

21  
2ej.

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



## TIEMPO DE VIDA DE UN REFINADOR DE GRANO PARA ALUMINIO Y TEORIAS DE REFINAMIENTO DE GRANOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

FELIX VINICIO JIMENEZ BOMPART

MEXICO, D. F.

1987



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## CONTENIDO

	Pág.
<b>Sinopsis</b>	
<b>1</b> <b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b> <b>Retrospectiva bibliográfica</b> .....	<b>2</b>
<b>2.1</b> <b>Solidificación</b> .....	<b>2</b>
2.1.1 <b>Nucleación</b> .....	<b>2</b>
2.1.2 <b>Nucleación homogénea</b> .....	<b>5</b>
2.1.3 <b>Velocidad de nucleación</b> .....	<b>7</b>
2.1.4 <b>Nucleación heterogénea</b> .....	<b>10</b>
2.1.5 <b>Crecimiento</b> .....	<b>12</b>
<b>2.2</b> <b>Refinamiento de grano en aluminio aleado con titanio y boro</b> .....	<b>13</b>
2.2.1 <b>Diagrama de equilibrio aluminio-boro-titanio</b> ..	<b>15</b>
2.2.2 <b>Refinamiento de grano</b> .....	<b>18</b>
2.2.3 <b>Resumen</b> .....	<b>21</b>
<b>2.3</b> <b>Refinamiento de grano en aleaciones de aluminio coladas</b> .....	<b>21</b>
2.3.1 <b>Resumen</b> .....	<b>29</b>
<b>2.4</b> <b>Propiedades de aleaciones maestras tipo Al-Ti-B y su habilidad para refinar grano en aluminio</b> .....	<b>30</b>
2.4.1 <b>Refinamiento de grano</b> .....	<b>31</b>
2.4.2 <b>Análisis térmico</b> .....	<b>35</b>
2.4.3 <b>Resumen</b> .....	<b>41</b>
<b>2.5</b> <b>Partículas intermetálicas en aleaciones maestras de tipo Al-Ti-B para refinamiento de grano en aluminio</b> ..	<b>42</b>
2.5.1 <b>Boruros</b> .....	<b>42</b>
2.5.2 <b>Microscopía electrónica</b> .....	<b>43</b>
2.5.3 <b>Resumen</b> .....	<b>44</b>
<b>2.6</b> <b>Evidencia de la fase metaestable en el sistema Al-Ti-(B)</b> .....	
2.6.1 <b>Muestras mantenidas a 1000°C</b> .....	<b>47</b>
2.6.2 <b>Muestras mantenidas a 750°C</b> .....	<b>49</b>
2.6.3 <b>Resumen</b> .....	<b>51</b>

	Pág.
3	Desarrollo experimental..... 52
	3.1 Selección de variables..... 52
	3.2 Descripción de la probeta..... 52
	3.3 Equipo..... 53
	3.4 Fusión de la carga..... 53
	3.5 Descripción de las variables estudiadas..... 57
	3.6 Preparación metalográfica..... 59
	3.7 Preparación de las probetas..... 60
	3.8 Preparación del metal utilizado..... 60
	3.9 Estimación del tamaño de grano..... 61
4	Resultados experimentales..... 63
	4.1 Introducción..... 63
	4.2 Variación de las temperaturas de coladas..... 63
	4.3 Variación en las cantidades de nucleant 75..... 64
	4.4 Variación del tiempo de permanencia..... 64
5	Discusión..... 70
	5.1 Introducción..... 70
	5.2 Temperatura de colada..... 70
	5.3 Refinador de grano (Nucleant 75)..... 71
	5.4 Tiempo de permanencia..... 71
6	Conclusiones ..... 74
	Apéndice 1..... 75
	Apéndice 2..... 77
	Referencias..... 78

## S I N O P S I S

En este trabajo se describe el efecto de un refinador de grano de fabricación comercial sobre aluminio de pureza comercial.

Se hace también una recopilación bibliográfica de las diferentes teorías de refinamiento de grano reportadas en la literatura.

Se partió de lingote comercial de aluminio al cual se le agregaron cantidades preestablecidas de la solución sólida refinadora de grano de fabricación comercial y en forma de pastillas.

Se estudiaron variables tales como: temperatura de colada, temperatura del baño y tiempo de permanencia.

Usando el análisis metalográfico se evaluaron las macroestructuras.

Los resultados muestran que efectivamente una aleación de B y Ti actúa como refinador de grano.

También se observó diferentes formas y tamaños del grano, esto dependiendo de la cantidad de refinador de grano agregado, de la temperatura a la cual se agregó y del tiempo de permanencia.

## 1 INTRODUCCIÓN

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de algunas variables prácticas sobre el refinamiento de grano en aluminio y por otro lado presentar una recopilación bibliográfica de las teorías reportadas en la literatura sobre los mecanismos de refinación.

Entre las no muy grandes alternativas para las diferentes técnicas de refinamiento de grano, la utilización del B y el Ti es una de ellas. En este caso, la sustancia sólida utilizada es de fabricación comercial bajo el nombre de Nucleant 75.

Esta técnica de refinamiento de grano es de gran utilidad y dadas las mejorías que se obtienen en el material, al cual provee de una mejor combinación de las propiedades mecánicas a las temperaturas normales de trabajo.

Dependiendo de las condiciones de refinamiento de grano es posible obtener diferentes estructuras, las cuales están relacionadas directamente con la temperatura y con el tipo de refinamiento.

El refinamiento de grano se realizó siguiendo literalmente esta ruta: fundido, refinamiento, agitación, desgásificado y vaciado.

## 2 RETROSPECTIVA BIBLIÓGRAFICA

### 2.1 SOLIDIFICACIÓN

La solidificación es la transformación del estado líquido al sólido de algún determinado material. Este proceso se lleva a cabo por la nucleación y crecimiento de una nueva fase.

Es tal vez, la más importante de las transformaciones de fase, ya que, casi todos los metales deben sufrirla.

Dependiendo de la forma de solidificación serán las propiedades mecánicas finales, de allí su importancia.

#### 2.1.1 NUCLEACIÓN

La nucleación es el primer paso hacia la solidificación, comienza cuando en el metal líquido se forma un núcleo sólido como respuesta a una fuerza impulsora que provoca el cambio de una posición de equilibrio a otra. Esta fuerza impulsora es el cambio en la energía libre del sistema.

Cuando consideramos el desarrollo de una microestructura, un equilibrio que implica más de una fase, se dice que existe un equilibrio heterogéneo. La energía libre,  $G$ , de una fase componente esta definida por:

$$G = H - TS \dots\dots\dots(1)$$

donde:  $H$  es la entalpía,  $T$  la temperatura absoluta y  $S$  la entropía.

Para la mayoría de los sistemas metalúrgicos, la presión puede ser considerada constante, de tal modo que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \text{cte} = -S$$

lo cual nos indica que, la energía decrece con el incremento de la temperatura.

Las diferentes fases de un metal puro es mostrada esquemáticamente en la figura 1, con variación en su energía libre.

El cambio en la energía libre en la transformación, a temperatura constante, de una fase a otra está dado por:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Dos fases se encuentran en equilibrio cuando  $\Delta G = 0$ , esto define en el equilibrio el punto de fusión,  $T_f$ , y el punto de ebullición,  $T_e$ , a otras temperaturas, la fase de equilibrio es la que tiene un mínimo de energía libre;  $\Delta G$ , la diferencia entre las energías libres proviene de la fuerza que impulsa la transformación de una fase a otra.

Con aleaciones binarias, la energía libre puede variar con el uso de diversas composiciones. Las curvas de energía libre para las fases componentes se mueven relativamente con los cambios de temperatura.

Para la transformación de un líquido a sólido, el cambio de energía libre de volumen es:

$$\Delta G_V = G_L - G_S$$

donde  $G_L$  y  $G_S$  son las energías libres del líquido y sólido respectivamente. Sustituyendo los términos anteriores en la ecuación (1) se obtiene:

$$\Delta G_V = (H_L - H_S) - T (S_L - S_S)$$

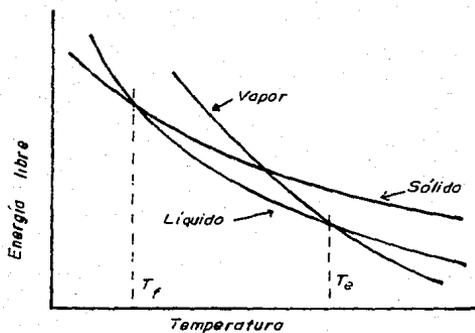


Fig. 1. Variación de la energía libre con la temperatura de las fases metálicas. (21)

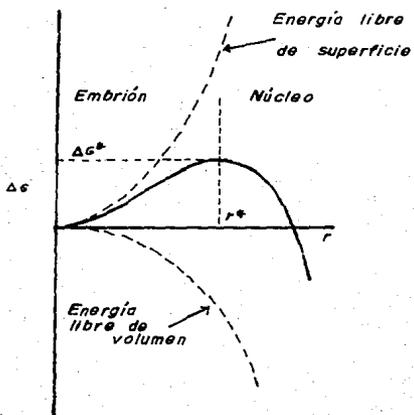


Fig. 2. Cambio de energía libre resultante en la formación de un embrión esférico. (21)

Si suponemos que la dependencia de la temperatura es pequeña en los cambios de entalpía y entropía, entonces:

$$H_l - H_s = L_f$$

donde  $L_f$  es el calor latente de fusión. En el punto de fusión en el equilibrio, donde  $\Delta G$  es cero, la entropía de fusión está dada por:

$$S_l - S_s = \frac{L_f}{T_f}$$

de ese modo:

$$\Delta G_V = L_f (1 - T/T_f)$$

$$\Delta G_V = \frac{L_f \Delta T}{T_f} \dots\dots\dots(2)$$

### 2.1.2 NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA

La teoría clásica de nucleación fue desarrollada por Volmer y Weber<sup>1</sup>, y más tarde Becker y Döring<sup>2</sup> continuaron con la condensación de un vapor puro para formar un líquido. Esta teoría considera la formación de una fase por la agregación de componentes de otra fase sin cambios de composición y sin estar influenciado por impurezas o por superficies externas.

Considerando los cambios de energía libre que ocurren, si un embrión esférico sólido está formado dentro de un líquido uniforme. Primero, habrá un cambio en la energía libre asociada con la diferencia en la energía libre de volumen de los átomos en el sólido y en el líquido. Segundo, habrá un término introducido debido a un número de átomos que se encuentran en la región de transición en-

entre el líquido y el sólido. Esos átomos estarán en un estado de alta energía y serán el origen de la energía libre de superficie del embrión.

Para un embrión esférico de radio  $r$ , el cambio total en la energía libre,  $\Delta G$ , está dada por:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_{lc} + (4/3)\pi r^3 \Delta G_v \dots\dots\dots (3)$$

donde  $\gamma_{lc}$  es la energía libre de superficie ( $\text{erg.cm}^{-2}$ ),  $\Delta G_v$  es el cambio de energía libre de volumen ( $\text{erg.cm}^{-3}$ ). Arriba del punto de fusión  $\Delta G_v$ , es positivo y abajo es negativo. La variación de las diferentes energía libre abajo del término  $T_f$  y el cambio total en energía libre se muestra en la figura 2. Cualquier embrión que se forme arriba de  $T_f$  desaparecerá rápidamente, ya que en éste la fase líquida es más estable que la fase sólida por tener menor energía libre, en estas condiciones  $\Delta G_v$  es positivo. Si la temperatura del fundido cae por abajo de  $T_f$  en un pequeño  $\Delta T$ , se encuentra que el embrión formado tiende a fundirse nuevamente, a pesar de que ahora la energía libre del líquido es mayor que la del sólido y que  $\Delta G_v$  es negativo. La causa de lo anterior radica en la energía libre superficial adicional que poseen los cristales pequeños y de la cual carecen los cristales similares pero más grandes (con radios mayores de  $10\mu$ ). Con lo que podemos concluir que la temperatura de fusión de partículas pequeñas, es menor que la de partículas grandes.

Por otro lado, abajo de  $T_f$  cuando el embrión alcanza su tamaño crítico con un radio  $r^*$ , en el cual  $(\partial(\Delta G)/\partial r) = 0$ , es igual-

mente probable que pueda desaparecer o crecer como núcleos estables. Así, las partículas que para un  $\Delta T$  dado tengan  $r$  menor que  $r^*$  se llaman embriones y las que tengan  $r$  mayores que  $r^*$  se llaman núcleos.

Diferenciando la ecuación (3) y tomando en cuenta el signo de  $\Delta G_v$ , encontramos una ecuación para  $r^*$ , así:

$$r^* = \frac{2\gamma_{1c}}{\Delta G_v} \dots\dots\dots(4)$$

sustituyendo la ecuación (2) en (4), tenemos:

$$r^* = \frac{2\gamma_{1c} T_f}{L_f \Delta T} \dots\dots\dots(5)$$

El cambio de energía libre,  $\Delta G$ , puede ser determinada introduciendo (5) en (3);

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{1c}^3 T_f^2}{3(L_f \Delta T)^2} \dots\dots\dots(6)$$

La ecuación anterior muestra que a mayores sobreenfriamientos, menor será la fluctuación en la energía libre necesaria para formar un núcleo de tamaño crítico.

### 2.1.3 VELOCIDAD DE NUCLEACIÓN

Originalmente, Becker<sup>3</sup> estudio la velocidad de nucleación,  $I$ , en sistemas tales como la transformación líquido-sólido. La velocidad de nucleación entendida como una combinación de la probabilidad de tener un átomo que se agregue a los embriones-núcleos, fue

estudiada más tarde por Turbull y Fisher<sup>4</sup> quienes obtuvieron la siguiente ecuación

$$I = \frac{NkT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi\gamma_{lc}^3 T_f^2}{3L_f^2(\Delta T)^2 kT}\right) \dots\dots\dots(7)$$

donde N es el número total de átomos, h es la cte de Planck,  $\Delta G_a$  es la energía de activación a través del límite de separación de las fases, k es la cte de Boltzmann, los demás símbolos han sido definidos anteriormente. La ecuación (7) nos indica que la velocidad de nucleación será aproximadamente sensitiva al subenfriamiento  $\Delta T$ . Esta velocidad de nucleación será dependiente del tamaño del sistema que se esté estudiando.

Se encontró que hay una temperatura en la cual, la velocidad de nucleación se incrementa rápidamente, (fig. 3).

La sustitución de los términos en la ecuación de I, indican que a subenfriamientos de aproximadamente  $0.2 T_f$ , son los esperados para la nucleación homogénea de sólidos. Esto ha sido verificado experimentalmente para muchos metales.

En este subenfriamiento, el radio crítico es aproximadamente  $10^{-7}$  cm y el núcleo deberá contener aproximadamente 200 átomos.

Oriani y Sundquist,<sup>5</sup> han demostrado que para muchos metales sobreenfriados de más de  $10^\circ\text{C}$ , será suficiente para promover la formación de embriones con el arreglo de la estructura líquida. La estructura del líquido, también tiene un efecto directo sobre el  $\Delta G_a$ , la difusión y en la energía interfacial líquido-cristal  $\gamma_{lc}$ .

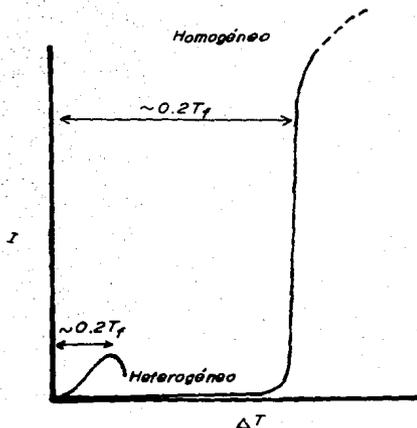


Fig. 3. Decrecimiento de la temperatura con la velocidad relativa de nucleación para procesos de nucleación homogénea y heterogénea. (21)

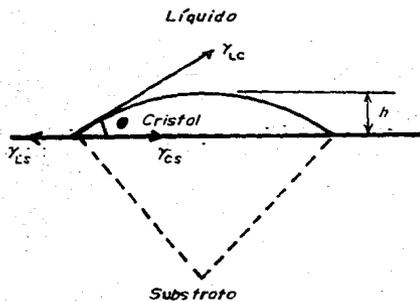


Fig. 4. Capa de sólido esférica formada sobre un substrato plano. (21)

#### 2.1.4 NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA

La mayoría de los fenómenos de solidificación, prácticamente se llevan a cabo con subenfriamientos menores que aquellos predichos por la teoría de la nucleación homogénea. Por ejemplo, ya que subenfriamientos del orden de  $0.2 T_f$  (aprox.  $200^\circ\text{C}$  para muchos metales) deberían ser esperados en la solidificación de metales puros; se encontró experimentalmente, que muchos metales fundidos nuclean a temperaturas sólo de muy pocos grados abajo del punto de fusión. Esta discrepancia es atribuida a la presencia de una superficie dispuesta en contacto con el líquido. La nucleación es considerada heterogénea y se lleva a cabo sobre la superficie que contiene al metal fundido o en las partículas presentes en el sistema puede ocurrir la nucleación en algunos sitios preferenciales existentes.

La teoría ha sido desarrollada por Turbull<sup>6</sup> seguido por Volmer<sup>7</sup> para el caso simple en el cual, una capa esférica de sólido se forma sobre un sustrato planar, (fig. 4). Un factor crítico es el ángulo de contacto  $\theta$ . Para una capa esférica como la mostrada, el volumen y el área de superficie, estará dada por:

$$\text{Volumen} = \frac{1}{3} \pi h^2 (3r - h) = \frac{1}{3} \pi r^3 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$$

$$\text{Área de la superficie} = 2\pi rh = 2\pi r^2 (1 - \cos\theta)$$

Bajo condiciones estables, el ángulo de contacto  $\theta$ , es una función de las energías de superficie de la interfase líquido-cristal  $\gamma_{lc}$ , la interfase cristal-sustrato  $\gamma_{cs}$ , y la interfase líquido-sustrato  $\gamma_{ls}$ , o sea:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{ls} - \gamma_{cs}}{\gamma_{lc}} \dots \dots \dots (8)$$

Esto puede ser probado usando el método de desplazamiento virtual, mostrado en el apéndice 1.

Siguiendo un procedimiento similar al de la teoría de nucleación homogénea, nos lleva a una ecuación análoga a la (3):

$$\Delta G = \gamma_{lc} 2\pi r^2(1 - \cos \theta) + \frac{1}{3}\pi r^2(2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta)\Delta G_v + (\gamma_{cs} - \gamma_{sl})\pi r^2(1 - \cos^2 \theta)$$

Este último término, aparece debido al cambio en energía resultante del sustrato que está en contacto con el cristal, en vez de que esté con el líquido. Diferenciando y haciendo que  $[\partial(\Delta G)/\partial r] = 0$  y sustituyendo en la ecuación (8), tenemos:

$$r^* = \frac{2\gamma_{lc}}{\Delta G_v}$$

y, por lo tanto, el cambio en energía libre será:

$$\Delta G^* = \frac{4\pi \gamma_{lc}^3 (2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta)}{3\Delta G_v^2}$$

Esto difiere del valor obtenido en considerar nucleación homogénea por el factor:

$$\frac{1}{3} (2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta)$$

Para  $\theta = 180^\circ$ , la fluctuación de energía requerida es la misma como para la nucleación homogénea, pero, para todos los otros casos en los cuales  $0 \leq \theta < 180^\circ$ , la nucleación heterogénea es un proceso energéticamente más favorable.

Para sistemas en los cuales el ángulo de contacto es pequeño, es claro que la barrera de nucleación es pequeña también y esto puede ser una razón satisfactoria para los bajos subenfriamientos observados en la práctica.

La teoría también puede ser modificada al admitir diferentes geometrías de núcleos (capas en forma de discos), sin que afecten sustancialmente los resultados. Si al sustrato se le es permitido tener curvatura, o si la formación de núcleos en las cavidades es considerable, se encontró que la barrera para la nucleación es reducida aún más.

Se ha establecido que las fluctuaciones de energía requeridas para la nucleación heterogénea,  $\Delta G^*$ , es mucho menor que para la nucleación homogénea; también se obtiene una ecuación similar a la de la nucleación homogénea.

El pequeño valor  $\Delta G^*$ , permite velocidades muy altas de nucleación a pequeños subenfriamientos y una transición mucho menos severa de bajas velocidades de nucleación. Además, puesto que el proceso de nucleación heterogénea depende de la presencia de sitios disponibles, se concluye que, la velocidad de nucleación pasará a través de un máximo y mostrará un corte a mayores subenfriamientos.

### 2.1.5 CRECIMIENTO

Después de la nucleación, tendremos el crecimiento del núcleo. Esto requiere, pues, una examinación de la naturaleza de la interfase entre el crecimiento del sólido y el líquido.

La estructura y forma de esta interfase influyen en la morfología microestructural del sólido resultante, así como en la cantidad y distribución de imperfecciones en ésta. También tiene un efecto sobre los cambios térmicos y constitucionales en el líquido adyacente, y la interacción entre estos efectos, puede causar modificaciones en el crecimiento.

## 2.2 REFINAMIENTO DE GRANO EN ALUMINIO ALEADO CON TITANIO Y BORO

Existen diferentes elementos que producen el refinamiento de grano. Las adiciones de boro a aleaciones con titanio aumentan el refinamiento de grano. Se han adelantado dos teorías principales para explicar estos fenómenos:

- 1.- La teoría del carburo (o boruro).
- 2.- La teoría de la reacción peritética.

Cibula<sup>8</sup> ha mostrado que cuando los carburos de V, Ti, Zr y otros y los boruros de aluminio y titanio están presentes en aleaciones de aluminio, se produce el refinamiento de grano a través de la nucleación. Los argumentos principales para la nucleación debida a los carburos o boruros son:

- 1.- Los carburos o boruros son muy estables (tienen puntos de fusión muy altos).
- 2.- El espaciamiento atómico en los planos muy llenos del carburo y el boruro son diferentes sólo en un bajo porcentaje del espaciamiento correspondiente en aluminio.

Crossley y Mondolfo<sup>9</sup> han mostrado que el refinamiento de grano puede ser obtenido en aleaciones que contengan cristales primarios de  $TiAl_3$ ,  $ZrAl_3$  y otros compuestos que reaccionan peritéticamente con aluminio, pero no con  $FeAl_3$  el cual forma un eutéctico con el aluminio. Crossley y Mondolfo, Mascré y colaboradores<sup>10</sup> y Nakao<sup>11</sup> muestran que las adiciones de carbón pesado a las aleaciones aluminio-titanio reducen el refinamiento de grano. Nishimura y colaboradores<sup>12</sup> reportan que la adición de  $TiC$  al aluminio no refina el grano, a menos que la fundición sea hecha en aire. Ellos especulan que se forma  $TiC$ , el cual refina el grano, pero sus evidencias no excluyen la reacción de  $TiC$  con oxígeno para liberar algo de titanio que va a formar  $TiAl_3$ . Seeman y Staats<sup>13</sup> reportan que no hay refinamiento de grano con adiciones de  $TiB_2$  o VC, pero si con  $Ti$ ,  $TiC$ ,  $Ti + TiB_2$ . Moriceau<sup>14</sup> ha mostrado microfotografías que él interpreta como prueba de que  $TiB_2$  nuclea aluminio. Sin embargo, el hecho de que en sus partículas la zona rica en boro es decididamente más pequeña que la rica en titanio, puede indicar que el aluminio se está difundiendo dentro del  $TiB_2$  y el titanio fuera de él, por lo que las partículas actuales consisten en un núcleo  $(Al,Ti)B_2$  envuelto por  $TiAl_3$ . Más recientemente, Davies y colaboradores<sup>15</sup> muestran que hay relación entre  $TiAl_3$  y el aluminio, con el  $TiAl_3$  fundido en el centro de los cristales de aluminio, pero no entre el diboruro y la matriz, con el diboruro en los límites de grano. Ellos especulan que el efecto del boro es disminuir la solubilidad del titanio y por lo tanto incrementar el número y dispersión de las partículas nucleadoras  $TiAl_3$ .

### 2.2.1 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO ALUMINIO-BORO-TITANIO

Una característica importante es que el equilibrio es difícilmente obtenido, esto debido a características del sistema como lo son: la presencia de reacciones peritéticas y lentitud extrema de la difusión del titanio y del boro en aluminio.

Las fases estudiadas fueron aluminio,  $TiAl_3$ ,  $(Al,Ti)B_2$  en estos dos diboruros no se hará distinción ya que presentan una misma estructura cristalina y parámetros reticulares similares, y ocasionalmente  $AlB_{12}$ .

Sólo una pequeña cantidad de boro puede disolverse en  $TiAl_3$  y esto produce un pequeño cambio en el parámetro reticular.

Se asumió que los parámetros reticulares varían linealmente de  $AlB_2$  a  $TiB_2$ . En el boruro, como el aluminio sustituye al titanio, el parámetro reticular varía linealmente. Esto confirma las series continuas de soluciones sólidas de  $TiB_2$  a  $AlB_2$  para las cuales es apropiada la designación de compuesto ternario  $(Al,Ti)B_2$ . Tal parece que la sustitución de titanio por aluminio en el compuesto no es tan rápida como se habría de esperar en la composición de las fundiciones, esto es atribuido a condiciones de no equilibrio. El  $TiB_2$  tiene un punto de solidificación muy alto ( $2850^{\circ}C$ ), en cambio el  $AlB_2$  se forma por reacción peritética a una temperatura más baja ( $975^{\circ}C$ ). Por ello probablemente, la solidificación empieza con la formación de un boruro rico en titanio y la difusión de aluminio en el cristal sólido es necesaria para llevar el cristal a la composición de equilibrio.

Así como el aluminio se difunde dentro, el titanio se difunde fuera y se combina con el aluminio circundante para formar una cubierta de  $TiAl_3$  alrededor del cristal  $(Al,Ti)B_2$ . Ya que esta reacción es extremadamente lenta, las oportunidades de obtener el equilibrio son muy limitadas, a menos que la aleación esté muy diluida. Es probablemente más seguro asumir que, en condiciones de equilibrio, los parámetros reticulares y la composición de  $(Al,Ti)B_2$  cambian regular y continuamente de  $TiB_2$  a  $AlB_2$ .

El diagrama de la fig. 6 muestra 3 líneas monovariantes:

$Liq - Al + (Al,Ti)B_2$ ,  $Liq - (Al,Ti)B_2 + TiAl_3$ , y una tercera línea que empieza como  $Liq + TiAl_3 - Al$  y cambia a  $Liq - TiAl_3 + Al$ . Estas tres líneas se encuentran en un punto eutéctico:  $Liq - Al + (Al,Ti)B_2 + TiAl_3$ . La temperatura eutéctica estaba entre los  $659^\circ C$  y los  $659.5^\circ C$ .

Aún pequeñas cantidades de boro (menos de 0.005%) reducen radicalmente la solubilidad líquida del titanio, especialmente a temperaturas altas.

El  $TiAl_3$  y el  $(Al,Ti)B_2$  puede nuclear aluminio, pero no uno al otro. Cuando está presente el  $TiAl_3$ , la solución sólida de aluminio,  $Al_{SS}$ , está en equilibrio con  $(Al,Ti)B_2$  de composición indeterminada y hay un campo muy largo de dos fases en el cual el  $Al_{SS}$  está en equilibrio con las series de solución sólida de  $TiB_2$  a  $AlB_2$ . Se puede esperar que las solubilidades sólidas de titanio y boro en aluminio disminuyan con temperaturas decrecientes, pero es dudoso que sean determinadas ya que serían necesarios años de recocido para llevar alguna semblanza de equilibrio a las aleaciones.

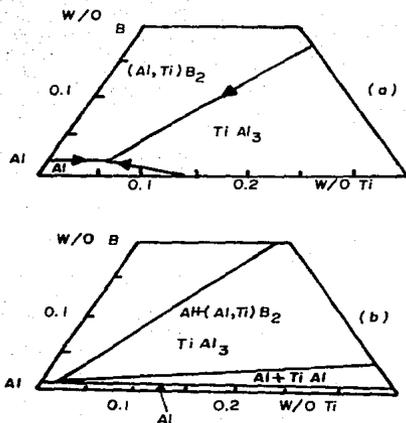


Fig. 6. Esquina del diagrama de equilibrio Al - B - Ti; (a) Líquido, (b) Límite aproximado de varios compos en el estado sólido a la temperatura eutéctica. (16)

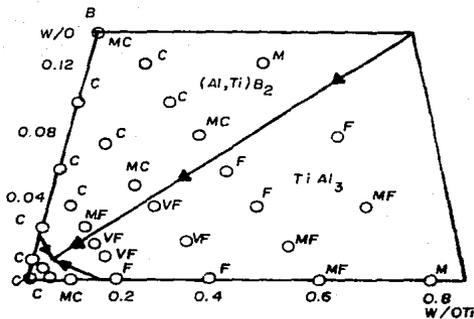


Fig. 7. Tamaño de grano de aleaciones en función de la composición: C = grueso, MC = medio grueso, M = medio, MF = medio fino, F = fino y VF = muy fino. (16)



Fig. 5. Aleación con 2 % Ti, 2.5 % B. (16)

### 2.2.2 REFINAMIENTO DE GRANO

En las aleaciones con una baja relación de titanio/boro, poco o ningún refinamiento de grano se lleva a cabo. Sólo cuando el titanio es cuatro veces el boro y se alcanza el límite entre los campos primarios de  $TiAl_3$  y  $(Al,Ti)B_2$ , hay refinamiento de grano apreciable. El refinamiento de grano es máximo cuando se cumple la relación  $Ti/B = 5$  y disminuye cuando la relación aumenta. El refinamiento de grano se obtiene sólo cuando el  $TiAl_3$  es primario.

La diferencia básica entre la nucleación por los dos tipos de cristales es que, aún cuando  $TiAl_3$  puede nuclear solución sólida de aluminio sin bajoenfriamiento y en la mayoría de los casos (a través de la reacción peritética), a temperaturas arriba del punto de solidificación del aluminio, el  $AlB_2$ , el  $TiB_2$  y el  $(Al,Ti)B_2$  requieren algún bajoenfriamiento abajo del punto de solidificación del aluminio para nuclearla. Las impurezas normales tienden a nuclear el aluminio con bajoenfriamiento muy limitado, por lo que los boruros tienen poca o ninguna oportunidad de ser nucleantes efectivos.

La reacción peritética facilita el refinamiento de grano asegurando la nucleación de aluminio por  $TiAl_3$  antes de que las impurezas normales puedan actuar, pero no es necesario. El  $TiAl_3$  puede nuclear aluminio aún cuando es eutéctico. El único requerimiento para el refinamiento de grano es que el  $TiAl_3$  esté presente y activo como un nucleante, antes de que otras impurezas puedan nuclear.

El mejor refinamiento de grano producido por la adición de boro a las aleaciones aluminio-titanio no se debe a la nuclea-

ción del aluminio por los boruros. El boro produce dos efectos:

1.- Expande el campo de cristalización primaria de  $TiAl_3$  a contenidos de titanio más bajos reduciendo la solubilidad de titanio en aluminio líquido. Esto resulta en refinamiento de grano a contenidos de titanio más bajos.

2.- El boro también inclina la pendiente de la línea de líquidus. En el líquido hay muchas partículas sólidas que pueden nuclear  $TiAl_3$  a diferentes bajoenfriamientos. Si la línea de líquidus es relativamente plana, como se muestra en la fig. 8(1), un ligero bajoenfriamiento ( $\Delta T_A$ ) produce una supersaturación (X), que lleva a la nucleación en los centros heterogéneos disponibles. Si la línea de líquidus está muy inclinado, fig. 8(b), la misma supersaturación requiere un bajoenfriamiento mucho más largo ( $\Delta T_B$ ) que permite la nucleación no sólo en los mismos centros, sino también en muchos otros centros que actúan a un bajoenfriamiento más alto. Además, el tiempo en enfriar de la temperatura a la cual  $TiAl_3$  es nucleado a la que el aluminio nuclea es mayor en el caso de la fig. 8(a) y se efectúa más solidificación y crecimiento de las partículas  $TiAl_3$ , reduciendo aún más el número de núcleos.

La difusión lenta de titanio y boro en aluminio, aún en el estado líquido, se explica por el hecho de que el refinamiento de grano se encuentra frecuentemente en aleaciones que están fuera del campo de la cristalización primaria de  $TiAl_3$ . En condiciones de no-equilibrio la solución de los cristales  $TiAl_3$  dentro de la fundición puede ser incompleta, dejando suficientes centros para la nucleación. La difusión del aluminio dentro de los primeros crista-

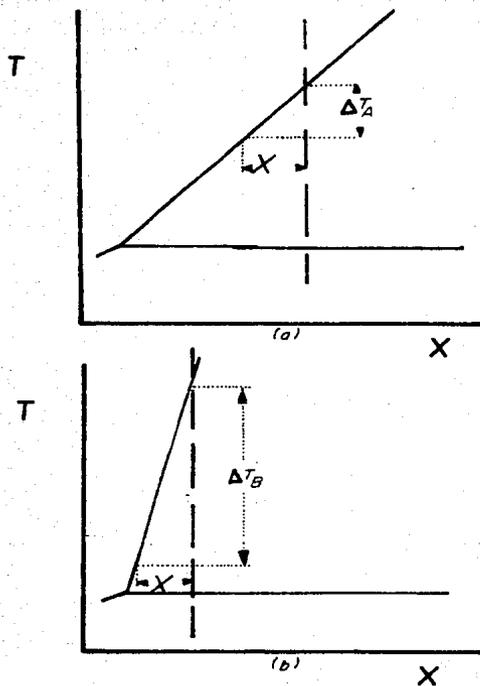


Fig. 8. Efecto de la inclinación de la línea de líquidus sobre el bajoenfriamiento para la nucleación. (a) La supersaturación  $X$  es alcanzada con  $\Delta T_A$ , en (b) la muestra supersaturada es alcanzada con un más largo  $\Delta T_B$ . (16)

les de boruros formados para transformarlos en  $TiB_2$  a  $(Al,Ti)B_2$  con una cubierta de  $TiAl_3$  también contribuye al refinamiento de grano, debido a la nucleación por la cubierta de  $TiAl_3$ .

### 2.2.3 RESUMEN

En la esquina del diagrama de equilibrio Al-B-Ti hay un eutéctico ternario: Al -  $(Al,Ti)B_2$  -  $TiAl_3$  aproximadamente a 0.05% de Ti, 0.01 % de B,  $659.5 \pm 0.2^\circ C$ .

Los boruros,  $AlB_2$  y  $TiB_2$  forman unas series continuas de soluciones sólidas que varían de un compuesto a otro.

Las adiciones de boro expanden el campo de cristalización primaria de  $TiAl_3$  hacia contenidos de titanio más bajos e inclinan la pendiente de la línea de líquidus.

El refinamiento de grano se debe a la nucleación del aluminio por los cristales  $TiAl_3$  y en condiciones de equilibrio se obtiene sólo en aleaciones en las que el  $TiAl_3$  es primario. El refinamiento de grano en aleaciones fuera del campo primario del  $TiAl_3$  se debe a las condiciones de no-equilibrio.

La reacción peritética facilita la nucleación por el  $TiAl_3$  antes de que otras impurezas puedan actuar, pero no es necesariamente útil para el refinamiento de grano.

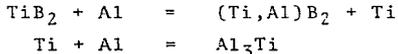
### 2.3 REFINAMIENTO DE GRANO EN ALEACIONES DE ALUMINIO COLADAS

Las bajas cantidades de Ti empleadas en la producción de lin-

gotes colados va usualmente acompañado de adiciones simultáneas de B. Aún más, las adiciones de B y/o Ti al aluminio son usados para producir productos forjados y se hace justamente antes de la fundición mientras que en la producción de aluminio fundido se usa un contenido más alto de Ti y es pre-mezclado en el lingote.

Existe una sugerencia, que los efectos de la refinación de grano en las aleaciones por las adiciones de Ti no son estables con el tiempo.

El boro añadido solo no produce refinamiento de grano. El uso del boro está relacionado con su habilidad de mejorar en alguna forma la efectividad de la adición de Ti solo. Este mejoramiento está relacionado con los siguientes enunciados de reacción:



El boro disminuirá en esta forma el contenido de partículas de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  en la solución. El boro actúa como retardador de las partículas de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  en la solución. Sin embargo, puede el boro formar compuestos de B-Ti, tales como  $\text{TiB}_2$  en los sitios de nucleación heterogénea.

El diagrama de fases de la aleación Al-Ti, fig. 9, nos muestra que hay dos clases distintas de posibles aleaciones, que se encuentran en el intervalo de 0 a 6% de Ti, en peso. Estas dos clases de aleaciones están en cada lado del punto peritético mínimo que es del 0.15% de Ti. Antes del punto peritético nos referimos a aleaciones hipoperitéticas y aquellas que están después de este punto a aleaciones hiperperitéticas las cuales experimentan la siguiente reacción de solidificación:

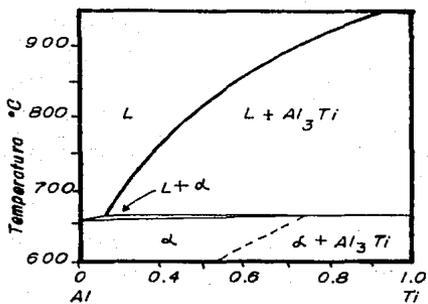


Fig. 9. Diagrama de fase del sistema Al-Ti. (17)

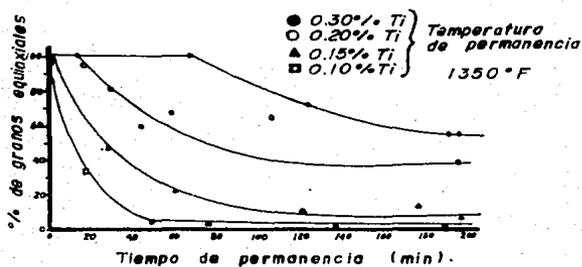
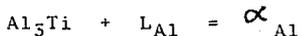


Fig. 10. Hiperperitético. (17)



Donde L y  $\alpha$  significa la fase líquida y sólida respectivamente. Estas fases se visualizan en la fig. 9. En el punto de nucleación, la reacción entre una partícula  $\text{Al}_3\text{Ti}$  y el líquido solidifica en este sistema (Al-Ti), rodeada por una capa delgada de  $\alpha_{\text{Al}}$ .

En composiciones hiperperitéticas el refinamiento de grano resultante debe ser estable con el tiempo, ya que la cantidad de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  en el baño es gobernada por el diagrama de fases de la fig. 9. Las pruebas efectuadas dentro del rango de composición hiperperitética, fig. 10, muestran el comportamiento estable (la refinación asintótica que se da a niveles mayores que el refinamiento de grano cero). Graficando esos niveles estables de refinamiento de grano contra el por ciento de Ti añadido se obtiene la fig. 11. Existe una correlación entre el refinamiento de grano estable y la presencia de partículas de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  insolubles arriba de la temperatura peritética.

Una faceta importante con respecto a los resultados presentados en la fig. 10 es el refinamiento de grano no estable llamado refinamiento de grano transitorio cinético o efecto KTR alcanzable justo antes de llegar al comportamiento estable.

La fig. 12 muestra una abundancia de  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , formada por la aleación Al-Ti al 6% utilizada en las pruebas presentadas en la fig. 10. La aleación de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  al 6%, muestra una abundancia de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  comparable a la requerida bajo condiciones de equilibrio (como se muestra en la fig. 9). Cuando esta mezcla se añade al baño de aleación de aluminio abajo del nivel de 6% de Ti gran parte del  $\text{Al}_3\text{Ti}$

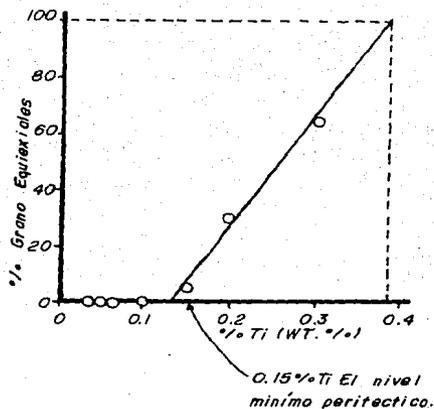


Fig. 11. Refinamiento de grano estable contra el porcentaje de Ti agregado. (17)



Fig. 12. Micrografía con partículas libres de  $Al_3Ti$  en una aleación 6 % Ti. (17)

añadido debe disolverse hasta que la cantidad de equilibrio predicha por el diagrama de fase sea alcanzada. Cuando el Ti es prealeado ninguna de las altas respuestas del refinamiento de grano transitorio cinético, KTR, puede ser utilizada ya que la mayoría del  $\text{Al}_3\text{Ti}$  no equilibrado se habrá disuelto previamente.

La presencia de las partículas de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  puede ser esencial para el refinamiento de grano en las aleaciones y puede existir por cualquiera de estos dos métodos:

1.- Suficiente Ti puede ser añadido de tal manera que esas partículas estarán presentes bajo condiciones de equilibrio.

2.- Un muy pequeño % en peso de Ti puede ser añadido utilizando una aleación, creando una abundancia de partículas de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  y previniendo que no se disuelvan completamente antes que la solidificación sea completa, para entonces el refinamiento de grano debe de resultar.

Si el número de eventos de nucleación requeridos se compara con el número de partículas de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  que entran al baño, se obtiene una gran disparidad en el número de partículas de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  presentes. Existen casos en que el número de eventos de partículas de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  presentes es menor que el número de eventos de nucleación requerido para considerarse en cada grano equiaxial. Cada partícula de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  se disuelve, una capa de líquido rico en titanio se desarrolla sobre la partícula, esta capa puede ser utilizada para explicar como muchas partículas de nucleación, diferentes a las partículas de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  se pueden volver activas debido a su presencia.

La efectividad de un punto de nucleación puede ser medida por la cantidad de sub-enfriamiento requerido para activar la partícula. Cada punto de nucleación posible debe estar en un medio ambiente de sub-enfriamiento igual al requerido para activarlo, de lo contrario no ocurrirá ningún evento de nucleación. Ya que existe una zona de soluto rica en Ti alrededor de cada partícula de  $Al_3Ti$  disolvente, un gradiente potencial de sub-enfriamiento esta presente.

La existencia del refinamiento de grano transitorio cinético, KTR, puede depender de la existencia de partículas de  $Al_3Ti$  disolubles mientras, que la evidencia microestructural de la pos-solidificación pueda sugerir que la nucleación se lleve a cabo en otra partícula tal como el  $TiB_2$ . El crecimiento de grano equiaxial emanado de partículas diferentes al  $Al_3Ti$  dependerá de la presencia de partículas  $Al_3Ti$ .

El comportamiento estable también puede ser atribuido a alguna otra partícula que contenga Ti que se mantuviera activa por el contenido de soluto añadido, como es el caso de aleaciones de fundición usadas comercialmente.

Los efectos del B no se han comprendido bien hasta la fecha pero en la mayoría de los lingotes producidos con las adiciones del refinador de grano raramente se limitan al Ti. La práctica usual es hacer adiciones simultáneas de B y Ti. Los niveles a los cuales se reporta que el B es efectivo son muy pequeños, usualmente bueno dentro de un rango de contaminación del elemento por lo que los efectos de éste no deben ser descartados. Como se dijo anteriormente

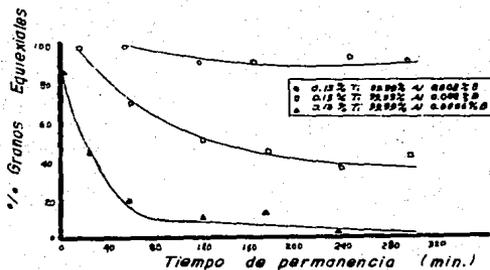


Fig. 13. Efectos de varios niveles de B residual sobre la conducta gradual del 0.15 % de Ti agregado. (17)

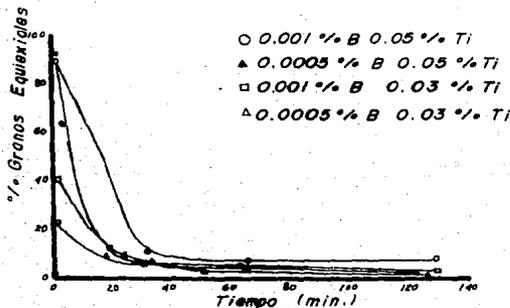


Fig. 14. Conducta gradual de aleaciones de Al al 99.99 % tratadas simultáneamente con una adición de Ti y B. (17)

te, las adiciones de B solo no tienen efectos sobre el crecimiento de grano equiaxial. Sin embargo, cuando se usa junto con el Ti frecuentemente se han reportado resultados muy benéficos. Los efectos del B fueron estudiados como una adición intencional y cuando esté presente como un residuo en la aleación base.

En la fig. 13 se ve el efecto de varios porcentajes residuales de B en lotes de aluminio al 99.99%. Estos resultados son particularmente importantes para la aplicación de Ti como agente refinador de grano en la elaboración de aleaciones de aluminio.

En la fig. 14 se muestran cantidades de B añadidas intencionalmente, las cuales sugieren que la presencia del B no es meramente efectiva cuando está presente como elemento residual pero ejecuta la misma disminución benéfica del refinamiento de grano transitorio cinético, KTR, cuando se añade intencionalmente junto con el tratamiento de Ti. Por lo que, si el beneficio del B no es obtenido por la prealeación, entonces puede ser obtenido con adiciones intencionales en combinación con adiciones de Ti.

### 2.5.1 RESUMEN

Para maximizar el refinamiento de grano alcanzado por un tratamiento dado de Ti, se pueden adoptar varios procedimientos:

- 1.- Para optimizar el efecto de una cierta cantidad de Ti que va a ser usada, la adición debe ser una pos-adición y no una adición pre-aleada para tomar ventaja del refinamiento de grano transitorio cinético, KTR.

2.- Las más bajas temperaturas de permanencia posibles deben ser usadas para asegurar tasas lentas del efecto del refinamiento de grano transitorio cinético, KTR.

3.- El B puede ser usado tanto como un elemento residual como un elemento de prealeación para disminuir la poca duración del efecto de refinamiento de grano transitorio cinético, KTR.

Si los efectos del refinamiento de grano de una adición de Ti dada se van a optimizar, debe usarse B. La adición debe ser hecha justo antes de la vertida y se deben emplear las temperaturas de colada, manteniéndolas lo más bajas posibles.

#### 2.4 PROPIEDADES DE ALEACIONES MAESTRAS TIPO Al-Ti-B Y SU HABILIDAD PARA REFINAR GRANO EN ALUMINIO

Tomando en cuenta tres muestras, las cuales la temperatura de adición de Ti y B fue de 750, 900 y 1100°C y la concentración en peso de Ti fue 0.88% y la de B 0.40% para las tres muestras, la examinación metalográfica mostró que las partículas de boruro fueron localizadas principalmente en los límites de grano. La distribución de tamaño y la morfología de las partículas de boruros parecen variar muy poco, no sucede lo mismo con los cristales de  $Al_3Ti$  los cuales pueden exhibir una diferencia en morfología y una variación marcada en tamaño.

Las partículas de aluminio en aleaciones donde el Ti es adicionado a alta temperatura tienen una apariencia semejante a una aguja y pueden observarse en la fig. 15, serán llamadas cristales

en forma de hojuelas. Los cristales de  $Al_3Ti$  formados a bajas temperaturas son más compactos que los que tienen forma de hojuelas y son más compactos que los que tienen forma de hojuelas y son también más pequeñas. Estos tipos de partículas de  $Al_3Ti$ , fig. 16, serán llamadas del tipo de bloque. La forma de bloque de los aluminuros es dominante en las aleaciones binarias Al-Ti. Para aleaciones que llamaremos  $Q_1$  y  $Q_2$  en donde  $Q_1$  tiene una temperatura de adición de Ti de  $1100^\circ C$  y la temperatura de adición de B es de  $750^\circ C$ , su concentración en Ti es de 2% y la de B de 0.4% en peso. Estas aleaciones  $Q_1$  y  $Q_2$  presentan pequeños cristales de  $Al_3Ti$  de una tercera morfología llamada pétalo, fig. 17. Todas estas características están especificadas en la tabla de la página 32.

#### 2.4.1 REFINAMIENTO DE GRANO

Resumiendo los resultados dichos se obtienen seis puntos principales (consultar tabla 1 y 2).

1.- El bien conocido hecho que ningún refinamiento de grano o muy pobre refinamiento de grano, puede ser obtenido usando una aleación estequiométrica. (Muestras 1-6).

2.- El refinamiento de grano es independiente de la temperatura a la cual las partículas de boruro se forman. (Muestras 7-14).

3.- El refinamiento de grano es, también, independiente del tiempo de contacto permitido para los cristales de  $TiB_2$ . (Esto es verificado por las muestras 7-18).

4.- Utilizando una aleación maestra que contiene cristales de

TABLA 1

Resultado de las pruebas de refinamiento de grano y tipos de curvas de enfriamiento para el refinamiento de grano de muestras con diferentes aleaciones maestras y solidificaciones después de diferentes tiempos de contacto.

Número de muestras	Aleación maestra	Morfología $Al_3Ti$	Tiempo de contacto, min. $TiB_2$	Refinamiento de grano $Al_3Ti$	Tipos de curvas
1	A	-	5	-	Fig. 18
2	A	-	60	-	Fig. 18
3	B	-	5	-	Fig. 18
4	B	-	60	-	Fig. 18
5	C	-	5	-	Fig. 18
6	C	-	60	-	Fig. 18
7	A + D	Bloque	10	5	a
8	A + D	Bloque	35	5	a
9	A + D	Bloque	65	5	a
10	A + D	Bloque	125	5	a
11	C + D	Bloque	10	5	a
12	C + D	Bloque	35	5	a
13	C + D	Bloque	65	5	a
14	C + D	Bloque	125	5	a
15	A + E	Laminilla	10	5	c
16	A + E	Laminilla	35	5	c
17	A + E	Laminilla	65	5	c
18	A + E	Laminilla	125	5	c
19	D	Bloque	-	5	Fig. 19
20	D	Bloque	-	60	Fig. 19
21	E	Laminilla	-	5	Fig. 20
22	E	Laminilla	-	60	Fig. 20
23	A + E	Laminilla	5	5	c
24	A + E	Laminilla	60	60	b
25	A + E	Laminilla	120	120	b
26	A + D	Bloque	5	5	a
27	A + D	Bloque	60	60	b
28	A + D	Bloque	120	120	b
29	F	Laminilla	5	5	c
30	F	Laminilla	30	30	c
31	F	Laminilla	60	60	a
32	F	Laminilla	120	120	a
33	G	Laminilla	5	5	c
34	G	Laminilla	30	30	c
35	G	Laminilla	60	60	a
36	G	Laminilla	120	120	a
37	H	Bloque	5	5	a
38	H	Bloque	30	30	a
39	H	Bloque	60	60	b
40	H	Bloque	120	120	b
41	I	Bloque	5	5	a
42	I	Bloque	30	30	a
43	I	Bloque	60	60	a
44	I	Bloque	120	120	b
45	J	Laminilla	5	5	c
46	J	Laminilla	30	30	a
47	J	Laminilla	60	60	a
48	J	Laminilla	120	120	a
49	Q1	Pétalo	5	5	c
50	Q1	Pétalo	60	60	a
51	Q2	Pétalo	5	5	c
52	Q2	Pétalo	60	60	a

TABLA 2

Preparación de aleaciones maestras binarias, Al-Ti, y ternarias, Al-Ti-B, a diferentes temperaturas

Nombre de la aleación	Temperatura en °C. Adición de Ti	Temperatura en °C. Adición de B	Concentración % en peso	
			Ti	B
A	750	750	0.88	0.40
B	900	900	0.88	0.40
C	1100	1100	0.88	0.40
D	750	-	2.0	-
E	1100	-	2.0	-
F	1100	1100	2.0	0.4
G	900	900	2.0	0.4
H	750	750	2.0	0.4
I+			5	1
J++			5	1
Q1+++	1100	750	2.0	0.4
Q2+++	900	750	2.0	0.4

(Ref.18).

- + Aleación comercial en forma de varilla.
- ++ Aleación comercial en forma de lingote.
- +++ Aleación enfriada.



Fig. 15. Microestructura de aleación maestra donde el Ti es agregado a altas temperaturas. (18)

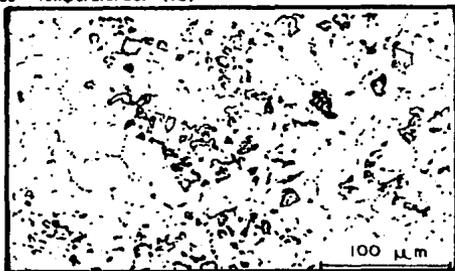


Fig. 16. Microestructura de aleación maestra donde el Ti es agregado a bajas temperaturas. (18)



Fig. 17. Microestructura de aleación maestra atacada. (18)

$Al_3Ti$  del tipo de bloque, da un mejor refinamiento de grano después de un tiempo de contacto corto en relación a la adición de aleaciones maestras que contienen las variedades de hojuelas o pétalos.

5.- El refinamiento de grano se mejora con el tiempo de contacto cuando aleaciones maestras ternarias de Al-Ti-B, conteniendo partículas de aluminio del tipo de hojuelas o del tipo de pétalos son utilizadas, mientras que es reducida cuando las aleaciones maestras Al-Ti-B tienen cristales  $Al_3Ti$  del tipo bloque. (Muestras 29-52).

6.- La eficiencia en la refinación de grano disminuye con el tiempo de contacto para la adición de aleaciones maestras binarias Al-Ti, así como por la adición simultánea de una aleación estequiométrica y una aleación maestra Al-Ti sin tener ninguna influencia la morfología de los cristales de  $Al_3Ti$ . (Esto se muestra en las pruebas 19-28).

#### 2.4.2 ANÁLISIS TÉRMICO

La solidificación comienza a un bajo-enfriamiento y después de una recalcificación el crecimiento procede a una temperatura prácticamente constante.

El proceso de solidificación es obviamente, independiente del tiempo de contacto cuando se utiliza aleaciones maestras estequiométricas. Sin embargo, éste no es el caso con aleaciones maestras que contienen partículas de aluminio.

La fig. 18 muestra una curva típica de enfriamiento y represen-

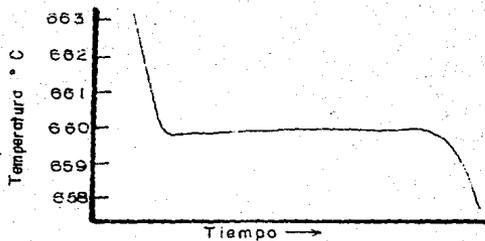


Fig. 18. Curva típica de enfriamiento. (18)

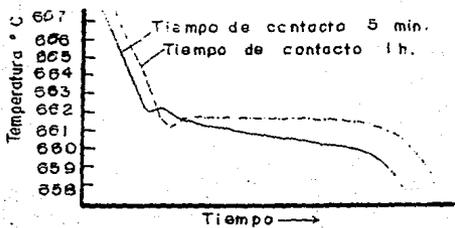


Fig. 19. Curva de enfriamiento a 0.05 % de Ti. (18)

ta un refinamiento de tipo 1 (ver fig. del apéndice 2) cuyas características están en la tabla de la pág.

La fig. 19 muestra dos curvas de enfriamiento después de la adición de aleaciones maestras binarias conteniendo cristales de  $Al_3Ti$  del tipo de bloque y tiempos de contactos de 5 y 60 minutos respectivamente. La curva de 5 minutos de tiempo de contacto presenta un refinamiento del tipo 4 (apéndice 2) y la curva de 60 minutos de tiempo de contacto presenta un refinamiento del tipo 1.

La fig. 20 muestra curvas de enfriamiento para una refinación de grano con una aleación maestra Al-Ti con aluminuro del tipo de hojuelas. Esta presenta cristales  $Al_3Ti$  y un refinamiento del tipo 2 (apéndice 2) para la curva de 5 minutos de tiempo de contacto y del tipo 1 para la curva de 60 minutos de tiempo de contacto.

La fig. 21 muestra tres curvas de enfriamiento. La curva representa un refinamiento de grano menor que 4 (apéndice 2) mientras que las curvas b y c nunca dan refinamiento de grano mayores que 3 (apéndice 2).

Se acepta comúnmente que los cristales responsables son de  $Al_3Ti$  para la nucleación en concentración arriba de 0.15% en peso de Ti (punto peritético). Para composiciones hipoperitéticas donde la fase  $Al_3Ti$  no es estable hay dos teorías de interés general: La teoría de partículas de boruro-carburo y la teoría de la reacción peritética. La primera teoría sugiere que  $TiB_2$  o  $TiC$  (el carbono está siempre presente como un elemento en trazas) nuclea el aluminio y que las partículas  $Al_3Ti$  en la aleación maestra usada se disuelve rápidamente creando una constitución favorable para las con-

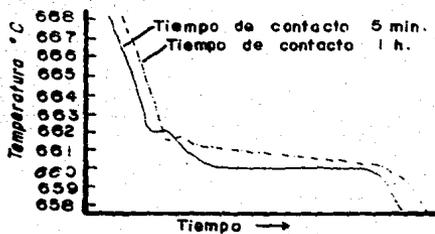


Fig. 20. Curva de enfriamiento a 0.05 % de Ti. (18)

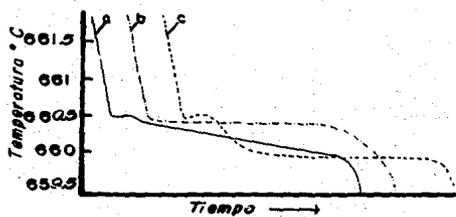


Fig. 21. Curva de enfriamiento a 0.03 % de Ti. (18)

diciones de crecimiento para los granos de aluminio. La teoría peritética considera la supervivencia de partículas  $Al_3Ti$  nucleadas en los granos de aluminio vía reacción peritética.

Las partículas  $Al_3Ti$  tipo bloque se disuelven más rápidamente que los de tipo de hojuelas o algunas de tipo de pétalo, esto crea rápidamente las condiciones necesarias para que la nucleación de partículas de boruro-carburo o las partículas de aluminuro sobrevivan y los cristales tipo bloque son por la misma razón más efectivos actuando como un sustrato para la nucleación del aluminio en vez de los cristales tipo hojuela o pétalo.

De acuerdo a la tabla de la pág. 32, el número de grano decrece con el incremento del tiempo de contacto. Esto puede explicarse por la teoría peritética ya que el decrecimiento se puede deber a que el número de cristales sobrevivientes  $Al_3Ti$  se incrementan con el tiempo de contacto y consecuentemente existen pocos sitios para la nucleación. Dicho de otra manera, esto no es consistente con la teoría boruro-carburo porque los cristales tipo bloque son disueltos rápidamente por una cantidad constante de Ti en solución líquida después del momento de completada la disolución y el refinamiento de grano puede ser constante independientemente del tiempo de contacto.

Las curvas de enfriamiento presentan algunas veces el inicio de una meseta, curva a y c de la fig. 21 Durante el enfriamiento del metal la temperatura de la pared del molde es más fría que la del centro del molde y consecuentemente la solidificación debe iniciarse en la pared. Un sólido en forma de capa puede ser formado

y el calor latente liberado, entonces la capa crece desde la pared hacia el centro compensando la dirección de extracción de calor causando la meseta en la curva de enfriamiento. Ahora, si una reacción exotérmica adicional se lleva a cabo en el interior del metal líquido en un periodo corto de tiempo, la temperatura puede elevarse arriba de la temperatura de formación de la meseta y entonces terminar la reacción. La curva vuelve a caer y entonces puede aparecer una depresión en la curva de enfriamiento. La reacción exotérmica más natural para este caso puede ser la nucleación de nuevos granos en el centro de la muestra. La nucleación debe, sin embargo, ocurrir arriba de la temperatura de crecimiento del cristal unido a la capa sólida, ya que la temperatura del centro será mayor que la superficial. Esto sugiere que los cristales de  $TiB_2$  no participan en el proceso de nucleación puesto que el líquido debe ser subenfriado antes que la nucleación de las partículas ocurran. En otras palabras, los cristales sobrevivientes de  $Al_3Ti$  nuclean mucho mejor que los de aluminio arriba de la temperatura de la meseta vía reacción peritética. La presencia de la caída en la curva de enfriamiento puede, entonces, indicar la supervivencia de las partículas de  $Al_3Ti$ . Los cristales de aluminuro pueden sobrevivir por muy cortos tiempos.

Cuando la composición diluida es hipoperitáctica, las curvas de enfriamiento del tipo a después de un corto tiempo de contacto, pueden ser transformadas a curvas de enfriamiento del tipo b con un prolongado tiempo de contacto.

### 2.4.3 RESUMEN

Los cristales de aluminuros presentes en las aleaciones maestras pueden exhibir tres tipos diferentes de morfología que son: tipo hojuelas, tipo de bloque y tipo de pétalo, dependiendo de las condiciones bajo los cuales sean formados.

La morfología de las partículas  $Al_3Ti$  pueden ser fuertemente influenciadas por el refinamiento de grano y el tiempo de contacto de las aleaciones maestras. Las partículas de aluminio tipo bloque son asociados con buenos refinadores de granos después de un corto tiempo de contacto, pero la habilidad de refinamiento de grano decrece rápidamente cuando el tiempo de contacto aumenta. Las aleaciones maestras que contienen cristales tipos hojuela o pétalo presentan un incremento en el número de grano cuando se tiene un incremento en el tiempo de contacto.

Para diferentes tipos de aluminuros los tiempos de disolución son, también, diferentes y existen indicaciones para cada uno de ellos.

La teoría del boruro-carburo y la teoría peritética no explica de manera general los resultados de refinamiento de grano, a menos que algún mecanismo por el cual el número de partículas de aluminuro puedan incrementarse con el tiempo de contacto. Este puede ser encontrado, en el caso, cuando aleaciones maestras con cristales tipo hojuelas sean usados.

## 2.5 PARTÍCULAS INTERMETÁLICAS EN ALEACIONES MAESTRAS DE TIPO Al-Ti-B PARA REFINAMIENTO DE GRANO EN ALUMINIO

Aleaciones maestras del tipo Al-Ti-B usadas en el refinamiento de grano en aluminio normalmente contienen partículas de aluminio de boruro y titanio. La concentración de Ti y B en las aleaciones maestras son típicamente con una relación de 4 a 1 respectivamente, alrededor de la mitad del Ti se precipita como boruros.

Aunque el diagrama de fase binario Al-Ti muestra que el  $Al_3Ti$  se descompone peritéticamente a una concentración de 0.15% en peso de Ti, se sugiere que el refinamiento de grano es una consecuencia de la nucleación heterogénea de Al mediante la reacción peritética a bajas concentraciones de Ti. Otra sugerencia es que existen mecanismos en los cuales el Al es nucleado por  $TiB_2$  y el crecimiento de los cristales de Al restringido por un exceso de Ti en la solución líquida.

Las partículas de boruro que normalmente aparecen en el Al con grano refinado por adiciones de Ti y B han sido identificados de ser del tipo  $TiB_2$ . También es posible que el  $AlB_2$  pueda formarse. Esta fase es isomorfa con la fase hexagonal de  $TiB_2$  y tiene similares parámetros de red.

### 2.5.1 BORUROS

El  $AlB_2$  y el  $TiB_2$  son isomorfos con parámetros de red  $a=3.009$  A,  $c=3.252$  A y  $a=3.0311$  A,  $c=3.2291$  A respectivamente.

La fase ternaria  $(Al,Ti)B_2$  en la cual los átomos de Al reemplazan átomos de Ti al azar en la red de  $TiB_2$  muestran parámetros de red ubicados entre los valores para el  $AlB_2$  puro y el  $TiB_2$  puro.

No existe una fase estable de  $(Al,Ti)B_2$  en los cuales los átomos de Al y Ti son intercambiables al azar. La presencia de  $(Al,Ti)B_2$  y la fase  $AlB_2$  en una aleación maestra Al-Ti-B es un resultado del orden y la manera en la cual los elementos de aleación son adicionados y el tiempo permitido para que la reacción sea completa. Después de un tiempo de manejo todas las partículas de boruro parecen convertirse en la fase  $TiB_2$ .

### 2.5.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

La gran mayoría de las partículas en las aleaciones maestras consisten de cristales hexagonales, unos sencillos y otros maclados. El tamaño de estos cristales varían entre 0.05 y 3  $\mu m$ . Los patrones de difracción electrónica y el espectro de rayos X mostraron que unos cuantos cristales hexagonales no contenían Ti y se identificaron como  $AlB_2$ .

Los cristales de boruros formados a  $1100^\circ C$  mostraron la misma morfología, tamaño y frecuencia de maclado que los cristales formados a  $750^\circ C$ . Estas propiedades, también, parecen ser independientes del tiempo de manejo y de la dilución de las aleaciones maestras.

Los aluminuros del tipo de bloque y del tipo de hojuelas mostraron una morfología tetragonal centrado en el cuerpo, o sea bct.

### 2.5.3 RESUMEN

Los refinadores de granos para Al del tipo Al-Ti-B normalmente contienen cristales de  $TiB_2$ ,  $(Al,Ti)B_2$ ,  $AlB_2$ , y  $TiAl_3$ . Todos los boruros forman placas pequeñas hexagonales y su morfología y tamaño son independientes de la manera de producción de la aleación maestra. En cristales de  $TiB_2$  mantenidos durante un tiempo largo en la fusión, sin embargo, una superestructura se encontró indicando que una fase ternaria Ti-Al-B en la cual los átomos de Al están localizados a ciertas posiciones en un arreglo ordenado.

### 2.6 EVIDENCIA DE LA FASE METAESTABLE EN EL SISTEMA Al-Ti-(B)

Como resultado de un análisis térmico se observaron dos distintos puntos de atención en las curvas de enfriamiento. Uno a  $665^\circ C$  el cual corresponde a la reacción peritética de acuerdo a los diagramas de fases de equilibrio y otro alrededor de  $7^\circ K$  más alta. Esta reacción que ocurre aproximadamente a  $672^\circ C$  es reproducible isotérmicamente.

Con lo dicho anteriormente y combinado con la información que relaciona temperatura y composición por una fase  $\alpha_{Al}$  rápidamente enfriada se llegó a las siguientes hipótesis. Un sistema metaestable peritético existe dentro del diagrama de fase en equilibrio con el punto localizado alrededor de 0.4% en peso de Ti y una máxima solubilidad sólida alrededor de 2% en peso de Ti. La fase intermetálica es aquí denotada  $Al_xTi$ . Este sistema se muestra en la fig. 22 y

una ampliación de la región de interés se muestra en la fig. 23. Basado en estas figs. 22 y 23, las siguientes curvas de enfriamiento pueden ser esperadas de los casos hipotéticos descritos a continuación.

1.- El sistema está en equilibrio y solamente la fase  $Al_3Ti$  puede formarse. Durante el enfriamiento se sigue la trayectoria  $\overline{AM}$ . La primera reacción que es observada es la verdadera reacción peritética ( $Al_3Ti + L_s = \alpha_{Als} + Q_s$ ) a la temperatura  $T_5$ , seguido por un crecimiento de acuerdo a la línea de líquidus de equilibrio  $\overline{MN}$  y la línea de sólidos. El subscrito s denota el estado estable, L la fase líquida y Q calor latente al formarse la reacción.

2.- Todo el sistema está en un estado metaestable y la única partícula intermetálica existente es la fase  $Al_xTi$ . Durante el enfriamiento se sigue la línea  $\overline{CJ}$  y la primera reacción que ocurre es la reacción pre-peritética ( $L_{ms} + Al_xTi = \alpha_{Alms} + Q_{ms}$ ) a la temperatura  $T_3$ . El subscrito ms denota la condición metaestable. Después que ha cesado la reacción pre-peritética, la temperatura cae y la composición del líquido inicialmente sigue la línea  $\overline{JM}$  y después la línea  $\overline{MN}$ . La fase  $\alpha_{Al}$  formada al principio en el proceso es altamente enriquecida en Ti. (Ver fig. 9, pag. 23).

3.- El tercer caso asume una mezcla de las fases estables y metaestables. Aquí es difícil describir un proceso dinámico relativo a condiciones de equilibrio. Referente a la fig. 23 podrá ser intentado.

$T_1$ .- Cuando las partículas  $Al_3Ti$  y las partículas  $Al_xTi$  existen juntas, la composición promedio de la fusión es representada por B.

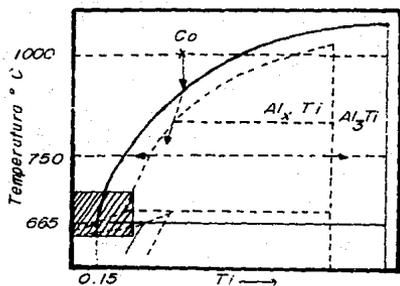


Fig. 22. Perfil esquemático del diagrama de fase estable y metaestable en el sistema Al - Ti. (20)

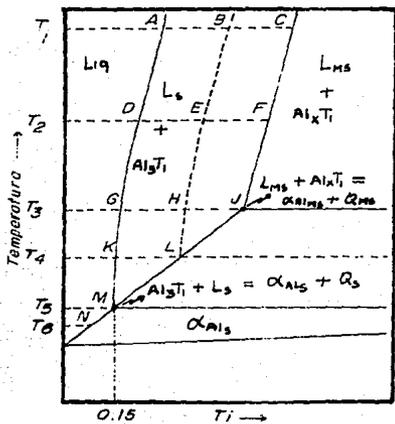


Fig. 23. Sección aumentada del área mostrada en la fig. 22. (20)

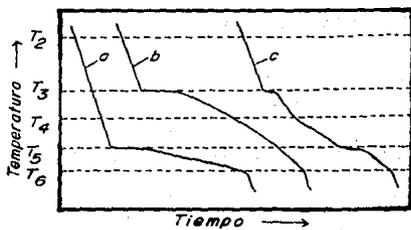


Fig. 23.a. Curva principal de enfriamiento expuesta bajo varias condiciones. (20)

$T_2$ .- Conforme la temperatura es disminuida, la composición de los alrededores inmediatos de las partículas siguen las líneas de líquidus  $\overline{AM}$  y  $\overline{CJ}$ , mientras que la composición promedio del líquido sigue la línea  $\overline{EL}$ .

$T_3$ .- A la temperatura  $T_3$  las partículas metaestables pueden empezar a sufrir la reacción peritética. Dependiendo de la cantidad relativa de las partículas  $Al_xTi$ , dará parte de la meseta o un punto breve de curvatura en la curva de enfriamiento. El  $\alpha_{Al}$ , sin embargo no empezará a crecer dendriticamente hasta que alcance la temperatura  $T_4$ .

$T_4$ .- Esta temperatura es alcanzada cuando la composición del líquido, promedio, alcanza L. En este punto la curva de enfriamiento muestra muy clara curvatura.

$T_5$ .- Cuando se alcanza esta temperatura, principia la reacción peritética en el equilibrio y da una meseta en la curva de enfriamiento.

$T_6$ .- El crecimiento de la fase sólida continúa hasta que la temperatura de completa solidificación es alcanzada.

La abundancia relativa de las dos fases, naturalmente, determinarán el curso real de la curva de enfriamiento, la cual caerá en alguna parte entre los dos casos extremos, (caso 1 y 2).

#### 2.6.1 MUESTRAS MANTENIDAS A 1000°C

Las muestras a esta temperatura presentan curvas de enfriamiento similares a las mostradas en la fig. 24. Las curvas de en-

friamiento fueron obtenidas de dos muestras, a y b para la primera y c y d para la segunda. Para la primera los tiempos de permanencia son: a = 5 minutos, b = 1 hora. Para la segunda son: c = 5 minutos, d = 1 hora. La morfología del  $Al_3Ti$  en las aleaciones maestras adicionadas son del tipo de hojuela y del tipo de bloque respectivamente. Se asumió que todo el Ti disponible (no el que estaba como boruro) entró en solución aún después de cortos tiempos de permanencia.

Empezando la composición Co en la fig. 22 y bajando la temperatura, la fase estable  $Al_3Ti$  puede formarse pasando la línea de líquido en equilibrio. El crecimiento de estas partículas, después de un tiempo, estará limitado por un largo rango de difusión y conforme la velocidad de enfriamiento es mayor (aprox. 1 k/seg) debe ser posible subenfriar el metal líquido a un grado tal que la línea metaestable de líquido sea pasada y la fase metaestable  $Al_xTi$  pueda empezar a precipitarse.

Es posible que las partículas ya presentes facilitaran la nucleación de la nueva fase. En este caso, las partículas de  $Al_3Ti$  y de boruro están disponibles. La nucleación sobre partículas de boruros puede significar que los dos tipos de aluminuros pueden existir juntos, lado a lado, lo cual puede crear un problema como la manera en que el Ti es distribuido en la fase líquida.

Otra posibilidad es que la nueva fase precipitará sobre las partículas  $Al_3Ti$  lo cual es más factible, esto es apoyado por las siguientes observaciones:

i.- Partículas, con enfriamiento por inmersión, durante el proceso de enfriamiento mostraron partículas de  $Al_3Ti$

ceso de enfriamiento mostraron partículas de  $Al_3Ti$  cubiertas de una segunda fase. La zona del reborde es más bien delgada y no ha sido identificada cristalográficamente ya que se disuelve o transforma durante el enfriamiento y su estructura es difícil de determinar.

ii.- La presencia de una segunda fase cubriendo las partículas de  $Al_3Ti$  dará una reacción fuertemente pre-peritética pero enmascarará la mayoría de la reacción peritética de equilibrio conforme las partículas de  $Al_3Ti$  sean rodeadas con una capa de la fase  $\alpha$  sólida con una alta concentración de Ti.

#### 2.6.2 MUESTRAS MANTENIDAS A 750°C

Las curvas de enfriamiento para la primera muestra son mostradas en la fig. 25 con tiempos de permanencia de a = 5 minutos y b = 4 horas. En la fig. 26 se muestran las curvas de enfriamiento para la segunda muestra con tiempos de permanencia de a = 5 minutos, b = 1 hora y c = 3 horas. Las composiciones de las muestras a 1000°C y 750°C son diferentes, esto es mostrado al pie de las figs. 25, 25 y 26. A la temperatura de 750°C las aleaciones se diluyeron por un factor de 5.

Las curvas de enfriamiento obtenidas muestran un cambio sistemático para mezclas estables-metaestables hacia la condición estable. Después de un cierto periodo de tiempo no existen trazas de la fase metaestable. Al mismo tiempo conforme la reacción pre-peritética desaparece, la reacción peritética de equilibrio se vuelve más pronunciada.

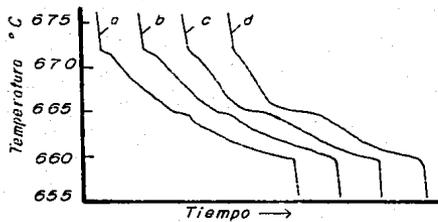


Fig. 24. Curva de enfriamiento para el sistema Al-Ti-0.2B a 1000°C para diferentes tiempos. (20)

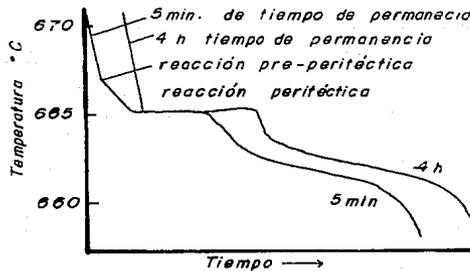


Fig. 25. Curva de enfriamiento para el sistema Al-5Ti-1B mantenidas a 750°C para diferentes tiempos. (20)

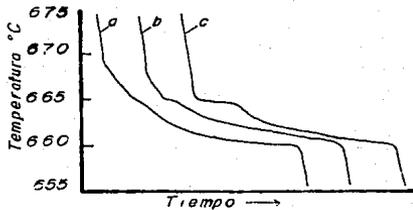


Fig. 20. Curva de enfriamiento para el sistema Al-1Ti-0.2B mantenidas 750°C a diferentes tiempos. (20)

### 2.6.3 RESUMEN

Hay evidencia una fase metaestable pueda existir en aleaciones Al-Ti-(B). La fase metaestable se desarrolla durante el enfriamiento de los baños metálicos de dicha aleación, desde altas temperaturas a medianamente altas velocidades de enfriamiento.

Existe una reacción pre-peritética aproximadamente a  $672^{\circ}\text{C}$  con un punto peritético aprox. 0.4% en peso de Ti y una máxima solubilidad sólida de aprox. 2% en peso de Ti.

La fase metaestable, cuya estructura no ha sido determinada crece preferencialmente sobre partículas existentes de  $\text{Al}_3\text{Ti}$ .

Conforme se maneja la fusión a temperaturas menores, el sistema metaestable se transforma en el estable. El proceso toma un tiempo entre 3 y 4 horas a  $750^{\circ}\text{C}$ . Esta fase metaestable en las aleaciones maestras no parece influenciar la habilidad refinadora de grano en el estado diluido, pero puede tener efectos indirectos importantes.

### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 SELECCIÓN DE VARIABLES

Se desea examinar los efectos, con respecto al tiempo, de un refinador de grano (aleación sólida de preparación comercial y forma de pastilla) en aluminio de pureza comercial. Las variables consideradas son:

- a.- Temperatura de colada.
- b.- Cantidad de la aleación sólida refinadora.
- c.- Tiempo de permanencia.

Los experimentos se realizaron variando las temperaturas de colada y los tiempos de permanencia. Durante el desarrollo de los mismos, la cantidad de refinador de grano dependía de la carga de aluminio a fundir. La temperatura del molde se mantuvo aproximadamente constante dada su disipación de calor en el ambiente.

#### 3.2 DESCRIPCIÓN DE LA PROBETA

Las probetas se obtuvieron a partir de un molde de asbesto recubierto en su interior por un aro formado de una mezcla de arcilla, fibra y pintura refractaria. El molde en su totalidad se recubrió, posteriormente, con pinturas refractaria. Las dimensiones del molde y el tipo de probeta obtenido se muestran en la fig. 27.

### 3.3 EQUIPO

Se diseñó y construyó el equipo necesario, el cual consiste de un bloque fabricado con arcilla refractaria apisonada y secada, primero en la sombra, luego al sol y por último al fuego. Este bloque se le practicaron tres perforaciones de baja profundidad donde se hacia coincidir los moldes. Esto es mostrado en la fig. 27a.

Se fabricaron campanas perforadas con las cuales se introducía al baño metálico la aleación sólida refinadora de grano y se realizaba la desgasificación. Esto se muestra en la fig. 28.

El acoplamiento del equipo se muestra en la fig. 29.

Se usó un horno de resistencias Kantal conectadas en series con un crisol de SiC de 20 kg. de Cu de capacidad.

La temperatura del horno fue registrada por un controlador de temperatura cuyo alcance es de 1200°C y la temperatura del baño metálico fue controlada por un registrador digital, marca Omega Engineering, Ing. An Omega Group Company, Stanford Conn, de rango -55°C a 999°C y termopar de cromel-alumel (NiCr - NiAl).

### 3.4 FUSIÓN DE LA CARGA

Para la fusión se pesaron 2.5 kilogramos de aluminio de pureza comercial y se colocaron en un crisol dentro del horno, procediéndose a fundir con una capa protectora, 50% de NaCl + 50% de co-veral 11, para evitar la oxidación del baño metálico procediéndose a refinar utilizando la aleación sólida refinadora de grano de pre-

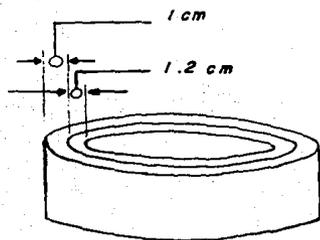
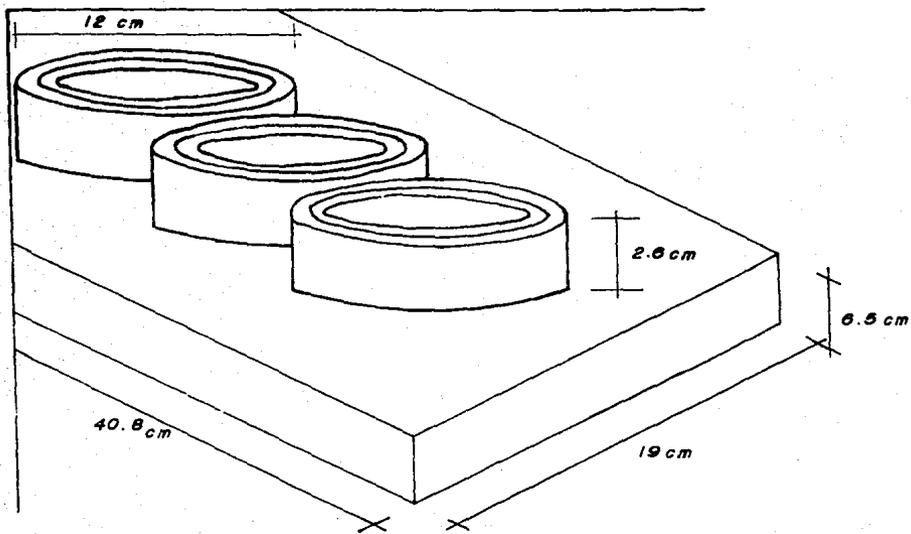


Fig. 27a. Dimensiones del molde y bloque.

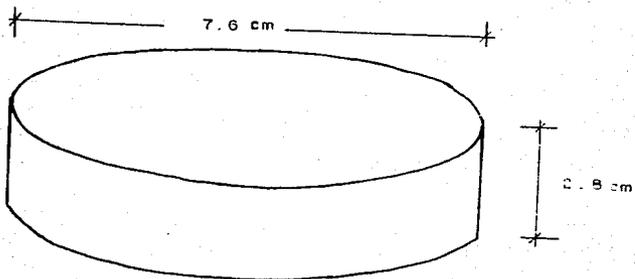


Fig. 27. Tipo de muestra obtenido.

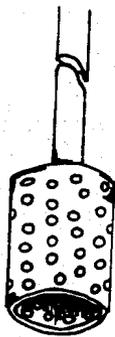


Fig. 28. Campana de inmersión utilizada.

Acoplamiento del equipo.

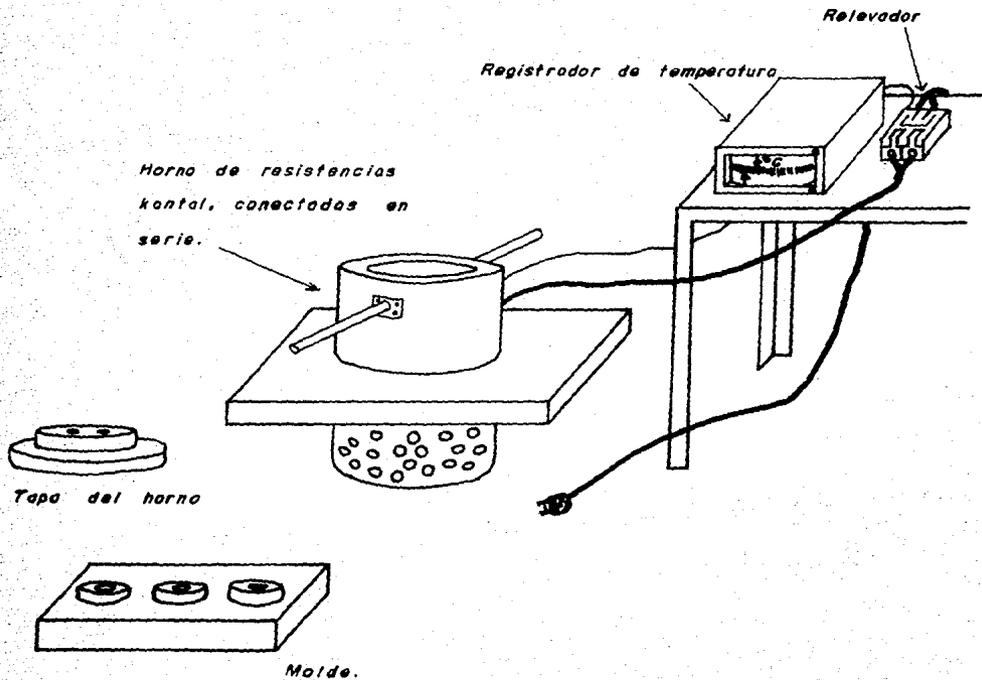


Fig. 29.

paración comercial para aluminio con especificación de 2.75 gramos por kilogramos de aluminio. La capa protectora fue agregada en dos etapas, la primera tan pronto como la carga comenzó a fundir y la segunda con la carga completamente fundida, cubriendo la totalidad de la superficie de la carga.

El refinamiento se realizó posteriormente una vez alcanzada la máxima temperatura de operación, respetando el calor residual que eleva la temperatura una vez que la fuente calorífica se ha retirado y en el momento que la temperatura comienza a descender. Una vez, haya cesado la turbulencia de la reacción, se agitó y se procedió a la desgasificación para luego escorificar y vaciar.

### 3.5 DESCRIPCIÓN DE LAS VARIABLES ESTUDIADAS

Se trabajó con aluminio de pureza comercial, el cual tiene un punto de fusión de 660°C, con una carga de 2.5 kilogramos, una cantidad de aleación sólida refinadora de grano de 6.9 gramos y se desgasificó con una cantidad de 16 gramos para 2.5 kg. de carga.

MUESTRA No. 0.

Carga, 2.5 kilogramos de aluminio de pureza comercial.

Capa protectora, 50% de NaCl + 50% de coveral 11.

Nucleant 75, no tiene.

Degaser 200, no tiene

Muestra 00.

Colada en molde frío.

Temperatura de colada, 700°C.

Muestra 01.

Colada en molde caliente.

Temperatura de colada, 810°C.

Muestra 02.

Colada en molde caliente.

Temperatura de colada, 800°C.

Muestra 03.

Colada en molde caliente.

Temperatura de colada, 700°C.

MUESTRAS 1, 2 y 3.

Carga, 1 kilogramo de aluminio grado especial.

Capa protectora, 50% de NaCl + 50% de KCl.

Nucleant 75, 0.75 gramos.

Degaser 200, 6.4 gramos.

Temperatura de colada, 685°C.

Tiempo de permanencia, 5 minutos.

MUESTRA No. 4

Carga, 600 gramos de aluminio grado especial.

Capa protectora, 50% de NaCl + 50% de KCl.

Nucleant 75, refundida.

Degaser 200, refundida.

Temperatura de colada, 700°C.

**MUESTRA No. 5**

Carga, 1 kilogramo de aluminio grado especial.

Capa protectora, 50% de NaCl + 50% de KCl.

Nucleant 75, 2.75 gramos.

Degaser 200, 6.4 gramos.

Temperatura de colada, 820°C.

Tiempo de permanencia, 4.45 minutos.

**MUESTRA No. 6**

Carga, 1 kilogramo de aluminio grado especial.

Capa protectora, 50% de NaCl + 50% de KCl.

Nucleant 75, 2.75 gramos.

Degaser 200, 6.4 gramos.

Temperatura de colada, 690°C.

Tiempo de permanencia, 20.41 minutos.

**Nota:** Tiempo de refinamiento 40 segundos (agitado).

Tiempo de agitación 15 segundos.

Tiempo de desgasificado 55 segundos (agitado).

**3.6 PREPARACIÓN METALGRÁFICA**

Después de obtener todas las muestras, tanto la estandar como las tratadas con el refinador de grano, se procedió a la preparación metalográfica. Se cortaron las muestras o probetas a la mitad y se realizó el análisis macroscópico.

### 3.7 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS

Para una mejor identificación de las estructuras se siguieron técnicas de pulido y se dejaron las probetas listas para el ataque químico, el cual se realizó de la siguiente manera:

<u>Estructura</u>	<u>Composición</u>	<u>Observaciones</u>
M A C R O	HCl conc.	480 ml. El ataque se realizó
	HNO <sub>3</sub> conc.	240 ml. por inmersión, enjuaga-
	HF conc.	40 ml. gando directamente al
	H <sub>2</sub> O desionizada	40 ml. chorro de agua. (22).

### 3.8 PREPARACIÓN DEL METAL UTILIZADO

Para la obtención de las muestras ceros se usó aluminio de pureza comercial, al cual se le practicó un análisis por espectrometría de emisión arrojando el siguiente resultado de composición química:

MUESTRA	% Fe	% Si	% Mn	% Cu	% Zn	% Ti	% Pb
X	0.520	0.180	0.090	0.057	1.373	0.041	0.015

Para la obtención de las demás probetas se utilizó aluminio de grado especial, al cual se le practicó un análisis por absorción atómica arrojando los siguientes resultados de composición química:

MUESTRA	% Mg	% Fe	% Al
X'	0.16	0.20	99.64

### 3.9 ESTIMACIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO

La estimación del tamaño de grano se realizó de acuerdo a la norma ASTM E 91 - 51 T, cuyo nombre es Estimating the average grain size of non-ferrous metals, other than copper, and their alloys de donde se usó el método de comparación de la sección 4d pág. 500 y 501.

Esta designación, E 91 - 51 T, se encuentra bajo una nueva designación la cual es E 112 - 81.

Los tamaños de granos fueron obtenidos por medición directa según la tabla siguiente:

Tamaños de Macro-granos		Granos por pulgadas cuadradas
ASTM,	Número	a 1X
M - 0	.....	0.5
M - 0.5	.....	0.7
M - 1	.....	1.0
M - 1.5	.....	1.4
M - 2	.....	2.0
M - 2.5	.....	2.8
M - 3	.....	4.0
M - 3.5	.....	5.7
M - 4	.....	8.0
M - 4.5	.....	11.3
M - 5	.....	16.0
M - 5.5	.....	22.6
M - 6	.....	32.0
M - 6.5	.....	45.3
M - 7	.....	64.0
M - 7.5	.....	90.5

M - 8	.....	128.0
M - 8.5	.....	181
M - 9	.....	256
M - 9.5	.....	362
M - 10	.....	512
M - 10.5	.....	724
M - 11	.....	1024
M - 11.5	.....	1448
M - 12	.....	2048
M - 12.5	.....	3200
M - 13	.....	4032
M - 13.5	.....	5950
M - 14	.....	8340
M - 14.5	.....	12160
M - 15	.....	17630
M - 15.5	.....	23660

Es de hacer notar que después de M - 12 ya le corresponde un número de tamaño de micro-gramo de acuerdo a la ASTM.

## 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 4.1 INTRODUCCIÓN

A continuación serán descritos los resultados obtenidos, tanto del aluminio de pureza comercial como los obtenidos con aluminio puro grado conductor, teniendo como variables las temperaturas de colada, las cantidades de refinador de grano y el tiempo de permanencia.

También se verá el comportamiento del Nucleant 75 como refinador de grano para aluminio con respecto a cantidad y su efecto sobre el tamaño de grano.

### 4.2 VARIACIÓN DE LAS TEMPERATURAS DE COLADAS

Se escogieron temperaturas cercanas a 690, 710, 730, 750, 770 y 800°C, siguiendo un orden de 20°C. Pero, debido a restricciones en el horno en el sentido de que las mediciones de temperatura se realizaban en forma manual con un registrador digital, el orden fue alterado lográndose las temperaturas descritas.

Las probetas corridas en la serie No. 0 fueron realizadas con aluminio de composición especificada en la sección 3.9 como muestra X en la pág. 60, las cuales presentaron diferencia en tamaños de granos por efecto de la temperatura y aleantes en su composición, las características son descritas en las págs. 57, 58 y 59.

#### 4.3 VARIACIÓN EN LAS CANTIDADES DE NUCLEANT 75

Se corrieron pruebas con una cantidad aproximada de 1/4 de la cantidad especificada, la cual es 2.75 gramos por kilogramos de aluminio, los efectos son mostrados en la fig. 31 en las muestras 1, 2 y 3.

Estas pruebas se corrieron con el objeto de saber la eficacia y vida del refinador de grano, dado que las muestras fueron fundidas nuevamente a la misma temperatura aproximada y comprobando el tamaño de grano más grande.

Estas pruebas se realizaron con aluminio de composición especificada en la sección 3.9 como muestra X' en la pág. 60, con lo cual se logró una mayor facilidad visual al observar los diferentes tamaños de granos, esto debido a la pureza del aluminio. La muestra refundida No 4, es tomada como muestra patrón dado la pérdida de los efectos del refinador de grano.

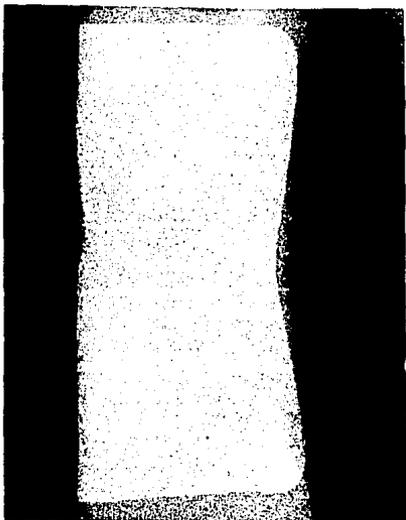
#### 4.4 VARIACIÓN DEL TIEMPO DE PERMANENCIA

El tiempo de permanencia fue tomado una vez inmersa la campana con el refinador de grano (Nucleant 75), más el tiempo de agitación y el tiempo de desgasificado hasta el momento de realizada la colada. Para ello, se procedió como sigue: Tiempo de refinamiento de grano 40 seg, tiempo de agitación 15 seg, tiempo de desgasificado 55 seg. Estos tiempos, después de muchos experimentos, son los óptimos para la obtención de una buena muestra.

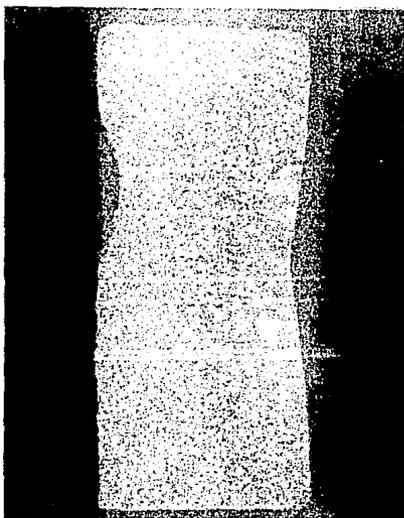
Las probetas 4, 5, 6, muestran claramente los efectos del refinamiento de grano utilizando la cantidad de Nucleant 75 requerido para ese efecto.

Las probetas No. 6 y la No. 3 de la fig. 33 comprueban la exigencia de la agitación para la obtención de un tamaño de grano uniforme. Las figs. muestran una marcada diferencia, la muestra No. 6 es realizada con agitación y la muestra No. 3 sin agitación, por ello, esta muestra presenta puntos localizados de refinamiento y no un área homogénea de refinamiento de grano.

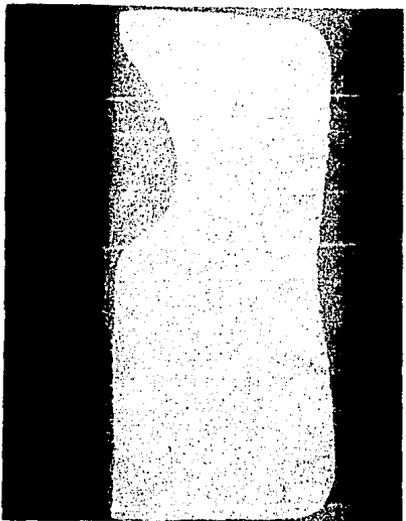
Muestra número	Temperatura de colada °C	Tiempo de permanencia min.	Tipo de molde	Tamaño de grano A S T M
00	700	---	Frio	M-11.5 y M-12
01	810	---	Caliente	M-11 y M-11.5
02	800	---	Caliente	M-11 y M-11.5
03	700	---	Caliente	M-11 y M-11.5
1	685	5	Caliente	M-8.5 y M-9
2	685	5.10	Caliente	M-9 y M-9.5
3	685	5.20	Caliente	M-9 y M-9.5
4	700	Refundida	Caliente	M-7.5 y M-8
5	820	4.45	Caliente	M-10.5 y M-11
6	690	20.41	Caliente	M-10.5 y M-11



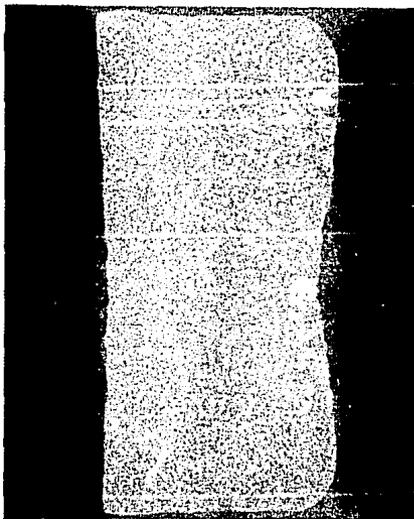
Muestra No 00  
Tamaño de grano No M-11.5 y M-12



Muestra No 01  
Tamaño de grano No M-11 y M-11.5

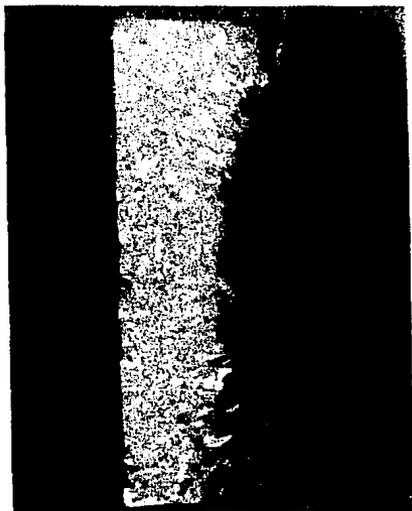


Muestra No 02  
Tamaño de grano No M-11 y M-11.5



Muestra No 03  
Tamaño de grano No M-11 y M-11.5

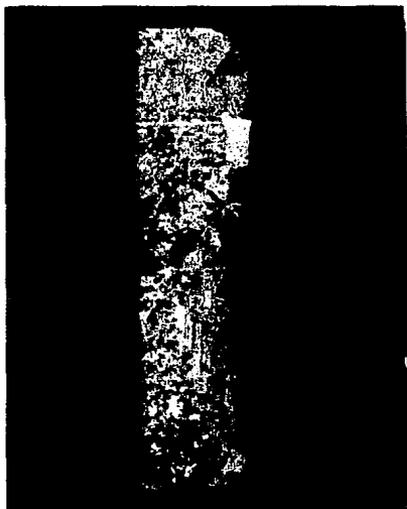
Fig. 30. Probetas tomadas del Aluminio de composición por descritas en la parte 3.9  
pag. 54 fotos tomadas a 1:2.5 distancia focal.



Muestra No 1  
Tamaño de grano No M-8.5 y M-9



Muestra No 2  
Tamaño de grano No M-9 y M-9.5

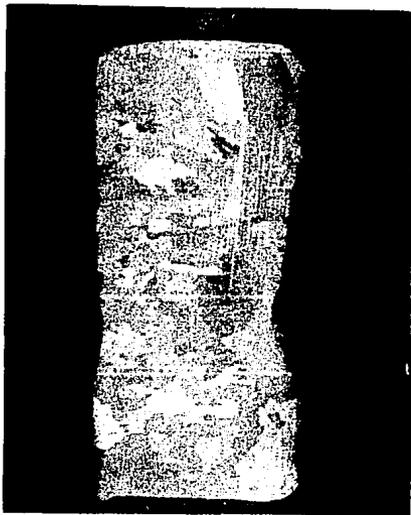


Muestra No 3  
Tamaño de grano No M-9 y M-9.5

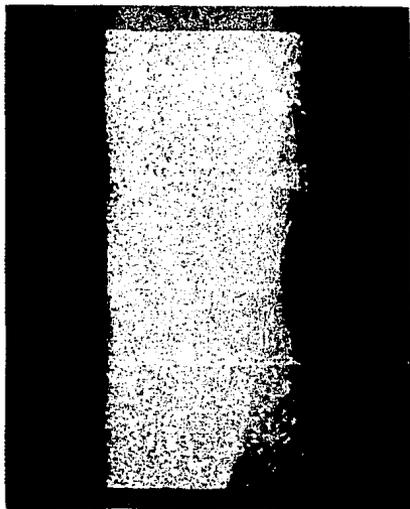


Muestra No 4  
Tamaño de grano No M-4

Fig. 31. Probetas tomadas del Aluminio de composición X' descritas en la parte 3.10 pag. 55 fotos tomadas a 1:2.5 distancia focal.



Muestra No 4  
Tamaño de grano No M-7.5 y M-8



Muestra No 5  
Tamaño de grano No M-10.5 y M-11



Muestra No 6  
Tamaño de grano No M-10.5 y M-11

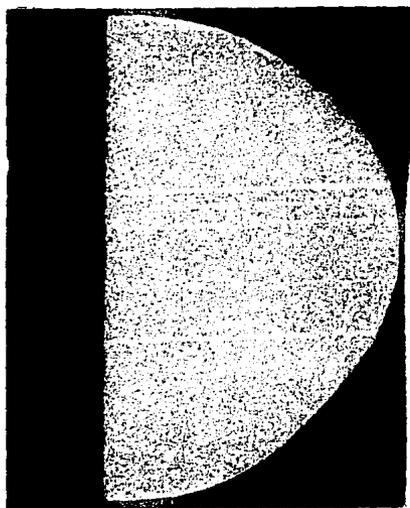
Fig. 32. Probetas tomadas del Aluminio de composición X' descritas en la parte 3.10 pag. 55 fotos tomadas a 1:2.5 distancia focal.



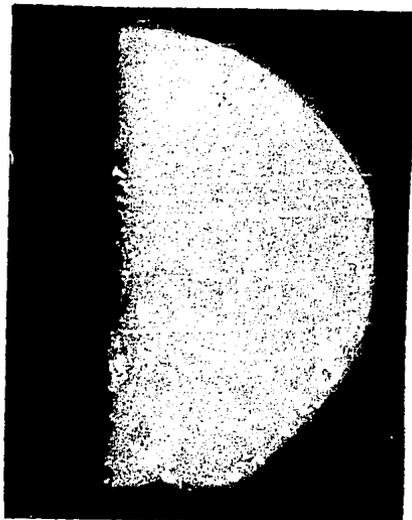
Muestras 00, 01, 02 y 03  
Tomada a 1:6 distancia focal.



Muestras 1, 2, 3, 4, 5, y 6  
Tomada a 1:8 distancia focal.



Muestra No 6  
M-11 y M-11.5



Muestra No 3  
M-1 y M-11.5

Fig. 33. Probetas tomadas del Aluminio de composición  $X'$  descritas en la parte 3.10 pag. 55 fotos tomadas a 1:2.5 distancia focal.

## 5 DISCUSIÓN

### 5.1 INTRODUCCIÓN

De alguna forma hubo refinamiento de grano en todas las probetas, aunque en algunas no se observó muy claramente el refinamiento de grano, debido a las cantidades de aleantes en el aluminio utilizado.

Pueden ser utilizados varios métodos para producir fragmentación dinámica del crecimiento dendrítico y así promover el crecimiento equiaxial. En todo caso, el principal mecanismo para producir los núcleos de los granos equiaxiales es la ruptura de las dendritas.

Algunos métodos usados para producir refinamiento de grano son: agitación mecánica como vibración, oscilación y rotación, agitación magnética y electromagnética, vibración sónica y ultrasónica, agitación por burbujas de gas o el método utilizado en las pruebas descritas por agentes nucleantes.

La mejoría de la estructura metalúrgica es proporcionada por la formación de un gran número de pequeños granos equiaxiales uniformes, mejorando las propiedades mecánicas, el proceso termomecánico y su capacidad para un deformado uniforme durante subsecuentes operaciones de trabajado en caliente y frío.

### 5.2 TEMPERATURA DE COLADA

Se pudo observar a través de las probetas obtenidas que el re-

finamiento de grano decrecía a medida que la temperatura aumentaba en las probetas refundidas para este efecto. Por lo consiguiente, el refinador de grano, Nucleant 75, se dedujo es TEMPORAL.

Al establecerse un gradiente de temperatura de solidificación. Esto trae como consecuencia que primero solidifiquen las paredes en contacto con el molde, luego la superficie de las probetas en contacto con el medio ambiente y se forme así, la nucleación equiaxial en las partes restantes de la probeta.

### 5.3 REFINADOR DE GRANO (NUCLEANT 75)

Se realizaron pruebas con una cantidad de refinador de grano de 0.75 gramos, aproximadamente la cuarta parte de lo estipulado, ver sección 4.3. Al aumentar la temperatura de las probetas refundidas se pudo comprobar que el efecto del Nucleant 75 decrecía, es decir, presentaban las probetas un tamaño de grano igual al de las probetas sin Nucleant 75.

Esta cantidad 0.75 gramos, se escogió arbitrariamente con el objeto de verificar la vida del refinador de grano, ya que es más fácil visualizar la pérdida del efecto del Nucleant 75 en pequeñas cantidades. Esto se realizó una vez comprobado su efecto como refinador de grano.

### 5.4 TIEMPO DE PERMANENCIA

Después de muchas corridas experimentales se llegó al tiempo

mínimo empleado para desarrollar un buen proceso de refinamiento de grano, tomando como base 1 kilogramo de aluminio.

Una vez fundido al aluminio bajo una capa protectora para evitar la oxidación del mismo se procedió al refinamiento de grano tomándose el tiempo de permanencia desde este momento hasta el instante de producirse la colada, realizándose el refinamiento de grano con agitación aprovechando la campana de inmersión.

Los tiempos óptimos encontrados son descritos en la parte 4.4.

La agitación es muy importante en este proceso de refinamiento de grano, ya que de no realizarse, el refinamiento de grano es localizado, no homogéneo. Por lo tanto, erróneo.

#### APORTACIÓN DEL TRABAJO AL ESTADO DE LA MATERIA Y PERSPECTIVAS A FUTURO

Se ha demostrado en el transcurso del trabajo, el efecto refinador del Nucleant 75 y su duración como refinador de grano para aluminio, esto con el fin de obtener mejoramientos en propiedades y operaciones subsiguientes.

Es ya conocido el uso de agentes nucleantes para la obtención de estructuras de granos pequeños uniformes equiaxiales.

Para un trabajo posterior, sería interesante llevar a cabo una evaluación de las propiedades mecánicas de las probetas sometidas al efecto del Nucleant 75. Así, también el efecto de los aleantes que constituyen al aluminio comercial con el efecto del Nucleant 75, basándose en pruebas de microestructuras.

Otros aspectos de interés serían probar el efecto de Nucleant 75 en aleaciones comerciales tales como Al-Si, Al-Cu. Probar su efecto, Nucleant 75, junto a modificadores. Probar el efecto del Nucleant 75 en materiales de moldes diferentes, en piezas con coronaciones, en piezas bastante gruesas.

## 6 CONCLUSIONES

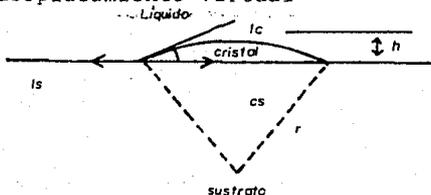
- a) El refinador de grano utilizado fue temporal debido a que su efecto se pierde al refundir la probeta sometida al Nucleant 75.
- b) La agitación es muy importante realizarla, para tener una solución homogénea y no con puntos localizados de refinamiento de grano como se muestra en la Fig. 33 la cual se realizó con agitación.
- c) La temperatura de colada debe ser controlada porque el refinamiento de grano perdería su efecto en caso de ser temporal.
- d) A tiempos de permanencia grandes la temperatura de colada no debe ser demasiado alta porque causa un efecto de refundición en el refinamiento de grano. Esto se verifica con la muestra No. 4.
- e) El refinamiento de grano debe ser siempre anterior al desgasificado. Esto debido a que el refinamiento de grano produce una evolución de gases. Esto trae como consecuencia la realización de una mejor desgasificación para tener una probeta exenta de porosidad, en lo posible, para los trabajos posteriores que se requieran.

APÉNDICE 1

El ángulo de contacto,  $\theta$ , está relacionado con la energía superficial de la interface líquido-cristal,  $\gamma_{lc}$ . La interface cristal-sustrato,  $\gamma_{cs}$  y la interface líquido-sustrato,  $\gamma_{ls}$ , por

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{lc} - \gamma_{cs}}{\gamma_{ls}}$$

Una examinación superficial de la fig. A1 puede sugerir que la relación es una consecuencia obvia de un balance de fuerzas. Esta prueba está basada en el método de desplazamiento virtual, depende de la suposición de la condición de estabilidad, la cual es que la energía superficial total debe permanecer a volumen constante para desencadenar un desplazamiento virtual.



Considerando una capa esférica de radio  $r$ , el área de la capa en contacto con la superficie es:

$$A_1 = r^2 \sin^2 \theta \dots\dots\dots A1$$

El área de la capa en contacto con el líquido es:

$$A_2 = 2 r^2 (1 - \cos \theta) \dots\dots\dots A2$$

El exceso total de energía superficial introducido en el sistema por la formación de la capa esférica es igual a:

$$A_1( c_s - l_s) + A_2 \cdot l_c$$

Para un desplazamiento pequeño, con la suposición;

$$dA_1( c_s - l_s) + dA_2 \cdot l_c = 0$$

Esto es:

$$\frac{l_c - c_s}{l_c} = \frac{dA_2}{dA_1}$$

Diferenciando la ec. A1 y A2, sustituyendo y después simplificando:

$$\frac{l_s - c_s}{l_c} = \frac{r \cdot \text{sen } \theta + 2(1 - \cos \theta) (dr/d\theta)}{r \cdot \text{sen } \theta \cos \theta + \text{sen}^2 \theta (dr/d\theta)} \dots\dots\dots A3$$

El volumen de la capa esférica es:

$$V = 1/3 \quad r^3 (2 - e \cos \theta + \cos^3 \theta)$$

Para un volumen constante  $dV = 0$ , entonces:

$$\frac{dr}{d\theta} = \frac{r \cdot \text{sen } \theta (1 + \cos \theta)}{(1 - \cos \theta)(2 + \cos \theta)}$$

Sustituyendo esto en la ec. A3 queda;

$$\frac{l_s - c_s}{l_c} = \cos \theta$$

APENDICE 2

1  
(M-7.5)



2  
(M-8.5)



3  
(M-10)



4  
(M-10.5)



5  
(M-11)



6  
(M-11.5)



Escala de refinamiento de grano, tamaño natural. El número entre paréntesis indica el correspondiente de acuerdo a la norma ASTM. (18)

## REFERENCIAS

- 1.- Volmer, M. and Weber, A., Z. Phys. Chem., 119, 227, 1926.
- 2.- Becker, R. and Döring, W., Ann. Phys., 24 719, 1935.
- 3.- Becker, R. Ann. Phys., 32, 128, 1938.
- 4.- Turnbull, D. and Fisher, J.C., J. Chem. Phys., 17, 71, 1949.
- 5.- Oriani, R.A. and Sundquist, B. E., J. Chem. Phys., 36, 2604, 1962.
- 6.- Turnbull, D., J. Chem. Phys., 18, 198, 1950.
- 7.- Volmer, M., Z. Electrochem., 35, 555, 1929.
- 8.- Cibula, A., J. Inst. Metals., 76, 321, 1949-50.
- 9.- Crossley, F.A., and Mondolfo, L.F., AIME Trans., 191, 1143, 1951.
- 10.- Mascré, C., et al., Fonderie., 187, 317, 1964.
- 11.- Nakao, Y., Light Metals, Tokyo., 17, 2, 65, 1967.
- 12.- Nishimura, H., et al., Osaka Furitsu Kogyo Shoreikan Hokoku., 32, 1964.
- 13.- Seemann, H.J. and Staats, H., Z. Metalk., 59, 347, 1968.
- 14.- Moriceau, J., Compt. Rend., 267C, 231, 1968.
- 15.- Davies, I.G., et al., Met. Trans., 1, 275, 1970.
- 16.- Marcantonio, J.A. and Mondolfo, L.F., Grain Refinement in Aluminum Alloyed with Titanium and Boron, Metallurgical Transactions., 2, 465-471, February 1971.
- 17.- Kotschi, R. M. and Loper, C. R., Grain Refinement in Cast Aluminum Alloys., AFS Transactions., 85, 425-430, 1977.
- 18.- Arnberg, L., Bäckerud, L. and Klang, H., Production and properties of master alloys of Al - Ti - B type and their abili-

- ty to grain refine aluminium, Metals Technology., 1-5, Jan 1982.
- 19.- Arnberg, L., Bäckerud, L. and Klang, H., Intermetallic particles in Al - Ti - B type master alloys for grain refinement of aluminium, Metals Technology., 7-13, Jan 1982.
  - 20.- Arberg, L., Bäckerud, L. and Klang, H., Evidence of metastable phase in Al - Ti - (B) system., 14-17, Jan 1982.
  - 21.- Davies, G. J., Solidification and Casting, Applied Science Publishers Ltd, London, 12-25, 1973.
  - 22.- KBI Division of Cabot Corporation, P.O. Box 1462, Reading, PA 19603, Aluminum Master Alloys. KBI Grain Refinement Test.
  - 23.- Modern Casting, Grain Refinement of Aluminum Castings., March 1984.
  - 24.- Cissé, J., Kerr, H. W. and Bolling, G. F., The Nucleation and Solidification of Al - Ti Alloys., Metallurgical Transactions., 5, 633-641, March 1974.