



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

2ED

FACULTAD DE QUIMICA

REGISTRO NACIONAL DE TESIS
EPT. DE QUIMICA

ESTUDIO DEL REFINAMIENTO DE
GRANO EN UN LATON α UTILIZANDO Bi

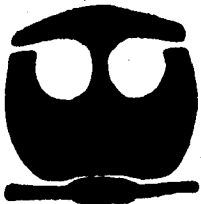
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

JOSE FLEAZAR ABAD CRUZ



MEXICO, D.F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 esta 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.

Jurado Asignado:

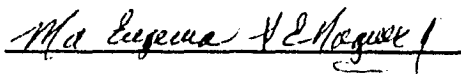
Presidente: **Profa. Ma. Eugenia Noguez Amaya**
Vocal: **Prof. Guillermo Fausto Salas Banuet**
Secretario: **Profa. Teresita Robert Nuñez**
1er. Suplente **Prof. Carlos Gonzales Rivera**
2do. Suplente: **Prof. Gerardo Aramburo Perez**

Sitio donde se desarrolló el tema:

**Edificio D, Facultad de
Química, UNAM.
Depto. de Ing. Química
Metalúrgica.**

Asesor del Tema:

Sustentante:


M. en C. Ma. Eugenia Noguez Amaya


José Eleazar Abad Cruz

FALLA DE ORIGEN

*A mis padres Socorro y Miguel,
especialmente a ella, por todo su
apoyo y cariño incondicionales.*

*A mis hermanos Socorro,
Francis, Carmen, Miguel y Rubén.*

A Rocío....

A la UNAM.

*A todos mis profesores,
amigos y compañeros de carrera.*

*Agradezco especialmente a la M. en C. Ma. Eugenia Noguez A. por todo
su apoyo y colaboración en este trabajo.*

*Y la ayuda de los IQM's: José Ramírez Vieyra
Adrian Amaro Villeda
Carlos Cuevas Ayala*



PROTOCOLO

Este trabajo de tesis es parte del proyecto de investigación 3201-A patrocinado por CONACYT y cuyos objetivos son:

- 1.- Evaluar los efectos de la microestructura de colada, usando refinación de grano, en las propiedades mecánicas y de corrosión.**
- 2.- Evaluar el efecto que el tipo de aleación (de Cobre, de Aluminio y Zinc) pudiera tener en el estudio anterior**
- 3.- Desarrollar las posibles relaciones funcionales entre los parámetros microestructurales y las propiedades mecánicas de colada.**
- 4.- Iniciar y motivar a los alumnos hacia la investigación en materiales metálicos.**
- 5.- Complementar la infraestructura existente del Departamento de Metalurgia de la Facultad de Química, UNAM.**

El objetivo principal de ese proyecto es:

Determinar las posibles relaciones entre las dendritas y tamaño de grano refinado, obtenidas por tres diferentes métodos de refinación de grano, con las propiedades mecánicas y el comportamiento en la corrosión para Cu - 30%Zn, Al - 5%Zn, Mg - 6%Zn.

INDICE

	Página
RESUMEN	1
OBJETIVO	2
Metas.	2
ANTECEDENTES	3
Métodos de Refinamiento de Grano.	5
·Adiciones Químicas	6
-Subenfriamiento Constitucional.	8
-Crecimiento Epitaxial.	9
-Teoría Peritética.	10
Refinamiento de Grano en Aleaciones de Cobre.	12
Porosidad en aleaciones de Cobre.	15
Datos sobre el Bismuto.	17
DESARROLLO EXPERIMENTAL	18
Fabricación de Latón.	19
Preparación del Molde de Arena-Silicato-CO ₂ .	22
Refinación de Grano Variando % Bismuto.	24
Efecto del Tiempo de Permanencia en la Refinación del Grano del Latón α .	27
Efecto del Tiempo de Permanencia en la Refinamiento de Grano del Latón α con Bi y Desoxidante.	28
Efecto Refinante de la Cantidad de Desoxidante en el Latón α .	29
Análisis Metalográfico y Medición de Resistencias Mecánicas.	30
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
CONCLUSIONES	50
BIBLIOGRAFÍA	51
APÉNDICE A	53
APÉNDICE B	55
APÉNDICE C	58

RESUMEN

En este trabajo de tesis se desarrollaron cuatro diferentes aspectos de refinación de grano en Latón α (70 - 30 Zn). En el primero se evaluó el efecto refinante del Bi, en el segundo se buscó obtener el tiempo de permanencia óptimo con 0.5 % Bi, el tercero fué similar al anterior, solo que además de Bi se adicionó desoxidante al latón y, finalmente, se evaluó al desoxidante como refinador de grano en latón.

Se eligió al Bi como refinador químico para el Latón porque este elemento es reportado como buen refinador para Cu puro.

En cada estudio se relacionó la variable de control con la estructura, las propiedades mecánicas y la porosidad.

Para la fabricación de aleación madre de latón se utilizaron: Cu electrolítico y Zn comercialmente puro; y para las pruebas de refinación se usaron Bi electrolítico y desoxidante E-3 de FOSECO, recomendado para desoxidar Cu puro.

El molde utilizado en todos los ensayos de refinación fabricado con una mezcla de Arena - Silicato - CO_2 .

Los resultados mostraron que el Bi refina el grano del latón y ligeramente la dendrita, pero la resistencia tensil tiende a disminuir en lugar de aumentar como se esperaba y la dureza no muestra variación apreciable.

El estudio está basado en un "Modelo de análisis estadístico", en el cual los resultados experimentales se reportaron en tablas y gráficos.

OBJETIVO

Evaluar el refinamiento de grano obtenido en un Latón (70-30Zn) utilizando Bi como refinador químico.

METAS

- 1.- Obtener aleaciones de latón con concentraciones de Bi en el rango de 0-2.5%Bi para encontrar el nivel óptimo.**
- 2.- Obtener el tiempo de permanencia óptimo.**
- 3.- Evaluar la acción conjunta del desgasificante y del Bi en la microestructura.**
- 4.- Evaluar la variación en el tamaño de grano, el espaciamiento dendrítico secundario y otros parámetros microestructurales del Latón al incrementar en %Bi en solución en las condiciones óptimas de operación.**
- 5.- Evaluar las propiedades tensiles de las aleaciones refinadas.**

ANTECEDENTES

Un refinador de grano adecuado para la gran mayoría de las aleaciones de cobre al presente no esta disponible. El refinamiento de grano de metales no ferrosos y aleaciones há sido practicado por muchos años, y los beneficios, en general, están bien establecidos.

Los objetivos buscados con la refinación de grano son: una mejor distribución de porosidades, mejor maquinabilidad, uniformidad en las propiedades mecánicas, mejor distribución de partículas de segundas fases, mejor acabado en las piezas de colada, menor tiempo para obtener una solución completa, mejor productividad en la colada continua y semicontinua, y en algunos casos, aumento de las propiedades mecánicas. Sin embargo, T. Robert et al. [1] realizaron un análisis de la literatura en este aspecto encontrando evidencias de que esto, en algunos casos, no resulta ser universal. Ellos muestran un análisis de datos en los cuales el comportamiento estructura propiedades dependen no solo de la aleación, sino del método de refinación empleado, así encontraron que para una refinación química la disminución del tamaño de grano no necesariamente significa un aumento de propiedades mecánicas.

Brody [2] afirma que las interacciones entre las estructuras de colada y las propiedades no pueden ser generalizadas, que son específicas para cada sistema de aleación.

John D. Verhoeven [3] menciona que el proceso de colada tiene una fuerte influencia sobre las propiedades mecánicas. Dice que hay cuatro variables que influyen en las propiedades mecánicas de aleaciones coladas:

1) Porosidad.- La microporosidad afecta fuertemente la capacidad de deformación del metal, también la resistencia a la tracción disminuye, mientras que la resistencia a la fluencia solo es afectada levemente.

2) Presencia de una segunda fase.- Conforme se elimina la segunda fase existe un incremento significativo en la capacidad de deformación.

3) Espaciamiento dendrítico.- El espaciamiento dendrítico más pequeño aumenta significativamente la deformación. Esto se acompaña por un incremento a la resistencia a la tensión pero con una resistencia a la fluencia constante, al encontrarse con porosidad.

4) Tamaño de grano.- Generalmente se encuentra que conforme disminuye el tamaño de grano se incrementa la resistencia de un metal. Sin embargo, T. Robert et al. [1] mencionan que esto es cierto solo en algunos casos de refinación térmica y, por lo tanto, para metales colados no siempre es cierto que la resistencia mejora con la disminución del tamaño de grano.

Como un principio general, se puede decir que un tamaño de grano pequeño mejorará las propiedades de un metal colado solo si la producción del tamaño de grano no:

1.- incrementa la cantidad de microporosidad.

2.- hace que la microporosidad se vuelva del tipo de capas, es decir, no se encuentra dispersa en toda la sección.

3.- incrementa el porcentaje en volumen de la segunda fase.

4.- incrementa el espaciamiento dendrítico.

Sin embargo, se encuentra frecuentemente que un tamaño de grano pequeño mejora las propiedades de los metales vaciados, aparentemente debido a que se produce porosidad en capas en el metal de grano más fino. Se piensa que

las propiedades mejoradas de las fundiciones con grano fino no se deben a un bloqueo más efectivo de las dislocaciones por una densidad de límite de grano más alta. Mas bien se deben a la distribución más fina de la microporosidad y de partículas de segunda fase.

De Ross y Mondolfo [4] mencionan que en aleaciones en las cuales las propiedades están controladas por la porosidad y la distribución del eutéctico alrededor de las dendritas, el refinamiento de grano puede dar una disminución de las propiedades en lugar de un aumento de las mismas.

Estas observaciones y otras hechas por otros autores, conducen al hecho que las aleaciones no ferrosas no tienen "en todos los casos" una fuerte relación entre el tamaño de grano fino y el aumento en las propiedades mecánicas, y de que en el estudio de refinación de una aleación determinada se debe de poner atención en el método de refinación y ser acompañado de un estudio de microporosidad, de presencia de segundas fases, de mediciones de espaciamiento dendrítico y de la influencia de estas en las propiedades mecánicas, como se desarrolla en el presente trabajo.

MÉTODOS DE REFINAMIENTO DE GRANO

Los métodos de refinación de grano se pueden agrupar en tres tipos:

- Rapidez de enfriamiento.
- Agitación mecánica.
- Adición de refinadores químicos.

Desafortunadamente no todos los métodos pueden ser aplicados en todos los casos: el enfriamiento rápido en grandes coladas es extremadamente difícil si no imposible; los métodos dinámicos involucran equipos delicados y complejos; para muchas aleaciones no se han encontrado buenos refinadores de grano; los bloqueadores de crecimiento podrían requerir de cantidades sustanciales de adiciones, que pueden afectar las propiedades de la pieza.

Sin embargo, el método de refinamiento de grano más usado industrialmente es la adición de agentes químicos, comúnmente conocidos como refinadores de grano, normalmente son sales metálicas o aleaciones que, agregadas a la fusión, inducen la nucleación y, por lo tanto, favorecen la aparición de pequeños y múltiples granos.

ADICIONES QUÍMICAS

Mondolfo [5] dice que el refinamiento sustancial de grano en la colada es, en terminos generales, obtenido por el desarrollo de la nucleación de tal manera que un gran número de cristales sean formados, previniendo además su crecimiento. Éste hecho proviene de la nucleación heterogénea producida por los nucleantes sólidos, ya sea que estén presentes en la solución o que sean adicionados intencionalmente.

Él mismo menciona que los probables requerimientos para un buen nucleante pueden listarse como sigue:

- 1) Alto punto de fusión.**
- 2) Alta energía interfacial sólido - líquido.**

- 3) Poca simetría estructural (alta entropía de fusión).**
- 4) Habilidad para nuclear a muy bajo subenfriamiento.**
- 5) Uno o más planos con espaciamiento atómico y distribución estrechos para que los de un plano cristalino sean nucleados.**

Ninguna de estas características es absolutamente necesaria, pero generalmente un cristal que satisface todas o la mayor parte de ellas tiene una fuerte probabilidad de ser un buen nucleante.

Esto es especialmente cierto para aleaciones de Al y Mg en las cuales las adiciones de pequeñas cantidades (<0.20%) que no afectan apreciablemente otras propiedades tienen un fuerte efecto; mucho menor en aleaciones de Cu y Ni en las cuales tienen que ser adicionadas cantidades sustanciales (> 1%) para obtener un efecto de refinamiento de grano. Zn, Pb y estaño son rara vez usados en aplicaciones de grandes esfuerzos, y no existe suficiente presión para obtener mejores propiedades de sus aleaciones garantizando así la extensa investigación necesaria para desarrollar refinadores de grano para estos. Esto también es debido a que en gran parte de ellos las adiciones normales de aleantes producen refinamiento sustancial de grano por bloqueo de crecimiento.

El refinamiento de grano por adiciones químicas normalmente no tiene efecto refinante sobre el espaciamiento interdendrítico, si algo sucede, es la tendencia a aumentar. El tamaño de los constituyentes es también poco afectado y existe una pequeña mejora sobre la distribución de los constituyentes.

Existen varios mecanismos para "nuclear" con las adiciones químicas conocidos hasta ahora [5,6]. Los cuales se pueden agrupar como sigue:

- 1.- Adiciones químicas que impiden o inhiben el crecimiento de los granos (subenfriamiento constitucional).
- 2.- Promoción de crecimiento de nuevos granos debido a la similitud de la red cristalina de la adición con la del nuevo grano a formarse (crecimiento epitaxial).
- 3.- Formación de núcleos debido al sólido que produce una reacción peritética ($b + \text{liq} \rightarrow a$).
- 4.- Adición de partículas que actúan como embriones o centros de nucleación.

SUBENFRIAMIENTO CONSTITUCIONAL

En aleaciones en las cuales el líquido tiene una composición diferente a la del sólido, la rapidez de crecimiento del sólido es reducida. Durante la solidificación de una aleación como en la fig.1a, el primer sólido que se forma tiene la composición A_1 . Conforme la solidificación progresa, el componente B se concentra en el líquido frente al sólido creciente, de tal manera que resulta una distribución de B como se ve en la fig. 1b. Una consecuencia del tiempo local de solidificación es la que se muestra en la fig. 1c. Si la temperatura de fusión es como la mostrada por la línea punteada, existe una zona en la cual la temperatura podría ser suficientemente menor al punto de fusión y la nucleación del sólido puede tomar lugar ahí. Así el subenfriamiento constitucional trae como resultado un aumento en la nucleación y consecuentemente una disminución del tamaño de grano.

Obviamente, la disminución de la temperatura eutéctica y la pequeña cantidad de B necesaria para reaccionar dan como resultado un eficiente refinamiento de grano.

El refinamiento de grano obtenido por este mecanismo no es muy grande y rara vez la reducción se excede diez veces, comparada con la que se puede obtener con métodos dinámicos o con la adición de nucleantes que va de 100 a 1000 veces.

Este método de refinación es poco usado en la práctica y solo se utiliza cuando la adición del refinador produce otros efectos benéficos (aumento de fluidez, desoxidación, características de endurecimiento por envejecimiento, etc.). Por ejemplo en algunos latones y bronce al Si, además de un fuerte efecto refinante , se tiene un aumento en la fluidez.

Las principales desventajas de este proceso de refinamiento son: bajo refinamiento de grano, aumento en la segregación y disminución del eutéctico.

CRECIMIENTO EPITAXIAL

Conocida también como "teoría de la partícula de boruro-carburo", fué postulada por Cibula [7] y atribuye el efecto de las aleaciones madres de Al-Ti a la presencia de núcleos de TiC siempre y cuando ninguna adición deliberada de carbono sea hecha; pueden ser suficientes niveles residuales de carbono de varios cientos de ppm, para promover la formación de TiC. Con adiciones combinadas de Ti y B, Cibula y otros han sugerido que las partículas de TiB₂ las cuales están dispersas en la aleación fundida (como resultado de adiciones de sales o aleación maestra) actúan como centros de nucleación heterogénea ya que tienen planos

cristalinos similares. TiB_2 y TiC son virtualmente insolubles en aluminio fundido y el desvanecimiento observado en la práctica fué atribuido a la partícula depositada y/o a la aglomeración.

TEORÍA PERITECTICA

Esta teoría fué desarrollada por Crossley y Mondolfo [8] los cuales atribuyen la acción de las aleaciones matriz a la presencia de la reacción peritética. Por ejemplo:



como se ve en la fig. 2. Si consideramos las aleaciones madres Al-Ti usadas en niveles de adición hipoperitéticos entonces los proponentes de la teoría sugieren que los cristales de aluminuro de titanio, adicionados a partir de la aleación madre, se disuelven solo lentamente en el aluminio fundido dando un efecto de refinamiento de grano el cual se desvanece marcadamente con el tiempo.

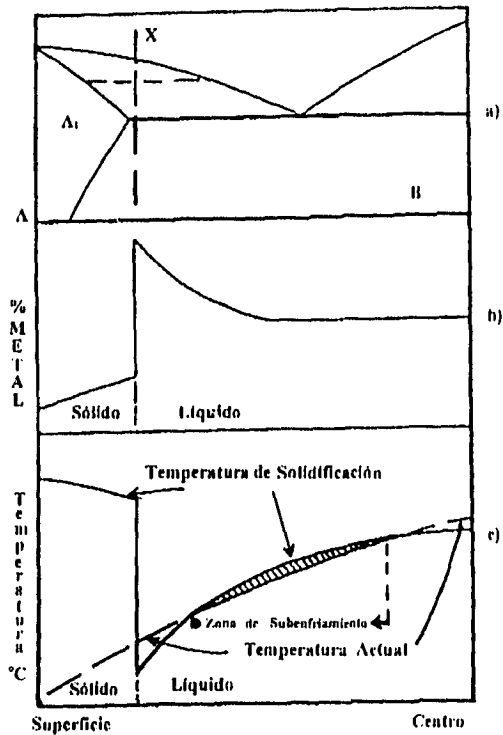


Fig. 1 Subenfriamiento constitucional de una aleación X. a) Diagrama de equilibrio, b) Distribución del metal B de la superficie al centro en la colada, c) Temperatura de solidificación contra la temperatura real que crea una zona de subenfriamiento frente a la frontera sólida, en la cual puede tomar lugar la nucleación.

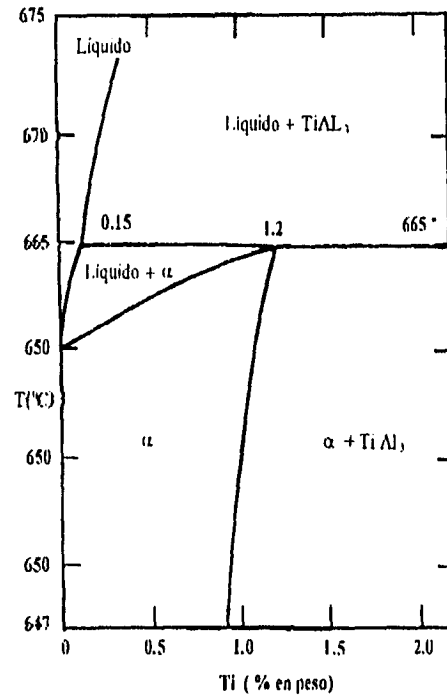


Fig.2 Diagrama de Equilibrio Al - Ti en la zona rica en aluminio.

REFINAMIENTO DE GRANO EN COBRE Y SUS ALEACIONES

RE Trevisan y NL Cupini [9] se propusieron valorar, utilizando cobalto, niobio, hierro y titanio, los mecanismos de reacción peritética, subenfriamiento constitucional y separación de cristales estrechos. Realizaron una serie de experimentos encaminados a introducir Ti en cobre fundido, explorando el papel que juegan estos mecanismos. Con la ayuda del diagrama Cu-Ti observaron que el intervalo entre las líneas sólidos y líquidos es muy pronunciado en la región rica en Cu, tal que pequeños porcentajes en peso de Ti dan pequeños coeficientes de partición. Tales características son las requeridas para un subenfriamiento pronunciado y para activar el mecanismo de nucleación homogénea en la fase líquida.

A través de la introducción de niobio, cobalto y hierro en el cobre fundido ellos intentaron activar el mecanismo de reacción peritética. Los tres elementos mencionados presentan reacciones peritéticas con el cobre en sus diagramas de equilibrio.

Sus resultados indican que cantidades menores a 1% de Ti adicionadas causan un pequeño subenfriamiento, pero insuficiente para una copiosa nucleación. Con niobio, cobalto y hierro, la reacción peritética y la presencia de partículas de segundas fases homogéneamente distribuidas no fueron suficientes para proveer una estructura refinada.

En las aleaciones base cobre, el refinamiento de grano con agentes nucleantes ha sido hasta ahora impredecible; solo zirconio y boro han sido sugeridos como potenciales refinadores de grano para latones.

El boro es usado como un inoculante para latones y broncees. Sin embargo, los refinadores base boro necesitan cuidadoso control para prevenir la formación de puntos duros producto de la reacción con metales de transición residuales en la fusión. Si existe insuficiente hierro en el baño metálico, no se produce efecto refinante, y si hay un exceso de hierro, una aglomeración de boruros pueden ocasionar los puntos duros. Esto degrada la superficie terminal, y reduce la maquinabilidad.

AJJ Cowell y RCC Nixon [10] refinaron al latón (Cu-Zn30) con Zr y Mg no encontrando un aumento significativo en las propiedades mecánicas. Cuando refinaron con Zr obtuvieron refinación, pero encontraron estructuras más finas cuando utilizaron Zr y Mg juntos. Ningún refinamiento de grano fué observado con el Mg solo. En consecuencia, el Mg únicamente protege al Zr de una pérdida rápida de la fusión por oxidación.

ME Noguez et al. [11] realizaron experimentos de refinación en un latón alfa utilizando diferentes cantidades de K_2TiF_6 en ausencia de un refinador comercial para el latón. Sus resultados muestran una disminución de las propiedades mecánicas al aumentar la cantidad de refinador, mientras que el espaciamiento dendrítico secundario (EDS) y el tamaño de grano (TG) aumentan.

AJJ Cowell y RCC Nixon [10] desarrollaron un novedoso sistema de refinación. El refinador de grano, el cual estaba libre de B, es aplicable a latones alfa, broncees al estaño, metales blandos, platas al níquel y otras aleaciones de cobre. Este refinador llamado CUFINE se disuelve rápidamente en la fusión produciendo un efecto refinante casi inmediato y no muestra ningún efecto adverso sobre niveles de elementos residuales.

Ellos evaluaron el tiempo de permanencia del CUFINE encontrando que, para ciertas aleaciones, el efecto refinante puede durar hasta 90 min. En latones alfa-beta, el CUFINE estimula la transformación beta a alfa en el enfriamiento, proporcionando una fina estructura isotrópica. Desafortunadamente y por causas desconocidas, no tuvo aceptación comercial.

O Bustos y W Reif [12] experimentaron la refinación en Cu puro utilizando pequeñas cantidades (0.1%) de diferentes elementos con el fin de observar y cuantificar la influencia de estos sobre las propiedades mecánicas del Cu. Ellos encontraron una fuerte variación entre los elementos utilizados. Dentro ellos, los que tuvieron el efecto refinante más fuerte en Cu puro fueron el B, Bi, S, Se y Te.

El Bi presenta los mejores resultados de refinamiento de grano a altas velocidades de extracción calorífica. Con el Bi encontraron un diámetro promedio de 208 μm . Además, encontraron un notable aumento del tamaño de la fracción del grano equiaxial, particularmente fuerte en condiciones de alta velocidad de extracción calorífica. Ellos proponen que el mecanismo que actúa en este caso es el subenfriamiento constitucional.

Al medir la dureza por el método Brinell no encontraron ningún aumento, pero sí una disminución en la conductividad eléctrica del Cu.

Las fusiones las realizaron en un horno de inducción al vacío y con una atmósfera de Ar, con lo cual minimizaron la oxidación de los materiales o la influencia del material protector.

POROSIDAD EN ALEACIONES DE COBRE

Uno de los principales problemas en las coladas de aleaciones de Cu es la porosidad. Según PK Trojan et al [13] las dos causas más probables de la aparición de porosidad son: contracción del metal al solidificar y atrapamiento de gases en la solución.

La primera se soluciona con un buen diseño de alimentación de metal líquido al molde, pero la segunda requiere un análisis más cuidadoso acerca del origen de los gases en la solución.

Existen dos tipos de gases que se pueden considerar en el cobre colado: (1) gases simples, como el hidrógeno; y (2) gases complejos, como el vapor de agua.

El gas más importante que provoca porosidad en aleaciones de Cu es el vapor de agua. Esto no quiere decir que el agua está disuelta en el metal líquido, sino que tanto el hidrógeno como el oxígeno están disueltos en forma atómica. Durante la solidificación estos gases disueltos se combinan para formar moléculas de vapor de agua y, en consecuencia, porosidad cuando la presión del gas excede 1 atm de presión. Para prevenir tal porosidad, no se debe exceder la solubilidad en el sólido y la suma de las presiones parciales de los gases deberá ser menor de 1 atm durante el proceso de solidificación.

La presencia del gas tiende a desfigurar algunas formas de las dendritas, posiblemente debido a la presión del gas atrapado. Esto no significa que el gas esté siempre asociado a los agrietamientos.

Existen dos métodos para eliminar los gases disueltos en las aleaciones de cobre fundidas: mecánicos y químicos.

Dentro de los métodos mecánicos se mencionan:

- Fuerte agitación magnética del metal fundido en el horno de inducción, siempre y cuando la atmósfera este libre de humedad.**
- Desgasificación con vacío. Sin embargo, esto es costoso y requiere de una segunda estación de tratamiento.**
- Purga con un segundo gas. Este es el método más común y consiste en burbujear el gas por el fondo para que las burbujas ascendentes arrastren a la superficie el gas problema.**

El objetivo principal de los métodos químicos es tratar químicamente de disolver el gas por la adición de un agente con una afinidad mayor con el gas que con el metal fundido.

En latones rojos, es práctica común adicionar P-Cu para desoxidar la fusión. El oxígeno se combina químicamente con el fósforo para producir un compuesto de oxígeno y fósforo.

Una de las desventajas de la adición de agentes sólidos para la eliminación química de los gases son los residuos, los cuales pueden incrementar la rugosidad y aumentar los niveles de hidrógeno disuelto.

Finalmente, se sabe que algunos agentes desgasificantes químicos también son refinadores de grano, con la ventaja obvia de una mayor uniformidad de las propiedades mecánicas en secciones complejas.

DATOS SOBRE EL Bi [14]

Densidad en sólido (δ) = 9.8 g/cm³ (20 °C)

Densidad en Líquido = 10.067 g/cm³

Expansión por solidificación=¹ 3.32%

Potencial de Electrodo= 0.22 V

Estructura Cristalina= Rombohédrica

Dureza Brinell= 7.0

Conductividad Térmica= 3.2 W/mK

El Bi fué elegido entre otros elementos como refinador para el latón α , porque, como ya se dijo, se encuentra reportado [12] como un efectivo refinador de grano en Cu puro. Además, debido a que México es el segundo productor mundial de bismuto tiene un costo relativamente bajo, al compararlo con otros elementos también reportados como buenos refinadores en Cu puro, a excepción del S.

Una de las características del Bi, como se puede ver en sus propiedades, es que, junto con el Antimonio, son los únicos metales que al solidificar en lugar de contraerse se expanden.

Otra característica que debe tomarse en cuenta es su dureza, la que al compararla con la del latón α (55 NDB), es muy baja (7 NDB).

Mientras que la estructura del latón es cúbico centrado en las caras, el Bi presenta una estructura rombohédrica, es decir, no existe similitud entre sus redes cristalinas.

Analizando los diagramas de equilibrio del Bi - Cu y del Bi - Zn nos podemos dar cuenta que el Bi no es soluble en Cu en ninguna proporción mientras que en el Zn solo es parcialmente soluble a muy bajas concentraciones como se puede ver en el Apéndice A [15].

DESARROLLO EXPERIMENTAL

INTRODUCCIÓN

Para la realización de esta tesis se contempló el estudio de cuatro diferentes aspectos de refinación de grano en latón (70-30 Zn). Se eligió al latón α por ser una aleación monofásica, evitando así el efecto que pudiera causar una segunda fase.

En el primer aspecto del proceso de refinación de grano la variable de control fué el % Bi, manteniendo constantes la temperatura y el tiempo de permanencia.

Al observar micropartículas de Bi precipitado en las probetas del estudio anterior se sugirió analizar un segundo aspecto sobre el tiempo de permanencia buscando el óptimo en el cual no existieran partículas de Bi precipitadas o bien estas fueran mínimas. En este estudio la variable de control fué el tiempo de permanencia manteniendo la temperatura y la composición constantes.

Con la observación de que a mayor cantidad de Bi en la aleación existía una mayor cantidad de microporosidades, se propuso un tercer estudio de la refinación utilizando desoxidante y Bi al mismo tiempo. En este proceso la

variable de control fué nuevamente el tiempo de permanencia y se mantuvieron constantes la composición, la temperatura y la cantidad de desoxidante.

Con la observación de que para iguales tiempos de permanencia existía una mayor refinación de grano en probetas desoxidadas comparadas con las que no lo habían sido, se propuso realizar un estudio sobre un cuarto aspecto del refinamiento de grano en el cual se varió la cantidad de desoxidante , sin Bi, y se mantuvieron constantes la temperatura y el tiempo de permanencia.

FABRICACIÓN DE LATÓN

Para todos y cada uno de los anteriores experimentos se preparó primero una aleación madre de latón (70% Cu - 30% Zn) en el horno de inducción, posteriormente se hicieron las refusiones necesarias para las muestras respectivas.

MATERIA PRIMA

Las materias primas para la fabricación del Latón fueron: Cu electrolítico y Zn comercialmente puro. Sus características se mencionan a continuación:

Metal	Punto de Fusión	Eficiencia Estimada	Pureza
Cobre	1063.5 °C	95 %	99.999 %
Zinc	419.5 °C	93 %	99.98 %

balance de carga para preparar 8 kg. de latón:

$$8000g \times 0.7 = 5.6Kg \text{ de Cu} \times \frac{100}{95} = 5.32Kg \text{ reales de Cu}$$

$$8000g \times 0.3 = 2.4Kg \text{ de Zn} \times \frac{100}{93} = 2.232Kg \text{ reales de Zn}$$

Las placas de Cu electrolítico (10 × 10 cm) fueron dobladas y empaquetadas para disminuir la oxidación.

El Zn en forma de simiesferas se protegió con lámina de Cu y se precalentó para disminuir el choque térmico y su oxidación al introducirlo al Cu fundido.

La aleación matriz de Latón fué fabricado en el horno de inducción, fundiendo el Cu y el Zn dentro de un crisol de carburo de silicio (A-10).

Técnica de Fusión:

- **Preparación de la materia prima.** Se pesó el Cu y el Zn; y se prepararon como se mencionó antes.
- **Calentamiento del horno de inducción.** Se le dio un tiempo de calentado de 20 min. aproximadamente junto con el crisol y el Cu (0-1150°C).
- **Fusión de Cu (1100 - 1150 °C).** Se precalentó el Cu junto con el horno hasta su fusión.
- **Adición del Zn, previamente precalentado (1150 - 1180 °C).** Se le dio un precalentamiento de 60 s dentro del horno.
- **Desescorificación.** Se desescorifica al menor tiempo posible para evitar la solidificación del metal fundido, ya que esta operación se realiza fuera del horno.
- **Vaciado de la aleación en lingoteras (1050 - 1100 °C).** Antes del vaciado se precalentaron las lingoteras para evitar proyecciones de metal fundido como consecuencia del choque térmico.

Las mediciones de temperatura se realizaron con termopares Chromel-Alumel calibre # 28, conectados a un termómetro microcomputarizado HI 8653.

El molde fué preparado especialmente para las pruebas de refinación de grano y a continuación se describe el procedimiento.

PREPARACIÓN DEL MOLDE DE ARENA - SILICATO - CO₂

El molde en el cual se vació el metal líquido fué un molde cilíndrico de Arena-Silicato-CO₂, cuyas dimensiones fueron las siguientes: 20 mm de diámetro y 140 mm de longitud. De aquí se obtuvieron las probetas necesarias tanto para el análisis metalográfico como para las pruebas mecánicas.

Puesto que se sabía que el Bi ofrecía los mejores resultados a altas extracciones de calor, como sucede con el molde metálico, se eligió el molde de arena para averiguar cuales eran los resultados en un molde con menor gradiente calorífico. Se prefirió la mezcla de arena - silicato - CO₂ ante la arena de moldeo en verde para evitar la humedad.

Para la elaboración del molde de arena se requirió un modelo de aluminio como se ve en la figura 3.

El molde de Arena - Silicato - CO₂ se preparó bajo la siguiente técnica:

- Se pesó arena con una granulometría de 110-120, la que representó el 96 % de la mezcla.
- Se pesó el Silicato, representando el 4% restante.
- Se mezclaron por 3 min.
- La mezcla se apisonó dentro de una caja de mica que, junto con el modelo, sirvieron para formar cada una de las partes de molde.
- Se le insufló CO₂ al molde por 45 s.
- Se hornearon los moldes por 45 min. a 80 °C.
- Se dejaron enfriar en un lugar seco, para evitar la absorción de humedad.

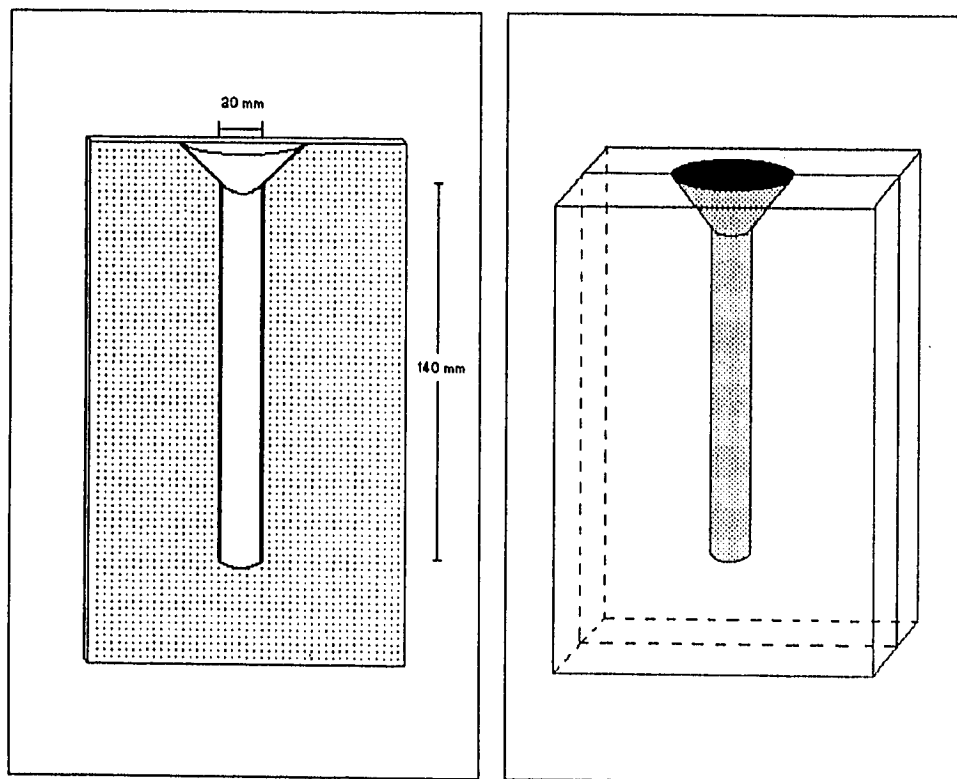


Fig. 3 Modelo metálico (izquierda) a partir del cual se obtuvieron los moldes de arena - silicato - CO_2 . (derecha).

EQUIPO UTILIZADO

- Mezcladora de arena.**
- Modelo metálico.**
- Tanque de CO₂.**
- Horno de resistencias.**

REFINAMIENTO DE GRANO VARIANDO EL % Bi

Para este primer aspecto de refinamiento de grano en latón se prepararon cinco refusiones de 1.5 Kg. cada una, a cuatro de las cuales se les adicionó diferentes cantidades de Bi (0.1%, 0.5%,2.0% y 2.5%) y la otra se vació sin Bi. Las diferentes cantidades de Bi agregadas al Latón fundido fueron elegidas de acuerdo a lo sugerido por Mondolfo [3], el cual sugiere que para aleaciones de Cu se agreguen cantidades mayores a 1% de refinador para obtener un buen efecto de refinamiento de grano.

El Bi grado electrolítico se agregó al latón fundido envuelto en lámina de Cu y precalentado.

Características del Bi electrolítico.

Metal	Punto de Fusión	Eficiencia Estimada	Pureza
Bi	271.3 °C	75 %	99.999 %

Considerando las dimensiones del molde, cada probeta debería pesar aproximadamente 720 g, por lo que se hizo el cálculo para cada fusión en base a 1.5 Kg. de latón, pues de cada fusión se obtendrían dos probetas. Se calculó una pérdida de Zn, al refundir el latón, de 2% , por lo cual se le adicionó esa cantidad al latón fundido como se menciona en la técnica de fusión. Los cálculos del Bi y Zn de refusión para cada carga fueron:

$$1500 \text{ g de Latón} \times 0.02 = 30 \text{ g de Zn} \times \frac{100}{93} = 32.25 \text{ g reales de Zn}$$

y, por ejemplo, para 0.1 % Bi :

$$1500 \text{ g} \times 0.001 = 1.5 \text{ g de Bi} \times \frac{100}{75} = 2.0 \text{ g de Bi reales}$$

Cantidades de Bi agregadas en cada refusión de 1.5 Kg. de latón.

Prueba	% Bi	Peso de Bi (g)
1	0.0	0.0
2	0.1	2.0
3	0.5	10.0
4	2.0	40.0
5	2.5	50.0

Técnica de Fusión:

- **Preparación de materia prima.** En esta etapa se pesaron el latón, el Zn de refusión y el Bi; además se envolvieron en lámina de Cu los dos últimos.
- **Calentamiento del horno de inducción.** Se le dio un tiempo de calentamiento de 20 min. con el crisol dentro.
- **Fusión de la aleación de latón (1000 - 1050 °C).** El latón se calentó en el horno hasta su fusión.
- **Adición de Zn de refusión al latón fundido, previamente empaquetado y precalentado (1000 - 1050 °C).** Se precalentó por 60 s dentro del horno antes de introducirlo al latón fundido.

- Adición del Bi empaquetado y precalentado (1000 - 1050 °C). Se precalentó también durante 60 s antes de introducirlo en el latón fundido.
- Tiempo de permanencia de 5 min.
- Desescorificación.
- Vaciado a moldes.

Las mediciones de temperatura se realizaron de la misma forma que en la fabricación del latón.

EFFECTO DEL TIEMPO DE PERMANENCIA EN LA REFINACIÓN DE GRANO DEL LATÓN α

Con antecedentes en la literatura de que el tiempo de permanencia tiene influencia en el refinamiento del grano de Cu (7), se investigó el efecto que pudiera tener el tiempo de permanencia sobre la refinación de grano del latón con Bi.

Para este estudio se planeó la refusión del latón con 0.5 % Bi vaciando a moldes cada 3, 5, 7, y 9 min.

La técnica seguida fué la siguiente:

- Preparación de la materia prima. Se pesaron 7 Kg. de latón (99.5 %) y 46.89 g de Bi (0.5 %).
- Calentamiento del horno y el latón.
- Fusión del latón (1000 - 1050 °C).
- Adición del Zn por pérdidas de refusión (2%), precalentado y empaquetado (1000 - 1050 °C).

- Adición de Bi (0.5 %) empaquetado y precalentado (1000 - 1050 °C).
- Desescorificación antes de cada vaciado.
- Vaciado a moldes cada 3, 5, 7 y 9 min. (1100 - 1150 °C).

EFFECTO DEL TIEMPO DE PERMANENCIA EN EL REFINAMIENTO DE LATÓN α CON Bi Y DESOXIDANTE

Con el propósito de minimizar las porosidades se hizo un estudio del efecto del tiempo de permanencia en la refinación del latón con bismuto y desoxidante.

Se perseguía un segundo objetivo en estas pruebas de refinación, conocer el efecto refinante que pudiera tener el desoxidante en el latón, pues existen antecedentes en la literatura [11] en los cuales el desoxidante actúa también como refinador de grano en algunos metales o aleaciones.

El desoxidante fue el que se utiliza para el cobre cuyo nombre comercial es E-3 y su presentación es en forma de rebaba empaquetada con lamina de cobre.

La técnica usada en estas pruebas fue la misma que en el estudio anterior la diferencia fue el uso de desoxidante E-3.

- Preparación de la materia prima.
- Calentamiento del horno.
- Fusión de la aleación madre de latón precalentada.
- Agregar el Zn de refusión (1000 - 1050 °C) empaquetado y precalentado.
- Agregar el desoxidante (1000 - 1050 °C) precalentado.
- Agregar el Bi (1000 -1050 °C) empaquetado y precalentado.

- Tiempo de permanencia de 5 y 7 min.
- Desescorificar.
- Vaciado a moldes (1100 - 1150 °C).

EFFECTO REFINANTE DE LA CANTIDAD DE DESOXIDANTE EN EL LATÓN α

Para conocer el efecto que pudiera tener el desoxidante como refinador de grano en latón, se propuso el estudio de refinamiento usando diferentes cantidades de desoxidante E-3.

Las cantidades de desoxidante E-3 elegidas fueron las siguientes:

Ensayo	% Desoxidante
1	0.5
2	1.0
3	2.0

La técnica usada para cada fusión fué la siguiente:

- Preparación de la materia prima.
- Calentamiento del horno de inducción.
- Fusión del latón (1000 -1050 °C).

- Adición del desoxidante E-3 (1000 -1050 °C).
- Tiempo de permanencia de 10 min.
- Desescorificación.
- Vaciado a moldes (1150 -1200 °C).

EQUIPO UTILIZADO EN LAS FUSIONES

- Moldes de arena - silicato - CO₂
- Crisol de carburo de silicio.
- Horno de inducción.

ANÁLISIS METALOGRAFICO Y MEDICIÓN DE RESISTENCIAS MECÁNICAS

Las probetas desmoldeadas se cortaron a 1.5 cm de la base para el análisis metalográfico y se utilizó la parte restante para fabricar las probetas para las pruebas mecánicas.

ANÁLISIS METALOGRAFICO

Las probetas para el análisis metalográfico, previamente pulidas por método tradicional, fueron atacadas con una solución de Cromato de Potasio - Acido Sulfúrico - Agua para revelar la macroestructura y, posteriormente, con

una solución de Amoniaco - Peróxido de Hidrógeno -Agua para revelar la microestructura.

El análisis metalográfico se realizó por medio de un microscopio metalográfico y con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL.

Tanto las mediciones del tamaño de grano (TG) como las del espaciamiento dendrítico secundario (EDS) se realizaron por el método de medición directa, utilizando una regla graduada en mm para tamaños de grano mayores de 1mm; los de menor tamaño fueron medidos con una reglilla graduada hasta 0.01mm y con el ayuda del microscopio metalográfico.

MEDICIÓN DE MICROPOROSIDAD

Las mediciones de microporosidad fueron hechas en toda el area de las probetas para obtener un promedio, y se realizaron con un analizador de imágenes OMNIMET BUEHLER a 100x.

MEDICIÓN DE DUREZA

Las mediciones de dureza se realizaron en el durómetro SHIMADZU para obtener durezas en la escala Brinell (10, 500, 30).

MEDICIÓN DE RESISTENCIA TENSIL

Las pruebas de resistencia a la tracción fueron realizadas en una máquina universal de ensayos mecánicos MTS 810 con una velocidad de cabezal de 5 mm/min.

Se tomaron fotografías de cada muestra tanto de la macroestructura como de la microestructura las cuales se observan en las figuras 4,5,6, 7, 8 y 9.

Los resultados obtenidos son tabulados y graficados tal como se verá más adelante.

ANÁLISIS QUÍMICOS

Se enviaron las muestras refinadas de latón con 1.0, 2.0, 2.5 % Bi y sin Bi al Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química para conocer el % Bi real. Los resultados se muestran en el apéndice B.

También se realizó un análisis general, y otro puntual en una partícula de Bi, por Microscopía Electrónica de Barrido y por Longitud de Onda de Rayos X (WDS). Los resultados se muestran en el apéndice C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos se encuentran reportados en las tablas I, II, III y IV; en los gráficos 1, 2a, 2b, 3a, 3b, 4, 5a, 5b y 6; y en las figuras 4, 5, 6, 7, 8 y 9.

El efecto del %Bi contenido en el latón, se observa primero en el tipo de macroestructura pues esta permanece columnar hasta adiciones de alrededor de 0.5 % de Bi donde cambia a equiaxial y comienza el efecto refinador (ver figura 4); por lo que se aprecian dos grupos de datos: uno para los columnares y otro para los equiaxiales como se ve en la tabla I.

En la tabla I se aprecia la función del bismuto como refinador de grano a partir de adiciones de alrededor de 0.5 % en peso de Bi, este efecto se ilustra también en el gráfico 1.

Con respecto al espaciamiento dendrítico secundario, existe refinación al aumentar el contenido de Bismuto en la aleación, sin embargo esta refinación es mínima (figs. 5a y 5b); este efecto de refinación se observa tanto en el grano columnar como en el equiaxial (Tabla I y Gráfico 1).

Esta refinación, contrario a lo normalmente esperado, va acompañada de una disminución de la resistencia a la tracción, de la siguiente forma: al aumentar el % Bi en el latón la resistencia a la tracción aumenta mientras tenemos granos columnares, una vez que se presentan los granos equiaxiales esta resistencia empieza a decrecer conforme se refina el grano (Gráfico 2a). En el mismo gráfico notamos que el contenido de bismuto tiene un efecto leve sobre la dureza, tendiendo a disminuir conforme aumenta el % de Bi. Esto concuerda con la observación reportada en [8] donde se afirma que las adiciones de Bi no tienen

efecto sobre la dureza; para ellos fué de 0.1 % en Cu puro, mientras que en este caso la observación fué hasta 2.5 %; seguramente por la naturaleza suave del Bi.

En la microestructura se observan también partículas de Bi, cuya cantidad varía en proporción directa al porcentaje de Bi en la aleación (Gráfico 2b, Fig. 6a). Esta cantidad creciente de partículas de Bi explicaría la baja en la resistencia a la tracción por estar como una segunda fase débil, mientras que el aumento de resistencia de la estructura columnar puede deberse a la naturaleza de esa estructura, aunada, tal vez, a la refinación del espaciamiento dendrítico secundario.

Si quisieramos relacionar el efecto del refinamiento de grano y de la dendrita a las propiedades resistencia a la tracción y dureza, se encontraría un efecto inverso al esperado normalmente, esto es, a menor tamaño de grano menor resistencia a la tracción y menor dureza y lo mismo sucede respecto al espaciamiento dendrítico secundario, este efecto se ve claramente en los gráficos 3a y 3b. En ellas el espaciamiento dendrítico secundario graficado corresponde a los granos equiaxiales dejando los datos correspondientes a los granos columnares fuera de la línea.

Como no hubo porosidad aparente al variar el % Bi no se puede atribuir a esta la baja de resistencia sino, como se dijo anteriormente, a la presencia de las partículas de Bi ya que el Bi no es soluble en el Cu y muy poco en el Zn, y su dureza es baja (7NDB). La microporosidad se mantuvo en un rango bajo (tabla I) y no se encontró relación ni con el % Bi ni con las propiedades mecánicas (gráfico 2a).

En cuanto a los ensayos para determinar el *tiempo de permanencia* óptimo, los valores se encuentran reportados en la tabla II. Se puede ver que al aumentar

el tiempo de permanencia aumenta la refinación de grano, sin prácticamente refinar la dendrita (Gráfico 4, figs. 5c, 5d y 7), pero se provoca un aumento de microporosidades y porosidades como las que se ven en la figura 6b, y una disminución de partículas de bismuto como se observa en la tabla II y en el gráfico 5b; la presencia de porosidades impidió la realización de ensayos tensiles para estas pruebas y la dureza se mantuvo prácticamente constante lo cual se ve reflejado en el gráfico 5a. El aumento de porosidades es un efecto lógico porque se atrapan más gases con un tiempo de permanencia mayor. La disminución de las partículas de bismuto se entiende a partir de la mayor oxidación de este elemento con temperaturas y tiempos de permanencia altos. Sin embargo, la refinación de grano de acuerdo a [8], se puede explicar en base a la creación de núcleos de la aleación original y con el efecto del Bi en el estado líquido de acuerdo con la teoría de subenfriamiento constitucional; un tiempo de permanencia mayor permite una mejor distribución de estos núcleos en toda la fase líquida.

En el gráfico 6 se aprecia como al aumentar el tamaño de grano aumenta ligeramente la dureza mientras que el EDS se mantiene casi constante.

La tabla II nos muestra que la dureza no varió sensiblemente al disminuir el tamaño de grano.

Los mejores resultados de refinamiento de grano se obtuvieron cuando se utilizó *desoxidante y Bi juntos a diferentes tiempos de permanencia* como se ve en la tabla III y en la figura 8. Si comparamos estos resultados con los obtenidos sin desoxidante de la tabla II y la figura 7, observamos que para el mismo tiempo de permanencia hubo granos más finos cuando se utilizó desoxidante que cuando no se usó. Esto nos da una clara evidencia de que el desoxidante, en este caso el E-3, contribuye también a la refinación.

En la misma tabla III es evidente la influencia del tiempo de permanencia sobre el tamaño de grano (fig. 8), pues en dos minutos disminuye casi a la mitad. A su vez, el EDS nos muestra una mínima variación en este mismo tiempo como se ve en las figuras 9a y 9b, lo cual se ve reflejado en el casi despreciable aumento de la dureza. En las mismas figuras se observa el efecto deformante del desoxidante sobre la microestructura como se menciona en [13].

Por lo que se refiere a la resistencia a la tracción, vemos nuevamente la influencia de la porosidad sobre las propiedades mecánicas, pues solo de una probeta se pudo obtener la medición de resistencia a la tracción.

Finalmente, en la tabla IV se ve el *efecto refinante del desoxidante*, pues al adicionar 0.5% solo se obtuvo grano columnar, y al agregar 2% se ve en casi toda la probeta grano equiaxial, aún cuando el tamaño de grano fué grande comparado con los obtenidos con el Bi. Esto probablemente debido a que se trabajó a una temperatura de vaciado mayor a la de los anteriores estudios para mejorar las condiciones del proceso.

El análisis de la microestructura para este mismo caso nos indica que no hubo ninguna variación en el EDS (figs. 9c y 9d), lo cual se ve también en la resistencia a la tracción y en la dureza, las cuales tampoco muestran alguna variación significativa. La porosidad se mantuvo casi constante, es decir, realmente no hay variación significativa, que es lo se podría esperar con el desoxidante. Cabe mencionar que el % de porosidad, en la mayoría de los casos, depende mucho de la zona donde se haga la medición, pues existen zonas, a lo largo y a lo ancho de las probetas, donde hay mayor porosidad que en otras.

Tabla I. Características del Latón alfa al adicionar diferentes cantidades de Bi.

%Bi	EDS	FG	TG	NDB	RT	%Bi (partic.)	%Microporosidad
0	5,61E-02	Columnar		33,6	166,96		1,24
0,1	4,23E-02	Columnar		42	176,84	0,38	1,63
0,5	4,13E-02	Equiaxial	2,55	41	191,13		2,15
2	4,08E-02	Equiaxial	6,38E-03	37,7	114,57	2,76	1,03
2,5	3,87E-02	Equiaxial	3,24E-04	36,6	93,75	3,68	2,25

%Bi = % en peso de Bi
 EDS = Espaciamento Dendrítico Secundario (mm)
 FG = Forma de Grano
 TG = Tamaño de Grano (mm)
 NDB = Número de Dureza Brinell
 RT = Resistencia a la Tracción (MPa)
 %Bi (Partic.) = % Bi precipitado

Gráfico 1. %Bi vs Espaciamento Dendrítico Secundario y Tamaño de Grano.

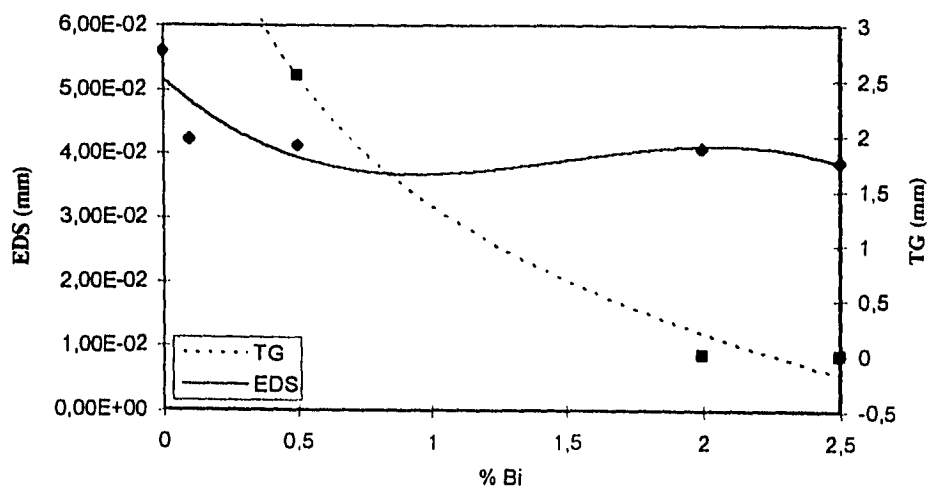


Gráfico 2a. %Bi vs Resistencia Tensil y Número de Dureza Brinell.

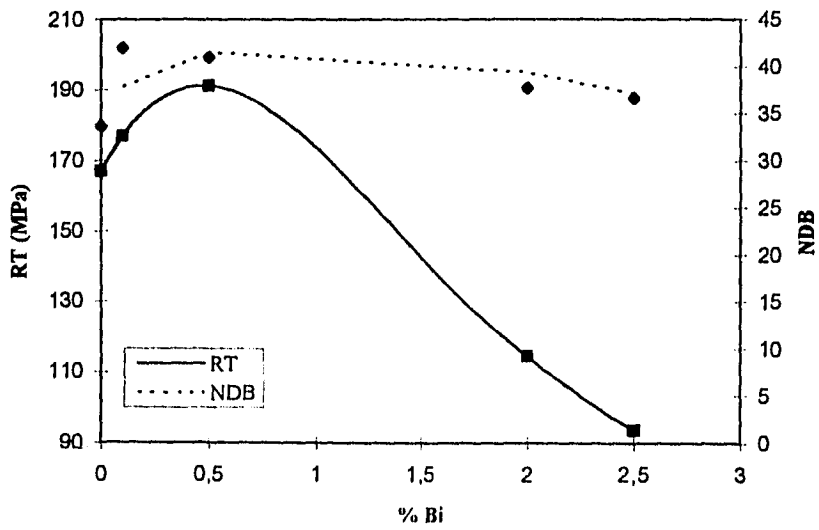


Gráfico 2b. % Bi vs % Partículas de Bi y % Microporosidad.

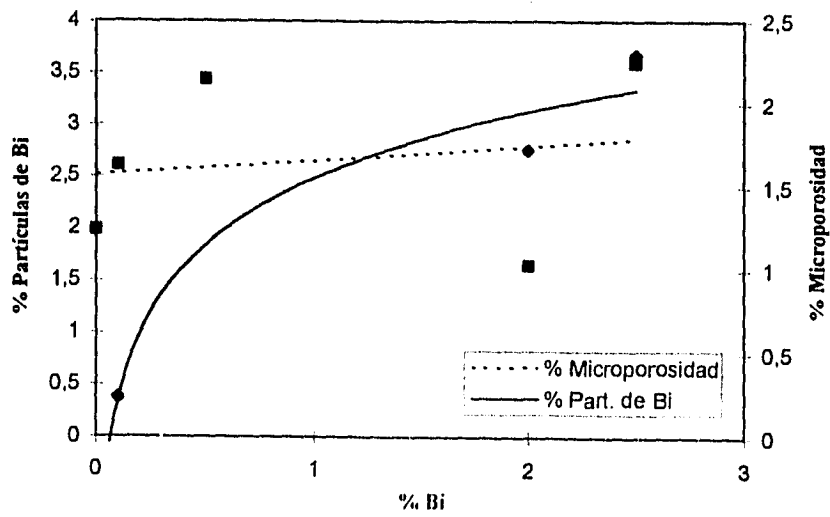


Gráfico 3a. Resistencia Tensil vs Tamaño de Grano y Espaciamento Dendrítico Secundario.

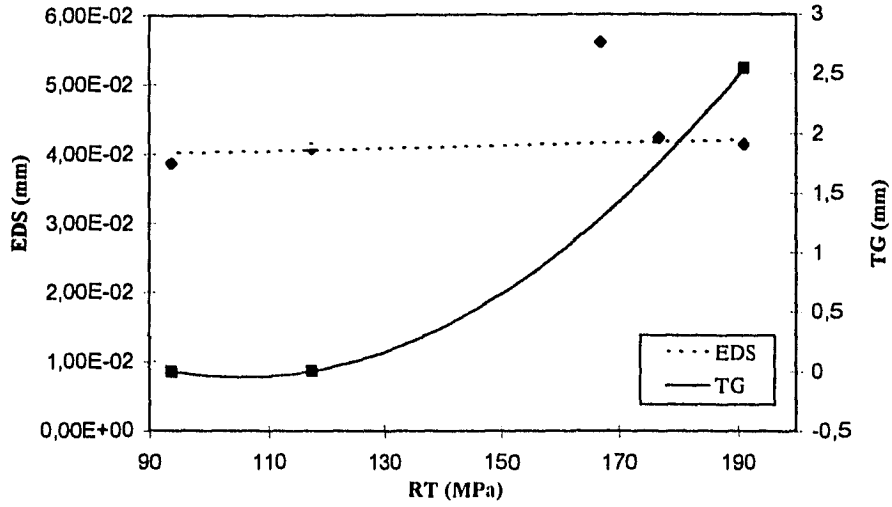


Gráfico 3b. Número de Dureza Brinell vs Tamaño de Grano y Espaciamento Dendrítico Secundario.

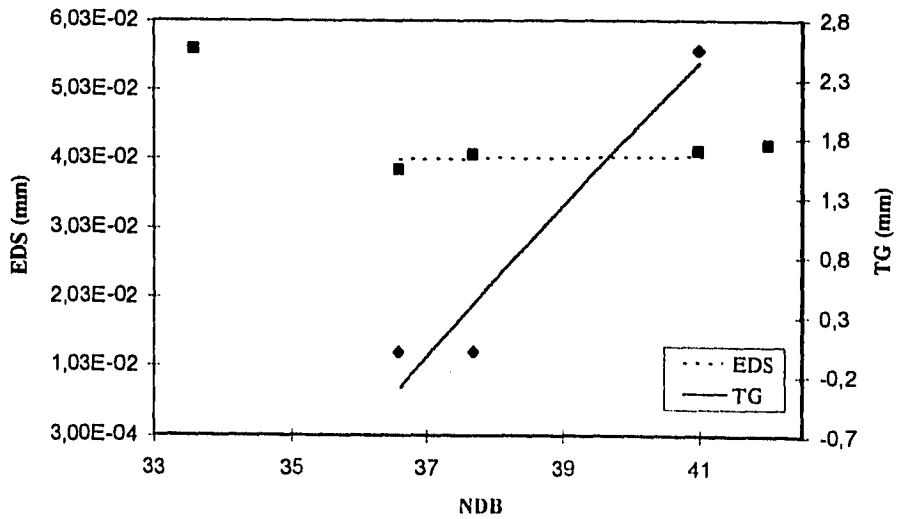


Tabla II. Características de un Latón alfa con 0.5% Bi a diferentes tiempos de permanencia.

MUESTRA	TP	TG	EDS	NDB	RT	% Microporosidad	%Bi (Partic.)
3B	3	1,12	0,0388	39,8	108,51	0,54	4,6
5B	5	0,4259	0,04494	41,1	59,15	0,68	2,47
7B	7	0,3262	0,03686	40,6		1,16	1,76
9B	9	0,1882	0,03737	38,7		2,73	2,56

TP= Tiempo de Permanencia (min)
 TG= Tamaño de Grano (mm)
 EDS= Espaciamiento Dendrítico Secundario (mm)
 NDB= Numero de Dureza Brinell
 RT= Resistencia a la Tracción (MPa)

Gráfico 4. Tiempo de Permanencia vs Tamaño de Grano y Espaciamiento Dendrítico Secundario.

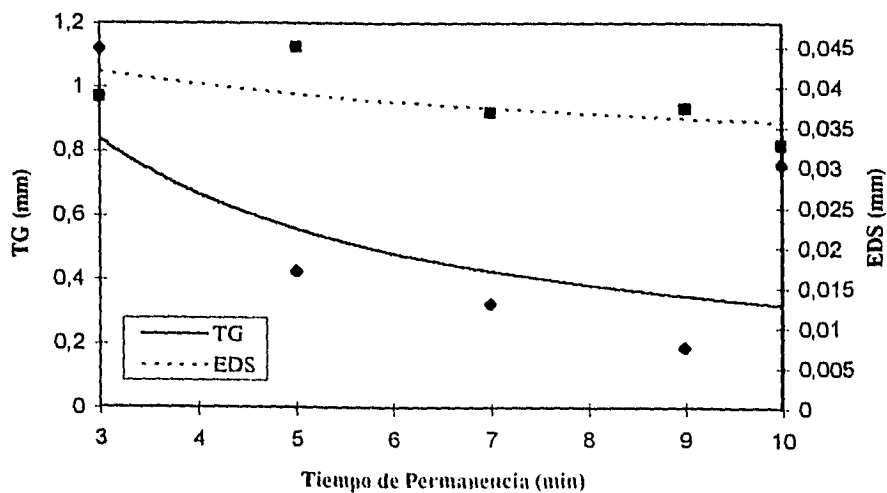


Gráfico 5a. Tiempo de Permanencia vs Número de Dureza Brinell.

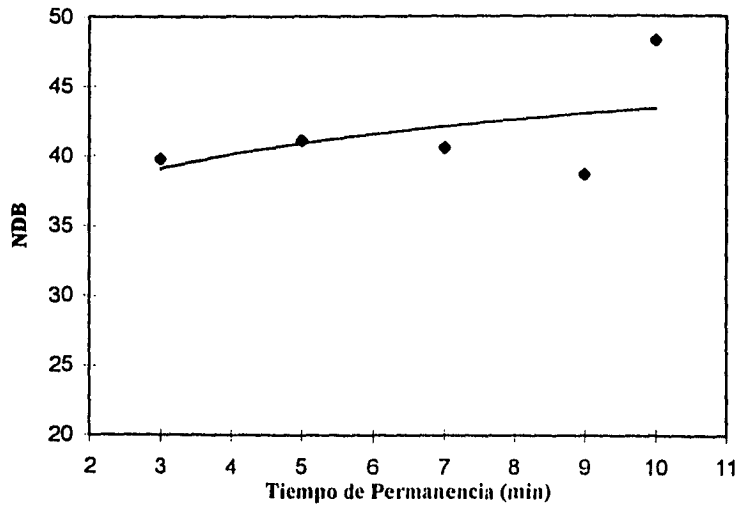


Gráfico 5b. Tiempo de Permanencia vs % Porosidad y % Partículas de Bi.

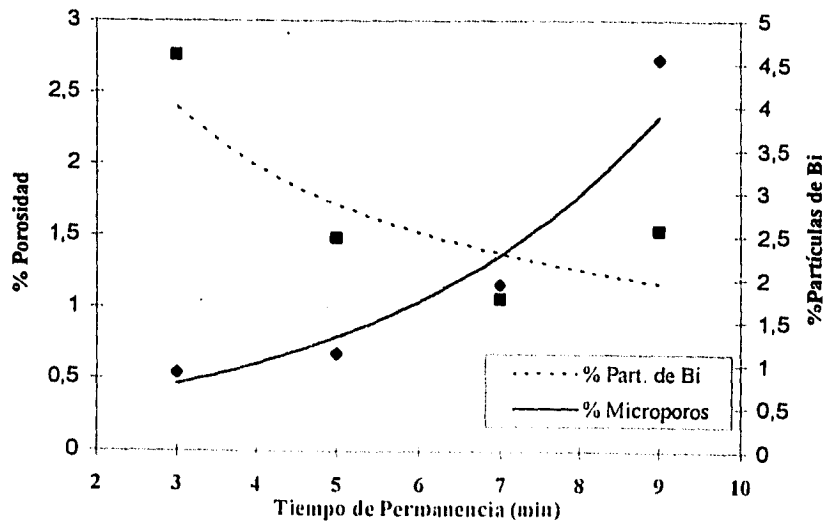


Gráfico 6. Número de Dureza Brinell vs Tamaño de Grano y Espaciamento Dendrítico Secundario.

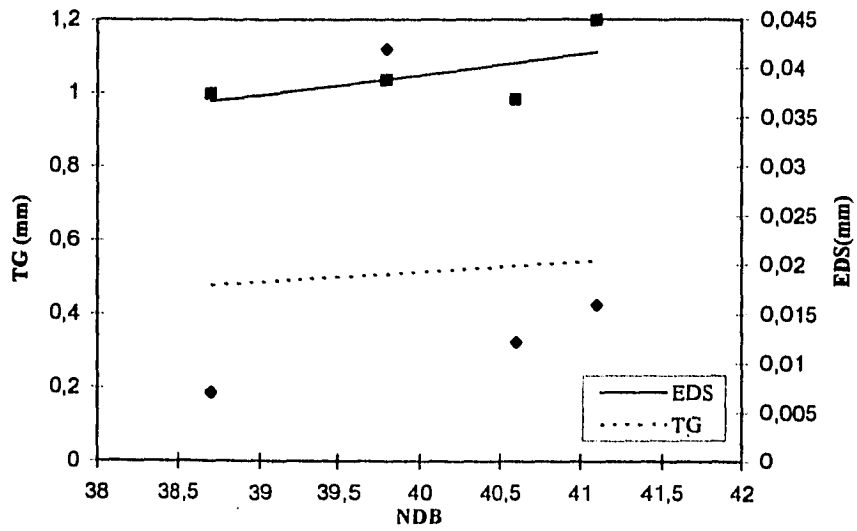


Tabla III. Características de un Latón alfa con %0.5 Bi y Desoxidante a diferentes TP.

MUESTRA	TP	TG	EDS	NDB	RT	%Microporosidad
D5	5	0,2242	0,0515	38,1	74,102	2,24
D7	7	0,1279	0,037	40,2		0,87

TP= Tiempo de Permanencia (min)
 TG= Tamaño de Grano (mm)
 EDS= Espaciamiento Dendritico Secundario (mm)
 NDB= Número de Dureza Brinell
 RT= Resistencia a la Tracción (MPa)

Tabla IV. Características de un Latón alfa con diferentes cantidades de Desoxidante.

DESOX	FG	TG	EDS	NDB	RT	%Microporosidad
0,5	columnar		0,0434	34,2	141,62	1,62
2	equiaxial	0,9683	0,04797	34,4	131,84	1,58

Desoxidante= Cantidad de Desoxidante agregado en base a lo recomienda
 FG = Forma del Grano
 TG= Tamaño de Grano (mm)
 EDS= Espaciamiento Dendritico Secundario (mm)
 NDB= Número de Dureza Brinell
 RT= Resistencia a la Tracción

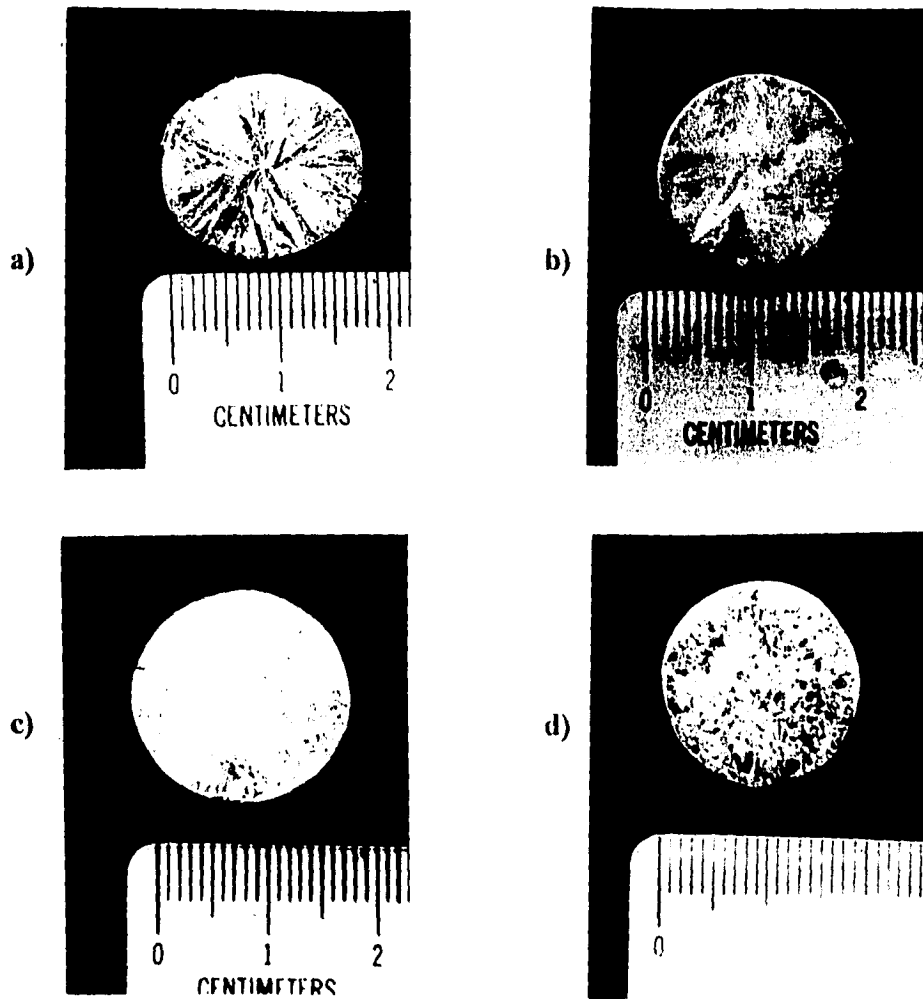


Fig.4 Macroestructura del latón con diferentes %Bi. (a) Sin Bi, donde se observa una estructura 100% columnar; (b) con 0.1% Bi, muestra una estructura columnar con tendencia a cambiar de forma; (c) con 0.5% Bi, donde la estructura es casi completamente equiaxial; y (d) con 2.0% Bi, aquí se vé el efecto refinante del Bi sobre la estructura, esta es completamente equiaxial y su grano es más fino que la anterior.



a)

b)



c)

d)

Fig. 5 Efecto del %Bi: a) sin Bi, b) con 0.5 % Bi, en estas dos microestructuras observamos que el EDS varía, pero su variación es pequeña; y Tiempo de permanencia en la microestructura dendrítica (100x): c) 5min. y d) 9 min., comparando ambas microestructuras realmente no se observa alguna variación apreciable en el EDS, prácticamente es constante.



(a)



(b)

Fig. 6 Microestructura del latón tomada con el microscopio electrónico de barrido (900x) mostrando partículas de Bi precipitado (zonas blancas) (a), y (b) con algunas porosidades .

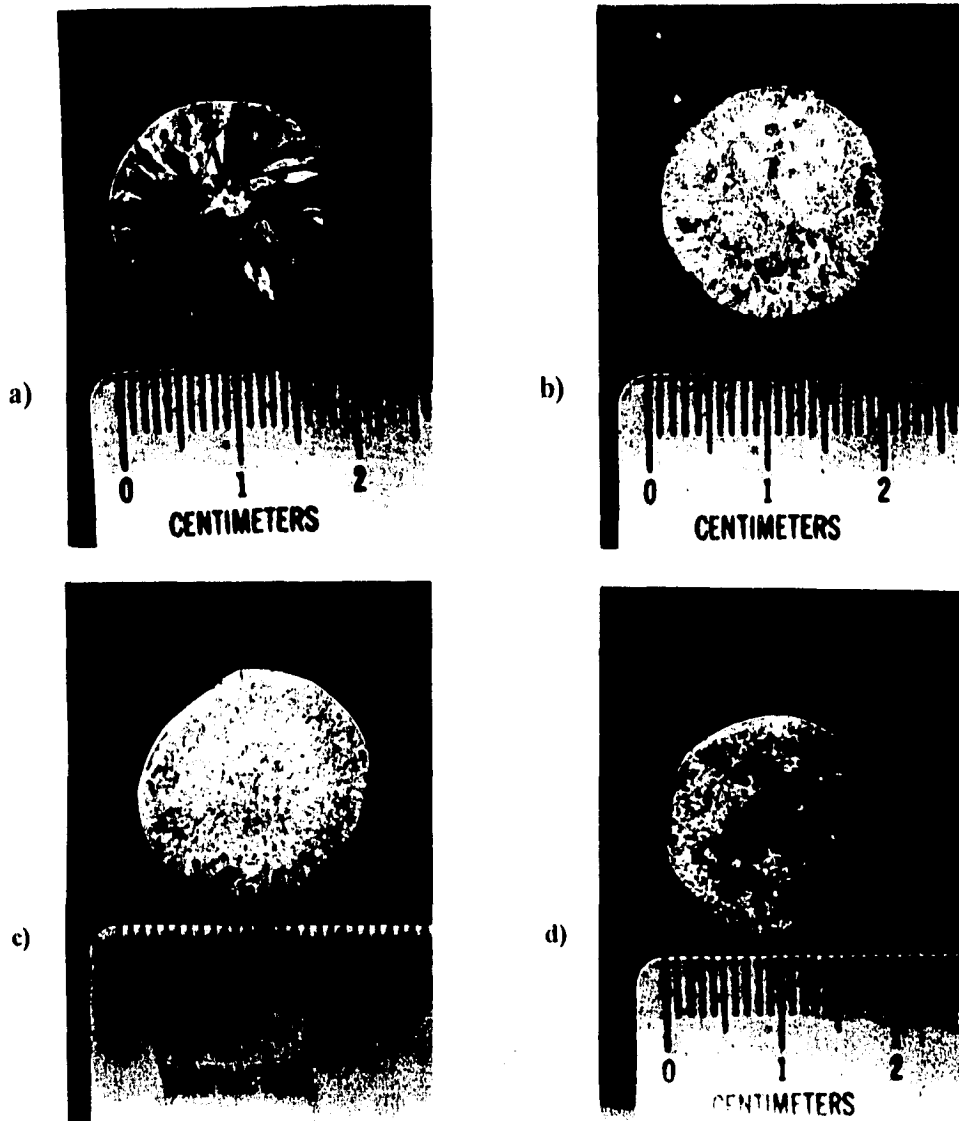
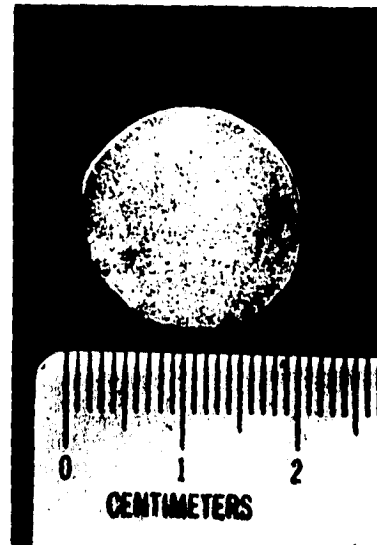


Fig. 7 Efecto del tiempo de permanencia en la estructura (0.5 % Bi). a) vaciado a 3 min, mostrando estructura columnar con una pequeña zona equiaxial en el centro; b) vaciado a 5min, aquí se observa que la zona equiaxial ha crecido casi en toda la probeta, pero todavía presenta una pequeña zona columnar; c) vaciado a 7 min., esta muestra es completamente equiaxial con TG más pequeño que el anterior; y d) vaciado a 9 min., al igual que la anterior esta estructura es 100% equiaxial, pero el tamaño de grano disminuyó aún más.



a)



b)

Fig. 8 Tiempo de Permanencia (0.5 % Bi, 0.1 % Des.). a) vaciado a 5 min., esta estructura es completamente equiaxial y el grano es muy fino; b) vaciado a 7 min., mostrando la estructura equiaxial con un TG más pequeño que el anterior.

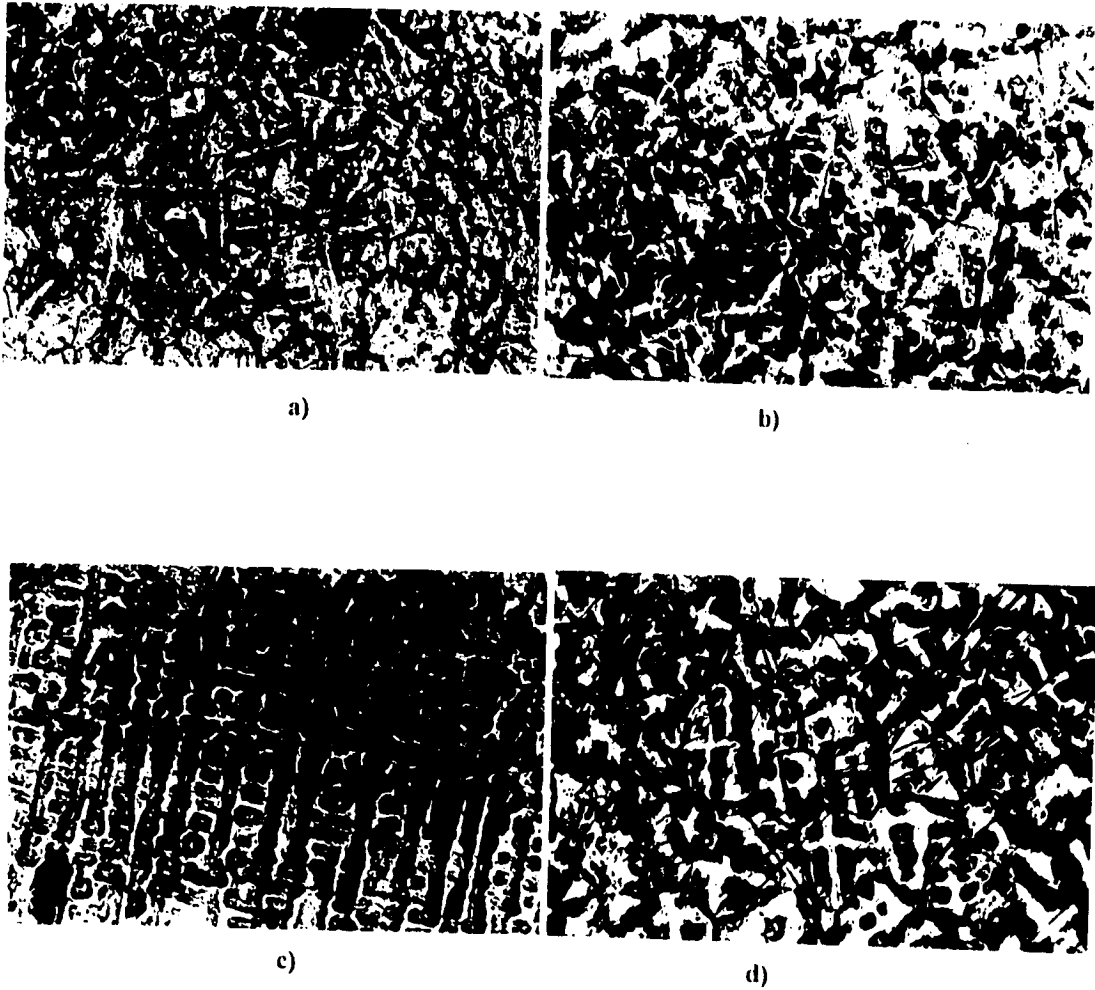


Fig. 9 Efecto del Tiempo de permanencia sobre la microestructura (0.5 % Bi, 0.1% Des.): a) vaciado a 5min, b) vaciado a 9 min., comparando estas microestructuras observamos el efecto deformante del desoxidante a través del tiempo sobre la microestructura; y efecto del contenido de desoxidante (TP=10 min.) en la microestructura (100x); c) con 0.05 % desox., y d) con 0.1 % desoxidante, comparando nuevamente las microestructuras observamos como la cantidad de desoxidante tambien deforma la microestructura, pero no se observa variación del EDS .

CONCLUSIONES

El Bismuto es un refinador de grano para el latón. Influye en mucha menor proporción en la refinación del espaciamiento dendrítico secundario.

La refinación no ocasiona aumento de resistencia a la tracción, mas bien provoca una disminución. Con respecto a la dureza, esta no tiene una variación apreciable. La causa mas probable de la disminución de la resistencia y del no aumento de la dureza, es la presencia de las partículas de Bismuto.

Por todo lo anterior no es recomendable el Bismuto como refinador para el latón.

El tamaño de grano más fino se obtiene cuando se usó Bi y Desoxidante en la refinación.

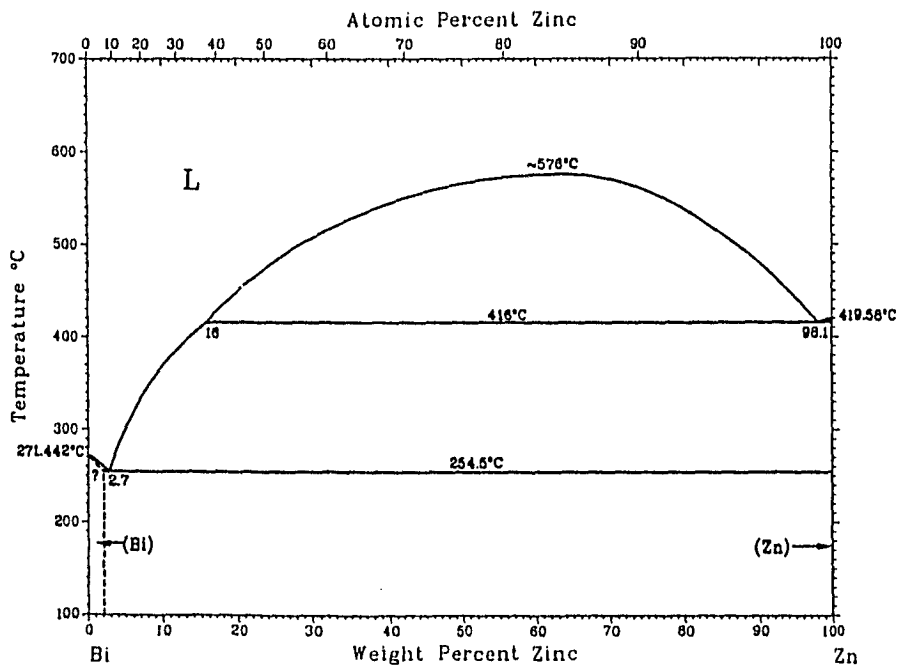
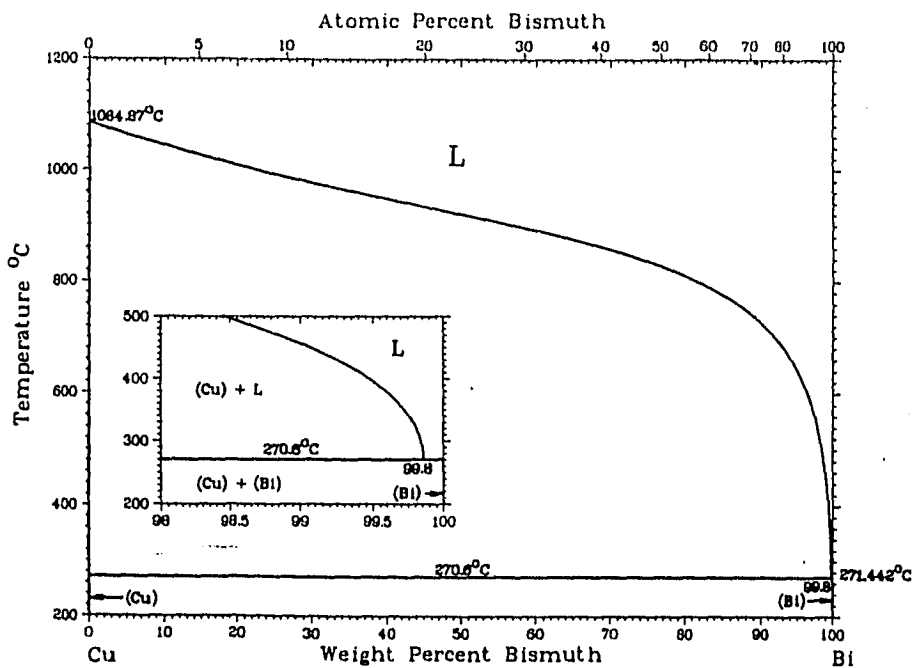
El desoxidante refina el grano pero no modifica las propiedades mecánicas ni la microestructura.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- T. Robert, M. E. Noguez, G. Salas and S. Montejano, " Influence of Grain Refinement on Some Mechanical Properties of Non Ferrous Cast Alloys", *Acta Metall. Mater.*, Vol. 40, No. 4, pp. 771-777, 1992.
- 2.- H. D. Brody, " Solidification Technology", *Proc. 1st Army Mater. Tech. Conf. Portsmouth, New Hampshire, U.S.A.*, pp. 53-83, 1972.
- 3.- John D. Verhoeven, " Fundamentos de Metalurgia Física ", Editorial Limusa. Primera Edición 1987, Capítulo 8, pp. 237 - 327.
- 4.- A.B. De Ross y L.F. Mondolfo, " Metallurgical Aspects of Casting Aluminium Alloys ", *Aluminium Transformation Technology and Application*, American Society for Metals, Vol. XL, 1948, pp. 209-222.
- 5.- L. F. Mondolfo, " Grain Refinement in the Castings and Moulds", *The Metallurgical Society of Aime*, 1983.
- 6.- D. G. Mc Cartney, " Grain Refining of Aluminium and its Alloys Using Inoculants", *International Materials Reviews*, 1989, Vol. 34, No. 5, pp. 247-260.
- 7.- A. Cibula y R.W. Ruddle, "The Effect of Grain Size on the Tensile Properties of High-Strength Cast Aluminium Alloys", *J. Institute of Metals*, V. 76, 1949-1950, pp. 361-373.
- 8.-A.F. Crossley y L.F. Mondolfo, *Trans. AIME*, 191, 1951, 1143 -1154.
- 9.- R. E. Trevisan and N. L. Cupini, " Study of Grain Refining Mechanims in Copper ", *Solidification Processing*, 1987, Sheffield 21-24 Sept., *The Institute of Metals London*, 1988, pp. 188-190.
- 10.- A. J. J. Cowell and R. C. C. Nixon, " A New Grain Refinement System for Copper Alloys" , *Cu'86 Copper Tomorrow*, Barga (Lucca) Italy-September 10-12 1986, *Conference Proceedings*, pp. 44-47.

- 11.- M.E. Noguez, G. Salas B., T. Robert N., J. Ramírez V., "Evaluación de la Resistencia Mecánica de un Latón Alfa en Función del Espaciamento Interdendrítico en la Refinación de Grano", Primer Simposium de Avances Profesionales y Académicos en las Ingenierías Química, Química Petrolera y Metalúrgica, ESIQUIE-IPN, México D.F., 29 Sept. - 1 Oct. de 1993.
- 12.- O. Bustos, W. Reif, " Estudio de Afinamiento de Grano de Cobre Puro por Medio de Adiciones Químicas ", 1er. Congreso Internacional de Metalurgia, Uaim de las Universidades de Lima - Perú, 23-25 Octubre 1991.
- 13.- P. K. Trojan, T. R. Ostrom, R. A. Flinn, " Melt Control Variables in Copper Base Alloys ", AFS Transaction Vol. 168, pp. 729-744, 1982.
- 14.- Metals HandBook, "Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special - Purpose Material ", ASM, Vol. 2, Tenth Edition, pp. 1103 -1104.
- 15.- Thaddeus B. Massalski (De.), " Binary Alloy Phase Diagrams ", Vol. 1, Second Edition, pp. 732 - 733 y 813 -815.

APÉNDICE A



APÉNDICE B



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

HOJA 1/2

**FACULTAD DE QUIMICA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA**

RESULTADOS DE ANALISIS

**ATTN: M. EN C. MA. EUGENIA NOGUEZ AMAYA
DEPTO. DE INGENIERIA METALURGICA
FAC. QUIMICA, U.N.A.M.**

A continuación se presentan los resultados del análisis solicitado por usted con fecha de 20 / Marzo / 95 , para la determinación de los siguientes elementos:

Bi								
----	--	--	--	--	--	--	--	--

<i>Clave de Muestra</i>	<i>% Bi (Teórico)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Concent. Determinada (% P/P)</i>	<i>Concent. Estimada (% P/P)</i>
ICP-I-023 (0BA)	0.0	Bi	0.001	4 máximo
ICP-I-024 (1BA)	1.0	"	1.49	"
ICP-I-025 (2.5 BA)	2.5	"	3.69	"
ICP-I-026 (2 BA)	2.0	"	2.94	"

APÉNDICE C

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

MICROANALISIS PUNTUAL

EG&G Ortec System 5000
Standardless ZAF Analysis
AUTOZAP vers. 3.0B

Sample ID: MUESTRA 1 CON Bi PROFA. EUGENIA NOGUEZ

Acquisition Date: 29-Mar-95 18:22:27
Analysis Date : 29-Mar-95 18:27:03

----- Analytical Results -----

Element	Line	Weight %	Normalized Atomic %	Compound	Compound Weight %	Net Intensity
Cu	K	4.90	14.03			12.50
Zn	K	1.64	4.55			3.57
Bi	L	93.47	81.41			42.59

MICROANALISIS GENERAL

EG&G Ortec System 5000
Standardless ZAF Analysis
AUTOZAP vers. 3.0B

Sample ID: MUESTRA 1 CON Bi PROFA. EUGENIA NOGUEZ

Acquisition Date: 30-Mar-95 16:46:30
Analysis Date : 30-Mar-95 16:47:45

----- Analytical Results -----

Element	Line	Weight %	Normalized Atomic %	Compound	Compound Weight %	Net Intensity
Cu	K	63.00	66.94			267.47
Zn	K	29.74	30.71			104.60
Bi	L	7.26	2.35			5.13

MICROANALISIS GENERAL
 EG&G Ortec System 5000
 Standardless ZAF Analysis
 AUTOZAP vers. 3.08

Sample ID: MUESTRA 2 CON Bi PROFA. EUGENIA NOGUEZ

Acquisition Date: 30-Mar-95 17:06:19
 Analysis Date : 30-Mar-95 17:07:47

----- Analytical Results -----

Element	Line	Weight %	Normalized Atomic %	Compound	Compound Weight %	Net Intensity
Cu	K	61.22	67.40			243.35
Zn	K	26.69	28.55			88.03
Bi	L	12.09	4.05			8.01

EG&G Ortec System 5000
 Standardless ZAF Analysis
 AUTOZAP vers. 3.08

Sample ID: MUESTRA 2 CON Bi PROFA. EUGENIA NOGUEZ

Acquisition Date: 30-Mar-95 17:12:29
 Analysis Date : 30-Mar-95 17:13:54

----- Analytical Results -----

Element	Line	Weight %	Normalized Atomic %	Compound	Compound Weight %	Net Intensity
Cu	K	2.93	8.82			9.31
Zn	K	1.14	3.33			3.09
Bi	L	95.94	87.85			54.58