

24/13A



Universidad Nacional Autónoma
de México

Facultad de Química

Resgasificación de Aluminio y sus Aleaciones

Trabajo Monográfico

Rafael Ricardo Soriano Martínez

Ingeniero Químico Metalúrgico

1987



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

I N D I C E

INTRODUCCION.

CAPITULO I .- SOLUBILIDAD DE GASES EN ALUMINIO.

" II .- ORIGEN DE LOS GASES.

" III .- EFECTO DE LOS GASES EN LAS PROPIEDADES MECANICAS DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO.

" III.1.- TEORIAS Y MECANISMOS DE FORMACION DE SOPLADURAS.

" III.2.- INFLUENCIA DE LOS GASES SOBRE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECANICAS DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO.

" III.3.- FACTORES QUIMICOS Y CINETICOS RELATIVOS A LA REMOCION DEL HIDROGENO EN LAS ALEACIONES DE ALUMINIO.

" IV .- DETERMINACION DEL CONTENIDO DE GAS.

" V .- METODOS DE DESGASIFICACION.

VI .- CONCLUSIONES.

VII .- BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION.-

Es bien conocido que el aluminio ha tenido un desarrollo extraordinario en este siglo debido principalmente a las especiales características que presenta. Entre las propiedades importantes del aluminio y sus aleaciones se encuentran las siguientes:

- a) El aluminio es el metal más abundante de nuestro planeta.
- b) El aluminio es ligero, ya que un centímetro cúbico de Al pesa ---- 2,7 gramos.
- c) El aluminio es altamente resistente a la corrosión ambiental y química.
- d) El aluminio imparte alta resistencia a las aleaciones, cuando es recocido en hornos,
- e) El aluminio es un excelente conductor de la electricidad y antimagnético.

Estas y muchas otras características han impulsado su avance tecnológico e incrementado enormemente sus aplicaciones. Además el auge experimentado por las industrias de la construcción, empaques y automotriz exige cada día mejores procesos de producción, eficientes, económicos y que proporcionen un producto de alta calidad.

Lo anterior representa un reto para el fundidor puesto que día a día las posibilidades de aplicación del aluminio y sus aleaciones son mayores y todas ellas dependen en buena parte del proceso de fundición y de la calidad tecnológica que se emplee para su fabricación.

En este renglón, las propiedades mecánicas constituyen un factor de interés en la determinación de la aplicación específica a que se destine el metal, es por ello que es muy importante el estudio de todos los parámetros que influyen en el comportamiento mecánico de piezas fundidas.

Uno de estos factores importantes a considerar, que tiene notable influencia sobre las propiedades mecánicas de las piezas, es la desgasificación del metal antes y aún durante la colada.

Dentro de este aspecto, y en el caso específico del aluminio, el punto principal de esta operación dentro de la fundición, es la eliminación del H₂ gaseoso (único gas de importancia a eliminar), porque es el causante de la formación de sopladuras dentro del metal líquido.

Es en este sentido que el propósito de este trabajo es el de brindar al fundidor mexicano las principales pautas para la comprensión clara y sencilla del origen de las sopladuras y huecos causados por el H₂ en las aleaciones de Al para poder evitar sus efectos dañinos en las piezas terminadas.

CAPITULO I.-SOLUBILIDAD DE GASES EN ALUMINIO Y SUS ALEACIONES.

La solubilidad puede definirse como la cantidad de gas que puede contener la unidad de volumen del metal, a una presión y temperaturas determinadas, - cuando se ha alcanzado el equilibrio entre gas disuelto y la atmósfera del - baño.

Los gases que difunden en el metal son capaces de disolverse en él, pasan do a la red cristalina, formando una solución sólida intersticial. Como re sultado de esto, la red se dilata y la densidad del metal se altera conside rablemente. La velocidad de disolución depende de muchos factores, entre - los que se pueden mencionar, el grado de desarrollo de la adsorción activada y la velocidad de difusión anterior a la disolución. Los gases que no son capaces de difundir no se disuelven en los metales. (1)

La disolución de los gases es un proceso endotérmico, y por lo tanto la - solubilidad de estos se incrementa con la temperatura en la mayoría de los metales. Además este proceso es reversible.

La dependencia de la solubilidad con la temperatura para un gas diatómico está dada por:

$$S = c e^{-\frac{E_s}{2RT}} \quad (1) \quad \text{donde:}$$

S Es la solubilidad del gas.

E_s Es el calor de solución de una mol del gas.

c y R Son constantes.

T Es temperatura absoluta.

Graficando log S contra 1 / T, el cambio de la solubilidad con la tempera tura se representa por una línea recta.

La relación entre la solubilidad de un gas diatómico y la presión se pue de expresar por la fórmula:

$$S = k \sqrt{p} \quad (\text{LEY DE SIEVERTS}) \quad \text{donde:}$$

S Es solubilidad del gas.

p Es la presión parcial del gas.

k Es una constante que depende de la temperatura y de las propiedades - del metal.

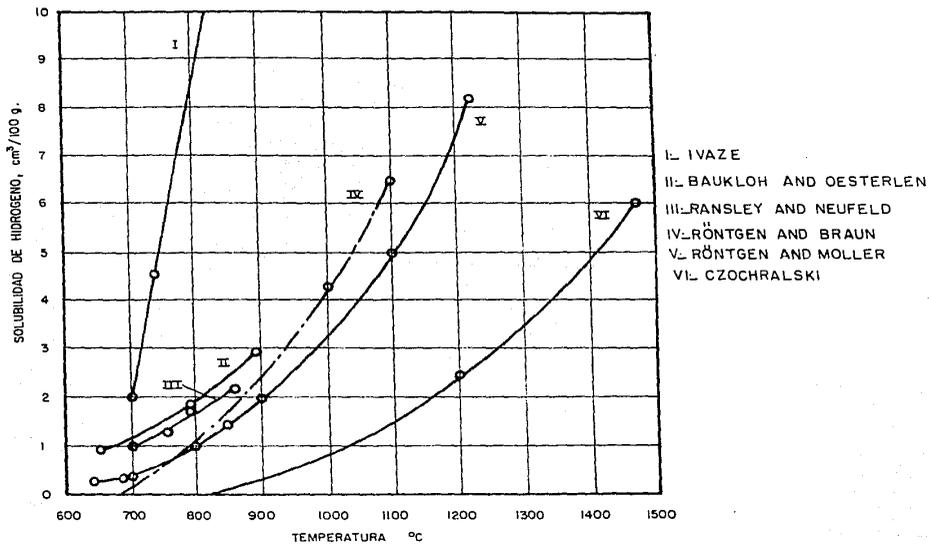


FIGURA 1.1 LA SOLUBILIDAD DE HIDROGENO EN ALUMINIO ⁽¹⁾

Ransley y Neufeld utilizando el método de Sieverts, encontraron que la solubilidad del hidrógeno en aluminio líquido obedece la siguiente relación:

$$\log S = \frac{-2760}{T} + 1/2 \log p + 1.356^{(21)}$$

donde: T es la temperatura absoluta.

p es la presión en mm de Hg.

El calor de activación para la disolución es igual a :

$$R \cdot \frac{2760}{\log e} = 12630 \text{ cal/mol}$$

donde: R es la constante de gases.

La solubilidad del hidrógeno para aluminio sólido se puede expresar por:

$$\log S = \frac{-2080}{T} + 1/2 \log p - 0.652$$

Los resultados obtenidos por Ransley y Neufeld para la solubilidad del hidrógeno en aluminio sólido y líquido se presentan a continuación:

TABLA 1.1⁽²¹⁾

	Temp. °C.	Hidrógeno cm ³ /100 g.
METAL	300 -----	0.001
	400 -----	0.005
	500 -----	0.0125
SOLIDO	600 -----	0.026
	660 -----	0.036
	660 -----	0.68
	700 -----	0.92
	725 -----	1.07
	750 -----	1.23
	800 -----	1.67
	850 -----	2.15

Los estudios de Hewitt y Allen han demostrado que la mayor parte del hidrógeno contenido en el aluminio se produce según la reacción:



La gran variación de los datos publicados sobre la cantidad de hidrógeno contenido en el aluminio se puede explicar por la dependencia del contenido de gas del metal a la introducción de impurezas no metálicas. Los experimentos han mostrado que en el metal limpio de inclusiones no metálicas, en particular de óxidos, el contenido de hidrógeno no se incrementó.

Por otra parte, se puede establecer que los elementos aleantes aumentan o disminuyen la solubilidad del hidrógeno de acuerdo con su habilidad para disolverlo, ya sea mayor o menor que el metal base.

Opie y Grant investigaron la solubilidad del hidrógeno en aleaciones de aluminio y encontraron que la adición de cobre y silicio al aluminio disminuye la solubilidad del hidrógeno. En las figuras 1.2, 1.3 y en la tabla 1.2 se presentan los datos obtenidos por estos autores.⁽²³⁾

El cobre reduce la solubilidad más que el silicio. En esta investigación también presentaron ecuaciones de solubilidad del hidrógeno en aleaciones de aluminio que varían con la temperatura a una presión de 760 mm de Hg.

TABLA 1.2

ECUACIONES PARA SOLUBILIDAD (S) DE H₂ EN AL Y SUS ALEACIONES.⁽²³⁾

ALEACION	ECUAC. PARA SOLUBILIDAD	CALOR DE ACTIVACION (cal/mol).
Al puro.	$\log S = \frac{-2550}{T} + 2.62$	11660
2% Cu.	$\log S = \frac{-2950}{T} + 2.90$	13500
4% Cu.	$\log S = \frac{-3050}{T} + 2.94$	13950
8% Cu.	$\log S = \frac{-3150}{T} + 2.94$	14410
16% Cu.	$\log S = \frac{-3150}{T} + 2.83$	14410
32% Cu.	$\log S = \frac{-2950}{T} + 2.57$	13500
2% Si.	$\log S = \frac{2800}{T} + 2.79$	12810
4% Si.	$\log S = \frac{-2950}{T} + 2.91$	13500
8% Si.	$\log S = \frac{-3050}{T} + 2.95$	13950
16% Si.	$\log S = \frac{-3150}{T} + 3.00$	14410

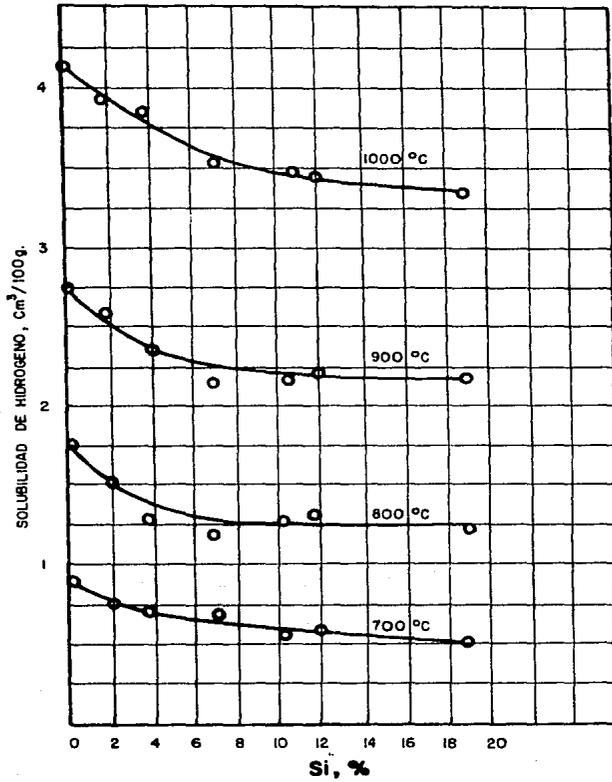


FIGURA I.2 SOLUBILIDAD DE HIDROGENO EN ALEACION Al-Si. ⁽²³⁾

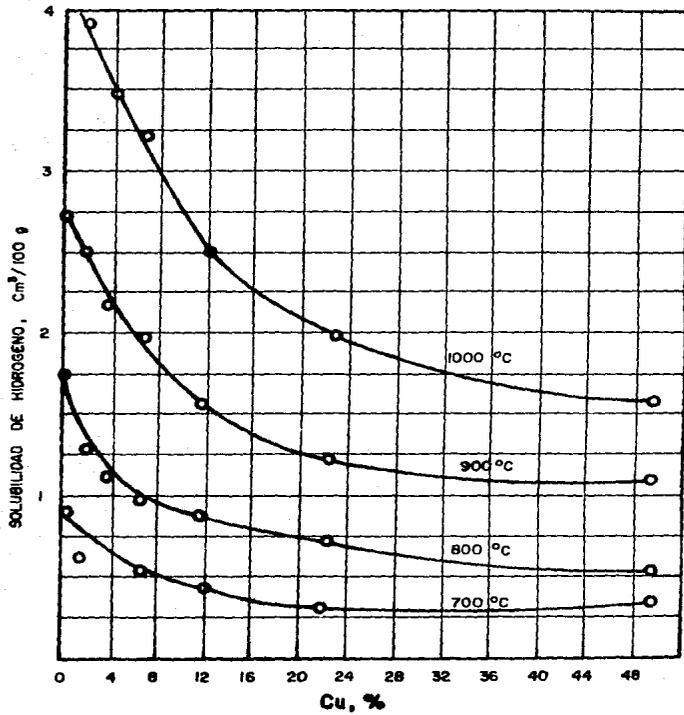


FIGURA 1.3 SOLUBILIDAD DE HIDROGENO EN ALEACION Al-Cu. (23)

Baukloh y Oesterlen investigaron la solubilidad del hidrógeno en aleaciones conteniendo cobre, silicio, manganeso y níquel. De acuerdo a sus resultados, las adiciones de cobre y silicio disminuyen la solubilidad del hidrógeno en aluminio líquido; para la adición de manganeso, ésta eleva la solubilidad del hidrógeno en aluminio sólido pero la disminuye en el metal líquido.⁽²⁴⁾

Baurloh y Redjali investigaron la influencia del cerio, cobre, hierro, torio, titanio y estaño en la solubilidad del hidrógeno a 700-1000°C. - Adiciones de cerio, torio y titanio incrementan marcadamente el contenido de hidrógeno en el aluminio; el cromo y hierro lo hacen de una forma insignificante y el cobre y estaño disminuyen la solubilidad.⁽²⁵⁾

CAPITULO II.- EL ORIGEN DE LOS GASES.

En la producción de piezas fundidas se debe tener en mente siempre que el hidrógeno es la causa principal de defectos debidos a sopladuras y que el vapor de agua es el principal productor de hidrógeno. Por consiguiente, se debe evitar, en lo posible, el contacto del metal líquido con el vapor de agua. Según Murphy, el vapor de agua que entra en contacto con el aluminio fundido puede proceder de la atmósfera de los hornos, de la humedad de los refractarios, fundentes, de los productos hidratados de corrosión y de los residuos de la fusión.

Gilbert y Schener estudiaron el contenido de vapor de agua en atmósfera de hornos, llegando a la conclusión de que la mayor parte proviene de la reacción entre el hidrógeno del combustible y el oxígeno del aire. Si la proporción de hidrógeno en el combustible es superior al 5%, es tal la cantidad de vapor de agua debida a la reacción con el oxígeno, que prácticamente no influye en nada la humedad del aire. Como todos los combustibles contienen cantidades de hidrógeno superiores al 5% puede afirmarse que la atmósfera del horno, aunque se empleen combustibles y aire perfectamente seco contendrá siempre una elevada cantidad de vapor de agua.⁽²⁶⁾

La otra fuente importante de vapor de agua es la humedad de los fundentes, cucharas, etc. Como es natural, esa humedad produce los mismos efectos que el vapor de la atmósfera del horno acentuados por las condiciones en que entra en contacto con el metal, en el seno de la masa líquida.

En el curso de la producción de una pieza fundida, el atrapamiento de gas por el metal puede ser:

- 1) Durante la fusión del metal
- 2) Durante la colada
- 3) Durante la solidificación
- 4) Durante el tratamiento térmico de las piezas.

1) ATRAPAMIENTO DE GASES DURANTE LA FUSION.

Durante la fusión, el metal puede atrapar el hidrógeno de la atmósfera del horno. Esta atmósfera se compone principalmente de gases producidos por el combustible empleado, y por los agregados al baño.

La humedad puede provenir del combustible en 2 formas:

- a) El combustible puede contener humedad por sí mismo
- b) Como se mencionó al principio, de la combustión del hidrógeno contenido en el combustible que se oxida para formar vapor de agua.

Los datos obtenidos en la determinación de contenidos de gas de piezas fundidas y preparadas en diferentes tipos de hornos muestran que la concentración de hidrógeno en el metal depende, considerablemente, del tipo de horno y del tipo de combustible.

A continuación se presentan los datos para contenidos de gas obtenidos de un buen número de fusiones de una aleación, de Al-magnesio producida en diferentes hornos, bajo condiciones de laboratorio e industriales.

TABLA II.1⁽¹⁾

TIPO DE HORNO	PROMEDIO DEL CONTENIDO DE HIDROGENO EN LA ALEACION. (cm ³ /100 g.)
Horno de resistencia eléctrica, al vacío. (presión de 1 mm de Hg)	2-4
Horno de inducción de tipo comercial	10-12
Horno eléctrico de resistencia (sin vacío).	12-16
Horno de reverbero.	16-20

De acuerdo a estos resultados, se obtiene un metal bien degaseado cuando se funde en horno al vacío (presión de 1 mm. de Hg), mientras que el metal fundido en horno de reverbero contiene la mayor cantidad de hidrógeno.

Lees afirmó que el vapor de agua en la atmósfera del horno en invierno seco y con combustión total es el siguiente; para coke 0.7%, para antracita 2.55%, para carbón 3.53%, para gas 4.06%, para aceite 5.44%. En la siguiente tabla - se muestran los análisis de los gases de varios tipos de hornos.⁽²⁷⁾

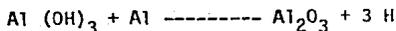
(27)
 TABLA II.2

TIPO DE HORNO	COMPOSICION DE LOS GASES. %						
	O ₂	CO ₂	CO	H	Hidroc.	SO ₂	H ₂ O
Horno de resistencia eléctrica.	0-0.4	4.1-19.3	1-41.5	0-1.4	0-0.9	-----	0.25-.8
Horno de reverbero con tiro forzado. Combustible, carbón.	0-2.4	.3-13.5	0-7.0	0-2.2	-----	0-1.7	0-12.6
Horno de reverbero de tiro natural.	.2-21	1.1-16.3	0-15.3	0-0.2	-----	0-3.0	0-20.7
Horno de reverbero con petróleo	0-5.8	8.7-12.8	0-7.2	0-0.2	-----	.3-1.4	7.5-16.4
Horno de crisol, calentamiento externo con petróleo.	2.9-4.4	10.8-11.6	-----	-----	-----	.4-2.1	8-13.5
Horno de crisol calentamiento interno	.2-3.9	7.7-11.3	.4-4.4	-----	-----	.4-3.0	11.8-12.3

Los datos anteriores muestran la importancia del tipo de horno y del combustible utilizado.

La composición de los gases que forman la atmósfera del horno es influenciada notablemente por el tipo de carga, la que está generalmente compuesta de metales primarios, adiciones de aleantes, fundentes y otros componentes necesarios. La carga metálica puede contener humedad y trazas de productos de corrosión que pueden producir hidrógeno.

Cualquier cantidad de humedad en la carga, se disociará a altas temperaturas y formará hidrógeno atómico. Los productos de corrosión, cuando se ponen en contacto con el metal fundido, pueden reaccionar con él, por ejemplo, de acuerdo a:



El hidrógeno liberado durante la reacción puede disolverse fácilmente en el metal. Los experimentos sobre este particular, indican que un metal corroído, libera gran cantidad de gas.

Cuando el metal se encuentra en estado líquido, se alcanza un equilibrio entre la presión de hidrógeno disuelto en el metal y la presión parcial del hidrógeno en la atmósfera del horno.

El hidrógeno que existe en los vacíos o huecos del metal fundido, y que permanece como molécula, escapa del líquido y no ejerce ningún efecto perjudicial en el baño.

Por otra parte, los fundentes pueden ser una fuente importante de hidrógeno, pues la mayoría de estos son higroscópicos.

La humedad del medio ambiente afecta el contenido de humedad de la atmósfera del horno. Se han detectado incrementos sistemáticos en la cantidad de gas de las piezas fundidas, en aquellos periodos en los cuales el aire se encuentra más húmedo (época de lluvias).

A.A. Bochvar indicó que un metro cúbico de aire contiene cerca de 10 g. de agua, los cuales equivalen a 1 g. de hidrógeno. Un gramo de hidrógeno introducido en una tonelada de aleación de aluminio da 2-3% de gas en (volumen).⁽²⁹⁾

La primera condición para combatir eficientemente el contenido excesivo de gas en el metal líquido es el uso de hornos con la atmósfera libres de vapor de agua. De los datos presentados con anterioridad se puede observar que el horno eléctrico ofrece grandes ventajas sobre los otros tipos de hornos. Además se deben utilizar todos los medios tecnológicos al alcance para evitar la humedad, o en caso contrario, tener un estricto control de ella, de la carga metálica, de los refractarios del horno, y de los implementos de fusión. Los materiales que se van a cargar deben secarse previamente. Se debe evitar el uso de metal corroído, pero si su uso es imprescindible, debe ser calentado previamente por espacio de varias horas a una temperatura mayor de 350°C. Se debe poner especial atención en el alma cenaje de los materiales de carga; deben ser guardados en lugares que no permitan su contacto con la atmósfera libre. Los crisoles nuevos y los refractarios del horno se deben secar antes de la fusión también después de cada reparación se debe calentar el horno para librarlo de la humedad.

Los implementos de fusión no deben estar húmedos o presentar trazas de corrosión y en todos los casos deben secarse cuidadosamente antes de su uso.

Los fundentes se deben preparar de materiales base perfectamente secos. Tomando en cuenta que la mayoría de ellos son higroscópicos, es necesario almacenarlos en depósitos perfectamente sellados. Se recomienda el uso de fundentes líquidos en la fusión en lugar de fundentes en polvo.

Durante el período de fusión, en que la temperatura se eleva gradualmente, el metal debe protegerse. Si la atmósfera del horno es adecuada por su bajo contenido de hidrógeno o condiciones que lo produzcan, se puede permitir la agitación del baño, tanto para la homogeneización del metal líquido, como para permitir que los fundentes desgasifiquen efectivamente el caldo.

En condiciones o atmósferas con alto contenido de hidrógeno se debe evitar esta agitación.

Para evitar la inclusión de gases durante la fusión y proteger el baño, se utilizan cubiertas de fundentes elaborados con cloruros y fluoruros de algún metal alcalino o alcalino térreo.

2) ATRAPAMIENTO DE GASES DURANTE LA COLADA.

El aluminio muestra una extraordinaria afinidad por el oxígeno y la película de óxido se forma, tanto en la superficie del metal de carga, como durante la fusión o en el sangrado desde el horno al crisol y durante el llenado de los moldes. Este óxido protege el metal contra la oxidación posterior y produce mermas que pueden llegar a ser importantes cuando una agitación exterior es lo suficientemente violenta como para introducir óxido en el baño.

Durante el sangrado del horno o crisol y en el llenado de los moldes, - la formación de óxidos de aluminio se favorece, tanto por la altura de vertido, como por la turbulencia en las bocas de entrada de los moldes, aunque el óxido de aluminio tiene una densidad mayor que la del metal puro, - no se separa fácilmente de él y permanece suspendido en el caldo, que por esa causa se vuelve más viscoso y su colabilidad se reduce.

En la pieza acabada, las películas de óxidos interrumpen la continuidad de la estructura metálica empeorando sus propiedades mecánicas, especialmente la resistencia a la tracción y el alargamiento.

Todas estas inclusiones de óxidos, producidas por el contacto con la atmósfera se presentan en la forma de un óxido de aluminio amorfo y blanco pero pueden aparecer también otros tipos de inclusiones muy duras originadas por reacción del aluminio fundido y el óxido de hierro del crisol, del horno, de las herramientas, etc., cuya presencia resulta extremadamente perjudicial, especialmente para la vida de las herramientas durante el mecanizado.

De acuerdo a Vargin,⁽²⁹⁾ la mezcla de la capa de óxido de aluminio con el metal fundido, eleva considerablemente su contenido de gas. Este se debe a que si durante la colada se produce un severo rompimiento de la capa de óxido, el hidrógeno podrá difundir con mucha facilidad, cosa que no su cede cuando la capa permanece inalterada. Además este tipo de óxido podría introducir humedad por sí mismo al baño. Por todo lo anterior se recomienda evitar al máximo la rotura de la capa de óxido durante el vaciado, procurando que la distancia de la olla de vaciado al molde sea mi

nima, evitando también agitaciones bruscas del metal y que la temperatura de vaciado sea la más baja posible para que la adsorción de hidrógeno sea mínima.

3) ATRAPAMIENTO DE GASES POR EL METAL EN EL MOLDE.

Los gases producidos durante el vaciado y permanencia del metal líquido en el molde tienen una influencia importante en las propiedades de la pieza. Aún con metal líquido fundido en condiciones secas, se puede presentar una reacción entre la humedad y el metal en la interfase molde-metal. Esta reacción es característica de las aleaciones de aluminio y magnesio. También se lleva a cabo en aleaciones de aluminio conteniendo litio o cualquier otro elemento alcalino o alcalino-térreo.

4) ATRAPAMIENTO DE GASES DURANTE EL TRATAMIENTO TÉRMICO.

El contenido de gas de las fundiciones puede cambiar durante su tratamiento térmico. Esto depende de la atmósfera del horno en la que se lleva a cabo el tratamiento. Si la atmósfera del horno contiene poco vapor de agua es posible que suceda una desgasificación parcial de la fundición, durante el tratamiento. Por el contrario, si el horno contiene una atmósfera con una cantidad considerable de vapor de agua entonces seguramente se presentarán defectos en la pieza.

Para prevenir los defectos de gases en piezas que se someten a tratamiento térmico en hornos abiertos al aire, se debe asegurar que el contenido de vapor de agua sea mínimo en la atmósfera del horno. Además la pieza debe estar perfectamente seca antes de ser sometida al tratamiento térmico.

CAPITULO III. EFECTO DE LOS GASES EN LAS PROPIEDADES MECANICAS DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO.

Los gases pueden producir efectos diversos, generalmente perjudiciales, sobre metales y aleaciones. Estos efectos se pueden resumir en:

MACROSCOPICOS:

- a) Porosidad.
- b) Microporosidad.

FISICOS Y ESTRUCTURALES:

- c) Modificación de Estructuras.
- d) Modificación de Propiedades Físicas.

MECANICOS.

- e) Variación de Propiedades Mecánicas.

Para la industria dedicada a la producción de piezas fundidas, son los efectos macroscópicos y los mecánicos los que más importancia revisten.

EFECTOS MACROSCOPICOS

Por su espectacularidad se aprecian generalmente a simple vista en las piezas y determinan en muchos casos el rechazo de las mismas.

a) Porosidad. Los gases disueltos en los metales o aleaciones fundidas se desprenden al disminuir su solubilidad con el descenso de la temperatura y pueden quedar atrapados durante la solidificación, momento este en que la pérdida de solubilidad es máxima. También en este momento se producen en gran parte las reacciones internas que provocan la aparición y desprendimiento de gases.

Los poros que provienen de estas causas suelen ser redondeados, con paredes lisas y brillantes, pues la mayor parte de los gases desprendidos son reductores o neutros (H_2 , CO, etc.). Los poros tienden a localizarse en las partes altas de las piezas.

b) Microporosidad. Este es un defecto complejo. Pueden tener por causa tanto el desprendimiento de gases como la contracción por solidificación. Alguna de estas dos causas o las dos conjuntamente, puede dar lugar a la aparición de fina porosidad intergranular que puede afectar la capacidad y cohesión de las piezas.

Este defecto puede ser de gran importancia en piezas tales como válvulas o tuberías de presión. A través de los canales interdendríticos o intergranulares provocados por la microporosidad, puede producirse el escape del

fluido que circula por el interior de ellos.

EFFECTOS FISICOS Y ESTRUCTURALES.

Los gases pueden originar la aparición de nuevas fases. Así por ejemplo, el oxígeno no aparece en los aceros y en las fundiciones como un elemento en solución intersticial o sustitucional, sino que forma el compuesto FeO que queda en forma de inclusión.

Ciertas propiedades físicas pueden quedar modificadas por la acción de los gases disueltos. Entre ellos las siguientes:

- Distancia Reticular.
- Propiedades Magnéticas.
- Resistencia Eléctrica.
- Calor Específico.

EFFECTOS MECANICOS.

Los efectos macroscópicos, los físicos y estructurales se traducen en importantes variaciones en las características mecánicas de resistencia, alargamiento, dureza y resiliencia. En casi todos los casos se produce una pérdida en la capacidad de deformación.

Otra clasificación importante de los defectos debidos a los gases puede ser, dividirlos en los dos siguientes grupos:

- a) Causados por atrapamiento Físico-químico del gas.
- b) Los que resultan de la precipitación por el metal durante el enfriamiento.

En los defectos por atrapamiento, el aire puede quedar atrapado en la fundición cuando se combinan los efectos de una excesiva turbulencia o aspiración en el vertido con un ligero sobrecalentamiento del metal. Las burbujas tienden a escapar después de un pequeño enfriamiento de la fundición. Los defectos pueden resultar también por fallas del molde para desalojar el aire, como ocurre cuando el molde es llenado demasiado rápido y el sistema de ventilación no es capaz de absorber. El aire confinado en los moldes y corazones se expande lo suficiente a través del metal y produce cavidades internas, en casos extremos, el metal puede ser proyectado fuera del molde.

La prevención de esas fallas depende primeramente de una efectiva ventilación de la cavidad del molde. Las ventilas y corazones para los moldes deben tener comunicación directa a la atmósfera y con suficiente tamaño para permitir altas velocidades de flujo de gas.

Otras causas de introducir gases en el metal son la humedad de componentes orgánicos volátiles en la arena de moldeo. La excesiva humedad en verde o en los corazones son causas comunes de cavidades gaseosas especialmente cuando se asocian con baja permeabilidad e inadecuado venteo. Las salidas de gas y agujeros pueden resultar de pellets o arcillas no molidas, de partículas de metal caliente y oxidado en la arena reciclada, de un mal secado de la pintura del molde etc.

El segundo grupo de defectos es causado por la precipitación de gases - del metal en el enfriamiento. Los gases pueden haberse disuelto durante la fusión, o como resultado de la interacción entre el metal líquido y la superficie del molde, o pueden haber resultado de las reacciones entre - elementos en solución.

El gas que más frecuentemente precipita como elemento simple es el hidrógeno, el cual muestra solubilidad apreciable en muchas aleaciones fundidas. Además el H_2 disuelto es el gas que provoca por su desprendimiento en el momento de la solidificación la aparición de las sopladuras, macrosopladuras y microsopladuras, en las aleaciones de Al. La fig. III.1.1. muestra la solubilidad del H_2 en el aluminio a varias temperaturas. El nitrógeno presenta un comportamiento similar en hierro y acero pero es virtualmente - insoluble en las principales aleaciones no ferrosas, por lo cual se emplea como gas de lavado o depurante. El oxígeno generalmente no precipita directamente, tiende a formar óxidos estables con los metales.

III.1 TEORIAS Y MECANISMOS DE FORMACION DE SOPLADURAS.

Existen varias teorías concernientes al origen de las sopladuras y huecos en las fundiciones. La teoría más extendida es la que se basa en el escape del hidrógeno disuelto durante la fusión; fue desarrollada por -- Eastwood.⁽³⁰⁾

Existe una teoría similar elaborada para explicar la formación de defectos. Postula que las sopladuras y huecos se forman por la reacción química del vapor de agua o gases con los metales o inclusiones contenidas en el baño. Ludwig describió el mecanismo de la reacción química de vapor - de agua con los carburos y nitruros de las aleaciones de aluminio.⁽³¹⁾

De acuerdo a la primera teoría, la formación de sopladuras y poros procede de la siguiente manera. El hidrógeno disuelto en el metal líquido - está en equilibrio con el hidrógeno adsorbido sobre las capas superficiales. Conforme la temperatura disminuye, el baño se sobresatura con hidrógeno y la presión interna de este H_2 se eleva. Las sopladuras y los poros se forman al instante en que la presión de hidrógeno en sobresaturación excede la presión externa.

La presión de hidrógeno en una burbuja se puede determinar de acuerdo a la ecuación:⁽³²⁾

$$P_{H_2} = P_a + P_m + \frac{2\sigma}{r} \quad \text{donde;}$$

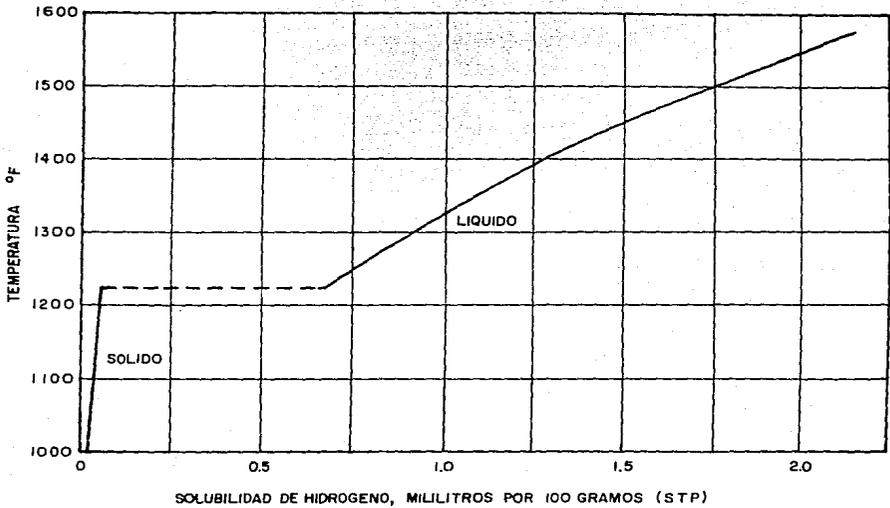


FIGURA III.1.1 SOLUBILIDAD DE HIDROGENO EN ALUMINIO COMO UNA FUNCION DE LA TEMPERATURA A UNA ATMOSFERA DE PRESION DE HIDROGENO.⁽²⁾

- P_{H_2} Es la presión de hidrógeno en la burbuja.
- P_a Es la presión del aire y gases sobre el metal.
- P_m Es la presión hidrostática de la columna de metal líquido sobre la burbuja.
- σ Es la tensión superficial.
- r Es el radio de la burbuja

A partir de esta ecuación, para formar una burbuja de gas en el metal líquido, se debe encontrar en el baño alguna forma de núcleo en el que la burbuja pueda formarse; en metales comerciales r , nunca es igual a cero debido a que los óxidos o inclusiones siempre están presentes en el baño.

En las superficies rugosas siempre existen cavidades libres que pueden servir como núcleos para las burbujas. Después de la sobresaturación del baño por el gas, éste se desarrolla en las cavidades y forma burbujas que empiezan a aumentar de tamaño. En resumen, la razón básica para la formación de sopladuras y poros de acuerdo a esta teoría, es el súbito cambio en la solubilidad del hidrógeno durante la solidificación. *

La formación de sopladuras de gas y de porosidad en fundiciones depende de la cantidad de hidrógeno en el baño, de la composición de la aleación, de las condiciones de vaciado o colada y de la velocidad de enfriamiento de la pieza. Los elementos aleantes pueden disminuir o aumentar la solubilidad del hidrógeno; las adiciones que disminuyen la solubilidad del hidrógeno disminuyen la porosidad gaseosa y aquellos que aumentan la solubilidad aumentan la porosidad. Además el contenido de hidrógeno depende de las condiciones en las que se lleva a cabo la solidificación. Si las condiciones permiten el escape del hidrógeno, la porosidad no ocurre; si el escape del hidrógeno es difícil, la fundición presentará porosidad irremediablemente. El aluminio puro y algunas aleaciones eutécticas (Al con 12 % Si, Al con 2.5 % Ni) solidifican en condiciones muy favorables para la evolución del gas, puesto que solidifican progresivamente en forma de una cáscara. Por el contrario aleaciones con un amplio rango de solidificación contendrá una zona de metal líquido y otra de metal sólido lo que contribuirá a la retención de gases en el baño.

Cuando existe una cantidad apreciable de gas en el metal, la evolución de este gas se inicia desde que el baño líquido permanece quieto, como resultado de ello, se nuclean muchas burbujas y las sopladuras y poros producidos tienen un contorno circular.

Con una pequeña cantidad de gas, la evolución de éste se inicia hasta que se depositan los primeros cristales sólidos; se forman pocas sopladuras, y poros teniendo una forma angular.

* Ver nota al final de este capítulo.

Cuando la velocidad de enfriamiento es alta, se forman pequeñas sopladuras, las cuales son redondas. Estas sopladuras no tienen tiempo para crecer debido a que el gas en las burbujas se encuentra bajo una alta presión y el metal tiene una alta tensión superficial.

$$\left(\frac{2\sigma}{r} \right)$$

De acuerdo a esta teoría, la atmósfera del horno se considera como la fuente principal de gases.

Un punto de vista diferente es el que resulta de la teoría que considera que las sopladuras y poros son el resultado de la reacción del vapor de agua, durante la fusión y solidificación de la pieza, con el metal mismo, - con los carburos o con los nitruros. Esta teoría fue postulada por Ludwig. ⁽³¹⁾

De acuerdo con este autor, grandes volúmenes de hidrocarburos de amoníaco y otros gases, formados durante la reacción de los carburos o nitruros con el vapor de agua, son los que causan las sopladuras y los poros. El realizó experimentos que indican que aleaciones fundidas en hornos que utilizaron coque solamente, en ausencia de hidrógeno, fueron afectados por porosidad. Consideró también que durante la colada se lleva a cabo una rápida reacción entre el vapor de agua y los constituyentes más activos de la aleación, como los carburos y nitruros. La presencia de estos dos últimos compuestos en las aleaciones de aluminio se detecta por el aroma a acetileno u amoníaco que se produce en la fractura del metal.

En su opinión, la formación de muchos tipos de defectos, se explica mejor con la teoría de los carburos-nitruros que con la teoría de la evolución del hidrógeno disuelto durante la fusión. Por ejemplo, en las aleaciones de aluminio-silicio conteniendo calcio o litio siempre se presenta la porosidad, la que puede ser explicada por esa teoría. La afinidad del calcio y del litio por el carbón es muy alta y por tanto es alta también la tendencia de que estos carburos reaccionan con el agua. Ludwig describió además el caso en que la porosidad apareció después del tratamiento térmico en piezas densas y explicó que este fenómeno se debe a la reacción del vapor de agua presente en la atmósfera del horno de tratamiento térmico, con los carburos y nitruros del metal.

De acuerdo a esta teoría, los defectos se forman de la reacción arriba descrita a temperaturas por debajo de los 673°C, que es cuando los carburos y nitruros se tornan inestables bajo la acción de el vapor de agua.

En diferentes investigaciones se ha mencionado también la reacción entre el molde y el metal como productora de defectos por gas.

La reacción ocurre entre la humedad liberada por el molde y uno de los -

componentes de la aleación (fósforo o magnesio). Por ejemplo, esto ocurre en aleaciones de aluminio conteniendo magnesio de acuerdo a:



La densidad de las capas superficiales del metal se reduce por el hidrógeno liberado durante la reacción.

Cuando se funde en moldes secos, la densidad de la pieza decrece en -- dirección de la superficie al centro de la misma, mientras que en las fundiciones echas en moldes húmedos, cuando se presenta la reacción molde-metal, la densidad disminuye en dirección del centro a la superficie de la pieza. Aumentan este efecto, la cantidad de elemento reactivo en la aleación -- (por ejemplo magnesio de 7-10% en aleaciones de aluminio), el lapso de tiempo para solidificar, y la intensidad de la reacción. Se han efectuado investigaciones para conocer la influencia de las condiciones del molde en aleaciones de aluminio y magnesio. Por ejemplo, para piezas preparadas en un molde de 10% arena verde y 90% de arena reciclada y cuyas principales características fueron permeabilidad 30, humedad 7%, humedad 7%, tensión 0.8 kg/cm². Se obtuvieron los siguientes resultados:

Densidad de muestras de acuerdo con su altura y posición radial en la colada.

TABLA III.1.1⁽¹⁾

	Lugar de toma de muestra.	orilla.	a mitad.radio.	centro.
Aluminio	abajo.	2.520	2.531	2.560
con 10% de	mitad.	2.480	2.495	2.530
Magnesio	arriba.	2.468	2.461	2.442

Se puede observar de la tabla III.1.1 que la densidad de la aleación de aluminio se incrementa en dirección al centro de la pieza, excepto para la muestra tomada en la parte superior del molde donde existe porosidad, lo que demuestra la existencia de una reacción molde-metal.

El ejemplo anterior indicó que las reacciones químicas entre la humedad y el metal pueden ocurrir durante el sangrado o durante la solidificación y que los productos de estas reacciones pueden elevar notablemente el contenido de huecos, vacíos o sopladuras en las piezas.

En fundiciones de aluminio-magnesio es frecuente observar manchas o puntos negros cuando se fractura la pieza, especialmente en secciones delgadas. - Se considera que estas manchas oscuras resultan de la acción de la humedad del molde con el magnesio contenido en la aleación.

Esta reacción puede ocurrir en aleaciones sin magnesio pero conteniendo cualquier otro elemento alcalino u alcalino-térreo. La reacción se ha observado también en aleaciones de aluminio-cobre con 0.03-0.08% de boro.

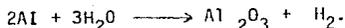
En investigaciones posteriores se ha podido concluir que cuando la fundición se prepara con una atmósfera de vapor de agua durante la fusión, se presentan numerosos poros de formas angulares; cuando la pieza se solidifica bajo una atmósfera conteniendo vapor de agua, se presentan grandes huecos de contorno redondo; y cuando la pieza se produce bajo condiciones normales en la industria se presentan pequeñas picaduras y microporos.⁽¹⁾

Ampliando los conceptos enunciados por las teorías anteriores podemos decir que la formación de sopladuras, huecos, cavidades, etc. en las aleaciones ligeras pueden ocurrir por las siguientes razones:

- 1) Debidas a la reacción del vapor de agua con el metal o sus inclusiones durante la fusión o solidificación; se les llama cavidades por reacción.
- 2) Debidas a la difusión del hidrógeno durante la solidificación del metal sobresaturado pasando a hidrógeno en burbujas, se le llama cavidades por difusión.
- 3) Imprevistas debidas a gas, por ejemplo debidos al atrapamiento mecánico de aire durante la fusión, se pueden llamar cavidades casuales.

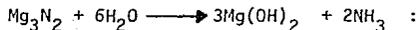
CAVIDADES POR REACCION GASEOSA.

La causa de estas cavidades se puede encontrar en las reacciones químicas. Estas reacciones se efectúan entre el vapor de agua y el metal, entre el vapor y los constituyentes de la aleación y entre el vapor de agua y los carburos y nitruros ocurriendo durante la colada y solidificación. Este proceso puede llevarse a cabo también durante la fusión, pero los gases resultantes de las reacciones pueden tener tiempo para escapar. Los gases que se producen durante la colada y solidificación no tienen tiempo para escapar y por tanto son capaces de formar defectos en piezas fundidas. Como ya apuntamos anteriormente, durante la colada y solidificación existe un mayor contacto del metal con el vapor de agua que durante la fusión, debido a que durante el sangrado, la superficie del chorro de metal líquido es expuesto por todos lados al vapor de agua contenido en el aire. Este chorro se oxida al instante y el hidrógeno se libera de acuerdo con la reacción:



Esta reacción se lleva a cabo durante el sangrado, y en el molde inmediatamente después de éste.

Por otra parte, el aroma de acetileno o amoníaco resultante de la acción del agua en las piezas indican una reacción entre el vapor de agua y los carburos y nitruros de los metales ligeros. El olor de amoníaco se detectó cuando el agua se pone en contacto con la aleación de magnesio. Con aleaciones de aluminio se pudo detectar el aroma de acetileno. De esto se puede deducir que en el caso de la aleación de magnesio, la reacción se lleva a cabo con los nitruros, mientras que con la de aluminio se lleva a cabo preferentemente con los carburos; las reacciones representativas podrían ser:



CAVIDADES POR DIFUSION GASEOSA.

La formación de este tipo de defecto se debe a la liberación de hidrógeno del metal fundido hacia núcleos de burbujas durante la solidificación del metal. Para la formación de las cavidades gaseosas se necesita primeramente la presencia de poros para la nucleación. En ausencia de estos núcleos, parte del hidrógeno difunde hacia fuera de la pieza y parte permanece en solución.

Kostron demostró que es imprescindible la presencia de huecos libres (núcleos para burbujas) para que aparezcan los defectos por gas.⁽³³⁾

La segunda condición para formación de este tipo de cavidades es la presencia de hidrógeno en cantidades superiores a la que el metal es capaz de solubilizar. Esto puede ocurrir durante la fusión de el metal o durante la colada. Además el período de tiempo que transcurre para la fabricación es importante ya que la difusión depende directamente del tiempo. Entre más lentamente se efectúe el proceso de solidificación, mayor será la posibilidad de formación y crecimiento de las cavidades por difusión.

SOPLADURAS IMPREVISTAS DEBIDAS A GAS.

La causa de defectos de este tipo es la mezcla mecánica y el atrapamiento de gases, vapor de agua y aire en el metal fundido. Su mecanismo es como sigue: El vapor de agua del molde se expande considerablemente en cuanto el metal entra en contacto con el molde, lo que eleva la presión sobre el metal y bajo la influencia de esta presión las burbujas de vapor penetran en el metal.

III.2 INFLUENCIA DE LOS GASES SOBRE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECANICAS DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO.

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, algunas de las principales propiedades físicas y mecánicas de las aleaciones de aluminio, quedan modificadas, en gran medida, por la acción de los gases disueltos, principalmente hidrógeno. Se encuentran entre estas modificaciones las que sufren la resistencia a la tracción, por ciento de elongación, dureza, -resiliencia y también se produce por lo general una pérdida en la capacidad de deformación, además de la densidad.

Para poder comprender la importancia del factor gaseoso en estas propiedades, examinamos a continuación los resultados de varias investigaciones con aleaciones de aluminio:

1). Se utilizaron 7 tipos de aleaciones cuya composición química nominal es la siguiente:⁽⁶⁾

L-211	-----	10% Cu, . 2% Mg, resto Al.
L-215	-----	4% Cu, 2% Ni, 1.5 Mg, resto Al.
L-216	-----	1.5% Cu, 1.2% Ni, .75% Si, .8% Mg, 1% Fe, .2% Ti, resto Al.
L-231	-----	10% Mg, .4% Mn, resto Al.
L-232	-----	4% Mg, .4% Mn, resto Al.
L-511	-----	6% Al, 3% Zn, .3% Mn, resto Mg.
L-512	-----	8% Al, .6% Zn, .3% Mn, resto Mg.

La equivalencia de estas aleaciones con normas internacionales es:

<u>U N E.</u>	<u>I N T A.</u>	<u>A S T M.</u>
L-211	12 21 10	CG 100 A.
L-215	12 21 50	CN 42 A.
L-216	12 21 60	-----
L-231	12 23 10	G 10 A.
L-232	12 23 20	G 4 A.
L-511	12 51 10	A2-63A.
L-512	12 51 20	A2-81A.

Las probetas se fundieron en horno de coque, con crisoles de grafito; la mitad de estas muestras se desgasicó por medio de una campana de vacío (vacío igual a 0.1 mm. de Hg) y sólo algunas de ellas se sometieron al tratamiento térmico de bonificado.

A partir de los resultados anteriores (Tabla III.1.2) se observó que la desgasicación (en este caso por vacío) disminuye la porosidad en proporciones variables entre 50 y 70 %. Esta disminución se debe a la eliminación del hidrógeno disuelto, por disminución de su presión parcial sobre el baño líquido, de acuerdo con la Ley de Sieverts. Esta disminución de porosidad se refleja directamente en las medidas de densidad. Además las propiedades mecánicas se ven mejoradas por el efecto de la desgasicación. Como consecuencia también de la disminución de la porosidad.

TABLA III.1.2.⁽¹⁶⁾

Tipo de aleación y estado.	R (kg/mm ²)		A %		Densidad (g/cm ³)		P o r o s i d a d %	
	S/D.	Desg.	S/D.	Desg.	S/D.	Desg.	S/D.	Desg.
L-232(bruto col.)	15.1	17.7	4.4	6.2	2.66	2.697	1.71	0.46
L-215(bruto col.)	18.4	21.0	1.0	1.4	2.78	2.814	1.51	0.44
L-215(bonificada)	23.7	27.7	0.8	0.8	----	-----	----	-----
L-216(bruto col.)	16.5	19.0	2.1	3.0	2.74	2.770	1.37	0.55
L-216(bonificada)	25.4	28.3	1.1	1.5	----	-----	----	-----
L-211(bruto col.)	15.3	17.3	1.2	1.4	2.87	2.906	2.4	1.2
L-211(bonificada)	19.5	27.7	1.0	1.2	----	-----	----	-----
L-231(bruto col.)	17.0	19.7	1.4	1.6	2.44	2.513	3.7	1.1
L-231(bonificada)	22.3	24.1	2.9	3.7	----	-----	----	-----
L-511(bruto col.)	14.3	15.5	5.1	5.1	1.78	1.782	0.39	0.28
L-512(bruto col.)	15.0	16.5	2.1	2.1	1.77	1.783	0.73	0.34
L-512(bonificada)	18.7	22.8	3.8	6.1	----	-----	----	-----

En las aleaciones en estado bruto de colada, la resistencia a la -- tracción mejora entre 13.4 y 17.2%, mientras que el alargamiento lo hace entre 14.3 y 51.3%. En las aleaciones que llevan tratamiento de bonifica

ción, la desgasificación provoca mejoras entre 8 y 41.7 % en la resistencia a la tracción y de 9 a 36.3 % en el alargamiento.

Por otra parte, en esta investigación no se detectó ninguna variación sensible en los constituyentes estructurales de las 7 aleaciones estudiadas.

2).- En esta investigación se efectuaron pruebas sobre dos tipos de aleaciones de aluminio. Su composición nominal es la siguiente:⁽¹⁾

<u>Aleación</u>	<u>Si</u>	<u>Mn</u>	<u>Zn</u>	<u>Mg</u>	<u>Al</u>
A14	9.2	0.35	--	0.2	resto
ML5	---	0.3	0.6	resto	8.3

Las muestras se prepararon en un horno de resistencia eléctrica bajo diferentes condiciones de fusión:

- a) En vacío, a una presión de 1 mm. de Hg.
- b) En aire.
- c) Bajo atmósfera de vapor de agua.
- d) En aire, pero al inicio de la solidificación se cubrió la aleación con una cubierta de asbesto húmeda por espacio de 10 minutos.

Los resultados de estas investigaciones se muestran en la tabla III.1.3.

(1)
 TABLA III.1.3
 INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE FUSION SOBRE LA DENSIDAD Y LAS PROPIEDADES MECANICAS DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO AL4 Y ML5.

CONDICIONES DE FUSION	NUMERO MUESTRA	PROPIEDADES MECANICAS		DENSIDAD
		U.T.S. (kg/mm ²)	ELONGACION %	
FUNDIDA EN VACIO.	1	24.4	2.8	2.705
	2	27.1	3.1	2.702
FUNDIDA EN AIRE.	3	22.9	2.0	2.646
	4	23.3	2.9	2.657
FUNDIDA EN ATMOSFERA CONTENIENDO VAPOR DE AGUA.	5	14.7	---	2.573
	6	16.3	---	2.583
FUNDIDA EN AIRE, SOLIDIFICADA EN ATMOSFERA DE VAPOR DE AGUA.	7	9.7	---	2.509
	8	12.1	---	2.518
FUNDIDA BAJO PRESION DE 1 mm Hg.	9	24.5	12.4	1.797
	10	24.7	10.4	1.809
	11	27.4	15.2	1.81-
	12	26.0	---	1.825
FUNDIDA EN AIRE CON FUNDENTE SECO.	13	17.8	5.2	1.789
	14	19.3	6.0	1.787
	15	22.1	8.4	1.791
	16	18.3	---	1.794
FUNDIDA EN AIRE CON FUNDENTE HUMEDO.	17	12.2	2.0	1.788
	18	11.8	1.2	1.785
	19	11.9	1.4	1.789
FUNDIDA EN AIRE Y SOLIDIFICADA BAJO FUNDENTE HUMEDO.	20	7.1	0.8	1.734
	21	10.6	---	1.753
	22	9.8	---	1.774

Los resultados del examen de la muestra indican que la desgasificación de la aleación AL4 no produjo ningún cambio en su estructura, sólo eliminó la porosidad. La desgasificación de la aleación ML5 no tuvo gran efecto sobre la densidad pero sí tuvo efecto notable sobre el tamaño de grano.

El contenido de hidrógeno en la aleación ML5 fundida y solidificada en vacío fue de 2.3 cc/100 g.

El contenido de hidrógeno en la aleación ML5 fundida y solidificada en aire bajo la acción de un fundente seco fue de 12.8 cc/100 g.

El contenido de hidrógeno en la misma aleación fundida en horno de gas y solidificada en aire con fundente seco fue de 20.1 cc/100 g. El examen de la microestructura de la aleación mostró que el contenido de hidrógeno en el metal influyó en el tamaño de grano. Con un elevado contenido de hidrógeno, la estructura resultante es de grano grueso, mientras que con un contenido bajo de hidrógeno, provocó la aparición de una estructura de grano fino.

Por otra parte, es bien conocido que cuando el tamaño de grano es reducido, existe una reducción en la porosidad y por lo tanto existen mejores propiedades mecánicas. Además la forma de los huecos ejerce una considerable influencia en las propiedades de las aleaciones, huecos de contorno redondeado reducen en menor grado las propiedades mecánicas en comparación con huecos de forma angular. También esta forma provoca una menor resistencia a la corrosión.

CAPITULO III.3 FACTORES QUIMICOS Y CINETICOS RELATIVOS A LA REMOCION DEL HIDROGENO DEL ALUMINIO.

A) Factores Químicos.⁽⁴⁾

La solubilidad del hidrógeno, S, a una atmósfera de presión de H₂, reportada en centímetros cúbicos de hidrógeno por 100 gramos de aluminio es:

$$\ln S = - \frac{5872}{T} + 6.033T. \quad (1)$$

Esta ecuación es válida desde el punto de fusión hasta 1300°K. Esta solubilidad representa la constante de equilibrio para la reacción.

$$\frac{1}{2} H_2(v) = H. \quad (v) \quad (2)$$

De tal manera que el hidrógeno disuelto a cualquier presión es igual a $S \cdot P_{H_2}$. Debido a que estamos tratando con una solución muy diluida, o en otras palabras, con aluminio casi puro, es conveniente definir un coeficiente de actividad Henriano proporcional a su composición.

$$h_i = \delta_i \cdot [Pct i] \quad (3)$$

$$\delta_i^0 = \frac{h_i}{[Pct i]} \rightarrow 0 = 1 \quad (4)$$

de aquí en soluciones diluidas.

$$h_i = [Pct i] \quad (4) \quad (5)$$

de esta forma la ecuación (1) se vuelve

$$\ln K = -5872/T - 3.284 \quad (6)$$

donde K, es la constante de equilibrio para la reacción (2) y:

$$K = \delta_H \frac{[pct H]}{\sqrt{P_{H_2}}} \quad (4)$$

B) Factores Cinéticos.⁽⁴⁾

El hidrógeno es removido por una serie de pasos descritos a continuación:

- 1.- Transporte del hidrógeno en el baño hacia la vecindad de una burbuja de gas inerte, por una combinación de convección y difusión.
- 2.- Transporte difusivo a través de una delgada capa estancada de fluido, llamada capa límite, alrededor de la burbuja.
- 3.- La adsorción química y la subsecuente desorción de la superficie de la burbuja.
- 4.- Difusión del hidrógeno como una especie gaseosa, dentro de la burbuja de gas inerte.

A partir de muchas evidencias experimentales el paso 2 es mucho más lento que los otros.

Tomando estas evidencias, (y por lo tanto asumiendo que la difusión a través de la capa límite tiene una velocidad controlada) podemos presentar un sencillo análisis matemático de la remoción del hidrógeno. Para ello se hacen 2 suposiciones:

- a) El baño metálico está bien agitado de tal forma que la concentración del hidrógeno es esencialmente uniforme.
- b) El área superficial de la burbuja de gas no es función de la altura del baño. Esto es equivalente a asumir que la presión total en la burbuja de gas es constante. Por lo tanto:

$$P_{H_2} + P_{inerte} = P_{total} \quad (8)$$

y ya que $P_{H_2} \ll P_{inerte}$ para muchas aplicaciones prácticas, P_{inerte} también debe ser constante.

Considerando el cambio de composición para una burbuja que asciende en el baño. La figura III.3.I muestra una sección horizontal de ancho Δh de un reactor. Si se construye un balance de masa para el hidrógeno saliendo de esta sección del baño y entrando a la fase gaseosa, encontraremos:

$$\frac{k_p \left([pct H] - [pct H]_e \right) \Delta A}{100 \quad m \quad H} = 2 \dot{G} A \left(\frac{P_{H_2}}{P_{inerte}} \right) \quad (9)$$

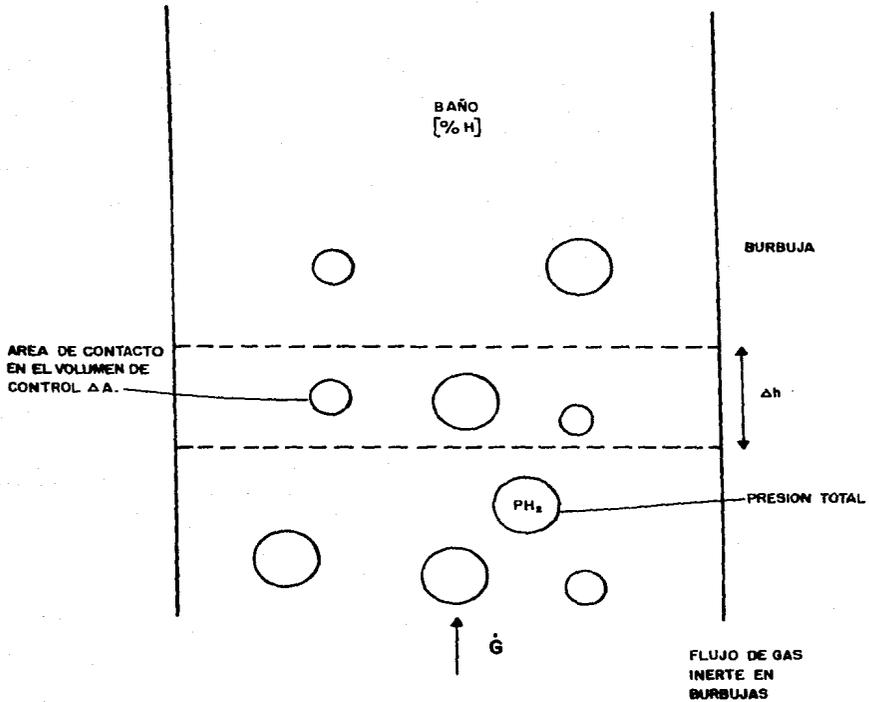


FIGURA III.3.1 VOLUMEN DE CONTROL EN UN REACTOR CON GAS DE LAVADO INERTE. ⁽⁴⁾

donde se representa la difusión a través de la capa límite con un coeficiente de transferencia de masa empírico, K , que tiene unidades de metros por segundo, el área superficial de las burbujas A , y la fuerza directriz para la difusión ($[pct H] - [pct H]_e$). Aquí $[pct H]_e$ es la concentración del equilibrio del hidrógeno en la superficie de la burbuja para la reacción.

$$H = \frac{1}{2} H_2 \quad (10)$$

por lo que:

$$\frac{[pct H]}{K} = \delta_H = \sqrt{P_{H_2}} \quad (11)$$

El equilibrio para la reacción (10) aplica cuando el tercer paso es rápido; cuando el paso 4 es rápido, P_{H_2} es uniforme a través de la burbuja. ΔA es el área superficial de la burbuja presente en el elemento de volumen bajo consideración. $\Delta (P_{H_2} / P_{inerte})$ es el incremento o cambio en la composición gaseosa entre las burbujas que están entrando y saliendo del elemento de volumen. \dot{G} , es el flujo molar, (velocidad) del gas inerte.

Combinando las ecuaciones anteriores y asumiendo que P_{inerte} es constante obtenemos:

$$\frac{k \rho \Delta A [pct H]}{2.100 m_H \dot{G}} = \frac{1}{P_{inerte}} \frac{\Delta P_{H_2}}{(1 - K) \frac{\sqrt{P_{H_2}}}{[pct H]}}$$

$$\frac{JK^2}{2 \delta_H^2 [pct H]^2} = \frac{k \rho A P_{inerte} K^2}{4 \delta_H^2 100 m_H \dot{G} [pct H]} = \psi / [pct H]$$

donde ψ depende de la constante de equilibrio, del coeficiente de transferencia de masa y del flujo de gas inerte; se puede considerar como la relación de la habilidad del hidrógeno para difundir hacia las burbujas durante su ascenso, a la capacidad del gas de purga para remover el hidrógeno.

El grupo

$$\frac{k \rho A [pct H]}{4.100 m_H \dot{G}}$$

proporciona la relación dimensional de la velocidad de difusión del hidrógeno (en moles por segundo) a la velocidad del flujo de gas inerte;

$$\text{El grupo } \frac{P_{\text{inerte}} \cdot k^2}{\delta_H^2 [\text{pct } H]^2}$$

proporciona la relación de la presión del gas inerte a la presión de equilibrio del gas hidrógeno. Su producto forma la concentración dimensional del hidrógeno, $\Psi / \text{pct } H$

Cuando el gas se encuentra lejos del equilibrio y así la difusión del hidrógeno en la capa límite tiene una velocidad controlada.

Cuando $\Psi / [\text{pct}]H$ es grande (por ejemplo a bajas concentraciones de hidrógeno) se alcanza el equilibrio.

C) Estudios Previos de Laboratorio.

Para aplicar las consideraciones teóricas anteriores es necesario evaluar tanto el coeficiente de transferencia de masa, k , como el área interfacial de las burbujas, A .

Pelke y Bement fueron los primeros en estudiar en el laboratorio, la remoción del hidrógeno del aluminio. Colocaron un pequeño tubo perforado de vycor en 18 kg. de baño a 700°C. Se burbujó gas inerte en el aluminio y se tomaron muestras a intervalos específicos de tiempo. Los resultados mostraron claramente que la velocidad de remoción del hidrógeno estaba controlada por la difusión en el metal líquido. Encontraron asimismo, que el coeficiente de transferencia de masa era de aproximadamente 3.9×10^{-4} metros por segundo. En este estudio, no midieron el tamaño de las burbujas o el tiempo de residencia de las burbujas en el baño y por lo tanto su valor para k puede ser considerado sólo como un estimado. Más recientemente Botor realizó estudios sobre este punto y encontró que el área superficial total de las burbujas, A , que están presentes en el baño están dadas por:

$$A = \frac{3 \dot{Q} h_o}{R U} = \frac{3 \dot{Q} T}{R}$$

donde \dot{Q} es la velocidad de flujo volumétrico del gas, h_o es la altura

del baño y U es la velocidad de la burbuja, R es el radio promedio de la burbuja, y τ es el tiempo de residencia de las burbujas en el baño.

Botor midió R y U con un osciloscopio. Varió la altura del baño y encontró el coeficiente de transferencia de masa que se muestra en la figura III.3.2.

Como se puede observar, el coeficiente de transferencia de masa no varía con la altura del baño.

Botor también varió la velocidad del flujo del gas y encontró una disminución apreciable en k cuando incrementó U . De esto se desprende que es importante considerar el efecto del cambio de diámetro en la burbuja.

Los valores experimentales para los coeficientes de transferencia de masa se muestran en la figura III.3.3.

En otra serie de experimentos, Botor mantuvo constante el diámetro de la burbuja y varió la temperatura. Se emplearon 3 clases de gases; nitrógeno, argón y cloro. Los resultados se muestran en la figura III.3.4. Se puede ver que el argón y el nitrógeno dan virtualmente los mismos resultados mientras que los coeficientes de transferencia encontrados con cloro son más elevados. Es importante notar que los 3 tipos de gases mostraron las mismas pendientes. De esto dedujo Botor que el paso límite para la velocidad (difusión de hidrógeno), es el mismo, debido a que los calores de activación son similares. La línea sesgada representando los coeficientes de transferencia de masa para burbujas de gas inerte se puede representar por la ecuación:

$$k = 0.0122 e^{-5900/RT} \quad (14)$$

También investigó el papel de la composición del gas utilizando una serie de mezclas de Nitrógeno-Cloro. Los resultados se muestran en la figura III.3.5. Como era de esperarse, los resultados para cloro puro son ligeramente altos, pero un inexplicable máximo para un porcentaje del 10% de cloro se observa. Este mismo máximo aparece en los resultados reportados por procesos industriales lo que puede significar que algún efecto desconocido se lleva a cabo para este porcentaje.

Botor posteriormente explicó esto, como debido al incremento de volumen de las burbujas de gas y también por el incremento del área interfacial metal-gas debido a la reacción exotérmica del cloro con el aluminio.

D) Remoción de Hidrógeno en Sistemas bajo Vacío.

Se considera aquí el ejemplo de la desgasificación de un baño metálico

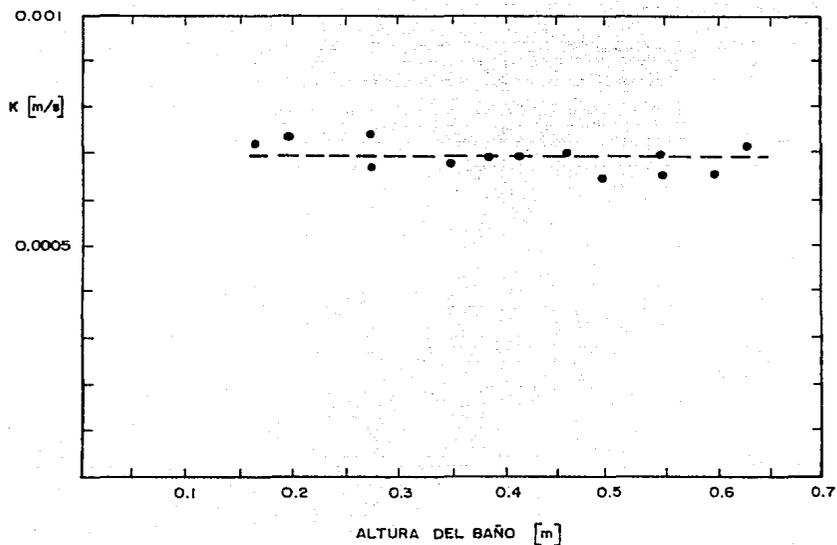


FIGURA III. 3.2 COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA A VARIAS ALTURAS DEL BAÑO. LA BURBUJA PROMEDIO ES DE 1.341 ± 0.019 cm. LA TEMPERATURA DEL BAÑO ES DE 9.938 ± 3.5 °K. LA LINEA PUNTEADA INDICA κ PROMEDIO IGUAL A $6.77 (\pm 0.37) \times 10^{-4}$ m/s. ⁽⁴⁾

(37)

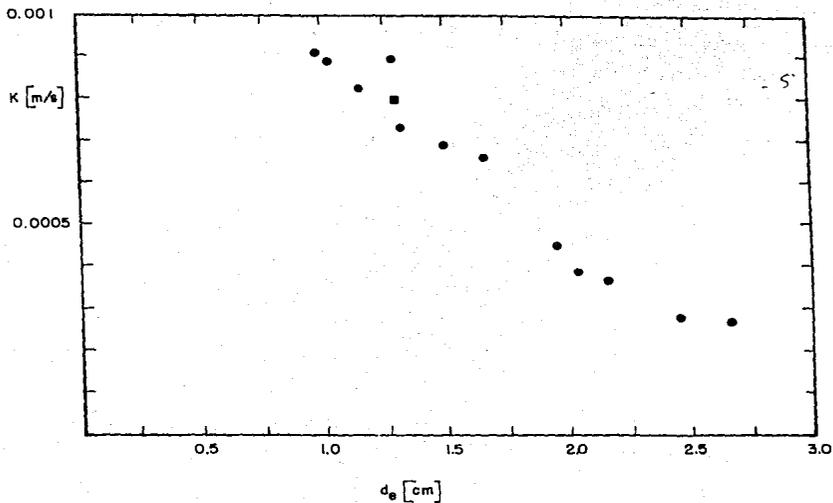


FIGURA III. 3.3 COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA PARA BURBUJAS DE NITROGENO A VARIOS DIAMETROS. LA TEMPERATURA ES DE 993 ± 3.4 K. EL VALOR PROMEDIO PARA LA FIGURA ANTERIOR SE MUESTRA COMO \blacksquare .

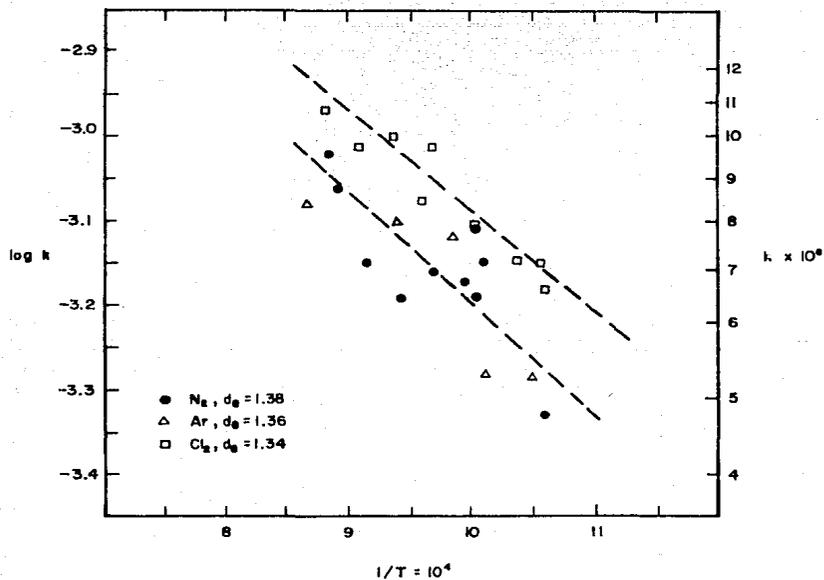


FIGURA III.3.4 DEPENDENCIA SOBRE LA TEMPERATURA DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA PARA ARGON, NITROGENO, Y CLORO (EN BURBUJAS).⁽⁴⁾

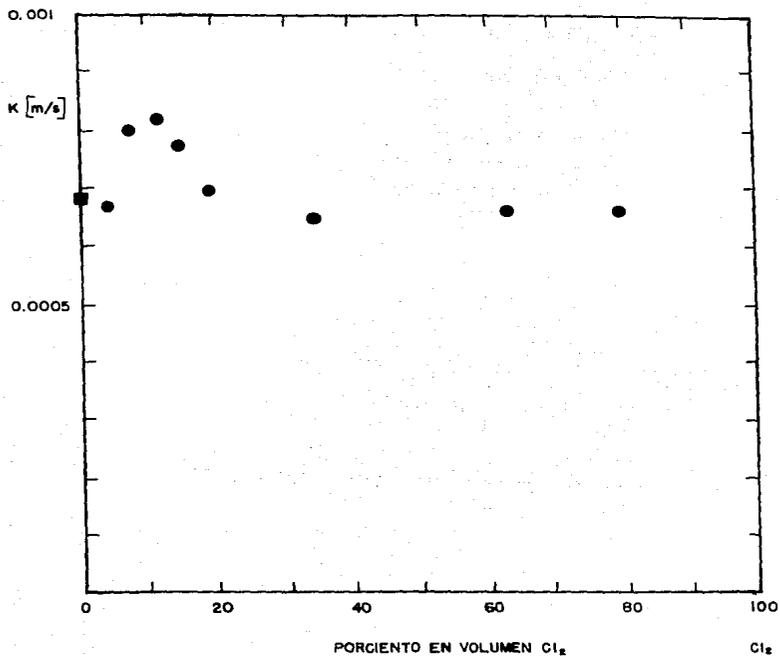


FIGURA III 3.5 COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA PARA LA MEZCLA N_2 - Cl_2 ($d_0=1.39$ A 1.43 cm Y $T=990$ A 1000 °K).

agitado solamente por medios mecánicos o inductivos. En particular - para un baño calentado por inducción en una cámara de vacío.

En este caso es importante que el metal esté agitado uniformemente debido a que la desgasificación ocurre solamente en la superficie.

Revisando los estudios elaborados sobre el coeficiente de transferencia de masa efectivo en la superficie del baño, para el ejemplo anterior tenemos:

$$k_e = \left(\frac{\delta}{r} \right)^{1/2} [U_r \quad R_c \quad D_H]^{1/2} \frac{1}{R_c} \quad (15)$$

donde U_r es la velocidad radial de la superficie del baño en el crisol, R_c es el radio del crisol y D_H es la difusividad del hidrógeno en aluminio ($m^2/Seg.$). Usando valores típicos para $U_r = 0.2$ mts. por seg., $R_c = 0.1$ mts. y $D_H = 10^{-8}$ ($m^2/seg.$), se ha encontrado una k_e de alrededor de 2×10^{-4} ($m/seg.$). Cuando se emplea una agitación mecánica vigorosa es posible observar numerosas cavidades pequeñas que emergen hacia la parte superior de la superficie. Estas pequeñas subceldas pueden tratarse de una manera similar al ejemplo anterior arriba citado.

La remoción de hidrógeno puede considerarse que ocurre en 3 pasos:

- 1) Por la difusión de la superficie metálica inmediata, la cual es continuamente renovada por convección.
- 2) Por la libre evaporación hacia la superficie, y
- 3) Por la difusión hacia la fase gaseosa.

Estos tres pasos ocurren en serie, de tal manera que el coeficiente efectivo de transferencia de masa puede calcularse de los coeficientes de transferencia individuales para cada una de las 3 reacciones:

$$k_e = \left(\frac{1}{k_1} \quad \frac{1}{k_2} \quad \frac{1}{k_3} \right)^{-1} \quad (16)$$

Se ha encontrado para este caso, que el coeficiente de transferencia de masa en el metal está controlado por la velocidad, y $k_e = k_1$, donde k_1 depende del grado de agitación del baño y probablemente se encuentra en el rango de 1 a 5×10^4 m./Seg.

E) Burbujeo de Gases en Vacío.⁽⁴⁾

Considerando ahora un baño metálico fundido en vacío y purgado con gas inerte. En este caso, el hidrógeno es removido por las burbujas de gas y por la reacción en la superficie, las cuales operan en paralelo para -desgasificar el baño.

Los anteriores análisis para el burbujeo de gases a presión atmosférica deben sufrir varias modificaciones para el desgasificado en vacío.

En primer lugar se deben considerar el curso que siguen varios eventos durante el ascenso de la burbuja y que de los análisis anteriores se puede observar que cambian con la altura. La presión disminuye marcadamente conforme las burbujas se aproximan a la superficie, de tal manera que las burbujas se expanden, incrementando su área. El coeficiente de transferencia de masa disminuye lentamente conforme crecen las burbujas. La velocidad de ascenso de las burbujas se incrementa con la altura, debido a que las burbujas grandes ascienden más rápidamente. Y finalmente no es suficiente asumir que $P_{H_2} \ll P_{inerte}$ como en el caso de burbujeo de gases a presión atmosférica, de tal forma que el hidrógeno en la burbuja puede tener una contribución significativa para el volumen de la burbuja y para el área superficial de ésta.

En base a un tratamiento matemático se pueden considerar las presiones dimensionales;

$$Y = P_{H_2} / P_t \quad ; \quad r_c = P_{total} / P_t^* \quad (17)$$

donde P_t^* es la presión total en la parte baja del baño o a la altura a la que son introducidas las burbujas en el metal.

Considerando que las burbujas tienen forma esférica y que aplica la ley de los gases ideales para estas mismas burbujas, se puede llegar a una ecuación similar a la que se obtuvo para desgasificación a presión atmosférica que considera los factores diversos para la purga con gases en vacío.

$$\Delta \left(\frac{Y}{r_c - Y} \right) = \frac{k^o e A}{100 m_H} \frac{[pct H] \Delta h}{2 G h_o} \frac{e_A e_K}{e_u} \left(\frac{1 - K \sqrt{P_t^*} \sqrt{Y}}{[pct H]} \right)$$

donde k^o es el coeficiente de transferencia de masa para el hidrógeno en la parte baja del baño, U es la elevación de la velocidad en estado estacionario de una burbuja, A es el área de contacto de las burbujas en la parte baja del baño y pueden calcularse si el radio de la burbuja no cambia a la entrada, h_o es la altura a la superficie del baño.

(42)

$\Theta_A, \Theta_K, \Theta_u$. son factores de correlación para la expansión de la burbuja y que a partir de los experimentos de Botor se han calculado de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\Theta_u &= (d/d_o)^{1/2} \\ \Theta_K &= (d/d_o) - 1/4 \\ \Theta_A &= (d/d_o)^2\end{aligned}$$

y donde d/d_o es el cambio de radio de la burbuja conforme esta crece.

K , es la constante de equilibrio para hidrógeno. Ahora despreciando - fuerzas viscosas, la presión total en la burbuja es:

$$P_{total} = P_{superficie} + \rho g (h_o - h) + 2 \sigma / R \quad (19)$$

donde R es el radio de la burbuja de gas (m).

σ es la tensión superficial del aluminio (kg/seg^2).

El primer término del lado derecho es la presión del sistema, el segundo término es la presión del aluminio y el tercero es la presión causada por las fuerzas de tensión superficial. Para una burbuja de 1 cm. de diámetro, $2 \sigma / R$ es igual aproximadamente a 0.017 atmósferas. El término ρg es 0.227 atm/m a 1000°K, de tal forma que las fuerzas de tensión superficial pueden despreciarse a puntos situados por debajo de algunos centímetros de la superficie del baño.

A partir del análisis anterior podemos llegar a una ecuación que nos - proporciona directamente el cambio de hidrógeno (presión) con la altura:

$$\frac{dY}{dH} = \frac{Y}{H} - a \frac{(H-Y)^{1/2}}{H} (1 - b \sqrt{Y}) \quad (20)$$

$$\text{donde } a = \frac{R \cdot \rho \cdot A \cdot [P \cdot t \cdot H]}{100 m_H \cdot 2 \sigma} ; \quad b = \frac{K \sqrt{P_o}}{f_H [P \cdot t \cdot H]}$$

Aquí el primer término es el cambio en la presión de hidrógeno causado - por la disminución de la presión total con la altura. El segundo término resulta de la difusión del hidrógeno.

Estas ecuaciones han mostrado buena concordancia con los datos reportados por la industria.

Nota.

Las cavidades y huecos se originan como resultado de la contracción del metal que está solidificándose. Estos defectos se desarrollan por la acción conjunta de los gases y de la contracción.

Las sopladuras se forman como resultado de la presión de los gases y su posterior desarrollo procede similarmente bajo la acción conjunta de la presión y la contracción. Sobre la pregunta referente a los tipos de porosidad en el baño, Bochvar menciona que "Frecuentemente se propone definir los tipos de porosidad de acuerdo a su apariencia externa. Así por ejemplo, los huecos de forma esférica se llaman porosidad gaseosa y los huecos de forma cóncava o irregular se denominan porosidad por contracción".

CAPITULO IV. DETERMINACION DEL CONTENIDO DE GAS.

La cantidad de gas en aluminio fundido de una manera cualitativa siempre ha sido de interés para el fundidor. La conocida prueba de presión reducida de Straube-Pfeiffer, en la cual una pequeña muestra de aluminio fundido se lleva a solidificación bajo condiciones de vacío, examinando cualitativamente las burbujas de gas, se utiliza en muchas fundiciones. Este método consiste de una campana de vacío, con un recipiente para la muestra, una pequeña bomba de vacío capaz de evacuar el aire de la campana rápidamente. Este equipo es de fácil uso, mantenimiento y de bajo costo. Asimismo es muy rápido (menor de 5 minutos).⁽¹³⁾

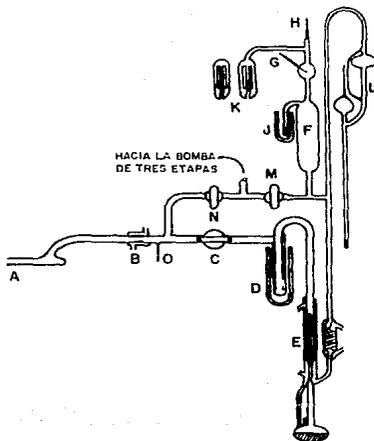
En 1954, Ohira y Kondic presentaron un método de medición de la densidad de una muestra solidificada de un baño y donde se relaciona esta densidad con el contenido de gas del baño. Señalaron que el molde para solidificar la muestra debe ser echo de una forma que permita el control de ciertos parámetros, para asegurar uniformidad en las muestras y que no existan cambios en la densidad debidos a otra causa que no sea el contenido de gas. Sus muestras las solidificaron bajo condiciones estandard de presión y temperatura.⁽¹⁴⁾

La medición de la densidad en este método es muy sofisticada y tediosa para la planta de fundición. Además existen variaciones en la densidad debidas a variaciones en la composición del baño que hacen impractica esta prueba.

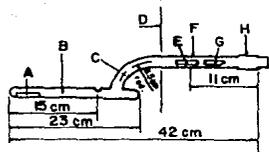
Otro método para medir el contenido de gas en una muestra de aluminio, de una manera cuantitativa, es el llamado método de extracción por vacío. En 1955, Ransley y Talbot describieron un método en el cual una muestra es calentada exactamente por debajo de la temperatura de solidus. El hidrógeno que se desprende se recoge y se mide de una manera conveniente. Este método fue modificado posteriormente, también por Ransley, en dos técnicas similares. Uno de ellos consiste en la extracción en caliente del hidrógeno de la probeta, en vacío, en un aparato de vidrio provisto de un filtro de paladio que después de calentado, deja pasar el hidrógeno del aire. Se mide la presión en el aparato por medio de una probeta de McLeod, (Fig. IV. I) antes y después del calentamiento del filtro de paladio, lo que permite deducir la cantidad de hidrógeno desprendida, la otra modificación, permite la extracción del hidrógeno por intermedio de un gas portador (nitrógeno o argón) que borbotea en el metal líquido que se analiza, el gas portador enriquecido de hidrógeno se dirige sobre un aparato derivado en un puente de Wheatstone, que permite medir, por un método diferencial, las variaciones de conductividad térmica de la mezcla gaseosa con relación a la del aire. La conductividad térmica de la mezcla es tanto mayor cuanto mayor sea el contenido de hidrógeno. Un aparato según este principio llamado Telegas, tiene actualmente una cierta difusión pero sólo en los laboratorios metalúrgicos.⁽¹⁵⁾

Este aparato presenta el interés de permitir de una manera continua la -

- A.- TUBO DE EXTRACCION
 B.- JUNTA CONICA ENGRASADA
 C.- VALVULA DE GRAN PASO
 D.- SEPARADOR DE AIRE LIQUIDO
 E.- BOMBA DE DOS ETAPAS DE DIFUSION DE Hg.
 F.- ESPACIO MUERTO
 G.- FILAMENTO DE Pd
 H.- TUBO DE Pd
 J.- TUBO REFRIGERADO POR AIRE LIQUIDO.
 K.- PROBETA PIRANI
 L.- PROBETA MAC LEOD
 M.N.- BOMBA DE TRES ETAPAS
 O.- TUBO DE COMUNICACION CON LA ATMOSFERA.



VISTA GENERAL



DETALLE DEL TUBO DE EXTRACCION

- A.- PROBETA DURANTE LA EXTRACCION
 B.- TUBO TRANSPARENTE DE SILICIO
 C.- LIMITE DE CONDENSACION
 D.- LIMITE DE CALENTAMIENTO
 E.- PROBETA DURANTE EL CALENTAMIENTO
 F.- SELLADO DE VIDRIO ESPECIAL
 G.- EMPUJADOR
 H.- CONO DE PYREX ESTANDAR

FIGURA IV.1 APARATO DE EXTRACCION EN CALIENTE CON FILTRO DE Pd. EMPLEADO POR Pr. PRANSLEY PARA EL ANALISIS DE H_2 . (35)

evaluación del contenido de hidrógeno en un baño de aluminio.

Las cantidades de hidrógeno encontradas con este tipo de aparatos en condiciones industriales, oscilan entre 0.1 y 0.5 centímetros cúbicos por 100 gramos de metal.

Se estima generalmente, que es conveniente tener un contenido de hidrógeno inferior a 0.2 centímetros cúbicos para evitar dificultades durante la operación posterior.

Existe otro método que se debe al inglés Budgen (1928), llamado ensayo de solidificación en vacío. Este método es impreciso pero tiene la ventaja de ser sencillo y sobre todo muy explícito. Consiste en dejar solidificar, en una cámara de vacío, una muestra de metal líquido de 200 a 500 gramos contenida en un pequeño crisol de hierro fundido y en observar la importancia del desprendimiento gaseoso. Se emplean dos variantes de este método. En la primera se establece el vacío progresivo, del orden de -- 1 mm. de Hg. y desde el comienzo de la solidificación, se cuentan el número de burbujas que se desprenden. Después se establece en términos generales la siguiente clasificación: ⁽³⁵⁾

0 burbujas.....	metal sin gas.
5 burbujas.....	metal ligeramente gaseado.
5 a 15 burbujas.....	metal medianamente gaseado
15 a 30 burbujas.....	metal gaseado.
30 burbujas.....	metal muy gaseado.

En la segunda variante se deja enfriar la probeta contenida en el crisol hasta el comienzo de la solidificación y se establece el vacío rápidamente como sea posible, poniendo la cámara en comunicación con un depósito en vacío de una gran capacidad. La superficie de la muestra que tiene entonces una consistencia pastosa, se infla más o menos según la cantidad de gas presente en el metal. Se permite que el metal termine su solidificación y se corta la probeta según su eje vertical, de manera que se puedan observar las porosidades interiores. Del aspecto o importancia de las porosidades, se deduce el grado de gaseado del metal.

Por otra parte, al mismo tiempo que Ransley, Rosenthal y Lipson propusieron un método de medición cuantitativo del gas, el cual combina los principios de la solidificación bajo presión reducida y el cálculo de la densidad de la muestra. Rosenthal y Lipson mostraron que la solidificación de la muestra bajo presión reducida, producen una magnificación del contenido de gas de acuerdo con la Ley de Boyle. Esto produce que las mediciones de densidad se efectúen con menos precisión que la que resulta de la muestra solidificada atmosféricamente. Estas medidas de densidad se corrigen a con

diciones estándar para obtener un índice de gas para el baño. Este método ofrece al fundidor, resultados rápidos, bajo costo de mantenimiento y fácil uso en la fundición.⁽⁶⁾

Sulinsky y Lipson mejoraron la medición en la prueba de presión reducida con el diseño de un molde para la muestra, el cual ofrece las ventajas de la solidificación direccional de la muestra y la adecuada alimentación bajo las condiciones de prueba. Encontraron un tipo de molde que ofrece las siguientes ventajas: alta permeabilidad que permite la rápida evolución de los gases del molde; fabricación sencilla y de bajo costo; no higroscópico lo que permite fácil almacenamiento y estrictas tolerancias dimensionales que proporcionan muestras de volumen constante. El molde asegura la solidificación direccional por lo que cualquier poro que se encuentre en la muestra es causado por el hidrógeno.⁽⁶⁾

Otro método de determinación de gas fue elaborado por Neil y Burr⁽⁶⁾ y se conoce como la prueba de la burbuja inicial o de primera burbuja. Este equipo es ligeramente más sofisticado que los anteriores. En éste se mide el contenido de gas en aluminio fundido y se basa en el principio de observar la primera burbuja de hidrógeno que se eleva a la superficie de la muestra líquida. En esta prueba se mantiene constante la temperatura y se reduce lentamente la presión desde la atmósfera hasta que se forma la burbuja y se eleva a la superficie.

Estos métodos de control, en general, son simples, sobre todo el método de recuento de burbujas, y pueden prestar grandes servicios, a condición de tomar un mínimo de precauciones durante la extracción de la probeta, de conocer sus limitaciones y de tener en cuenta en la interpretación de los resultados, todos los parámetros de fabricación. Así por ejemplo, cuando el ensayo de solidificación en vacío no revela desprendimientos gaseosos, es un índice muy favorable en lo concerniente a la eficacia de los tratamientos de degaseado y a la calidad física del metal. Esto no significa sin embargo que se obtendrán con certeza buenos resultados en la fase final. El metal puede volver a gasearse durante las operaciones subsecuentes o durante la colada si la salida del metal es turbulenta. En cambio, cuando el ensayo de solidificación en vacío revela un desprendimiento gaseoso importante, hay lugar para sospechar de las condiciones de fabricación y la calidad física del metal.

Ahora bien, podemos elaborar una clasificación más rigurosa de los métodos arriba mencionados, y de algunos otros, a partir de sus características, en cualitativos y cuantitativos.

MÉTODOS CUALITATIVOS PARA LA DETERMINACION DE GASES. ⁽¹⁾

1.- Radiografías de rayos X del espécimen.

El método de rayos X es ampliamente usado en la industria para el control de calidad de las piezas de aluminio fundido, debido a que permite examinar sus alrededores sin la destrucción de la pieza. Este método - permite la localización, características y extensión de la porosidad y si la pieza es adecuadamente alimentada.

2.- Medición del porcentaje de porosidad y de la Gravedad específica de la muestra.

En este método, la determinación de la porosidad y gravedad específica se lleva a cabo sobre muestras de forma cilíndrica, siguiendo exactamente la misma preparación tecnológica que las piezas de producción. La pieza se corta y en la sección transversal se mide la porosidad expresada como la relación de las áreas de porosidad a las áreas de metal sólido. La porosidad se puede expresar como la relación:

$$\% \text{ Porosidad} = \frac{\text{Densidad Teórica} - \text{Densidad observada}}{\text{Densidad teórica}} \times 100$$

Se considera que el grado de gaseado es directamente proporcional al porcentaje de porosidad.

La gravedad específica se determina pesando una pieza bien terminada y limpia de grasa de 5 a 10 gramos en una balanza analítica, primero en aire y después en alcohol o agua destilada.

3.- Observación de la superficie de la muestra líquida, solidificada en aire.

Aquí el metal se vacía en un molde seco para solidificarse. Las burbujas de gas se elevan durante el proceso y dejan trazas en la superficie. El número de burbujas por unidad de área indica la extensión de la gasificación de la muestra.

4.- El método del vacío, durante la solidificación de la muestra de aluminio fundido.

El aluminio líquido se coloca bajo una campana de vidrio reduciéndose la presión encima del metal. Durante la solidificación se efectúan observaciones de la intensidad de la evolución de las burbujas del metal. La probeta solidificada se corta y se determina el contenido de gas del metal de acuerdo al número y característica de los defectos gaseosos.

Existen además trabajos en donde se describe una escala estándar de porosidad para el aluminio y sus aleaciones.

Las pruebas al vacío proporcionan información acerca del contenido de hidrógeno pero su confiabilidad depende enteramente del tiempo que tarda el espécimen para enfriarse y de la rapidez con la que la presión se reduce. El gas puede escapar, reduciendo la presión, en forma de burbujas que sobrenadan y difunden fuera del metal en forma atómica.

Si la temperatura de la muestra es alta y la velocidad de disminución de la presión también lo es, entonces la mayor parte del gas escapará en forma de burbujas volátiles y la muestra aún con un alto contenido de gas inicial, mostrará finalmente una alta densidad si la temperatura es alta y la velocidad de reducción de la presión baja, entonces el gas puede desprenderse principalmente por el proceso de difusión. Si la temperatura es baja, la solidificación puede completarse antes de alcanzar un vacío alto, por lo que mucho gas se retendrá en el metal.

MÉTODOS CUANTITATIVOS PARA LA DETERMINACION DE GASES.

1.- Método de fusión y vacío.

Existen muchos diseños diferentes de aparatos para el método de fusión y vacío, distinguiéndose unos de otros, en el tipo de horno y por el tipo de sistema usado para el análisis del gas.

Se utilizan hornos de resistencia para calentar el metal. El aparato contiene un analizador de gases que opera sobre el principio de la medición de volúmenes de gas a presión atmosférica constante.

También puede proporcionar el análisis del gas midiendo la presión a volumen constante.

Los gases pueden analizarse por pesaje después de combinarlos con absorbentes.

En la determinación de hidrógeno en aluminio en un aparato de alto vacío (a presiones del orden de 10^{-4} a 10^{-5} mm. de Hg), no es necesario llevar el metal arriba de su punto de fusión, ya que el hidrógeno es desplazado a bajas temperaturas. Ransley por ejemplo, recomienda el análisis de aluminio puro a 625°C y de aleaciones del tipo del duraluminio a 500°C .

2.- El método basado en la aparición de la primera burbuja, reduciendo la presión arriba de la muestra.

Este método reduce la influencia de la absorción de gases a casi cero. Esta determinación se lleva a cabo en forma similar al método de vacío - usando aparatos también similares. En este método es mucho más importante mantener una temperatura adecuada en la probeta para mantener así una velocidad constante en la disminución de la presión arriba de ella. Daré más detalles de este procedimiento en un análisis posterior.

3.- La medición de hidrógeno en aluminio fundido después de la difusión de éste en un recipiente de vacío.

En este método, propuesto por Ransley,⁽²⁾ se utiliza la difusión del hidrógeno en un recipiente al vacío. Un tubo permeable al hidrógeno, pero no al metal líquido, por ejemplo el paladio, se coloca en el aluminio líquido.

Al tubo se le hace el vacío y el hidrógeno difunde al interior por la influencia de la diferencia de presión.

Después de que se establece el equilibrio se mide la presión parcial del hidrógeno en el tubo y se calcula la cantidad correspondiente.

Este método es simple y sencillo pero poco desarrollado.

4.- Determinación instantánea del hidrógeno por un método electroquímico.⁽³⁾

Este es un método electroquímico desarrollado para determinar el contenido de hidrógeno en aleaciones fundidas de aluminio. En este procedimiento se incorpora hidruro de calcio como electrolito sólido y una mezcla de calcio-hidruro de calcio como electrodo de referencia.

La prueba está diseñada de la siguiente manera:

Para una celda de concentración:

μ_i^I / conductor iónico de especies i / μ_i^{II}

El potencial eléctrico de equilibrio (E) medido a través de la interfase electrodo/electrolito está dado por $\mu_i^I - \mu_i^{II} = -zFE$ donde μ_i^I y μ_i^{II} son los potenciales químicos de las especies i en los dos electrodos, F es la constante de Faraday y z es el número de electrones involucrados en la reacción reversible que ocurre en la interfase.

Para electrodos de hidrógeno gaseoso, los potenciales químicos pueden reemplazarse por la presión parcial correspondiente:

$$RT \ln \frac{p' H_2}{p'' H_2} = -zFE$$

Si se conoce una de las presiones, entonces la celda puede utilizarse para propósitos analíticos. Es necesario que el electrolito mantenga sus propiedades bajo las condiciones operacionales de la celda. En par-

(51)

ticular, debe ser térmicamente estable y ser invariable al contacto de los dos electrodos.

Como el hidruro de calcio es el más estable de los hidruros salinos, el cual posee una energía libre estándar de formación no muy negativa como para hacerlo estable en aluminio fundido, conteniendo cantidades usuales de hidrógeno y de calcio.

Por lo tanto si el ión hidrógeno es el ión móvil, el equilibrio puede alcanzarse entre la primera concentración de hidrógeno, y la descomposición del electrolito.

Para utilizar el electródo de hidrógeno, es necesario mantener la presión parcial del mismo constante en uno de los lados del electrolito durante el tiempo de vida de la celda. Los datos recientes de Curtis y Chiotti muestran que la presión de equilibrio del hidrógeno sobre mezclas de β Ca y α CaH₂ en composiciones del 29-95% de hidruro de calcio y dentro del rango de temperatura de 873 a 1053 grados °K está dada por:

$$\log P_{H_2} \text{ (mm Hg)} = - \frac{9610}{T} + 10.227$$

En el rango de temperatura de 943 a 1123 grados °K, la solubilidad de hidrógeno en aluminio puro fue determinada por Ransley y Neufeld y está dada por:

$$\log \frac{S \text{ (ml a STP/100 g)}}{\sqrt{P_{H_2}} \text{ (mm Hg)}} = - 2760/T + 1.356$$

Sustituyendo las ecuaciones anteriores en la segunda ecuación, la relación entre la solubilidad de hidrógeno y la FEM del electrodo resulta:

$$\log S \text{ (ml a STP/100g)} = - \frac{zFE}{4.606 RT} - \frac{7565}{T} + 6.47$$

Esta ecuación es útil sólo para el aluminio puro y se debe hacer correcciones para aleaciones, por medio de calibraciones empíricas contra un método estándar.

El siguiente es un diagrama del electrodo (Fig. IV.2.).

Los resultados que se obtienen por medio de este método se pueden comparar con los obtenidos por medio del método de Ransley y Talbot - llamado de extracción en vacío. La siguiente es una tabla preparada de esta forma (Tabla IV.I.).

TABLA IV.I. ⁽⁵⁾

Tratamiento	Temp.°C	Solub.ml/100 g.	Voltaje mV.	Valores calculados - suponiendo z= 1 cc/100 g.
Fundida.	730	0.2	- 180	0.24
Desgasif.	718	0.22	- 150	0.165
Desgasif.	709	0.17	- 140	0.133
Desgasif.	705	0.14	- 140	0.124
Desgasif.	705	0.11	- 125	0.114

Estos resultados muestran que el método es susceptible de utilizarse para la determinación de hidrógeno y que se obtienen resultados acordes - con otros procedimientos cuando se realiza con precaución. La mayor ventaja de este método es que el resultado obtenido es independiente del contenido de inclusiones y sólo lo es ligeramente de los elementos de aleación.

**MÉTODOS RECOMENDADOS PARA LA DETERMINACION DEL CONTENIDO DE HIDROGENO, -
BAJO CONDICIONES INDUSTRIALES.** ⁽¹⁾

Los siguientes métodos se recomiendan por la sencillez y facilidad de su práctica bajo condiciones industriales.

- 1.- Análisis Cuantitativo de Gases Disueltos. Métodos de Vacío Modificado. Prueba de Atmósfera Controlada.

Un diagrama esquemático del equipo de prueba se muestra a continuación. (Fig. IV.3).

La mayoría del equipo se construye con vidrio de borosilicato.

La cámara de reacción que se muestra en seguida (Fig.IV.4.), proporci

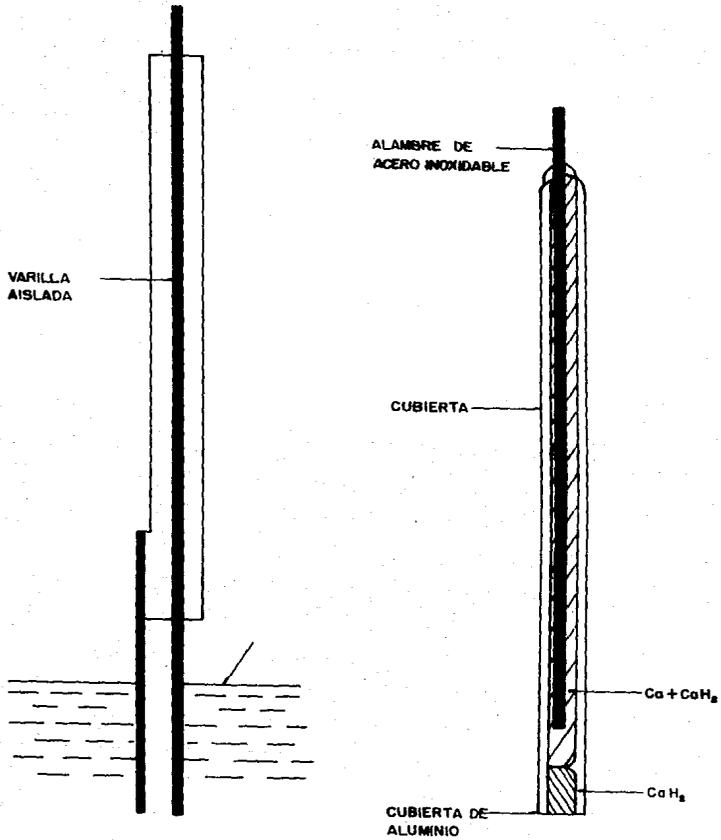


FIGURA IV.2 DIAGRAMA DE LA PROBETA ⁽⁵⁾

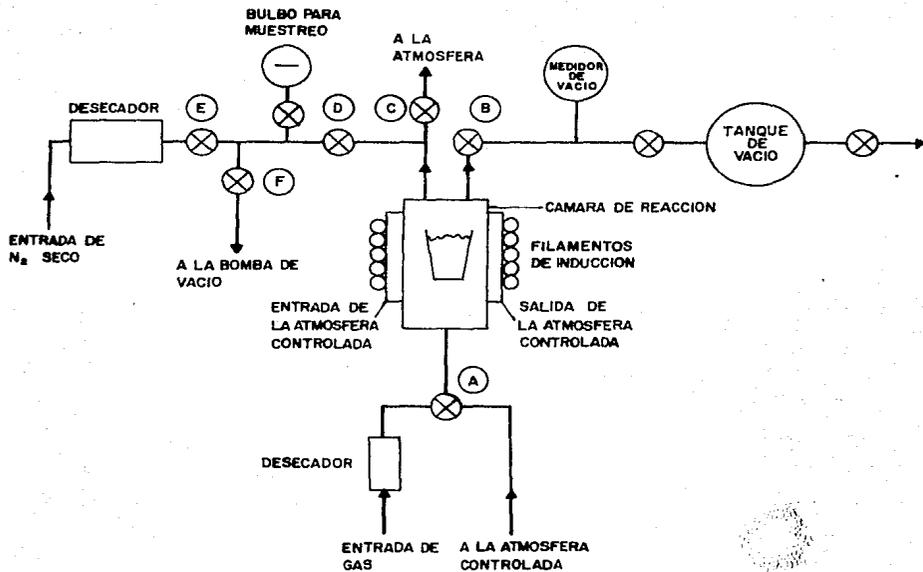


FIGURA IX.3 REPRESENTACION DEL APARATO PARA LA PRUEBA DE ATMOSFERA CONTROLADA. ⁽³⁾

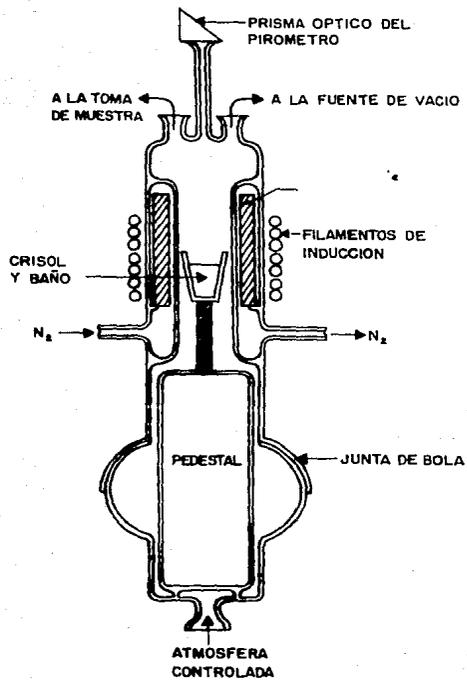


FIGURA IV.4 VISTA DE LA CAMARA DE REACCION

na temperaturas ligeramente arriba de la de fusión del baño y se fabricó de tubo Vycor que es confiable hasta los 1371°C.

La fuente de poder es un generador de alta frecuencia de 23 Kw de capacidad.

La mayoría del calor necesario para fundir el metal es irradiado de una placa de grafito.

El sistema mecánico proporciona un método conveniente para introducir y remover el crisol.

La temperatura del baño se controla continuamente por medio de un pirómetro óptico a través de un prisma colocado en la parte superior de la cámara.

En una prueba rutinaria con este sistema, 200 g. de metal se colocan en el crisol y se funden en aproximadamente 20 minutos. La válvula A, en la primera figura, se abre para permitir la entrada de la atmósfera controlada, que en esta prueba es nitrógeno burbujeado en agua a 82-93 °C. La válvula B permanece cerrada y la válvula C se abre a la atmósfera para ventilar la cámara. Después de una hora de exposición a la temperatura deseada, la válvula A se regresa al flujo del depósito de gas, nitrógeno seco o argón, entonces se permite que la cámara de reacción reciba el flujo durante 15-20 segundos a una velocidad de 3-4 litros/seg.

Previo a esta acción la porción derecha de la cámara de reacción - se evacúa hasta un nivel predeterminado de vacío. El tamaño del tanque de vacío relativo al total de la cámara de reacción determina el vacío final posible sobre el baño.

La porción izquierda del aparato se denomina suministro de muestra e incluye un bulbo para evacuar la muestra. Esta línea se puede purgar con hidrógeno seco a través de la válvula E, D y C, para prevenir que la atmósfera controlada entre al depósito de la muestra.

Después de que la cámara de reacción ha recibido el flujo de gas - por espacio de 15-20 seg., las válvulas A, C y D se cierran y se abre la válvula B hacia el tanque de vacío. El gas en solución en el metal se desprende de ésta hasta que se alcanza el equilibrio con la presión reducida sobre el baño.

Abriendo la válvula D hacia la toma de muestra se puede obtener una muestra de gas en el bulbo de muestra. El volumen de ésta, es de aproximadamente 50 cc.

2.- Prueba de la Presión Reducida.

En resumen cuando la suma de las presiones parciales de los gases disueltos en un baño que está solidificando, es mayor que la presión sobre el baño, la porosidad gaseosa se presenta inevitablemente.

Consideremos un pequeño crisol de metal, expuesto a una presión reducida como se muestra en la siguiente figura. (Fig. IV.5).

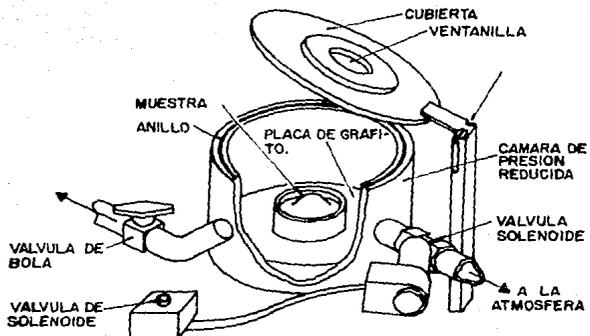
Si la presión reducida sobre el baño es mayor que la presión del gas dentro de éste, el resultado será una pieza con porosidades y cavidades internas, si la presión externa es mucho menor que la presión del gas en el baño, este gas se desprenderá y la muestra dará la apariencia de hervir. Esto nos lleva a encontrar que existe una presión reducida única que es ligeramente menor que la presión del gas en el baño. En este caso la superficie del metal que solidifica se hincha para dar la forma de una burbuja. Este método de análisis es muy reproducible y refleja el contenido de gas total en el baño sin distinguir la clase de gas involucrado.

3.- Método de Medición de la Densidad durante la solidificación Bajo Presión Reducida.⁽⁶⁾

El procedimiento utilizado para la prueba es similar al descrito por Sulinski y Lipson y puede resumirse de la siguiente manera:

- a) Un molde tipo shell, limpio y seco se coloca en la cámara de vacío.
- b) Un crisol de grafito precalentado sumergiéndolo en el baño, sin permitir que el metal penetre.
- c) Se descorifica el baño y se toma una muestra con el crisol. Posteriormente esta muestra se cuele en el molde de prueba.
- d) Se coloca la tapa de la cámara y se inicia la evacuación hasta lograr un vacío de 80 mm.Hg en el manómetro.
- e) Se deja reposar la muestra por espacio de 5 minutos, para asegurar la solidificación, después se desconecta la bomba de vacío y se abre la cámara.
- f) Se pesa la muestra en aire y en agua destilada en balanzas separadas.
- g) Usando los pesos en aire y agua y utilizando un gráfico apropiado para la aleación que se prueba se puede calcular el contenido de gas.

La gráfica se construye con la ecuación que se utiliza para calcular el contenido de gas en cc/100 g. de aluminio. Esta ecuación fue desarrollada por Rosenthal y Lipson y tiene la forma siguiente:



**FIGURA IV. 5. A CAMARA DE PRUEBA PARA EL ENSAYO
BAJO PRESION REDUCIDA. ⁽³⁾**

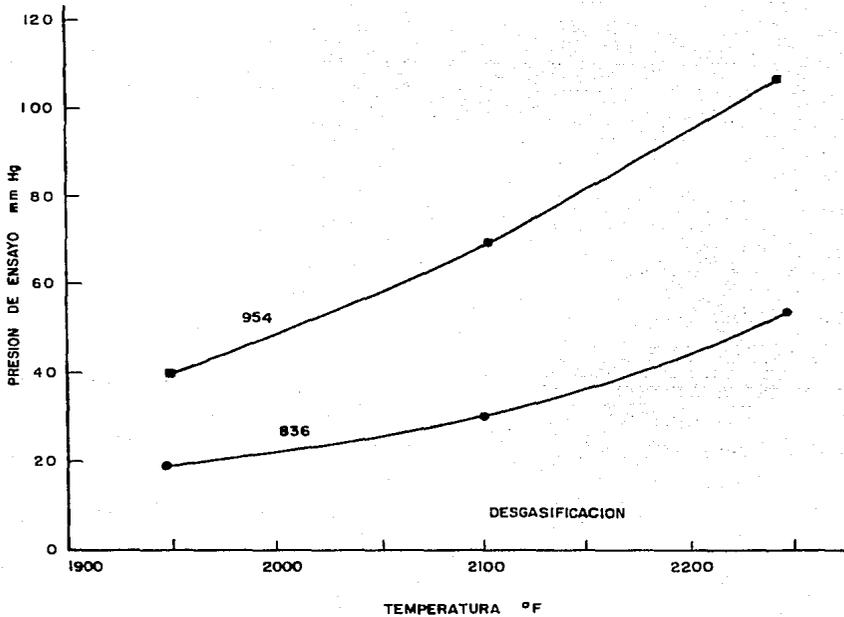


FIGURA IX.5.B. AUMENTO EN EL CONTENIDO DE GAS CON LA-TEMPERATURA DETERMINADA EN 2 ALEACIONES COMERCIALES DE ALUMINIO. LOS PUNTOS BAJO LAS CURVAS SON PARA EL METAL DESGASIFICADO. (3)

$$g = a \left(\frac{1}{d_s} - \frac{1}{d_o} \right)$$

donde:

g Es el contenido de gas en cc/100 g.

a Es una constante que corrige el volumen de gas a condiciones estándar de presión y temperatura. Esta varía de aleación a aleación debido a las diferencias en los puntos de fusión: Por ejemplo, cuando el gas que forma los huecos, se precipita a 90 mmHg. y cerca de la temperatura de solidificación de la aleación (521C), el volumen de gas a condiciones Standard de presión y temperaturas (STP) se puede corregir - de acuerdo a la Ley de Boyle y la de Charles.

$$\text{Volumen (STP)} = \frac{90}{760} \times \frac{273}{794} \times (\text{volumen medido})$$

$$\text{Volumen (STP)} = 0.0408 \times (\text{volumen medido})$$

$$\text{cm}^3 \text{ de gas por } 100 \text{ g. de metal (STP)} = 4.08 \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_0} \right)$$

d_s Es la densidad de la muestra solidificada bajo presión reducida en g/cc.

d_o Es la densidad de una muestra libre de gas en g/cc. Varía de aleación a aleación debido a las diferencias de composición.

Ahora bien la densidad de la muestra puede medirse por el principio de Arquímedes, pesandola en aire y agua.

$$d_s = \frac{W_a}{W_a - W_w} \quad \text{donde:}$$

W_a Es el peso en aire de la muestra solidificada bajo presión reducida.

W_w Es el peso en agua de la muestra solidificada bajo presión reducida.

Entonces la ecuación general puede escribirse como:

$$g = a \left(\frac{W_a - W_w}{E_a} - b \right) \quad \text{donde se sustituye:}$$

$b = \frac{1}{d_o}$ Es una constante para diferentes aleaciones. d_o se obtiene coleando - una muestra con muy bajo contenido de gas en un molde, pero no en la cámara de vacío. A esta muestra se le permite solidificar bajo condiciones estándar de presión y temperatura. Entonces se pesa en aire y agua y se determina su valor por medio del principio de Arquímedes. De aquí también se puede obtener la constante b.

Además se cuelean algunas muestras, bajo vacío, en donde el contenido de gas es bajo, intermedio y alto. Estas muestras se pesan y se calcula la cantidad de gas presente. Esto produce un rango de pesos en aire y en agua - que puede utilizarse para calcular los índices de gas que se desean manejar en el gráfico. Este gráfico ofrece la ventaja de eliminar los cálculos de gas en la prueba. Además se puede utilizar este método para prevenir fallas en las piezas, sin la destrucción de las mismas.

4.- Método Simplificado de Vacío.⁽¹⁾

Este método consiste en extraer el gas de la muestra por medio del vacío, para analizarlo y determinar la cantidad de gas midiendo la presión.

El aparato consiste primordialmente de un tubo de cuarzo de 25 mm de diámetro que conecta la sección de enfriamiento por agua a un manómetro de vidrio con mercurio, un tapón de tres vías, abajo existe un sistema que ayuda a subir y bajar el horno de resistencia para la fusión. La temperatura se mide con un termopar usando un galvanómetro, el vacío se crea con una bomba accionada por aceite (Fig. IV.6.).

La medición de la cantidad de gas se lleva a cabo de la siguiente manera; se introduce un crisol de grafito en el tubo de cuarzo y se desgasifica el sistema a 800°C. Después de desgasificar y enfriar, el espécimen preparado y pesado se coloca en el crisol. Se acerca el horno de resistencia calentado, rodeando al tubo. El sistema se desconecta de la bomba y los cambios de presión se indican en el manómetro.

Después de que la evolución de gases se termina y se estabiliza la presión a un valor constante, se retira el horno y se enfria el sistema, notándose la presión y temperatura del aire alrededor del tubo. Se convierten los datos a condiciones normales mediante la formula:

$$S = \frac{v \cdot P \cdot 100}{P_o \cdot (T_o - t) Q}$$

- S Es la cantidad de hidrógeno en cm³ en 100 g. de metal.
- v Es el volumen ocupado por el hidrógeno después de ser desplazado, o el volumen del tubo del aparato en cm³.
- P Es la presión final registrada en el manómetro en mm de Hg.
- T_o Es la temperatura absoluta (273°C).
- P_o Es la presión normal (760 mm Hg).
- t Es la temperatura de la atmósfera en °C.
- Q Es el peso del espécimen en g.

La temperatura óptima para el análisis del aluminio esta entre 650-700°C. El tiempo total de análisis varia de 25-40 min.

Se ha observado una gran diferencia en el contenido del gas dependiendo de la preparación de la muestra. Los mejores resultados de desgasificación se obtuvieron con especímenes analizados inmediatamente después del maquina de los mismos.

El análisis de muestras de aluminio por el método de vacío y fusión es

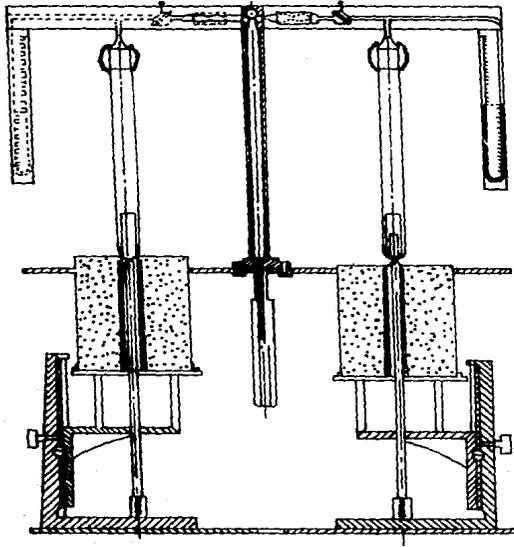


FIGURA IX. 6 APARATO SIMPLIFICADO DE FUSION DE VACIO ⁽¹⁾

muy simple y puede ser preparado por trabajadores no calificados. Los aparatos son sencillos en su manejo y no requieren grandes cantidades de Hg en comparación con otros analizadores de gas pueden ser colocados en cualquier lugar. Su precisión es ligeramente inferior a la obtenida en aparatos más sofisticados.

5.- Método de la Primera Burbuja⁽¹⁾

Este método se basa en la Ley que relaciona la solubilidad del hidrógeno con la presión, expresada por la forma:

$$S = k \sqrt{P_{H_2}}$$

S Es la solubilidad del gas.

k Es una constante que depende de la temperatura y propiedades del metal.

P Es la presión parcial del gas.

Si la superficie del metal está cubierta por una capa impermeable al hidrógeno disuelto, este solamente puede escapar del metal en forma molecular y en burbujas.

Durante la prueba, la presión encima del metal fundido, a temperatura constante se disminuye gradualmente. Las burbujas se empiezan a formar en el metal. En el instante en que se igualan las presiones, indicando por la aparición de la primera burbuja, la temperatura del metal y la presión arriba de él se registran.

La cantidad de hidrógeno se determina por la ecuación para la solubilidad de hidrógeno.

$$\log S = \frac{-A}{T} + B + \frac{1}{2} \log P_{H_2}$$

S Es la cantidad de hidrógeno en cm³ por 100 g. de metal.

T To + t

To Es la temperatura absoluta.

t Es la temperatura del metal.

P_{H_2} Es la presión al momento de que aparece la primera burbuja en mm de Hg.

AyB Son constantes, determinadas de valores conocidos de la solubilidad de hidrógeno en el metal.

Este método puede usarse en metales que forman capas superficiales impermeables a los gases.

Un aparato utilizado para medir el contenido de gas por este método cuenta con un recipiente de hierro al vacío, con una ventana provista de lentes móviles; estos lentes permiten ajustes para los ojos. Además existe un crisol de grafito, magnesita o carburo de silicio. La temperatura se mantiene constante en medio de un horno que contiene un regulador de temperatura. El vacío se crea con una bomba de aceite. La velocidad predeterminada de la presión se regula por una válvula de tres vías. El recipiente de hierro se conecta a un registrador de vacío. A la aparición de la primera burbuja se anota la presión del registrador. El control de temperatura del metal se lleva a cabo con un termopar de cromel alumel con un potencióstato. La temperatura se regula con reóstato. (Fig. IV.7.).

La temperatura óptima para la prueba es de $700 \pm 5^\circ\text{C}$. A menor temperatura, las burbujas son más difíciles de observar. A altas temperaturas, los gases pueden evolucionar por difusión. La velocidad óptima de reducción de la presión se considera del orden de 15-20 mm Hg/seg. A menor velocidad el gas puede retornar por difusión. A velocidades mayores es difícil discernir el momento en que aparece la primera burbuja.

El cálculo de contenido de hidrógeno en aluminio se puede medir de acuerdo a la fórmula:

$$\log S = \frac{-2760}{T} + \frac{1}{2} \log P + 1.356$$

S Es la solubilidad de hidrógeno.

T Es temperatura absoluta.

P Es Presión en mm Hg.

Este método es sencillo y se puede analizar la muestra con rapidez suficiente para considerarlo de utilidad industrial. No es preciso en los casos en que el contenido de hidrógeno es menor de $0.1 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$. de metal porque es imposible identificar la primera burbuja.

(65)

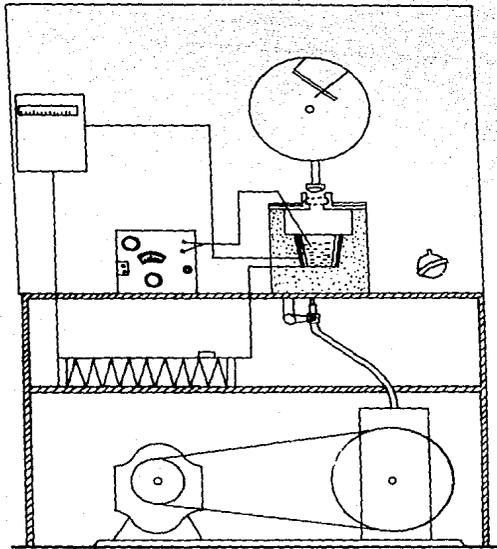


FIGURA IV. 7 APARATO PARA LA DETERMINACION DE GASES ⁽¹⁾

CAPITULO V.- METODOS DE DESGASIFICACION.

Antes de examinar los métodos usados para desgaseificar el metal, se debe hacer notar que estas prácticas son medidas adecuadas para reducir los desperdicios en las fundiciones. Se debe tener en mente también que los defectos por hidrógeno disueltos no solamente ocurren durante la fusión, sino también durante la solidificación, a partir del vapor de agua, de la atmósfera y del molde. Por lo que al existir condiciones inadecuadas para la colada y solidificación del metal, la desgaseificación no tendrá la efectividad deseada. Además para que el desgaseificado tenga éxito es necesario conocer los límites que tiene el metal para esta operación.

Si el hidrógeno en solución en la aleación se encuentra en equilibrio con una atmósfera que contenga una cierta cantidad de hidrógeno, entonces, obviamente, la remoción de todo el gas de la atmósfera en contacto con la carga conducirá a la evolución por el metal de su contenido de hidrógeno. Puesto que este hidrógeno es retirado constantemente, más de él se difundirá del metal a la atmósfera hasta que se llega a un equilibrio de cero contenido de hidrógeno tanto en metal como en atmósfera.

La remoción del hidrógeno del baño fundido por difusión a una atmósfera libre de H_2 , no es tan simple como parece, debido a que no solamente debe estar la atmósfera libre de hidrógeno o de gases que contengan hidrógeno como por ejemplo el vapor de agua, sino que la superficie metálica debe estar limpia y libre de barreras de películas de óxido para permitir la difusión del gas en la atmósfera. Así pues algunos métodos son similares en principio. En cada caso se efectúa un contacto íntimo entre un gas seco, libre de hidrógeno, y el metal fundido, por una parte al pasar burbujas de gas a través de la fusión y por otra, al fundir la capa de óxido en la superficie de la fundición y exponer el metal mismo al aire seco.

Existen varios métodos que se pueden usar para desgaseificar el aluminio líquido:

- 1.-) Soplado con gases inertes o reactivos.
- 2.-) Tratamiento con cloruros.
- 3.-) Tratamiento con fundentes.
- 4.-) Tratamiento con compuestos formadores de hidruros.
- 5.-) Exposición en una atmósfera libre de vapor de agua.
- 6.-) Fusión repetida (presolidificación).
- 7.-) Fusión en vacío.
- 8.-) Desgaseificación con la ayuda de ondas de ultrasonido.

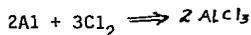
(11)

SOPLADO CON GASES INERTES O REACTIVOS.

Quando las burbujas de gas inerte penetran al metal, la presión parcial de hidrógeno dentro de ellas es igual a cero, pero debido a que las presiones tienden al equilibrio, el hidrógeno disuelto en el metal se transfiere al interior de las burbujas del gas inerte elevándose con ellas a la superficie para escapar posteriormente.

Para esto se recomienda que el gas se inyecte en forma de pequeñas burbujas, debido a que éstas ofrecen una mayor superficie de contacto con el metal y se elevan más lentamente que las ordinarias, lo que favorece la desgasificación. Además también proporciona una buena homogeneización.

Generalmente se utiliza cloro, argón, o nitrógeno. Por ejemplo para el cloro se tiene la siguiente reacción:



Las burbujas del cloruro de aluminio gaseoso que se forman como resultado de la reacción, son inertes a los gases disueltos, por lo que el proceso de desgasificación se lleva a cabo cuando el hidrógeno difunde al interior de las burbujas de cloruro de aluminio debido a la diferencia de presiones parciales, elevándose a la superficie arrastrando el hidrógeno del metal.

Se debe tomar en cuenta que el cloro remueve el magnesio, sodio y calcio, por lo que para cumplir las especificaciones se reemplazaran las cantidades de estos elementos después de desgasificar.

Como se sabe, la principal desventaja del cloro es su toxicidad. El gas es suministrado en cilindros y es innecesario señalar que debe estar tan libre como sea posible de humedad, ya que ésta última tiende a introducir más hidrógeno a la carga fundida; se utiliza un tubo de grafito o refractario para soplar el gas a través de la aleación y se conecta al cilindro del gas por medio de un tubo de hule que lleve un filtro de lana de asbesto. El tubo refractario, que debe alcanzar el fondo de la carga fundida, se cierra en el extremo inferior y se taladra con agujeros de 3 mm. de diámetro apróx.

Antes de llevarse a cabo la desgasificación, la fuente del combustible debe apagarse. Generalmente se lleva a cabo el tratamiento cuando la carga se encuentra a una temperatura de 730°C en el caso del cloro; para el nitrógeno, la desgasificación no es muy efectiva abajo de 740°C.

También se utilizan mezclas de nitrógeno-cloro donde varía la relación entre 90% de Nitrógeno y 10% de cloro hasta 70% nitrógeno y 30 % cloro. La ventaja de esta mezcla es que es menos tóxica que el cloro solo.

Como se dijo anteriormente, el flujo de gas no debe ser tal que se cause turbulencia excesiva en la superficie del baño, todo lo que se requiere es un flujo continuo de burbujas. Es aconsejable eliminar la mayor parte de la suciedad de la superficie por medio de un fundente líquido adecuado antes de intentar la desgasificación.

Los fundentes usados comunmente para este objeto, contienen mezclas de fluoruros y cloruros de magnesio y de potasio. Cuando se han eliminado las impurezas junto con la capa de fundente, se protege la superficie del baño con la adición de una nueva capa de fundente.

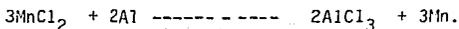
La ventaja principal en el uso de nitrógeno es que a diferencia del cloro no es tóxico. En otros aspectos, sin embarco, el nitrógeno de cilindros contiene algo de humedad y oxígeno y como además es más ligero que el cloro, se dispersa más rápidamente en la atmósfera. El cloro siendo un gas pesado forma una capa protectora sobre la superficie del metal fundido que a su vez ayuda a la remoción del hidrógeno.

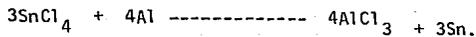
Por otra parte el burbujeo de gases inertes o reactivos en el metal líquido proporciona una acción refinadora ya que las burbujas atrapan partículas en suspensión y las llevan a la superficie donde se retiran del baño fácilmente.

TRATAMIENTOS CON CLORUROS.⁽¹⁾

Se han ensayado varios cloruros como agentes desgasificantes para aluminio y sus aleaciones por ejemplo: cloruro de zinc, cloruro de manganeso, cloruro de boro, cloruro de aluminio, tetracloruro de titanio, pentacloruro de fósforo, cloruro de estaño, etc.

La base de la desgasificación de aluminio con cloruros consiste en la reacción de estos cloruros con el metal, formando cloruro de aluminio, cuya acción desgasificante, como ya se puntualizó anteriormente, permite la eliminación del hidrógeno del baño en las burbujas formadas. La reacción entre los cloruros y el aluminio puede proceder de cualquiera de las siguientes maneras:





El cloruro de aluminio formado en estas reacciones puede permanecer en el baño en forma de burbuja, por lo que es necesario calentar el metal líquido después de la desgasificación. Esto es útil también cuando se han usado gases inertes.

El cloruro de zinc es el más higroscópico de este grupo de cloruros por lo que es el menos recomendable.

Ciertos cloruros, en particular TiCl_4 y ZnCl_4 , aparte de su acción desgasificante, promueven una reducción en el tamaño de grano de las aleaciones de aluminio.

Por otra parte, todas las ventajas que presenta el uso del cloro como desgasificante, pueden obtenerse tratando la carga con el compuesto orgánico hexacloroetano. Este es un sólido a la temperatura normal y no higroscópico que al hundirse abajo de la superficie de la carga se descompone liberando cloro.

Los proveedores de equipo de fundición venden hexacloroetano generalmente bajo alguna marca, ya sea en forma de polvo o de tabletas, en unidades controladas para el tratamiento de cantidades específicas de aleación fundida.

Cuando se desgasifica con hexacloroetano, el horno se cierra antes de que la carga haya alcanzado su temperatura de vaciado. Esta temperatura, cuando se corta el combustible, se determina principalmente por experiencia y se relaciona con el tamaño de la carga y la capacidad calorífica del horno. La superficie del baño debe tratarse con fundente para retirar la mayor parte de las impurezas y cubrirlo con otra capa delgada de fundente. La temperatura de fusión debe ser entre 700 y 750 grados centígrados. La cantidad de hexacloroetano requerido se introduce abajo de la superficie con un bastón especial en forma de campana en su extremo (figura), y que se sujeta cerca del fondo del crisol hasta que ha pasado la evolución del cloro. Esto toma alrededor de tres minutos. El bastón se retira luego y se permite que la mezcla repose por espacio de diez minutos; en este tiempo debe alcanzar su temperatura de vaciado, finalmente el fundente se agita en la superficie de la carga con objeto de que se disuelvan impurezas y otras materias en suspensión. El fundente se retira entonces con una cuchara perforada, con lo cual queda listo el baño para vaciarse.

TRATAMIENTO CON FUNDENTES.⁽⁶⁾

La desgasificación de aleaciones de aluminio con fundentes es deseable porque es una práctica común.

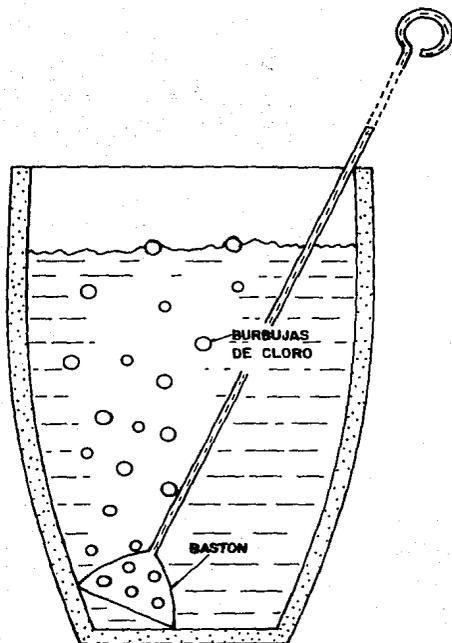


FIGURA V.1 DESGASIFICACION DE UNA ALEACION DE ALUMINIO CON HEXACLOROETANO. ⁽⁶⁾

Se supone que las cubiertas de fundentes protegen al metal líquido de la influencia de la atmósfera del horno, evitando al atrapamiento de gases y asimismo evitan las inclusiones no metálicas en el baño.

Para las aleaciones de aluminio se utilizan fundentes con alto contenido de criolita. La experiencia de ciertas fábricas indican que -- el tratamiento con un fundente formado de criolita 23%, de cloruro de sodio 30%, y cloruro de potasio 47%, previene la aparición de burbujas de gas en el metal. Durante la refinación, los constituyentes volátiles de la escoria escapan del baño en forma de burbujas que arrastran con ellos el hidrógeno que se remueve de la misma forma que cuando el baño es soplado con gases. Por ejemplo, la criolita contenida en la escoria se disocia a altas temperaturas.



El fluoruro de aluminio, como constituyente volátil del fundente -- escapa del baño en forma de burbujas arrastrando el hidrógeno. También se debe mencionar que al mismo tiempo que ocurre la eliminación -- del hidrógeno, sucede la eliminación de las inclusiones no metálicas -- puesto que éstas son adsorbentes del hidrógeno que es arrastrado fuera del baño por lo que salen junto con él. Se supone que las inclusiones no metálicas poseen cargas negativas lo que permite que retengan fácilmente las cargas positivas de los iones hidrogeno.

D. Lees escribió acerca de la acción desgasificante de los fundentes compuestos de cloruros y fluoruros de elementos alcalino térreos -- en aleaciones de aluminio, el uso de un fundente que consiste de 50% de cloruro de calcio, 40% de cloruro de sodio y 10% de fluoruro de sodio, y también un fundente de 2 partes de cloruro de sodio y una parte de fluoruro de sodio asegura una reducción considerable en la porosidad de piezas de prueba.

Este tratamiento es sumamente efectivo si se retira al crisol del horno antes de agregar el fundente, puesto que aún puede estar presente vapor de agua de los productos de la combustión en la atmósfera del horno, después de que el combustible ha sido cortado. Sin embargo, la remoción del horno puede ser sólo posible en el caso de grandes crisoles con gran capacidad de calor; y los crisoles pequeños que se enfrían rápidamente, deben permanecer en el horno mientras se lleva a cabo el tratamiento.

Una desventaja del tratamiento con fundentes de esta naturaleza -- es que el fundente líquido ataca a los crisoles del refractario. Esto puede resolverse hasta cierto punto, confinando el fundente en un anillo de hierro que se ajusta a la parte superior del crisol (figura). Z

Aún cuando el fundente no entra en contacto con los costados del -- crisol, limpia un área suficiente de la fusión para que su acción sea efectiva.

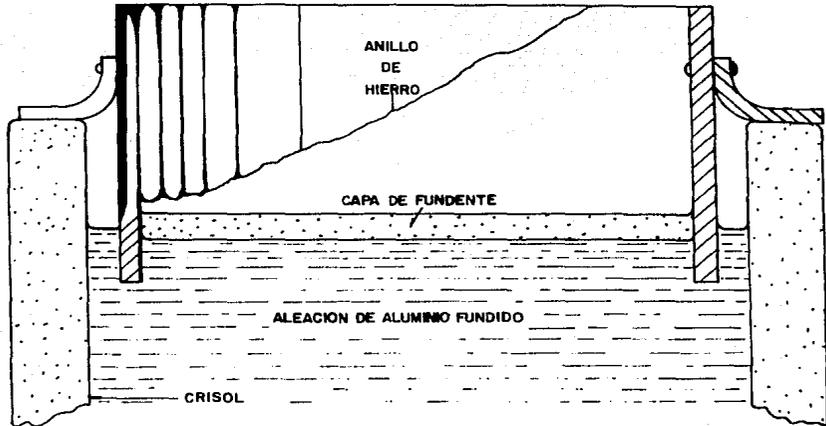


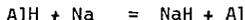
FIGURA V. 2 DESGASIFICACION POR FUNDENTE DE UNA ALEACION DE ALUMINIO FUNDIDO. (6)

Existen compuestos que forman hidruros insolubles cuya estabilidad aumenta con la disminución de la temperatura. Tales hidruros pueden ser de circonio, calcio, sodio, titanio, etc.

Se han publicado algunos trabajos sobre el tratamiento para aleaciones de aluminio-magnesio con fluorocirconato de potasio -----
(K_2ZrF_6) en donde el circonio se reduce y se forma el fluoruro de --magnesio.

Parte del circonio entra a la elección y parte forma hidruros estables con el hidrógeno disuelto. Por ejemplo, la adición de 0.1 g. de circonio a 700°C expulsa 18.4 cm³ de hidrógeno. Por otro lado el fluorocirconato de potasio no es higroscópico lo que es una buena ventaja de fundición.

El sodio se utiliza como agente desgasificante y como modificador-algunos investigadores opinan que el sodio actúa como formador de hidruros, por ejemplo Dardel postula la siguiente reacción:



La magnitud de la energía libre para esta reacción esta dada por:

$$G = - 69511 - T \times 50126 \text{ cal/mol}$$

que muestra que la presión de evaporación es pequeña y además que la formación de burbujas no es posible.

En este trabajo también se menciona la posibilidad de que el sodio actúe de una forma negativa para el proceso, dependiendo del tiempo y de la temperatura a la que se introduzca el sodio en el baño, ya que este disminuye la densidad de la capa de óxido formada en la superficie, por lo que aumenta la posibilidad de que el metal líquido absorba humedad de la atmósfera.

Exposición en una Atmósfera libre de vapor de Agua.⁽¹⁾

La exposición de la aleaciones de aluminio en una atmósfera libre o con bajo contenido de vapor de agua permite la difusión del hidrógeno fuera del metal y la igualación de las presiones parciales de este hidrógeno en el metal con el de la atmósfera.

El tiempo de desgasificación es directamente proporcional al volumen del metal e inversamente proporcional al área superficial del metal. Se recomienda la agitación del baño para acelerar la difusión, esto es especialmente importante en la desgasificación de las aleaciones de aluminio que tiene una capa de óxido densa que impide este proceso de difusión. Debido al considerable gasto de tiempo para la exposición del baño, este método es poco usado en la industria.

Este método se basa en la diferencia e insolubilidad del hidrógeno en el metal líquido y en el sólido. En este método, el metal líquido se enfría lentamente y se solidifica, entonces se vuelve a fundir rápidamente y se cuela a la temperatura más baja posible.

La mayoría del gas escapa bajo la fase de solidificación; las burbujas de gas que se forman en el metal flotan fácilmente y desgasifican el baño más rápidamente que durante la difusión.

Fusión en Vacío. ⁽¹⁾

La desgasificación de los metales por vacío ocurre debido a que:

1.) La solubilidad de los gases obedece la ley (Sievert) que depende de la presión de tal forma que esta solubilidad disminuye con la -- disminución de la presión.

2.) El punto de ebullición del metal baja y la presión del vapor -- aumenta.

La extracción de gases por medio de vacío ocurre comparativamente rápido. Por este proceso se han desarrollado varios métodos que dependen de la modificación del equilibrio gas-metal por reducción de la -- presión externa. La velocidad de desgasificación depende de la geometría del sistema del área superficial y la masa del metal, y de la agitación con la cual se acelera el transporte de gas disuelto a través -- de la superficie. Estos procesos se diseñaron para proporcionar estas condiciones en el tiempo límite que existe durante el enfriamiento del metal sobrecalentado hasta la temperatura del colado. Debido a que la acelerada remoción del gas provoca un acelerado enfriamiento en el baño el proceso se ve restringido por la necesidad de conservar el calor -- propio.

Algunos procesos industriales se esquematizan a continuación:

a.) Tratamiento Estático del Baño. Es la forma más simple del tratamiento en vacío e involucra el encierro de la olla de metal líquido -- en una cámara en donde se evacúa la atmósfera y posteriormente se sella.

b.) Tratamiento por Inducción. El metal fundido se transfiere de -- la unidad de fusión a un precalentador de fusión, donde se puede sellar y evacuar la atmósfera circundante. Este tipo de unidad es una modificación de un horno de fusión por inducción.

c.) Desgasificación Fraccionada. El contenido de la olla se desgasifica progresivamente tratando fracciones del baño en un recipiente de vacío separado. Como ejemplo se puede observar el método desarrollado--

por Dortmund Horder Huttenunion AG, en el cual fracciones del baño se pasan a través de una boquilla hacia una cámara de vacío por elevación alternada de la misma. También se tiene el método desarrollado por Ryhrstahl AG, en el que el metal fluye subiendo por un tubo hacia la cámara de vacío bajo la influencia de burbujas de gas inerte que se introducen en la base del tubo. El metal desgasificado regresa a la olla a través de un segundo tubo, de tal forma que se establece una circulación continua. La circulación puede obtenerse por bombeo electromagnético.

d.) Desgasificación por goteo. La olla con el baño se sangra hacia una cámara previamente evacuada que tiene una segunda olla, el desgasificado se lleva a cabo durante la exposición de la corriente que cae al vacío. El gas que evoluciona, desintegra la corriente en pequeñas gotas que permiten una rápida extracción de gas.

Los procesos de desgasificación gradual por goteo, presentan el obstáculo de la pérdida de calor en el tratamiento de pequeños lotes de metal líquido en donde mantener la temperatura adecuada es un problema crítico.

El método por inducción ofrece las ventajas combinadas del calentamiento y la circulación del baño. Su principal desventaja podría ser el costo del equipo.

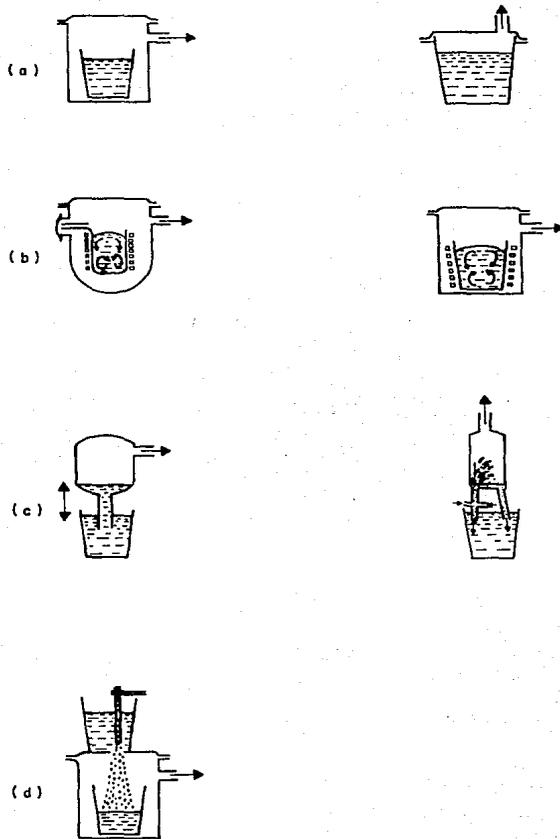


FIGURA V.3 TECNICAS PARA DESGASIFICAR METAL LIQUIDO POR VACIO
(a) BANO ESTATICO, (b) DESGASIFICACION POR INDUCCION, -
(c) DESGASIFICACION FRACCIONADA, (d) POR GOTEO. ⁽¹⁾

CAPITULO VI. CONCLUSIONES.

El punto principal en la operación de desgasificación del Aluminio y sus Aleaciones es la eliminación del Hidrógeno gaseoso, causante de las sopladuras.

La solubilidad del Hidrógeno aumenta con la temperatura.

Los elementos aleantes aumentan o disminuyen la solubilidad del Hidrógeno de acuerdo con su habilidad para disolverlo, ya sea mayor o menor que el metal base.

El vapor de agua es el principal productor de Hidrógeno en las aleaciones de aluminio y puede proceder de la atmósfera de los hornos, de la humedad de los refractarios, fundentes, de los productos Hidratados de Corrosión y de los residuos de la fusión.

La primera condición para combatir eficientemente el contenido excesivo de gas en el baño líquido es el uso de hornos con atmosferas libres de vapor de agua.

El Hidrógeno atrapado en el baño causa efectos mecánicos y macroscópicos de gran importancia en la industria de la fundición del aluminio. En general causa notable disminución de la resistencia a la tracción, alargamiento, dureza y resiliencia.

La teoría más extendida sobre la formación de las sopladuras y huecos en las fundiciones se basa en el escape del hidrógeno disuelto durante la fusión. Una teoría similar propone que las sopladuras se forman por la reacción química del vapor de agua con los metales o inclusiones contenidas en el baño.

Es de importancia principal el método utilizado para la determinación del contenido de gas en las piezas pero esta elección debe hacerse en base a las condiciones existentes en la fundición ya que tal vez no sea necesario utilizar en esta medición técnicas tan costosas y elaboradas como el de rayos X o electroquímico siendo suficiente el método cualitativo de Straube-Pfeiffer basado en la observación directa de la pieza en una cámara de vacío.

Al igual que en la determinación de la cantidad de gas, la elección del método de desgasificación depende de las condiciones imperantes en la fundición, pero en general se recomienda la utilización de gases inertes o de reactivos químicos formadores de cloruros (como el Hexacloroetano).

CAPITULO VIII - BIBLIOGRAFIA

- 1) L.I. SOKOL'SKAYA. (t. RUSSIAN G.F. MODLEN)
1961 GASES IN LIGHT METALS.
PERGAMON PRESS Ltd. LONDON.
- 2) AMERICAN SOCIETY FOR METALS.
1975 METALS HANDBOOK 8TH EDITION.
VOL. 5 ASM.
- 3) T.R. OSTROM ET AL.
1978 QUANTITATIVE ANALYSIS OF DISOLVED GASES
ENVOLVED FROM A MOLTEN RED BRASS AND AN
ALUMINUM BRONZE.
EN:
AMERICAN FOUNDRYMEN SOCIETY TRANSACTIONS,
VOL. 86 PAG. 205-214, 1978.
- 4) G.K. SIGWORTH AND T.A. ENGH
1981 CHEMICAL AND KINETIC FACTORS RELATED TO
HYDROGEN REMOVAL FROM ALUMINUM.
EN:
METALLURGICAL TRANSACTIONS B, VOL. 13 B,
SEPT/1982 PAG. 447-460.
- 5) R. GEE AND D. I. FRAY
1977 INSTANTANEOUS DETERMINATION OF HYDROGEN
CONTENT IN MOLTEN ALUMINUM AND ITS ALLOYS
EN:
METALLURGICAL TRANSACTIONS B, VOL. 9 B,
SEPT/1978, PAG. 427-430.
- 6) R.A. HIGGINS.
1978 INGENIERIA METALURGICA
VOL. 2 TECNOLOGIA DE LOS PROCESOS META -
LURGICOS. CIA. EDIT. CONTINENTAL, S.A.
MEXICO.
- 7) S.N. TIWARI AND I. BEECH
1978 ORIGIN OF GAS BUBBLES IN ALUMINIUM.
EN:
METAL SCIENCE, AGO 1978, PAG. 356-362

- 8) J. C. CHURCH AND K.L. HERRICK.
1978 QUANTITATIVE GAS TESTING FOR PRODUCTION CONTROL OF ALUMINUM CASTING - SOUNDNESS
EN:
AMERICAN FOUNDRYMEN SOCIETY TRANSACTIONS, VOL. 86 PAG. 277-280, 1978.
- 9) J.A. DANTZIG, J. A. CLUMPNER, AND D.E. TYLER.
1978 DEGASSING OF STATIC MELTS BY INSOLUBLE PURGE GASES.
EN:
METALLURGICAL TRANSACTIONS B, VOL. 11 B, SEPT/1980, PAG. 433-438
- 10) J. H. HILDEBRAND ET AL.
1980 THE STATE OF HYDROGEN IN LIQUID METALS.
EN:
HIGH TEMPERATURE SCIENCE, VOL. 14, PAG. 51-54, 1981.
- 11) R. L. EDWARDS AND CH. R. MANNING.
1981 EFFECTS OF POROSITY ON STRENGTH OF ALUMINUM DIECASTINGS.
EN:
FOUNDRY M AND T, VOL. 109, No. 7, JULY 1981. PAG. 84-90.
- 12) F. O. TRAEKNER.
1982 PRACTICAL TECHNIQUES IN CASTING - ALUMINUM - PART II.
EN:
FOUNDRY M AND T, VOL. 110, No. 4, - APRIL 1982 PAG. 179-184.
- 13) J. BOTOR
1980 KINETICS OF HYDROGEN - DEGASSING - OF MOLTEN ALUMINUM BY PURGE GASES.
EN:
INSTITUTE OF NONFERROUS METALS, - GLIWICE (POLAND).
- 14) F. URDAPILLETA Y I.A. VAZQUEZ GARCIA
1984 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE COLADA SOBRE LAS PROPIEDADES MECANICAS DE LAS ALEACIONES ZINC-ALUMINIO.
TESIS 1984. FAC. QUIMICA. U.N.A.M. MEXICO

- 15) A. VON ZEERLEDER.
1970 TECHNOLOGY OF LIGHT METALS.
EDITORIAL ELSEVIER. NEW YORK.
- 16) J. VILLATE.
1972 DESGASIFICACION POR VACIO DE -
ALEACIONES LIGERAS Y ULTRALI -
GERAS .
EN:
REV. METAL CENIM VOL. 8, No. -
4, 1972 PAG. 252 - 262.
- 17) H. ROSENTHAL AND S. LIPSON.
1955 MEASURES GAS CONTENT.
EN:
AMERICAN FOUNDRYMEN SOCIETY, -
JUN 1955, PAG. 69 - 73.
- 18) G.K. SIGWORTH AND T. A. ENGH.
1981 REFINING OF LIQUID ALUMINUM - A
REVIEW OF IMPORTANT CHEMICAL -
FACTORS.
EN:
THE NORWEGIAN INSTITUTE OF TECH
NOLOGY, PAG. 143 - 149.
- 19) A.L.U.M.S.A.
1971 ELMETAL MAS ABUNDANTE Y UTIL DE NUES-
TRO PLANETA.
- 20) A. SIEVERTS.
1929 ZEITSCHRIFT FUR METALLKUNDE.
VOL.21 NO.2 PAG.37.
- 21) C. RANSLEY AND NEUFELD.
1948 J. INST. OF MET. VOL.74 NO.599.
- 22) N.ALLEN AND T. HEWITT.
1933 J. INST. OF MET.
VOL. 51 NO 257.
- 23) W. OPIE AND N. GRANT.
1950 J. OF MET.
VOL.188 NO.10 PAG. 1237.
- 24) W. BAUKLOH AND F. OESTERLEN.
1938 ZEITSCHRIFT FUR METALLKUNDE.
VOL.11 NO.386.

- 25) W. BAUKLOH AND M. REDJALI.
1938 METALLWIRTSCHAFT.
VOL.21 NO. 683.
- 26) N. GILBERT AND S. SCHENER.
1948 STEEL CASTINGS.
- 27) D. LEES.
1954. SOLUBILITY OF GASES IN LIQUID METALS.
IN "NON-FERROUS FOUNDRY METALLURGY.
LONDON.
- 28) A.A. BOCHVAR.
1936. PROCEEDING OF A CONFERENCE ON FOUNDRY
PRACTICE. DEPARTMENT FOR THE EXCHANGE
OF TECHNICAL INFORMATION OF THE MAIN
ADMINISTRATION OF THE AIR-CRAFT INDUSTRY.
- 29) S.V. VARGIN.
1953. CONCERNING THE PICK-UP OF GAS BY ALU-
MINIUM ALLOYS IN THE PROCESS OF CAS-
TING.
- 30) L. EASTWOOD.
1953. GASES IN NON-FERROUS METALS AND ALLOYS.
AMERICAN SOCIETY FOR METALS.
- 31) D. LUDWIG.
1947. IRON AGE.
VOL.160 NO. 21.
- 32) J. DARDEL.
1948. METALS TECHNOLOGY.
VOL. 15 NO. 8 PAG. 1.
- 33) H. KOSTRON.
1952. ZEITSCHRIFT FUR METALLKUNDE.
VOL.43 .NO.11. PAG.373.
- 34) OHIRA, G. AND KONDIC.
1954. TESTING THE GAS CONTENT OF MOLTEN ME-
TALS. FOUNDRY TRADE JOURNAL.
VOL.96. PAG.331.

(82)

35) ENCICLOPEDIA DEL ALUMINIO.
1968.

VOL.2. METALURGIA ESTRUCTURAL DEL
ALUMINIO.FUSION Y COLADA DE PLACAS
Y TOCHOS.