

# TRANSICIÓN COLUMNAR A EQUIAXIAL EN ALEACIONES PLOMO ESTAÑO. PRIMEROS AVANCES.

A.E. Ares\*\* And C.E. Schvezov\*

Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Misiones-CONICET  
Félix de Azara 1552, (3300) Posadas, Misiones FAX: (0752) 25414 TEL: (0752) 37094  
E-MAIL: schvezov @ fceqyn.unam.edu.ar

En el presente trabajo se presentan los resultados de las mediciones de gradientes térmicos delante de la interfaz sólido-líquido en aleaciones de bajo punto de fusión (plomo - estaño) solidificadas unidireccionalmente durante la transición columnar equiaxial. Las condiciones de solidificación resultaron en un rango de estructuras que abarcaron desde estructuras completamente columnares a completamente equiaxiales. Se analizaron los gradientes y las velocidades de solidificación en función de los parámetros del proceso como ser la composición de la aleación y la velocidad de enfriamiento.

In the present paper results of temperature gradients measured ahead of the solid-liquid interface during directional solidification are reported for low melting point alloys (lead-tin). The solidification conditions were such that the solidification structures covered a range from completely columnar to completely equiaxed. The temperature gradients and the solidification velocities during the transition were studied as a function of alloy composition and cooling rate.

## I. INTRODUCCIÓN.

En aleaciones solidificadas direccionalmente, la posición de la transición de estructura columnar a equiaxial (TCE) depende de la distribución de temperaturas en el sistema, ocurre cuando se alcanza un gradiente de temperatura crítico en aleaciones Al-Cu<sup>(1,2)</sup> y Sn-Pb<sup>(3,4)</sup>.

La presente investigación se realiza a fin de determinar los gradientes de temperatura en el líquido adelante de la interfaz sólido-líquido, mediante la medición de temperaturas utilizando termocuplas calibradas en aleaciones Pb-Sn. Los parámetros más importantes del análisis constituyen la composición de las aleaciones, la velocidad de enfriamiento y la estructura de solidificación.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS.

Para obtener las probetas con las aleaciones se utilizó un equipo de solidificación direccional que consta básicamente de un equipo para calentamiento o fusión, un sistema de control y regulación de temperatura, un sistema de extracción calórica direccional, un sistema de medición de temperaturas y uno de adquisición de datos experimentales.

### Sistema de Calentamiento :

El sistema de calentamiento está constituido por un horno eléctrico de resistencias, del tipo cilíndrico y disposición vertical, el cual se conectó a un transformador de voltaje variable accionado por un controlador de temperatura on-off conectado a una termocupla tipo K (Chromel-Alumel) a fin de medir la temperatura de la pared interior del horno cercana a las resistencias eléctricas.

\*\* Becaria del CONICET

Sistema de extracción calórica direccional:

Para obtener la solidificación direccional de las aleaciones, se construyó un sistema de extracción calórica que consta de un serpentín de cobre para la circulación del refrigerante desde la parte inferior del horno. Como refrigerante se utiliza agua cuyo caudal se puede variar a voluntad. Además, la extracción calórica se puede controlar mediante la colocación de discos de diversos materiales y espesores entre el serpentín y la base del molde.

Sistema de medición de temperaturas y adquisición de datos:

Para la adquisición de los datos de temperatura se utilizó un adquirente de datos (Datalogger) modelo MM900 marca ELE International que dispone de 32 canales analógicos y cuatro canales digitales<sup>(5)</sup>.

Un sensor de temperatura ambiente se conectó a uno de los canales analógicos del adquirente a fin de monitorear la temperatura ambiente del laboratorio cada minuto durante las experiencias. Se conectaron siete termocuplas del tipo K (Chromel-Alumel) a siete de los canales analógicos del datalogger<sup>(6)</sup>. Una de las termocuplas se conectó en paralelo con las restantes, a fin de ser utilizada como punta fría del sistema de medición de temperaturas. Cada termocupla fue insertada en cilindros cerámicos y enfundada en capilares de vidrio a fin de evitar el contacto con el material al fundir y al solidificar.

En la figura 1. se muestra el horno del sistema de calentamiento junto con el sistema de refrigeración, la disposición de la termocupla del controlador y las termocuplas del sistema de medición de temperaturas. Para lograr la extracción calórica direccional desde la parte inferior de las probetas se coloca un disco adosado al serpentín de refrigeración.

Los moldes de vidrio conteniendo las aleaciones se apoyaron directamente sobre el disco del sistema de refrigeración. Todo el sistema se aisló convenientemente mediante discos de amianto en la parte superior y lana de vidrio a fin de evitar pérdidas de calor por la parte superior del horno.

En el adquirente de datos cada termocupla está conectada en paralelo con la termocupla que actúa como punta fría y la cual se mantiene durante las experiencias en un baño agitado de agua desmineralizada y hielo en equilibrio. Las señales analógicas son almacenadas en el datalogger y transferidas a una computadora mediante una conexión RS232.

El sistema de control de temperaturas del horno, consta de un controlador, un relevador eléctrico y un autotransformador variable.

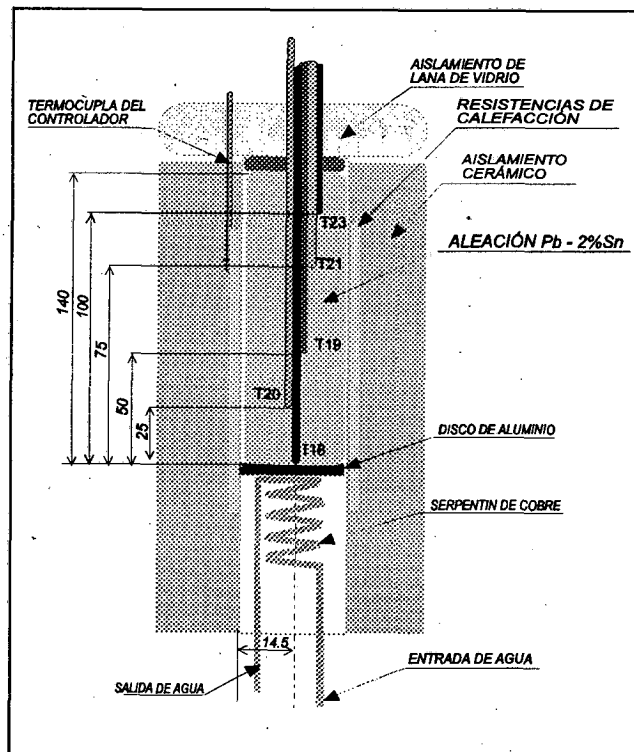


Figura 1. Esquema del dispositivo experimental.

Se calibró cada termocupla utilizando agua desmineralizada en equilibrio con hielo (0°C), y determinando los puntos de fusión del plomo de 99.9% de pureza y estaño de 99.999%. Primero se midió la temperatura de fusión del plomo y luego la del estaño, en cada experiencia se midió la temperatura del cero de referencia mediante tres termocuplas. Con los valores promedios del cero de referencia de las tres termocuplas, cada valor medido fue corregido por el correspondiente valor de la temperatura promedio de la punta fría para cada instante. Las lecturas se tomaron a intervalos de un minuto. A partir de los valores corregidos por las variaciones en la temperatura del cero de referencia se determinó la diferencia entre las temperaturas teóricas de fusión de cada elemento y dichos valores ( $\Delta T$ ). Esta diferencia promedio permite corregir los valores medidos durante las experiencias. En la tabla 1. se resumen los valores de  $\Delta T$  calculados para cada termocupla tanto para el plomo como para el estaño. En función de los valores medidos y los teóricos se determinaron las rectas de regresión calculadas para cada termocupla que se utilizan para corregir las temperaturas medidas por cada termocupla mediante el software de adquisición de datos.

Haciendo la diferencia entre la temperatura promedio del plató y la temperatura teórica de fusión, el error máximo en las mediciones de temperatura es de  $\pm 0.4^\circ \text{C}$ . La calibración de las termocuplas y la mejora implementada para la corrección de los valores de la temperatura medida por pequeñas variaciones en la temperatura del cero de referencia, permitió reducir los errores en la determinación de las temperaturas (típicamente de un 2% para este tipo de termocuplas) a errores relativos porcentuales menores al 0.2%. Sin embargo, algunas fluctuaciones ocasionales en  $\pm 0.5^\circ \text{C}$  fueron detectadas especialmente a altas temperaturas, posiblemente debidas a: a) variaciones de la diferencia de temperaturas entre las uniones termocuplas - cables de compensación próximos a la unión fría. b) interferencias por corrientes parásitas que ingresan al sistema de medición desde el horno y/o desde la computadora a pesar de que todos los dispositivos fueron convenientemente conectados a tierra.

Con el sistema de medición y adquisición de datos se midieron las temperaturas durante la solidificación direccional de las aleaciones mediante termocuplas calibradas colocadas en el interior de las probetas cilíndricas a diferentes alturas desde la base y en el centro de las mismas, como se indica en la figura 2.

TABLA 1. VALORES DE DELTA T CALCULADOS PARA LA CORRECCIÓN DE CADA TERMOCUPLA A LAS TEMPERATURAS DE FUSIÓN DEL PLOMO Y DEL ESTAÑO, RECTAS DE CALIBRACIÓN Y CONSTANTES DE TIEMPO.

Termocupla	$\Delta T$ promedio del estaño (a $231.9^\circ \text{C}$ )	$\Delta T$ promedio del plomo (a $327.4^\circ \text{C}$ )	Recta de regresión	Constante de tiempo (s)
T18	-3.424	-2.081	$Y = 0.989X + 0.438$	9
T19	-4.901	-2.081	$Y = 0.989X - 0.364$	8
T20	-2.862	-0.971	$Y = 0.994X - 0.158$	12
T21	-2.868	-2.072	$Y = 0.988X + 0.881$	8
T22	-0.079	-1.116	$Y = 0.993X + 1.105$	19
T23	-0.279	-1.674	$Y = 0.993X + 0.691$	13

Donde: X = temperatura teórica ( $^\circ \text{C}$ )  
Y = temperatura medida ( $^\circ \text{C}$ )

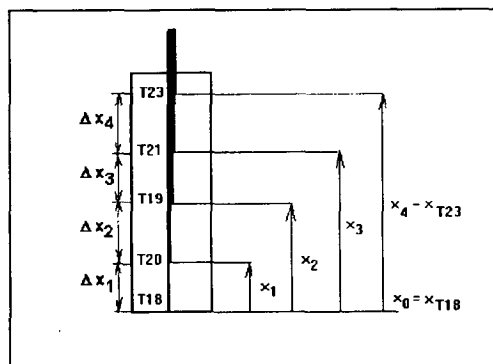


Figura 2. Disposición de las termocuplas utilizada en las experiencias.

Las temperaturas se midieron cada 10 segundos registrándose dichos valores durante todas las experiencias. Los datos fueron almacenados en la memoria del equipo de adquisición de datos (datalogger) y transferidos a una computadora personal mediante una conexión RS 232.

Luego de la calibración de las termocuplas y de la configuración del datalogger se efectuó el tratamiento estadístico de los valores medidos tomando los promedios en intervalos de un minuto de los valores adquiridos cada 10 segundos<sup>(7)</sup>.

A fin de conocer el funcionamiento del horno, es decir, conocer la distribución de temperaturas en el horno y el flujo de calor se realizó la determinación de los gradientes de temperatura radiales y longitudinales en el horno con y sin carga<sup>(8,9)</sup>.

Se utilizaron tres tipos de moldes de vidrio; cilíndricos rectos, cilíndricos con estrangulamiento y moldes cilíndricos rectos con un cono de vidrio

invertido soldado en su parte interna. Los moldes de vidrio se recubrieron con una película de carbón activado a fin de simular las condiciones de solidificación durante la colada y para evitar que el material esté en contacto con el vidrio. El recubrimiento interno de los moldes se efectuó a partir de la evaporación de una solución de carbón activado y acetona.

Luego de la solidificación se cortaron las probetas en dirección longitudinal, se pulieron con lijas de diferente granulometría y se atacaron químicamente mediante una solución conteniendo 4 partes de ácido nítrico, 3 partes de ácido acético glacial y 16 partes de agua a una temperatura de entre 38 y 42 °C durante aproximadamente 10 minutos<sup>(10)</sup>.

Se determinaron las posiciones en las que ocurrió la transición de estructura columnar a equiaxial en probetas, las que se presentaron entre 4.5 y 10 cm desde la base.

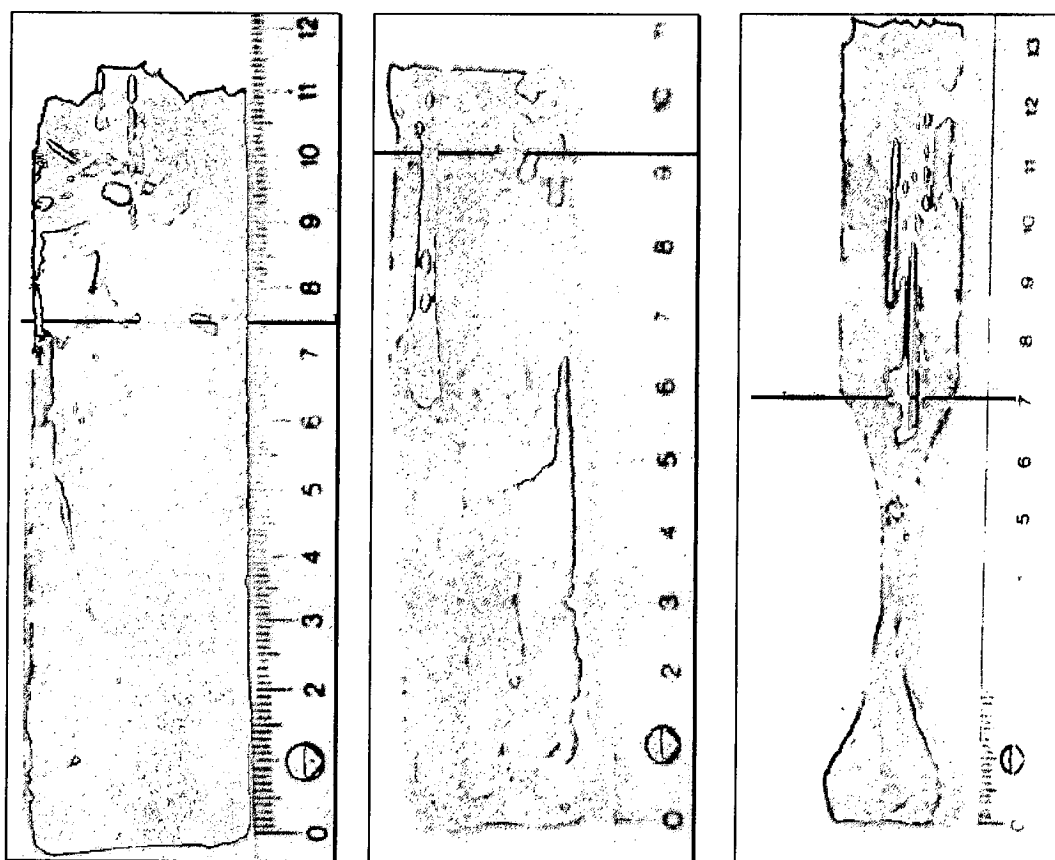


Figura 3. Macrografías correspondientes a distintas probetas de aleaciones Pb-2%Sn.

- a) Experiencia N° 6. Probeta cilíndrica recta, la transición columnar a equiaxial ocurre a 7.5 cm de la base.
- b) Experiencia N° 5. Probeta cilíndrica recta, la transición columnar a equiaxial ocurre a 10 cm de la base.
- c) Experiencia N° 3. Probeta con estrangulamiento, la transición columnar a equiaxial ocurre a 7 cm de la base.

En la figura 3. se observa la posición de la transición de estructura en algunas probetas cilíndricas rectas y con estrangulamiento de aleaciones Pb-2%Sn.

Para cada experiencia, a partir de los valores de temperatura medidos en función del tiempo y de las posiciones de cada termocupla se calcularon: las velocidades de enfriamiento, las velocidades de solidificación, y los gradientes de temperatura promedios en el líquido y en el sólido.

### III. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

#### Velocidades de enfriamiento.

Las velocidades de enfriamiento en estado líquido de la aleación se determinan tomando los valores promedios de las pendientes de las gráficas temperatura vs. tiempo para cada termocupla en las aleaciones Pb-2%Sn en estado líquido, utilizando la misma geometría cilíndrica de las probetas para efectuar la comparación. En la figura 4. se observa la variación de la temperatura en función del tiempo registrada para cada termocupla en una dada experiencia, durante la solidificación direccional de una aleación Pb 2% Sn. La respuesta de las cuatro termocuplas que se encuentran en la zona columnar, es diferente a la respuesta de la termocupla ubicada en la zona equiaxial. La termocupla T23 ubicada en la zona de crecimiento equiaxial mide una recalcancia que no fue detectada por las otras termocuplas ubicadas en las zonas de crecimiento columnar.

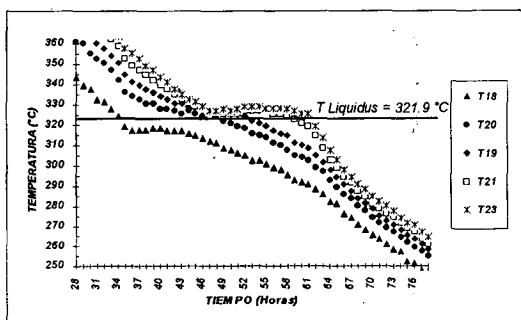


Figura 4. Variación de la temperatura vs. el tiempo durante la solidificación de una aleación Pb-2%Sn.

Un resumen de las velocidades de enfriamiento calculadas en las distintas experiencias y las longitudes promedio de las zonas columnares medidas a partir de la base de las probetas para cada una de las probetas se observa en la tabla 2.

Se puede apreciar en la tabla 2. que a medida que se aumenta la velocidad de enfriamiento en el líquido aumenta la longitud de la zona columnar.

#### Velocidades de solidificación.

Las velocidades de solidificación se determinan a partir de los tiempos determinados para el inicio y el fin de la solidificación y a partir de las posiciones de las termocuplas. Con los datos obtenidos se elaboran gráficos de posición de la interfaz en función del tiempo para cada termocupla o velocidad de solidificación como se muestra en la figura 5.

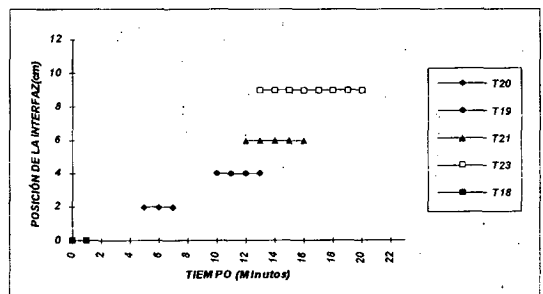


Figura 5. Posición de la interfaz vs. tiempo durante la solidificación de una aleación Pb-2%Sn.

La posición de la interfaz en función de la diferencia de tiempos para cada termocupla durante la solidificación permite determinar la velocidad de solidificación local como se muestra en la figura 6.

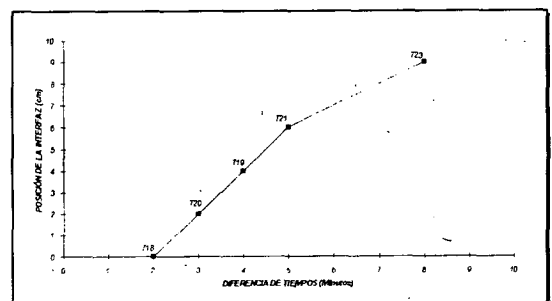


Figura 6. Posición de la interfaz vs. diferencia de tiempos durante la solidificación de una aleación Pb-2%Sn.

TABLA 2: VELOCIDADES DE ENFRIAMIENTO PROMEDIOS Y LAS CORRESPONDIENTES LONGITUDES DE LA ZONA COLUMNAR DETERMINADAS A PARTIR DE LA BASE.

Número de experiencia	Velocidad de enfriamiento promedio (°C/min)	Longitud de la zona columnar		
		mínima (cm)	máxima (cm)	promedio (cm)
2	3.93	3.7	4.5	4.1
1	4.50	4.5	5.5	5.0
6	4.80	7.5	8.0	7.75
5	5.55	9.5	10.0	9.75

### Gradientes.

Los gradientes de temperatura para cada par de termocuplas contiguas se calculan como el cociente entre la diferencia de temperaturas a la diferencia de distancias entre termocuplas. Considerando que los errores en la medición de las temperaturas son de  $\Delta T \cong 0.5^\circ C$  y que el error en la medición de la distancia entre termocuplas es  $\Delta X = 0.1cm$  el error en el gradiente medido será:

$$\Delta G = \frac{G}{T_{i-1} - T_i} + 0.04 \cdot G$$

En la figura 7. se puede observar la gráfica de la variación de los gradientes en función del tiempo obtenidas en una dada experiencia para cada par de termocuplas contiguas en el intervalo de temperaturas entre el inicio y el fin de la solidificación que comprende un período de aproximadamente 30 minutos. En la figura se indica con una línea y con un número de la termocupla utilizada el instante de inicio del plató que detecta cada termocupla según su posición en la probeta.

De acuerdo con la posición de la transición de estructura en la probeta interesan analizar los gradientes  $G_3$  y  $G_4$ . Como se observa en la figura 7, el gradiente  $G_3$  al igual que  $G_1$  y  $G_2$  se mantiene en valores muy altos, siendo su valor mínimo de  $4^\circ C/cm$  a los 18 min, instante en que termina de solidificar la zona donde se encuentra la termocupla T19. El gradiente  $G_4$  comienza con un valor de  $3^\circ C/cm$  donde está la termocupla T18, cuando el frente de solidificación pasa por la termocupla T20 su valor es de  $1.5^\circ C/cm$ . Desciende a  $1^\circ C/cm$  al pasar la T19. En el punto crítico donde ocurre la transición su valor es  $0.5^\circ C/cm$ , el valor mínimo de  $0^\circ C/cm$  se obtiene un minuto después cuando el frente de solidificación está en la posición de la termocupla T23. Finalmente cuando todo solidifica el gradiente  $G_4$  alcanza un valor máximo de  $4.5^\circ C/cm$ .

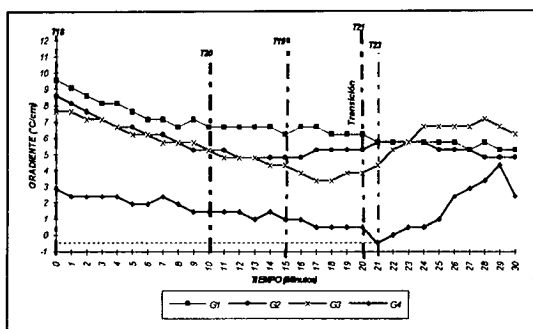


Figura 7. Gráfica de los gradientes vs. el tiempo durante la solidificación de una aleación Pb-2%Sn.

En la figura 8. se pueden observar los gradientes en el instante en el cual el frente de solidificación se encuentra entre las termocuplas en función de la posición entre termocuplas para distintas experiencias en aleaciones de Pb 2% Sn.

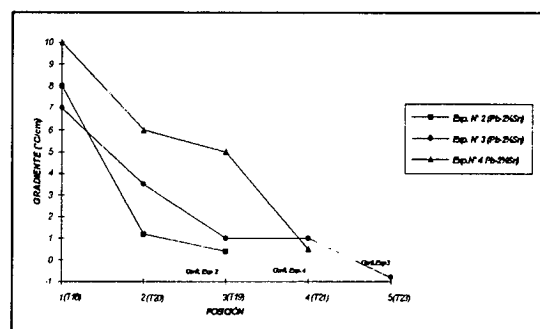


Figura 8. Gradientes vs. posición entre termocuplas durante la solidificación de diversas aleaciones Pb-2%Sn.

De acuerdo a los valores del gradiente determinados en la zona de transición se puede concluir que la TCE ocurre allí donde el gradiente es mínimo y crítico en el líquido adelante de la interfaz como se observa en la figura 8 para distintas experiencias.

En la tabla 3. se puede observar un resumen de los resultados obtenidos en algunas experiencias efectuadas.

TABLA 3: GRADIENTES EN LA ZONA DE TRANSICIÓN COLUMNAR A EQUIAXIAL Y POSICIONES DE LA TRANSICIÓN MEDIDAS A PARTIR DE LA BASE DE LAS PROBETAS OBTENIDOS A PARTIR DE LAS EXPERIENCIAS

Experiencia N°	Tipo de probeta	Aleación	Gradiente(°C/cm)	Transición (cm)
1	Recta	Pb-2%Sn	-----	5.5
2	Recta	Pb-2%Sn	0.5	4.5
3	Con estrangulamiento	Pb-2%Sn	0	7
4	Con estrangulamiento	Pb-2%Sn	0	7.7
5	Recta	Pb-2%Sn	0	10
6	Recta	Pb-2%Sn	0.5	7.5
7	Con estrangulamiento	Pb-2%Sn	-----	-----
8	Recta	Pb-4%Sn	0.5	5
9	Recta	Pb-10%Sn	0	crecimiento cooperativo a equiaxial de dendritas a 9.5 cm
10	Recta	Pb-20%Sn	1	crecimiento cooperativo a equiaxial de dendritas a 9.5 cm
11	Recta	Pb-30%Sn	0	crecimiento cooperativo a equiaxial de dendritas a 6 cm
12	Recta	Pb-40%Sn	-----	-----
13	Con cono	Pb-2%Sn	0	9.5

#### RESUMEN Y CONCLUSIONES.

- 1) El sistema de medición de temperaturas permitió determinar los gradientes de temperaturas en el líquido y en el sólido durante la solidificación.
- 2) De acuerdo a los valores del gradiente determinados en la zona de transición se puede concluir que la TCE ocurre allí donde el valor del gradiente es mínimo y crítico en el líquido adelante de la interfaz sólido-líquido como puede observarse en la figura 8. obtenida para diversas experiencias. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Mahapatra y por Lowe.
- 3) El valor del gradiente crítico es independiente de la concentración de soluto y de la geometría del molde o crisol.
- 4) En aleaciones Pb-2%Sn, a medida que se aumenta la velocidad de enfriamiento en el líquido aumenta la longitud de la zona columnar.
- 5) En la mayoría de las probetas se observa recalcancia en la zona de crecimiento equiaxial, no habiéndose observado recalcancia en la zona de crecimiento columnar.
- 6) La transición de estructura columnar a equiaxial observada en las probetas no es abrupta sino que se produce en forma gradual, observándose en las probetas una zona de TCE en lugar de una línea de transición.

#### AGRADECIMIENTOS.

Un agradecimiento especial merece el Ing. Sergio F. Gueijman por toda la colaboración prestada, así también, los Sres., Rojas, Cabral, Ledesma, Ferrari y Sosa de los talleres de vidrio y mantenimiento de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales de la U.Na.M.

#### REFERENCIAS.

- 1- J.D.HUNT "Materials Science and Engineering". Vol.65, p.75 (1984).
- 2- J. D. HUNT and S.C. FLOOD "Modelling of the Welding and Casting II", p. 207 (1987).
- 3- R. B. Mahapatra. "Columnar to equiaxed Transition in Tin-Lead Alloys". A Thesis in partial fulfillment of the requirement for the degree of Master of Applied Science. The University of British Columbia (1985).
- 4- G. T. Lowe. "The columnar to Equiaxed Transition in Pb-Sn and Sn-Pb Alloys". A Thesis in partial fulfillment of the requirement for the degree of Master of Applied Science. The University of British Columbia (1990).
- 5- ELE International. Environmental Monitoring Station. Reference Manual Dialog and MM900(1993).
- 6- CELSIUS S.R.L., Tablas de conversión entre la fuerza electromotriz generada y la temperatura reinante (1993).
- 7- A.E.Ares, C.E.Schvezov, S. F.Gueijman, "Reunión de Comunicaciones Científicas y Tecnológicas". Actas Tomo IV, p.p. 7-5/7-8 (1996).
- 8- R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, "Fenómenos de transporte". Ed Reverté. Buenos Aires (1976).
- 9- D. Q. Kern "Procesos de transferencia de calor". Compañía Editorial Continental, México (1971).
- 10- G. Kehl. "Fundamentos de la práctica metalográfica". Ed. Aguilar. Madrid (1963).