB \right) \quad (3)$$

La ecuación (3) representa el fundamento básico para el análisis térmico newtoniano, el cual establece que la cantidad de calor generada durante la solidificación equivale al producto de la capacidad calorífica volumétrica del metal por la diferencia entre la primera derivada de la temperatura respecto al tiempo determinada experimentalmente y una hipotética evolución de la velocidad de enfriamiento denominada línea base (LB). La línea base muestra como seria la evolución de la rapidez de enfriamiento en el supuesto de que el termino asociado al calor latente liberado durante la solidificación no estuviera presente en el sistema real.

Cabe señalar que el termino asociado al flujo de calor generado (Q_g) es no nulo durante la etapa de solidificación en la cual los fenómenos de nucleación y crecimiento se presentan. Bajo esta perspectiva es necesario definir los tiempos correspondientes al inicio y fin de la solidificación con el objetivo de establecer el intervalo temporal en el cual esta transformación de fase se lleva a cabo.

Asimismo, el tiempo transcurrido antes del inicio de solidificación (t_{is}) permite establecer la tendencia que la línea base tendría durante el enfriamiento del líquido mientras que para tiempos superiores al fin de solidificación (t_{fs}) la forma de la línea durante el enfriamiento del sólido sería equivalente a la primera derivada de la temperatura respecto al tiempo.

A continuación, se describe el procedimiento más riguroso para determinar la forma de la línea base, en este sentido cabe señalar que existen diversas propuestas para tal fin, todas ellas basadas en una interpolación entre las tendencias mostradas por la primera derivada de la temperatura respecto al tiempo antes y después del inicio de la solidificación. El procedimiento descrito a continuación planteado por Barlow V.O. y Stefanescu D.M, (1997) que la línea base sea calculada a partir de la adecuación numérica de la curva de enfriamiento con la finalidad de obtener los coeficientes numéricos de ecuaciones del tipo indicado por la ecuación (4).

$$T = a + b \exp(-ct) \quad (4)$$

Para este propósito dos secciones de la curva de enfriamiento fueron consideradas, una correspondiente al enfriamiento del líquido antes del inicio de solidificación y la otra asociada al enfriamiento del sólido después del fin de solidificación. Ambas secciones fueron tratadas numéricamente tomando en cuenta alrededor de un 5% de los puntos experimentales ubicados antes del tiempo de inicio de solidificación (t_{is}) y después del tiempo de fin de solidificación (t_{fs}) utilizando una frecuencia de adquisición de 10 Hz.

La ecuación (4) fue derivada numéricamente para generar dos funciones que describen la rapidez de enfriamiento del líquido (LB_L) y del sólido (LB_S). Mientras que durante la etapa de solidificación la línea base es calculada por medio de la ecuación (5)

$$LB = LB_L(1 - f_s) + LB_S f_s \quad (5)$$

Posterior a esta etapa, una interpolación exponencial es realizada considerando estos dos puntos, por lo que la línea base podrá ser representada a través de la ecuación.

$$\frac{dT}{dt} = X \exp(Yt) \quad (6)$$

El cálculo de los coeficientes X y Y implica la resolución de un sistema lineal de dos ecuaciones cuya solución permite la estimación de los coeficientes X y Y. Una vez conocidas LB y dT/dt en el intervalo de tiempo comprendido entre t_{is} y t_{fs} , el calor latente volumétrico generado instantáneamente durante la solidificación (Q_g) puede ser calculado a través de la ecuación (3). Por consiguiente, el calor latente asociado a la solidificación es estimado como la integración del área comprendida entre LB y dT/dt como se indica en la ecuación (7)

$$L_f = \int_{t_{is}}^{t_{fs}} C_v \left(\frac{dT}{dt} - LB \right) dt \quad (7)$$

Con base en lo anterior la fracción sólida (f_s) al tiempo t puede ser estimada mediante la ecuación (8).

$$f_s = \frac{1}{L_f} \int_{t_{is}}^{t_{fs}} C_v \left[\frac{dT}{dt} - LB \right] dt \quad (8)$$

Cabe señalar que la capacidad calorífica volumétrica (C_v) del sistema sólido-líquido durante la solidificación es calculada utilizando un promedio ponderado de las capacidades volumétricas de las fases sólida y líquida, siendo el término de ponderación, la fracción sólida al tiempo t. Este cálculo se resume en la ecuación (9)

$$C_v = \rho_L C_{pL}(1 - f_s) + \rho_S C_{pS}(f_s) \quad (9)$$

Los valores considerados para las densidades y capacidades caloríficas correspondientes a las fases sólida y líquida (ρ_s , ρ_L , C_{pS} y C_{pL}) para cada uno de los componentes de las aleaciones analizadas se muestran en las tablas 1 y 2 respectivamente.

Elemento	ρ líquido (Kg/m ³)	ρ sólido (Kg/m ³)	Ref
Aluminio	2600	2700	Crawley A., 2013
Zinn	6367	7130	Crawley A., 2013

Tabla 1 Valores de las densidades en estado sólido y líquido

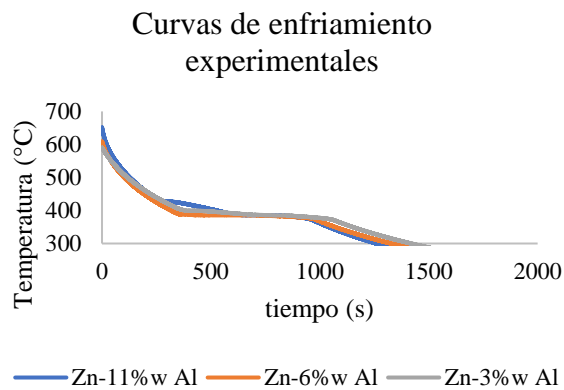
Elemento	C_p líquido (J/Kg °C)	C_p sólido (J/Kg °C)	Ref
Aluminio	1085	1210	Kubaschewsk y O-Alcock C.B., 1979
Zinc	494	461	Kubaschewsk y O-Alcock C.B., 1979

Tabla 2 Valores de las capacidades caloríficas en estado sólido y líquido

CRUZ-GUERRERO, Sara, LAZARO-BECERRIL, Israel, MUNGUÍA-HUERTA, Jorge Eduardo, JUANICO-LORAN, Antonio y CRUZ-MEJIA, Hector. Análisis de la solidificación de aleaciones ZN-AL a partir del método de Newton. Revista de Energía Química y Física. 2019

Resultados

Las curvas de enfriamiento obtenidas para las tres aleaciones se muestran a continuación en la grafica 1.



Grafica 1 Curvas de enfriamiento experimentales

La determinación de los puntos característicos de la curva de enfriamiento es realizada mediante el uso de la primera derivada de la curva de enfriamiento (dT/dt) y su cotejo con la curva de enfriamiento que le dieron origen (Cruz, 2007).



Figura 2 Determinación de temperaturas características. Los resultados obtenidos a partir de este análisis son resumidos en la tabla 1

Cabe señalar que los valores para la temperatura eutéctica son alrededor de 385.3 °C el cual muestra una ligera discrepancia con respecto a la señalada por el diagrama de fases que es de 381 °C.

Por otra parte, en el caso de la aleación eutéctica se presentó la solidificación primaria lo que establece que la pureza de los metales usados puede influir en estas temperaturas.

Los resultados para el punto de inicio de solidificación determinado por el tiempo y temperatura correspondiente a esta etapa se muestran en la Tabla 3.

Aleación	Tiempo de inicio de solidificación (s)	Temperatura de inicio de solidificación (°C)
Zn-3% w Al	336.0	409.85
Zn-6% w Al	350.7	389.28
Zn-11% w Al	244.0	438.22

Tabla 3 Punto de inicio de solidificación para cada aleación bajo estudio

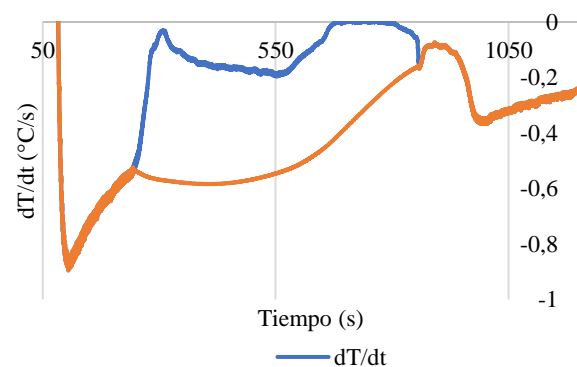
Con base en los criterios establecidos anteriormente los subenfriamientos correspondientes a las fases primaria y eutéctica para cada aleación analizada se muestran resumidos en la tabla 4

Aleación	ΔT primario (°C)	ΔT eutéctico (°C)
Zn-3% w Al	14.2	5.1
Zn-6% w Al	3.46	0.5
Zn-11% w Al	12.1	6.6

Tabla 3 Subenfriamientos asociados a la formación de las fases primarias y eutécticas de inicio de solidificación para cada aleación bajo estudio

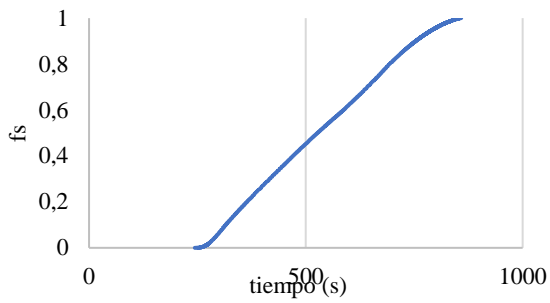
Al aplicar el algoritmo del método de Newton se generan las curvas correspondientes a la rapidez de enfriamiento y su correspondiente línea base para una aleación Zn-11% w Al.

Línea base y rapidez de enfriamiento (dT/dt) en función del tiempo

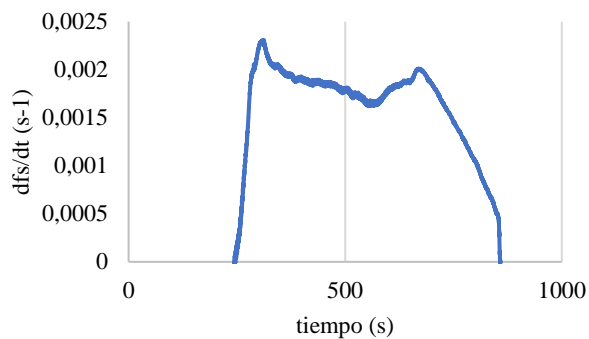


Grafica 3 Línea base (LB) y rapidez de enfriamiento (dT/dt) para una aleación Zn-11% w Al

Con los datos anteriores se determinan la evolución de la fracción sólida (f_s) así como la rapidez de solidificación (df_s/dt) en función del tiempo ilustradas respectivamente por las graficas 4 y 5.



Grafica 4 Evolución de la fracción sólida en función del tiempo



Grafica 5 Velocidad de solidificación en función del tiempo para una aleación Zn-115wAl

Al analizar la figura 5, es posible establecer que en la etapa de la formación de la fase primaria rica en aluminio un pico indicativo de la súbita nucleación de las dendritas de esta fase aparece, seguido de ello un descenso paulatino en los valores de la velocidad de formación de sólido (dfs/dt) es apreciada hasta alcanzar un mínimo, punto en el cual la nucleación del microconstituyente eutéctico comienza. Como muestra de ello un nuevo máximo es alcanzado el cual corresponde al crecimiento del eutéctico. Posterior a este máximo dfs/dt disminuye paulatinamente hasta que cesa por completo, momento en el cual la solidificación concluye.

Las microestructuras obtenidas para cada una de las aleaciones se muestran en las figuras 3, 4 y 5 correspondientes a las aleaciones hipoeutéctica Zn-3%w Al, eutéctica Zn-6%w Al e hipereutéctica Zn-11%w Al, tomadas a 200 aumentos mediante microscopía óptica.

En la figura 3 es posible apreciar los granos de zinc rodeados del microconstituyente eutéctico (fase oscura). Por otra parte, la figura 4 muestra la microestructura de la aleación eutéctica en ella es posible apreciar la presencia de pequeñas colonias de dendritas de aluminio, inmersas en el microconstituyente eutéctico, indicativo de que la composición eutéctica fue ligeramente sobrepasada.

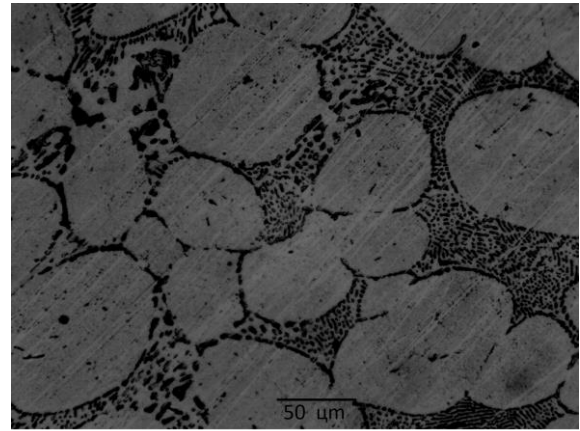


Figura 3 Microestructura de la aleación hipoeutéctica Zn-3%w Al

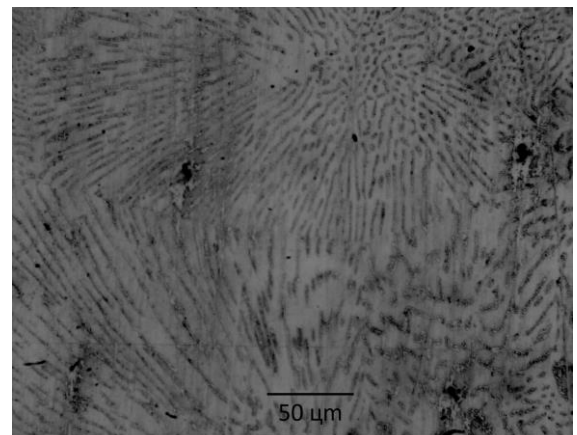


Figura 4 Microestructura de la aleación eutéctica Zn-6%w Al

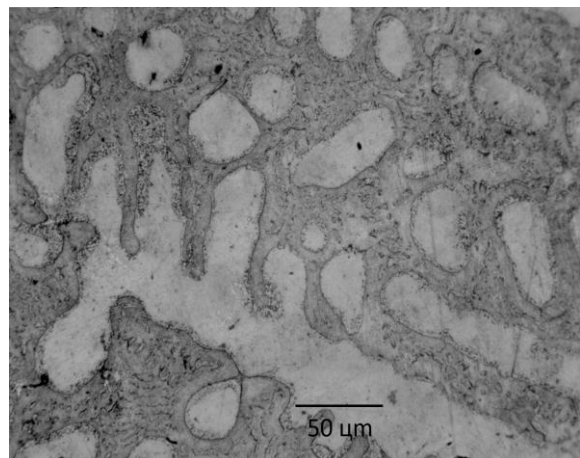


Figura 5 Microestructura de la aleación hipereutéctica Zn-11%w Al

En la figura 5, se muestra la microestructura de la aleación Zn-11%w Al en la cual se puede apreciar la presencia de dendritas claras de aluminio alrededor de las cuales se encuentra el microconstituyente eutéctico de tonalidad oscura.

Conclusiones

El presente trabajo mostro la metodología para la implementación del análisis térmico asistido por computadora en el sistema Zn-Al a través del método de Newton.

Los resultados obtenidos muestran que un pico correspondiente a cada una de las fases implicadas puede ser registrado y asociado a la formación de cada una de ellas tal como técnicas analíticas de análisis térmico (DTA, DSC) lo hacen.

Por otra parte, la influencia que la fase primaria tiene sobre la forma adoptada por el microconstituyente eutéctico y el subenfriamiento eutéctico no puede ser definida con claridad debido a que no se aprecia una morfología predominante del mismo a lo largo de las muestras analizadas.

Referencias

Barlow V.O., Stefanescu D.M., 1997. Computer aided Cooling Curve analysis revisited. Transactions of American Foundrymen's Society, 105, 349-354

Bluni S.T., M. R. Notis A. R. Marder (1995) Nucleation characteristics and microstructure in off-eutectic Al - Zn alloys. Acta Metallurgical and Materialia 43 (5). p. 1775 1782

Crawley A.F., 1974. Densities of liquid metals and alloys. International Metals. Reviews, 19, 32-48

Cruz H. Estudio de la cinética de la solidificación equiaxial dendrítica y eutéctica a partir del análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora, Tesis de Doctorado, 2007

Kubaschewky O. Alcock C.B. 1979. Metallurgical Thermochemistry. Pergamon Press, New York

Mostafapoor S, Malekan M, Emany M, (2016) Thermal analysis study on the grain refinement of Al-15Zn-2.5Mg-2.5Cu alloy Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 127(3), p 1941-1952 7.

Pope M. I. and. Judd M. J: "Differential Thermal Analysis", London, Heyden, Academic Press 1977.

Stefanescu, Doru (2015) Science and Engineering of Casting Solidification, 3a ed, USA, Springer Pub.

Upadhya K.G., Stefanescu D., Lieu K., Yeager D.P. 1989. Computer aided cooling curve analysis: Principles and applications in metal castings. Transactions of American Foundrymen's Society., 97, 61-66