



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



ANÁLISIS DE CURVAS DE ENFRIAMIENTO DE ALEACIÓN A356 CON
DIFERENTES NIVELES DE REFINAMIENTO DE GRANO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A:

CORDERO GALICIA FERNANDO

MEXICO, D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

AGRADECIMIENTOS:

Agradezco Al Dr. Carlos González Rivera por el apoyo, y paciencia que me brindo como persona, pero también por su valioso tiempo y asesoramiento, sin los cuales no hubiera sido posible realizar este trabajo.

Al IQM Adrián Manuel Amaro Villeda, IQM Ignacio Beltrán Piña, IQM Eusebio Cándido Atlatenco Tlapanco, Dr. José Alejandro García Hinojosa, IQM. Agustín Gerardo Ruiz Tamayo, por su ayuda en el desarrollo de la fase experimental, así como por sus sugerencias y aportaciones que sirvieron a que esta tesis se realizara de la mejor manera.

A mis amigos Oscar, Salvador, quienes me apoyaron incondicionalmente durante la realización de este trabajo.

A mi madre que en paz descanse, a mi padre, hermana, y a mi abuela, quienes siempre me han apoyado incondicionalmente en todo lo que he emprendido, y a quienes solo puedo agradecer por todo lo que han hecho por mi.

Jurado asignado:

Presidente: IQM. Eusebio Cándido Atlatenco Tlapanco.

Vocal: Dr. José Alejandro García Hinojosa.

Secretario: Dr. Carlos González Rivera.

1er Suplente: IQM. Ignacio Beltrán Piña.

2do Suplente: IQM. Agustín Gerardo Ruiz Tamayo.

Sitio donde se desarrollo el tema:

Facultad de Química.

Asesor del tema: Dr. Carlos González Rivera.

Supervisor técnico: IQM. Adrián M. Amaro Villeda.

Sustentante: Fernando Cordero Galicia

Índice

	Página
Posición del problema	1
Objetivos	2
Capitulo 1 Antecedentes	
1.1	Fundamentos de refinamiento de grano por inoculación 6
1.2	Tipos de refinador de grano 9
1.3	Pruebas de refinamiento de grano 14
1.4	Mecanismos de refinamiento de grano 23
1.4.1	Teoría de carburos y boruros 24
1.4.2	Teoría peritética 31
1.4.3	Teoría de carcasa peritética 33
1.4.4	Teoría de hiper nucleación 33
1.4.5	Teoría de nucleación duplex 34
1.4.6	Teoría del soluto 35
1.5	Fenómenos de decaimiento y envenenamiento 38
1.6	Macro micro modelado de la solidificación de aleaciones metálicas 39
1.6.1	Macro modelo de transferencia de calor con cambio de fase (MT) 42
1.6.2	Micro modelo de solidificación de la cinética de transformación de fase (KT) 43
1.7	Método de análisis térmico 44
1.8	Uso de modelos de nucleación y crecimiento 44
Capitulo 2 Modelo de solidificación para una aleación A356	
2.1	Desarrollo del modelo 48
2.2	Desarrollo del Macro-Micro modelo 53
2.3	Desarrollo del micro modelo 57
2.3.1	Cinética de solidificación equiaxial dendrítica 58
2.3.2	Cinética de solidificación equiaxial eutéctica 62
Capitulo 3 Desarrollo experimental	
3.1	Generalidades 64
3.2	Material 65
3.3	Dispositivo experimental 66
3.4	Preparación de muestras y macro ataque 68

Capitulo 4 Resultados experimentales y discusión		
4.1	Zonas de interés en una curva de enfriamiento	70
4.2	Curvas de enfriamiento experimentales	72
4.3	Curvas de enfriamiento simuladas	75
4.4	Análisis de la evolución de parámetros térmicos y cinéticos durante el enfriamiento de la aleación A356 colada en molde de arena.	77
4.5	Efecto del refinamiento de grano en el flujo de calor latente liberado Q_s .	85
Capitulo 5 Conclusiones		
5.1	Conclusiones	88
	Bibliografía	89

Posición del problema

En la Industria de la Fundición es bien sabido que los metales y aleaciones de interés comercial coladas en moldes de arena usualmente solidifican con estructuras de grano gruesas o columnares bajo condiciones normales de colada, a menos que las condiciones bajo las cuales se efectúe la solidificación sean controladas adecuadamente.

Es posible desarrollar granos equiaxiales y finos en cualquier estructura de colada, mediante el incremento del número de sitios de nucleación o por la multiplicación de granos.

Se ha encontrado experimentalmente que el tamaño de grano está inversamente relacionado con el grado de subenfriamiento de liquidus asociado y esto ha sido explicado como el resultado de un incremento en la velocidad de nucleación.

En otras palabras, granos finos se pueden alcanzar mediante un enfriamiento rápido, el cual garantiza un alto grado de subenfriamiento. Alternativamente, el aumento de número de núcleos por nucleación heterogénea mediante la adición de agentes refinadores de grano puede resultar también en una estructura de grano fina y equiaxial formada durante la solidificación.

Existen otros métodos tales como agitación en la fusión y vibración durante la solidificación o el uso de recubrimiento de moldes los cuales resultan en la formación de estructuras de grano finas / equiaxiales en el producto sólido.

Los beneficios que traen a la calidad metalúrgica de un producto de fundición, la presencia de una macroestructura constituida de granos equiaxiales finamente dispersos, explica tan amplia variedad de métodos para refinación de grano

Actualmente es práctica común utilizar al análisis de curvas de enfriamiento como una herramienta de control de proceso para controlar el adecuado tratamiento de refinación de grano en aleaciones base aluminio. Dicha aplicación se realiza a través de comparar las características de los parámetros de la curva de enfriamiento asociados con el inicio de la solidificación, comúnmente denominados parámetros de liquidus.

El cambio en los parámetros de liquidus en función del número de núcleos actuantes (tamaño de grano) se ha aceptado como un hecho experimental y no es común encontrar en la literatura una explicación de las razones que provocan esta relación causa-efecto entre condiciones de nucleación y parámetros de liquidus.

Objetivos

Con el propósito de esclarecer este importante aspecto, este proyecto pretende alcanzar el siguiente objetivo general:

- Realizar un análisis teórico-experimental que permita explicar los resultados observados de cambio en el subenfriamiento de líquidus en función del número de núcleos activos presentes durante la solidificación de la fase primaria, en términos de la evolución térmica y micro estructural predicha por un modelo mecanístico de solidificación enfocado a reproducir las curvas de enfriamiento experimentales.

-

Para lograr este objetivo general se alcanzaran las siguientes metas:

1. Realizar experimentación para obtener las curvas de enfriamiento asociadas con la solidificación de probetas de aleación A356 que presenten diferentes adiciones de refinador de grano y por ende diferentes tamaños de grano con el propósito de corroborar la interdependencia entre número de núcleos y subenfriamiento de liquidus reportada en la literatura.
2. Implementar un micro-macro modelo de solidificación enfocado a una aleación hipoeutéctica Al-Si, que se base en el acoplamiento de un modelo de transferencia de calor con un modelo cinético de solidificación y que permita simular la evolución de diferentes parámetros térmicos y cinéticos durante la solidificación en condiciones similares a las experimentales.
3. Utilizar la información experimental y la aportada por el modelo para explicar la dependencia entre los parámetros de liquidus y el tamaño de grano.

Capítulo I

Antecedentes

Es bien sabido que los metales y aleaciones coladas en moldes de arena y /o secciones masivas usualmente solidifican con estructuras de grano gruesas columnares bajo condiciones normales de colada a menos que el modo de solidificación sea cuidadosamente controlado.

Es posible desarrollar granos equiaxiales y finos en el, como en cualquier estructura de colada por el incremento de el número de sitios de nucleación o por la multiplicación de granos. Mc Cartney ¹ ha definido al refinador de grano como una deliberada supresión de crecimiento de granos columnares en lingotes y piezas coladas así como la formación de ciertas estructuras de solidificación equiaxiales a través del material. La Fig. 1.1 muestra un ejemplo de la conversión en estructuras de grano gruesas y columnares por la adición de 0.01% Ti en forma de aleación maestra de Al-5Ti-1B como un refinador de grano para aluminio. Es sabido que el tamaño de grano esta inversamente relacionado con el grado de subenfriamiento debido a un incremento en la velocidad de nucleación. En otras palabras, granos finos se pueden alcanzar por un rápido enfriamiento que garantiza un alto grado de subenfriamiento.

Alternativamente, el aumento de número de núcleos por nucleación heterogénea puede resultar también en una estructura de grano fina y equiaxial en la solidificación. Existen otros métodos tales como agitación en la fusión y vibración durante la solidificación o el uso de recubrimiento de moldes. Los cuales resultan en la formación de estructuras de grano finas / equiaxiales, en la colada.

Entre todas estas técnicas, el refinamiento de grano por inoculación se ha vuelto el más popular, debido a su simplicidad y costo.

El interés en el progreso del refinamiento de grano parte del hecho que las propiedades mecánicas de cualquier metal o componente de la aleación son enormemente realizadas por tamaños de grano fino.

Se ha probado que estructuras de granos equiaxiales finos transmiten altos esfuerzos de cedencia, alta tenacidad, buena extrusión, distribución uniforme de

segundas fases y micro porosidad en una escala fina que resulta en una mejora a la maquinabilidad, buena superficie final, resistencia al rasgado en caliente, y otras propiedades deseadas. El interés en el refinamiento de granos de aluminio data desde 1930 con el trabajo de Rosenhain ², quien mostró que la adición de titanio al aluminio fundido antes de la colada causa que solidifique con una estructura de granos equiaxiales y con tamaño de grano reducido, en lugar de la estructura de grano columnar y gruesa usual. Sicha y Boehm ³ fueron los primeros en mostrar el efecto del refinamiento de grano efectuado por la adición de titanio, el cual mejora marcadamente el esfuerzo ténsil y la elongación en una aleación Al-4.5 Cu. Sin embargo, debido a su trabajo sistemático en el refinamiento de grano con algunos elementos tales como Ti, B, Zr, Nb, V, W, Ta, Ce y otras técnicas de inoculación, Cibula ⁴ podría ser considerado como el pionero en este campo. A pesar de la vasta cantidad de trabajo hecho en los pasados 50 años, ha habido únicamente una revisión comprensiva de la literatura, la cual fue presentada por McCartney ¹ en 1989.

En décadas pasadas, algunos conceptos de refinamiento de grano han llegado bajo un intenso escrutinio, como es evidente de la reciente revisión de mecanismos de refinamiento de grano hecha por Easton y St John ⁵. Debido a la importancia académica y tecnológica de este campo de investigación.

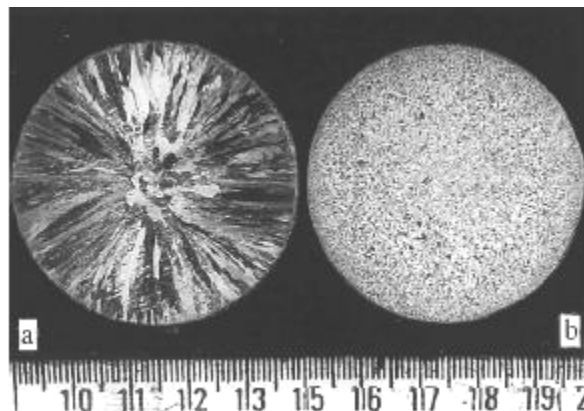


Fig.1.1.- Macro estructuras de aluminio con pureza comercial a) sin adición de refinador de grano y b) refinada con 0.2% de aleación maestra Al-5Ti-1B (0.01%Ti) los cuales muestran a) una estructura gruesa columnar, y b) una estructura de granos finos equiaxiales

1.1 FUNDAMENTOS DE REFINAMIENTO DE GRANO POR INOCULACIÓN

La cinética de nucleación durante la nucleación heterogéneas es guiada por el equilibrio de energías interfaciales, como se muestra en la Fig. 1. 2. El equilibrio entre las energías interfaciales pueden ser expresadas como:

$$\gamma_{lp} = \gamma_{sp} + \gamma_{ls} \cos \theta \quad (1.1)$$

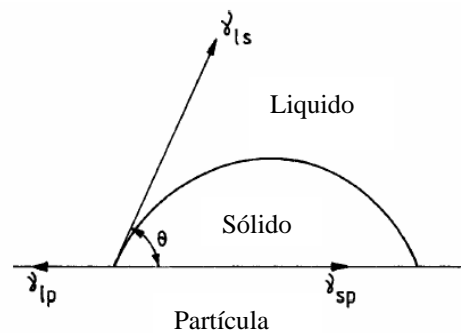


Fig. 1.2.- Equilibrio entre energías interfaciales durante la nucleación heterogénea.

Donde γ_{lp} , γ_{sp} y γ_{ls} son las interfaces líquido /partícula, sólido /partícula, y líquido /sólido y θ es el ángulo de contacto. Para cualquier partícula que actúe como un sitio de nucleación potencial. Esto debe de humedecer el sólido nucleante, lo cual significa que el ángulo de contacto debe de ser tan bajo como sea posible. Esta situación puede ser alcanzada cuando γ_{sp} y γ_{ls} es bajo y γ_{lp} es alto. Un bajo γ_{sp} se alcanza generalmente si existe una similitud estructural entre las partículas y el sólido que nuclea en esta, o al menos, si el arreglo atómico dentro de la partícula en cualquiera de los planos atómicos es similar a cualquiera de los planos atómicos del sólido. La energía interfacial γ_{lp} y γ_{ls} son afectadas significativamente por el tipo de elementos aleantes en el aluminio. Además Coudurier⁶ y Eustathopoulos⁷ han demostrado a través de cálculos detallados que la composición interfacial sólido /líquido se motiva más por un sitio de nucleación heterogénea particular que sea efectivo.

Los requerimientos de un inoculante para que actúe como un sitio de nucleación efectivo son los siguientes:

- (i) este debe de tener un punto de fusión más alto que el de la aleación siendo solidificada
- (ii) este debe de poder inicializar el enfriamiento a muy bajos subenfriamientos.
- (iii) un número suficiente de partículas nucleantes deben de ser uniformemente distribuidas
- (iv) las partículas nucleantes deben de ser más grandes que el tamaño crítico, el cual depende del subenfriamiento de la fusión.

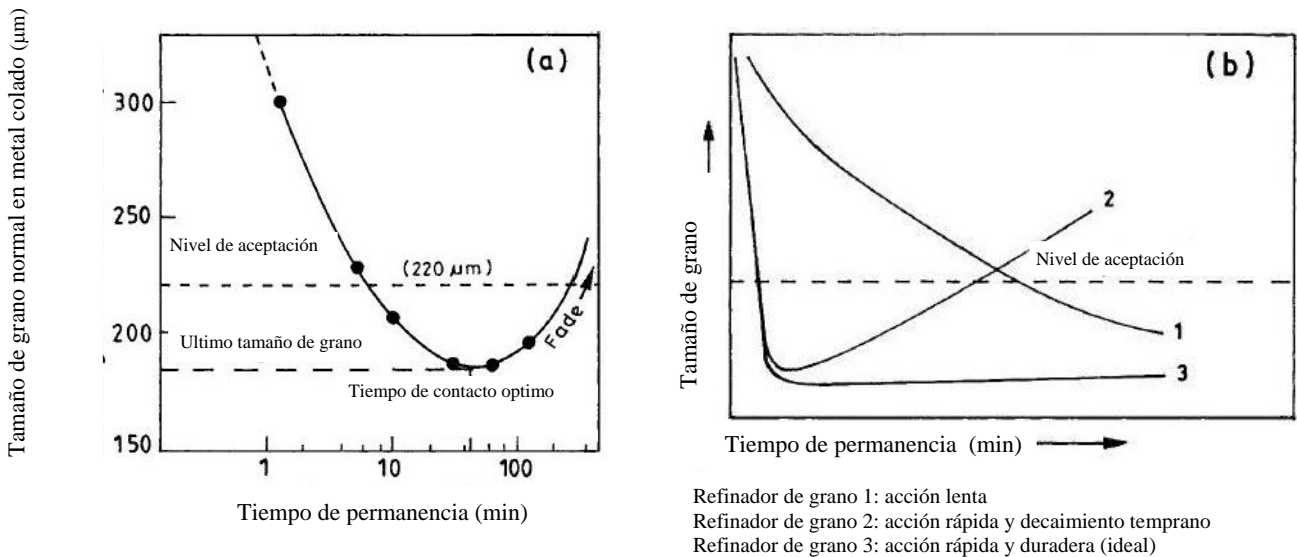


Fig. 1.3 (a) Curva típica de refinamiento de grano y (b) curvas de refinamiento de grano para diferentes tipos de refinador de grano.

Jones y Pearson⁸ han mostrado (Fig. 1.3a) que cuando el refinador de grano es agregado a la fusión este tarda un tiempo para que los sitios de nucleación muestren todo su potencial (El tamaño de grano alcanza un mínimo, que comúnmente se refiere a el ultimo tamaño de grano 185 µm).

El tiempo requerido para alcanzar este último tamaño de grano normalmente alude al tiempo óptimo de contacto. Un refinador de grano es llamado de rápida acción si el tiempo de contacto optimo es muy corto y es llamado de acción lenta si su tiempo de contacto optimo es mas largo. Un refinador de grano ideal seria aquel que no solo es de rápida acción sino también no muestre decaimiento o que este

sea insignificante para tiempos largos de permanencia (perdurable), como se muestra en la Fig. 1.3b.

La figura 1.4 muestra macro estructuras de granos de aluminio refinadas con un refinador de grano ideal, con el cual se obtienen granos finos equiaxiales en 2 minutos y cuyo potencial no se pierde incluso después de 120 minutos de permanencia posteriores a la adición del refinador de grano. Jones y Pearson ⁸ consideran a un refinador de grano efectivo si el tamaño de grano de aluminio cae por debajo de un nivel aceptable ($220\ \mu\text{m}$). Parece no haber una razón clara para escoger tal valor como un nivel aceptable, pero se ha vuelto muy común usar este valor para estimar la eficiencia particular de un refinador de grano.

La eficiencia de un refinador de grano puede ser definida como la eficiencia de el refinador de grano en convertir una estructura de grano gruesa y columnar a una estructura equiaxial fina. Por tanto, mientras se compara la eficiencia del refinamiento de grano de cualquiera de dos refinadores de grano, los cuales den pequeños tamaños de grano de aluminio para el mismo nivel de adición puede ser considerado como tener alta eficiencia de refinamiento de grano. Manteniendo la fusión más allá del tiempo óptimo de contacto que usualmente lleva a un aumento en el tamaño de grano, el cual se refiere a un decaimiento.

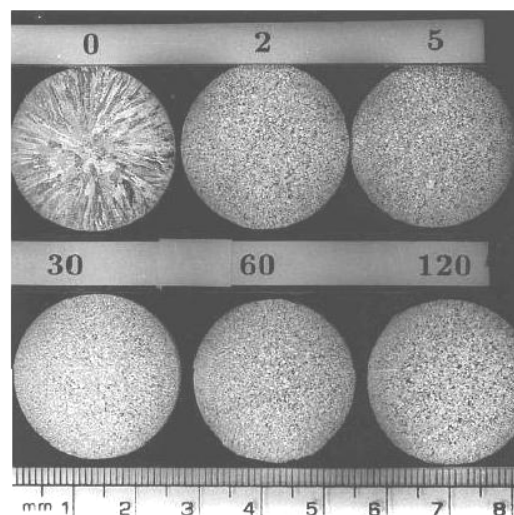


Fig1.4 Macro-estructuras de Al refinadas por adición de 0.01% Ti utilizando una aleación maestra de Al-5Ti-1B (preparada a 800C /60min) los números por encima de las macro-estructuras representan el tiempo de permanencia en minutos

El decaimiento puede deberse tanto a la disolución de sitios de nucleación y/o a su asentamiento o flotación de acuerdo a su alta o baja densidad con respecto a la fusión. Cuando una aleación de aluminio contiene ciertos elementos aleantes tales como Cr, Zr, Li, y altas cantidades de silicio se observa que al ser refinado por medio de una aleación maestra de Al-5Ti-1B en niveles de adición 0.01% Ti, únicamente el refinamiento de grano es parcial o existe una completa ausencia de el refinamiento de grano, lo cual no ocurriría con la ausencia de tales elementos. Lo anterior es llamado efecto de envenenamiento.

1.2 TIPOS DE REFINADORES DE GRANO

En el pasado se han hecho intentos para alcanzar una estructura de grano fina y equiaxial en aleaciones por colada de aluminio, por medio de la adición de algunos elementos, tales como Ti, B, Zr, Nb, V, W, Ta, Ce, etc.. (Comúnmente llamados refinadores). Se cree que Rosenhein ² fue el primero en identificar al titanio como un refinador potencial para aluminio, Cibula⁴ ha mostrado en un estudio detallado que algunos otros elementos a parte de titanio tales como B, Nb, Zr, son elemento que también son efectivos en el refinamiento de grano, en su ultimo trabajo ha mostrado que entre varios elementos tales como Ti, Nb, Zr, Ta, W, Mo, Ce, el refinador de grano más eficiente es el titanio. Aunque refinadores de grano tales como Zr, V, Ta, Ce, Nb, pueden impartir un cierto nivel de refinamiento de grano en aluminio, estos han sido en gran parte ignorados debido a que son menos efectivos y más caros que el titanio. El boro por si solo tiene un efecto de refinamiento ligero en aluminio puro. Sin embargo, Sigworth y Guzowski⁹ mostraron que en aleaciones maestras de Al-4B podría refinar el grano de silicio contenido en la aleación A356 (Al-7Si) mejor que la aleación maestra de Al-5Ti y Al-5Ti-1B. Algunos investigadores han mostrado que el efecto de refinamiento de grano de el titanio en aleaciones de aluminio es realizado considerablemente cuando el boro esta presente en pequeñas cantidades. Sin embargo, la razón de porque el efecto beneficioso de estos elementos todavía no es conocido claramente.

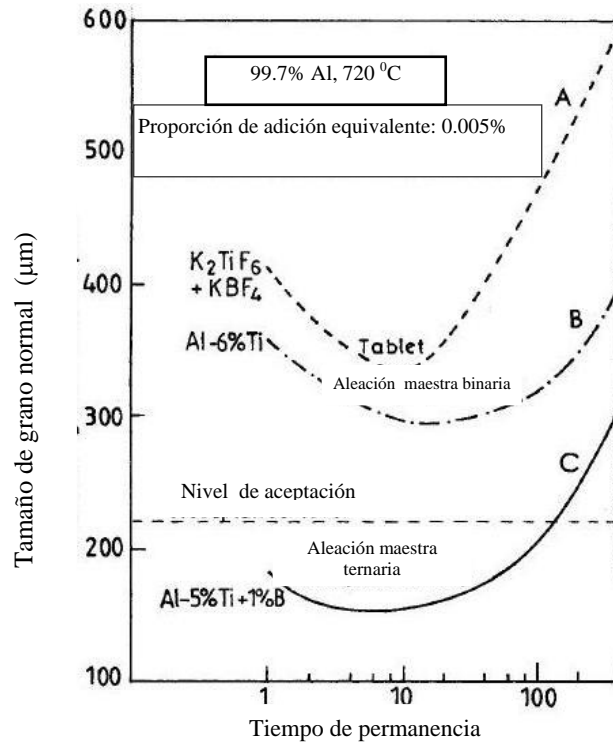


Fig. 1.5 Comparación entre el efecto de diferentes agentes refinadores de grano en Al de pureza comercial a niveles de adición equivalentes para refinamiento de granos en aluminio

En las primeras etapas del desarrollo de este campo, el titanio y boro fueron introducidos en la fusión como sales de haluros reducibles, tales como K_2TiF_6 y KBF_4 . Sin embargo estas partículas fueron abandonadas posteriormente debido a la dificultad de controlar el contenido de Boro y Titanio, alta escoria, y grandes vapores. Se encontró que era mas efectiva la adición de titanio y boro en forma de aleaciones maestras de Al-Ti y Al-Ti-B que en forma de sales .La adición de aleaciones maestras ofrece mayor limpieza y mejora la calidad del producto. Jones y Pearson ⁸ mostraron no solo que las aleaciones ternarias son mejores que las binarias, sino revelaron que el boro tiene un efecto significativo en el desempeño de la aleación maestra de Al -Ti, también mostraron que la aleación ternaria es superior a la mezcla de sales, aunque la mezcla de sales introduce tanto boro como titanio en la fusión. Estos resultados sugieren claramente que el refinamiento de grano es alcanzado no solamente por la adición de boro y titanio a la fusión de aluminio también posiblemente por la nucleación heterogénea de partículas de $TiAl_3$ y TiB_2 presentes en la aleación maestra de Al-Ti-B. Estos resultados han sido confirmados recientemente por estudios de aleaciones

maestras de Al-Ti-B. En este estudio, el tratamiento térmico es seguido por deformación de la aleación maestra ternaria, a la cual se le realizó con una alta relación de extrusión (22:55) lo que dio como resultado la disolución de partículas de $TiAl_3$ y TiB_2 . Estudios subsecuentes de refinamiento de grano en aluminio utilizando tales aleaciones maestras han mostrado una ausencia completa de refinamiento de grano, lo cual confirma que el refinamiento de grano con aleaciones maestras de Al-Ti-B es causada por sitios de nucleación heterogénea presentes en estas aleaciones.

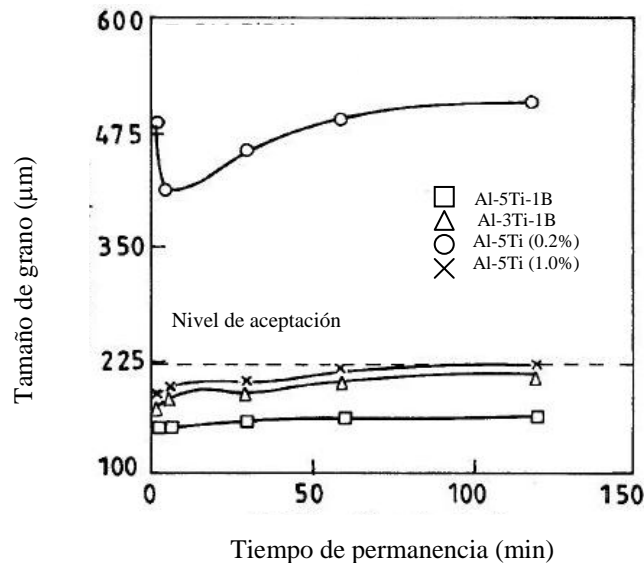


Fig. 1.6 Comparación de eficiencias de refinadores de grano de Al-5Ti-1B, Al-3Ti-1B y Al-5Ti aleaciones maestras para refinamiento de granos de Al

Se han desarrollado aleaciones maestras con diversas composiciones. En general se observa que las aleaciones maestras ternarias Al-Ti-B tienen mejor eficiencia de refinamiento de grano que las aleaciones maestras binarias Al-Ti. Se cree que las partículas de intermetálicos presentes en las aleaciones maestras son las responsables de la tendencia a refinar el grano. En el caso de las aleaciones maestras binarias de Al-Ti, las partículas de $TiAl_3$ presentes en la aleación maestra actúan como sitios de nucleación heterogénea para el aluminio, mientras que en aleaciones maestras ternarias Al-Ti-B las partículas de TiB_2 proveen de sitios de nucleación adicionales. Sin embargo, el papel exacto del boro para mejorar la eficiencia del refinamiento de grano de la aleación maestra Al-Ti

continúa siendo incierto en el campo del refinamiento de grano de aleaciones de aluminio. En la Fig. 1.6 se puede apreciar claramente que incluso con la adición de un 0.05 % de Ti en forma de aleación maestra, el tamaño de grano de aluminio alcanzado es mayor que el alcanzado con el nivel de adición convencional de 0.01% de Ti de aleación maestra Al-5Ti-1B. Además de que, el Al-5Ti-1B usualmente tiene una mejor eficiencia al refinamiento de grano que el Al-3Ti-1B, como se aprecia en la Fig. 1.6. Esta alta eficiencia en el refinamiento de grano es debida a la gran fracción de sitios de nucleación disponibles en aleaciones maestras de Al-5Ti-1B. Para el caso de aleaciones de aluminio que contienen elementos envenenantes tales como Li, Zr, Cr, Si, la aleación maestra Al-3Ti-1B y altos contenidos de boro en la aleación maestra presentan mejores refinamientos de grano que las aleaciones maestra de Al-5Ti-1B.

Jones y Pearson⁸ han mostrado que la aleación maestra ternaria de Al-Ti-B es de 4 a 5 veces más eficiente que la aleación maestra binaria de Al-Ti teniendo aproximadamente el mismo contenido de titanio, en términos de un decremento en el tamaño de grano. Se ha mostrado que un refinamiento de grano efectivo (tamaño de grano por debajo de niveles aceptables 223 μm) en el caso de aleaciones maestras binarias de Al-5Ti se puede alcanzar si la adición de niveles de titanio se mantiene por encima de 0.05% (fig1.7).

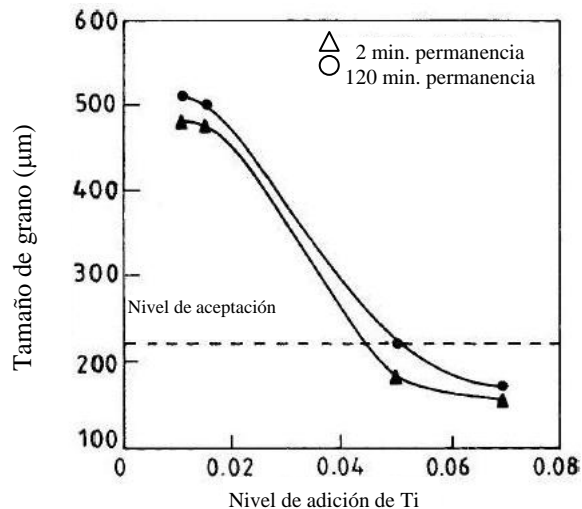


Fig1.7 Tamaño de grano de Al pureza comercial como función de niveles de adición de Ti con aleaciones maestras binarias Al-5Ti a diferentes tiempos de permanencia

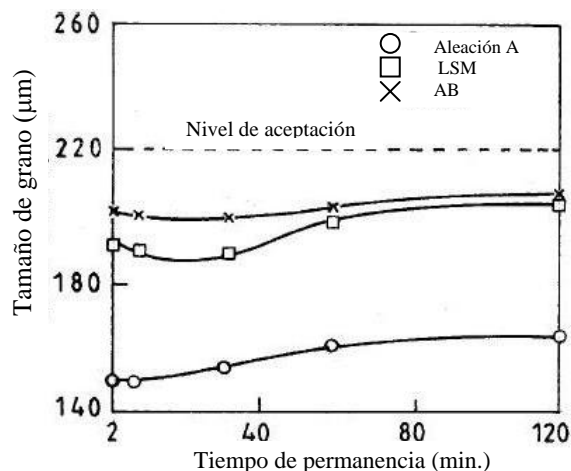


Fig1.8 Comparación de la eficiencia de refinadores de grano, de aleaciones maestras teniendo la misma composición nominal (Al-5Ti-B). La aleación A preparada en laboratorio a 800C/60min y las aleaciones AB y LSM son aleaciones maestras disponibles comercialmente, aplicadas a aluminio puro.

Las investigaciones realizadas en los laboratorios de los propios investigadores sobre reacciones de sales de haluros en fusiones de aluminio han llevado al desarrollo de aleaciones maestras que no solo son de acción rápida y larga duración, sino también, de mejor eficiencia en el refinamiento de grano que algunas de las aleaciones maestras disponibles comercialmente como son LSM (London Scandinavian Metals Co) y AB (Anglo Blackwells Ltd), las cuales contienen la misma composición nominal (Al-5Ti-1B). La Fig. 1.8 Muestra una comparación del análisis de tamaño de grano en un aluminio refinado utilizando aleación maestra A (desarrollada en el laboratorio de B. S. Murty, S. A. Kori, y M. Chakraborty¹⁰ y producida con una reacción a una temperatura de 800 °C y para un tiempo de reacción de 60 min.) y aleaciones maestras comerciales de LSM y AB. Los resultados muestran que la aleación A tuvo una mejor eficiencia en el refinamiento de grano que las aleaciones maestras de LSM y AB, la cual es debida a la presencia de partículas de $TiAl_3$ con un amplio rango en el tamaño de partícula.

Las aleaciones maestras de Al-Ti-B son comercializadas en forma de lingotes y barras, la forma de barra es preferida en operaciones de colada continua, y La forma de lingote es más adecuada para procesos de hornada. Algunos refinadores de grano comerciales se encuentran disponibles también en forma de tabletas, las

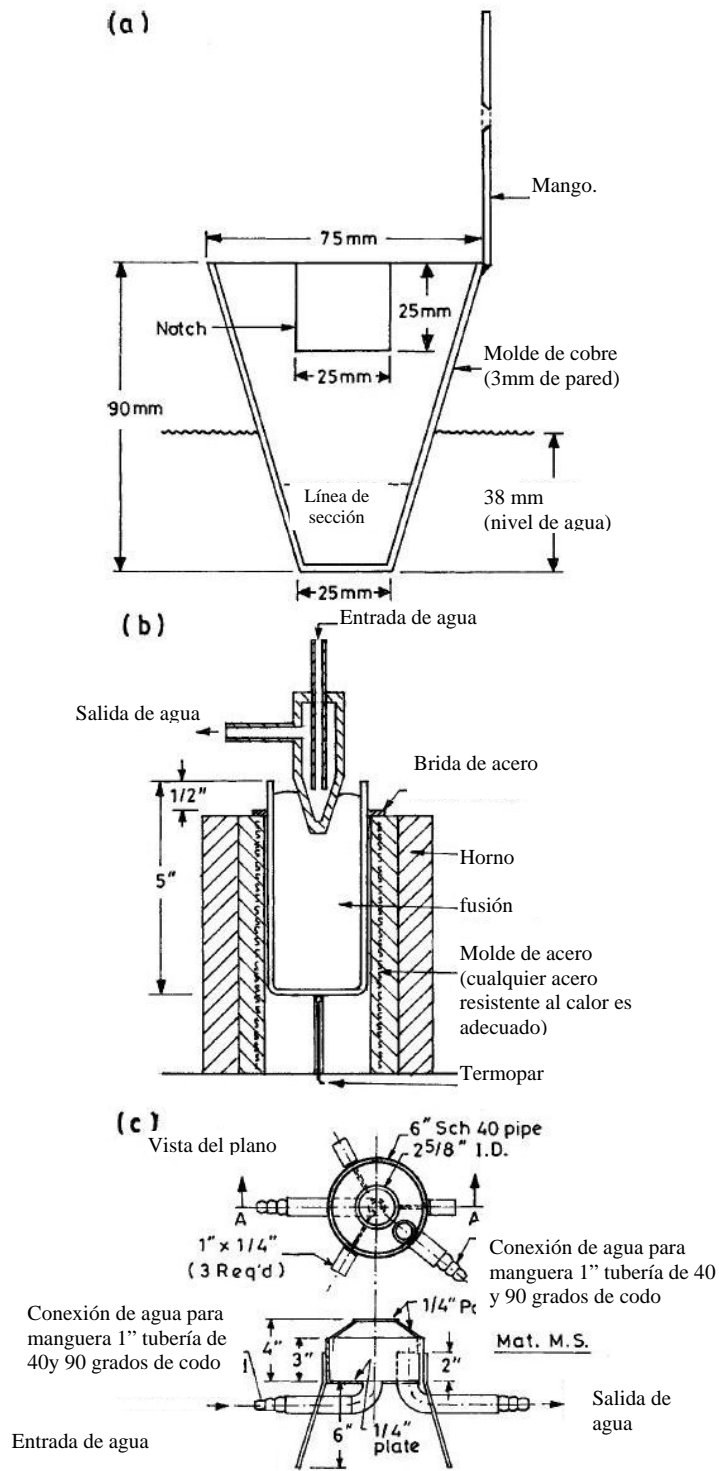
cuales son una mezcla de sales de haluros. En el caso de ambas, tabletas de sales y aleaciones maestras, los niveles de titanio y boro recomendados por Cibula⁴ son de 0.01% de Ti y 0.03% de B con una proporción de Ti/ B de 5 y 3, la cual es comúnmente utilizadas en áreas como son, aplicaciones eléctricas y fabricación de papel aluminio, donde la presencia del boro es perjudicial, debido a que forma TiB₂, conocido por reducir la formabilidad y conductividad eléctrica del aluminio. Lo que ha llevado al reemplazo de boro por otros elementos.

Manteniendo la teoría de carburos en mente, algunos investigadores han desarrollado aleaciones maestras de Al-Ti-C como refinadores de grano. Investigaciones detalladas indican que estas aleaciones maestras son más efectivas que las aleaciones maestras de Al-Ti y pueden ser utilizadas como una alternativa de aleaciones maestras de Al-Ti-B para aplicaciones críticas. Las aleaciones maestras de Al-Ti-Si y Al-Ti-Be han sido probadas por algunos científicos sin ninguna mejora significativa en la eficiencia del refinamiento de grano en comparación con aleaciones maestras de Al-Ti-B.

1.3 PRUEBAS DE REFINAMIENTO DE GRANO

El interés en el refinamiento de grano de aluminio y sus aleaciones data talvez de los años 30s y 40s. Durante este periodo, muchos investigadores estudiaron las características del refinamiento de grano de aluminio y sus aleaciones por medio de la adición de varios elementos tales como Zr, B, Nb, V, W, Ta, y Cr. Desafortunadamente, no existían procedimientos disponibles de pruebas estandarizadas tanto para estimar la extensión del refinamiento de grano, o la eficiencia del refinador de grano. Por tanto, los primeros investigadores hicieron pruebas de colada en barras y desarrollaron micro estructuras sobre superficies seccionadas con el propósito de compararlas. Tres o cuatro décadas después, la compañía de aluminio de Canadá desarrollo un procedimiento de pruebas de refinamiento de grano, que es comúnmente conocida como prueba Alcan¹¹, esta fue seguida por el desarrollo de otras pruebas de refinamiento de grano tales

como prueba Alcoa¹², la prueba de anillo KBI¹² y la prueba de asociación de aluminio. Las pruebas Alcan y Alcoa son las mas populares y las mas altamente aceptadas, aunque varias pruebas de refinamiento de grano han sido desarrolladas, desafortunadamente no existe un método establecido por el cual el comportamiento de una prueba pueda ser cuantitativamente relacionada una con otra.



Moldes de prueba para refinamiento de grano para anillos de prueba
a) Alcan b) Alcoa u c) KBI

Fig. 1.9 Moldes para pruebas de refinamiento de grano para a) Alcan y b) Alcoa y c) pruebas de anillo KBI

Jones y Pearson⁸ y Garanger¹³ han dado detalles completos de la prueba Alcan como se muestra en la figura 1.9 a) este procedimiento de prueba ha sido diseñado para imitar las rapidezces de solidificación expresadas durante la colada DC (Direct Chilly), que es la ruta de colada mas ampliamente utilizada para aluminio y sus aleaciones. Por tanto la prueba Alcan se ha vuelto el procedimiento mas ampliamente utilizado para estimar varios refinadores de grano. En esta prueba, el refinador de grano es agregado a la fusión de aluminio y agitado mecánicamente por treinta segundos.

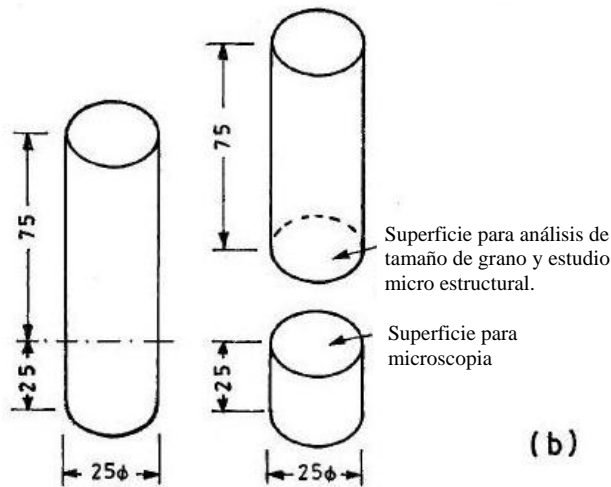
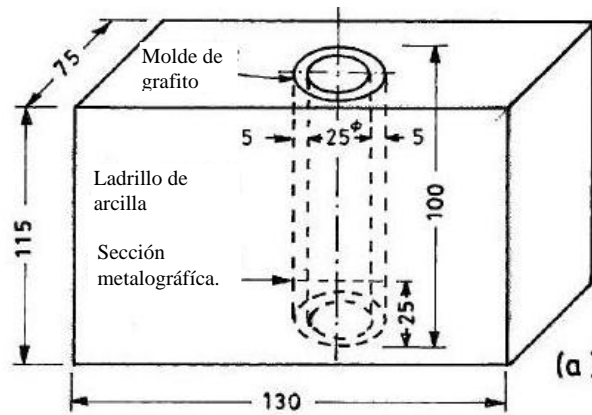
Las muestras para el estudio de refinamiento de grano se toman utilizando un molde de acero cónico. La base es enfriada con agua fría corriente para dar una solidificación direccional. Las muestras de la prueba Chill son seccionadas transversalmente 25mm de fondo. La macro estructura / micro estructura es desarrollada sobre la superficie seccionada. En la prueba Alcoa la solidificación direccional se logra insertando agua fría dentro de la fusión de aluminio, la cual mantuvo precalentada, en un molde de acero revestido. Es importante notar que ambas pruebas fueron desarrolladas en presencia de una colada DC en mente, ello implica alta rapidez de enfriamiento, lo cual también lleva a algunos refinamientos en el tamaño de grano de la colada haciéndola difícil de estimar la verdadera eficiencia de el refinador de grano. Además, para las estimaciones tipo laboratorio que involucran pequeñas cantidades de fusión, como 1kg, la prueba Alcan no se puede utilizar, debido a que la masa inicial para fundir aluminio en esta prueba es de 10kg.

En el caso de la prueba de anillo KBI Fig.1. 9 c) el enfriamiento rápido no se utiliza. El refinador de grano es agregado a la fusión de aluminio, la cual es posteriormente vaciada en un anillo de acero (75mm de diámetro y 25 mm de alto) colocado en un ladrillo de silicio. En esta prueba, la colada esta sujeta a tres tipos de enfriamiento, que son, a través del medio ambiente, moldes de acero, y el ladrillo de silicio. Aunque esta prueba es mucho más simple y atractiva, el pulido

de la última cara completa de la colada la hace muy cara y consume mucho tiempo.

Otro procedimiento para refinamiento de granos de aluminio (asociación de aluminio) reportado por Boone¹⁴ y Wallwork¹⁵ consiste en tomar el grano refinado fundir en un caso calibrado y enfriar en un tanque de agua. aunque este procedimiento de prueba sufre por el problema de un rápido enfriamiento similar a las pruebas Alcan y Alcoa, las cuales pueden interferir nuevamente con la estimación de el refinamiento de grano.

Hasta ahora todo indica que algunas pruebas están disponibles para estimar el desempeño de los refinadores de grano. Sin embargo, al parecer la mayoría de estas pruebas están asociadas con altas rapidezces de enfriamiento que pueden influenciar su desempeño. Para evitar la influencia de la rapidez de enfriamiento y para evaluar el verdadero desempeño en el refinamiento de grano de un refinador de grano, un procedimiento de pruebas ha sido desarrollado por Chakravorty¹⁶ y Rao¹⁷, quienes utilizaron moldes cilíndricos de grafito (25 x 100 mm) envueltos por ladrillos de arcilla calientes fig1.10. Este método garantiza condiciones de enfriamiento muy lentas y se trata con pequeñas cantidades de metal fundido al inicio. Por tanto, es mas adecuado en para estimaciones de laboratorio en el desempeño de refinamiento de grano y puede dar una imagen exacta de la eficiencia de un refinador de grano.



Colada

Todas las dimensiones están en milímetros

Fig1.10 a) Molde para pruebas de refinamiento de grano y b) colada de grano refinado mostrando sección seleccionada para caracterización

El análisis Térmico diferencial ha sido también utilizado para estimar el desempeño de refinadores de grano, en el caso de algunas aleaciones por fundición. Esta técnica es bastante rápida y esta siendo utilizada por muchos fundidores. Un sitio de nucleación heterogénea perfecto reduciría la energía de activación para la nucleación a cero. Así, la extensión del subenfriamiento observado durante la solidificación es indirectamente proporcional a la eficiencia de un refinador de grano en proveer sitios de nucleación. Sin embargo, debe de notarse que un pequeño subenfriamiento es necesario pero no una condición suficiente para un refinamiento de grano. Con el fin de alcanzar esto, una distribución uniforme de un gran número de sitios potenciales de nucleación en

fusiones de aluminio es esencial. Basado en el estudio de aleaciones Al-Si, de Apelian¹⁸, quien sugiere que se alcanza un buen refinamiento de grano cuando el subenfriamiento es por debajo de 0.3 K. En estudios de refinamiento de grano de aleaciones Al-Li, Chakravorty y Chakravorty¹⁶ midieron la extensión de subenfriamiento y se encontró que es de 0.2 °K cuando se observa un buen refinamiento de grano. Estudios de refinamiento de grano de aluminio por análisis térmico, mostraron niveles de subenfriamiento de 0.91 y 0.03 K respectivamente, con y sin la adición de 0.01% de Ti utilizando Al-5Ti-1B Fig. 1.11 ay b.

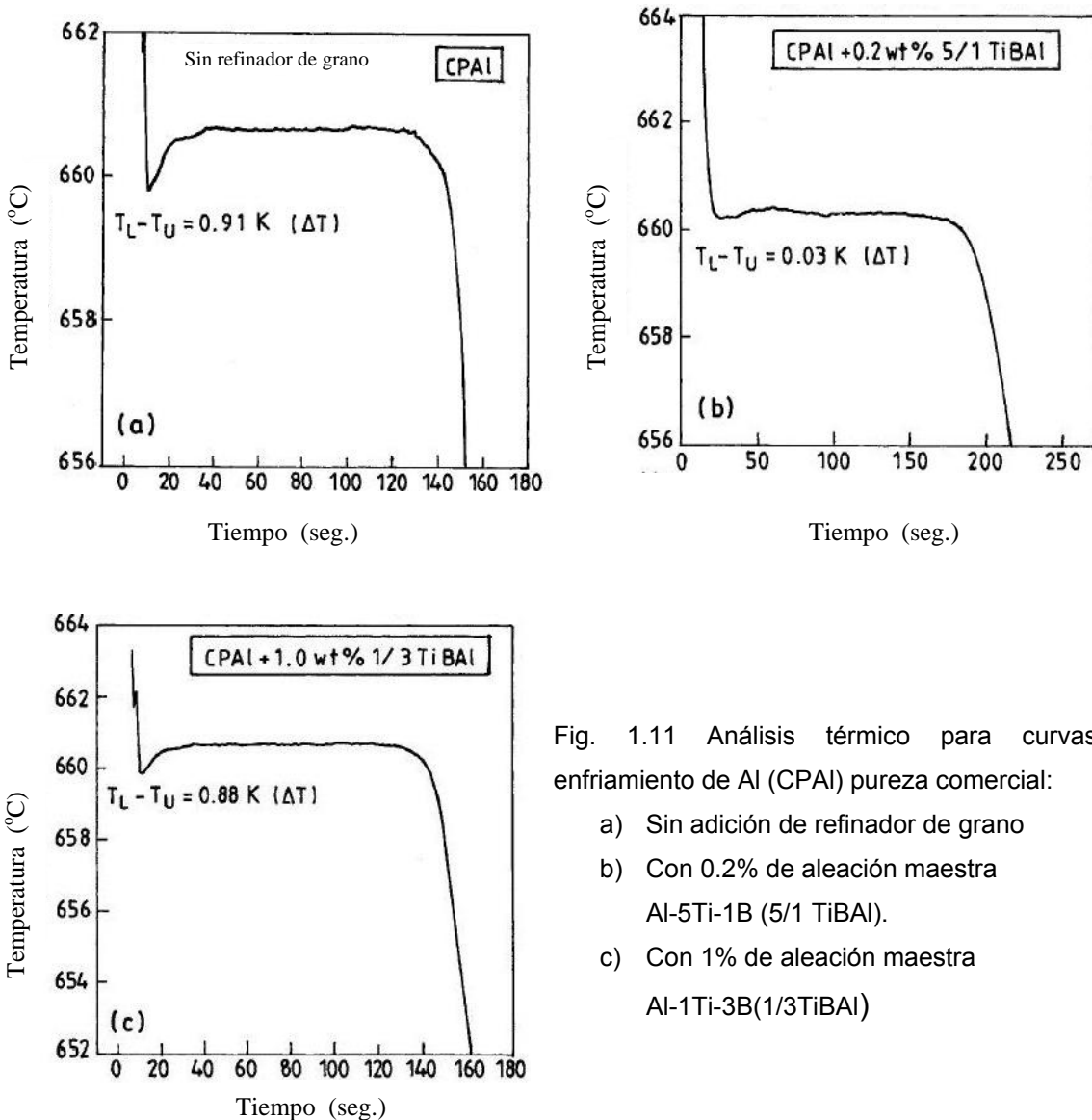


Fig. 1.11 Análisis térmico para curvas de enfriamiento de Al (CPAI) pureza comercial:

- a) Sin adición de refinador de grano
- b) Con 0.2% de aleación maestra Al-5Ti-1B (5/1 TiBAI).
- c) Con 1% de aleación maestra Al-1Ti-3B(1/3TiBAI)

La figura 1.4 claramente muestra que la adición de 0.01% de Ti utilizando Al-5Ti-1B resulta en un buen refinamiento de grano de aluminio. Es interesante notar que el subenfriamiento alcanzado ($\Delta T = 0.88K$) por agregar 0.03% de B utilizando aleación maestra de Al-1Ti-3B (Fig. 11 c) es bastante similar a aquella en ausencia de algún refinador de grano (0.91K). La macro estructura de el grano de aluminio refinado con 0.03% de B utilizando aleación maestra de Al-1Ti-3B muestra granos completamente columnares Fig. 1.12 y a todos los tiempos de permanencia indican que la aleación maestra de Al-1Ti-3B no puede refinar aluminio.

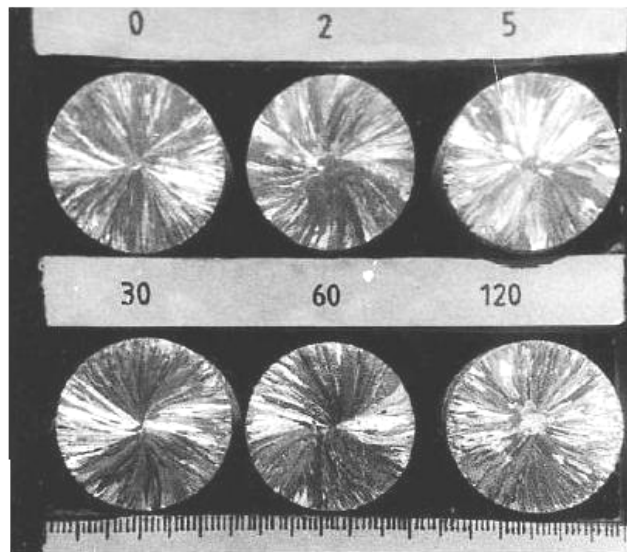


Fig1.12 macro estructuras para una aleación de Al refinada con 1% de aleación maestra de Al-1Ti-3B los números de arriba representan el tiempo de permanencia.

En el caso de aleaciones Al-7Si, un subenfriamiento de 1.90K fue alcanzado sin la adición de ningún refinador de grano (Fig. 1.13a), mientras que niveles de subenfriamiento de 0.68y 0.47 K fueron alcanzados con la adición de 0.03% de Ti utilizando Al-5Ti-1B y 0.03% de B utilizando aleación maestra de Al-1Ti-3B respectivamente fig1.13 b y c.

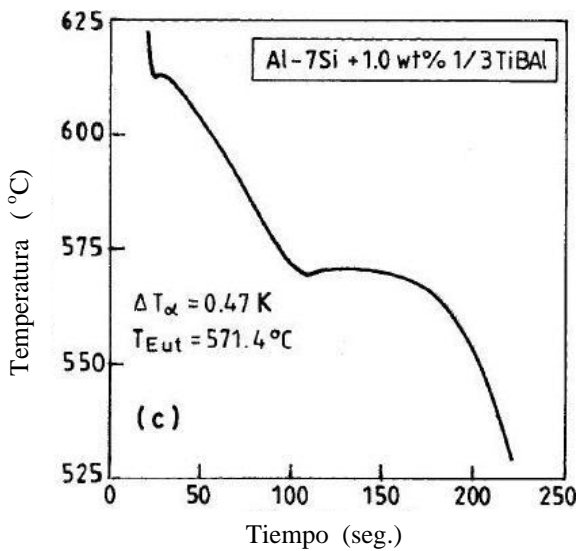
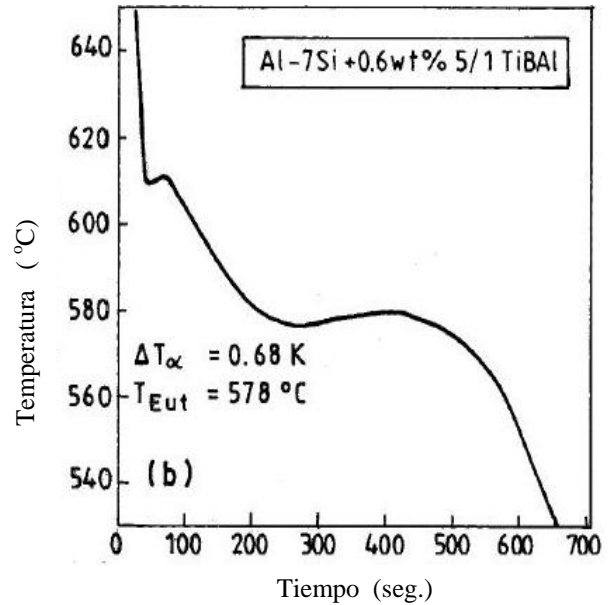
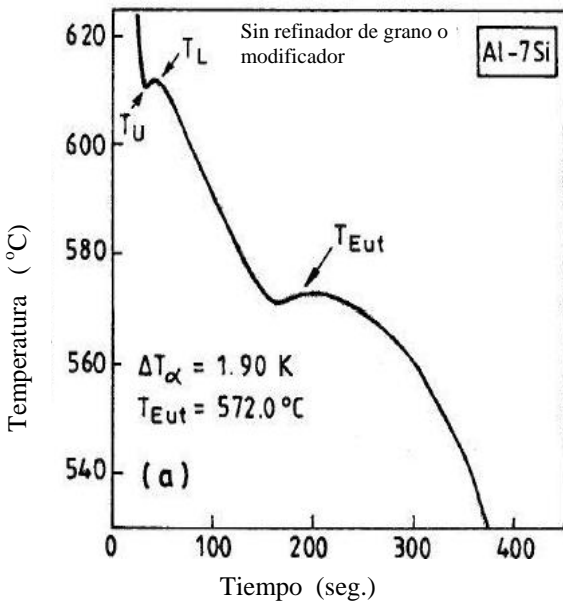


Fig 1.13 curvas de enfriamiento de aleaciones Al-7Si :

- a) sin refinador de grano.
- b) Con 0.6% de aleación maestra Al-5Ti-1B (5/1TiAl) .
- c) Con 1% de aleación maestra Al-Ti-3B (1/3TiAl).

La micro estructura de aleaciones de Al-7Si sin la adición de ningún refinador de grano (muestras de 0min Fig. 1.14 a y b respectivamente) claramente muestra que la aleación maestra de Al-1Ti-3B es mejor refinador de grano para aleaciones Al-7Si comparada con las aleaciones maestras de Al-5Ti-1B. Los estudios de análisis térmico han claramente expuesto estas diferencias en el caso tanto de aleaciones de aluminio como de Al-7Si. Así, el análisis térmico es una herramienta eficiente para estimar la eficiencia del refinamiento de grano de un refinador de grano.

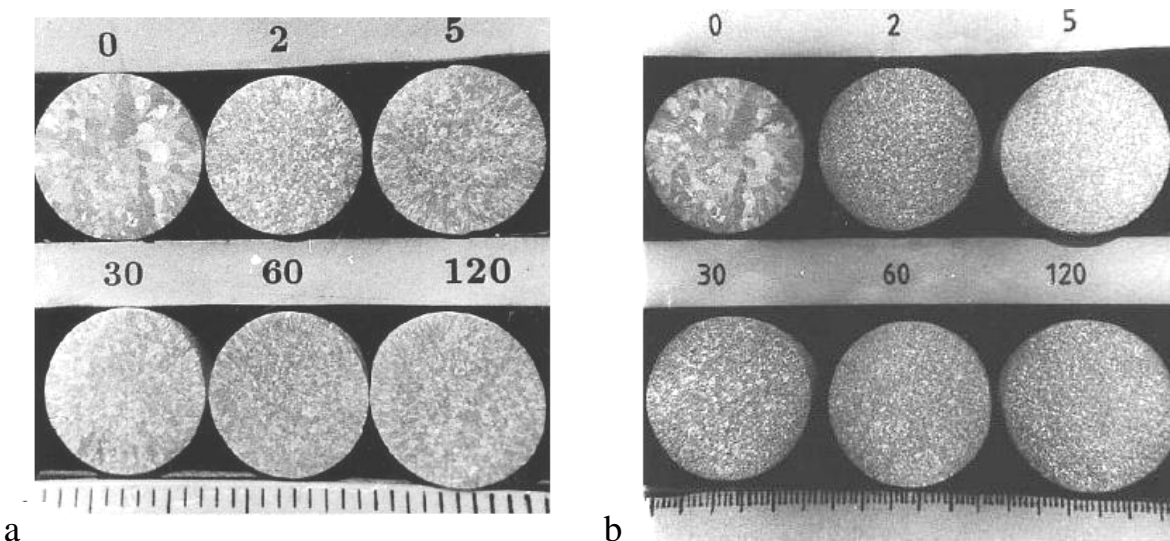


Fig. 1.14 Macro estructuras de aleaciones Al-7Si refinadas con a) 6% de aleación maestra Al-5Ti-1B y b) 1% de aleación maestra Al-Ti-3B los números de arriba representan el tiempo de permanencia.

1.4 MECANISMOS DE REFINAMIENTO DE GRNAO

El mecanismo de refinamiento de grano en aluminio después de la adición de aleación maestra de Al-Ti-B esta siendo sujeta a controversias. Varios mecanismos han sido postulados, pero no ha habido un claro consenso todavía. Los primeros trabajos sobre el mecanismo han sido revisados por Glasson, Emley¹⁹ y Mc Cartney¹.

Easton y St John⁵ han revisado recientemente las teorías disponibles y las han clasificado como núcleos paradigmáticos y solutos paradigmáticos. Los núcleos paradigmáticos tratan con la nucleación heterogénea del aluminio sólido en algunos sitios de nucleación. Los solutos paradigmáticos incorporan la influencia de elementos de soluto en el proceso de refinamiento de grano. Las teorías disponibles en cuanto a los mecanismos de refinamiento de grano pueden ser clasificados en 6 grupos: teoría de carburos/ boruros, teoría de diagramas de fase/peritético, teoría del casco peritético, teoría de hipernucleación, teoría de

nucleación duplex y teoría del soluto. La comprensión de estas teorías es presentada en seguida.

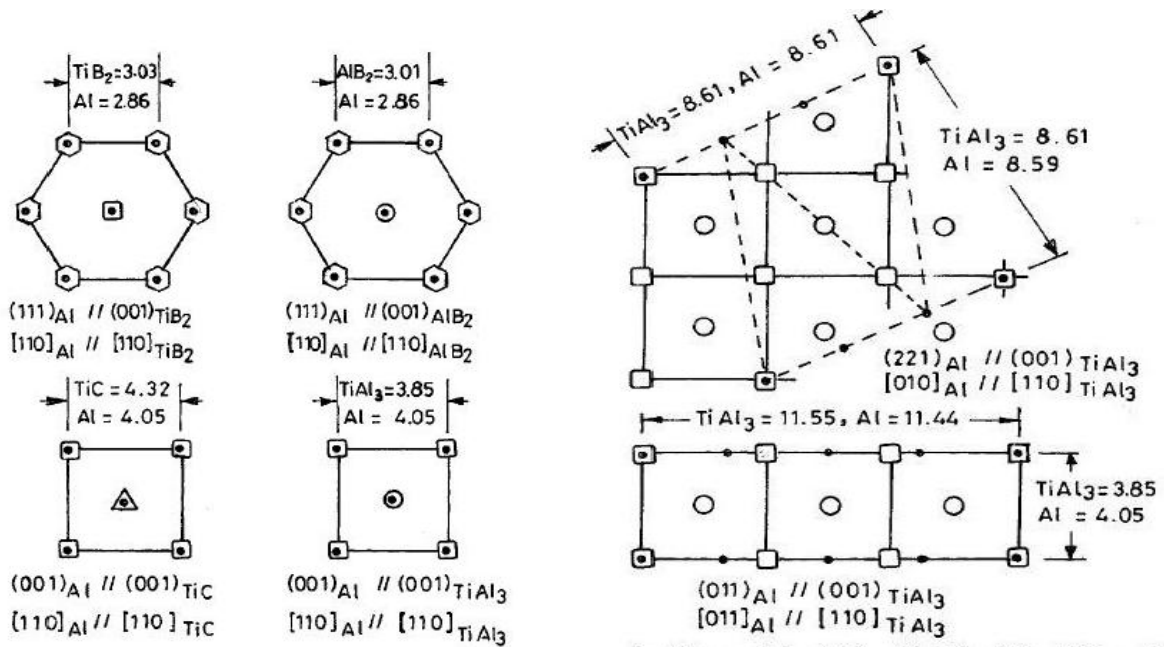
1.4.1 Teoría de carburos y boruros.

La teoría de carburos boruros fue propuesta originalmente por Cibula⁴ y fue sostenida por Jones y Pearson⁸ de acuerdo a esta teoría, el efecto del refinamiento de grano de una aleación binaria Al-Ti es debido a la presencia de núcleos de TiC, incluso cuando no se hacen aleaciones derivadas de carbono. El argumento que adelanta el soporte de esta teoría es que los niveles de carbón de varios miles de partes por millón son lo suficientemente amplios para promover la formación de TiC. A través de esto existe un debate respecto a la estabilidad del TiC en la fusión de aluminio, Banerji y Reif²⁰ produjeron exitosamente aleaciones maestras de Al/Ti/C, las cuales refinaron efectivamente granos de aluminio. Cisse²¹, Rappi y Zheng²², Mohanty y Gruzleski²³ también reportaron que el TiC es un buen nucleante para aluminio. Banerji y Reif²⁰ estudiaron la eficiencia de aleaciones maestras de Al-Ti-C como refinadores de grano y pudieron mostrar que los centros de cristalización eran ricos en titanio y carbón, esto soporta el primer punto de vista de Cibula⁴, que el TiC es un sitio de nucleación probable. Sin embargo, la adición directa de partículas de TiC al aluminio fundido resulta en un pobre refinamiento de grano. Los boruros tales como AlB₂, TiB₂ y (Al, Ti)B₂ están presentes en las aleaciones maestras de Al-Ti-B cuando son usadas como refinadores de grano. Con la adición combinada de titanio y boro, tanto en la forma de sales o de aleaciones maestras, Cibula⁴, Jones y Pearson⁸ han sugerido que las partículas de TiB₂ están dispersas en la aleación fundida y actúan como centros de nucleación para aluminio. Los boruros TiB₂ y AlB₂ son isomorfos con una estructura hexagonal teniendo parámetros de red de $a_{\text{TiB}_2} = 0.30311 \text{ nm}$, $c_{\text{TiB}_2} = 0.3291 \text{ nm}$, y $a_{\text{AlB}_2} = 0.3009 \text{ nm}$, $c_{\text{AlB}_2} = 0.3262 \text{ nm}$.

Algunos autores han reportado aglomeraciones de boruros o agrupaciones en el centro de los granos de aluminio. Cuando el grano es refinado con aleación maestra de Al-Ti-B se ha mostrado que los núcleos contienen tanto titanio como

boro. Sin embargo, Marcantonio, Mondolfo²⁴, Maxwell y Hellawell²⁵ han mostrado que la nucleación de aluminio requiere un pequeño o no subenfriamiento en presencia de $TiAl_3$ como se comprobó con TiC o TiB_2 indicando que el $TiAl_3$ es mejor nucleante que el TiC o TiB_2 para aluminio. De acuerdo a Davies²⁶ el TiB_2 tiene una energía interfacial baja con aluminio líquido (γ/lp) por lo tanto no es efectivo como un buen nucleante para aluminio sólido. Esto es fácil de entender para el equilibrio entre las energías interfaciales. Davies²⁶ ha observado $TiAl_3$ dentro de los granos de aluminio, indicando que este es el nucleante. Además, Davies²⁶, Arnberg²⁷ y Kobayashi²⁸ han respaldado esta observación con evidencias de la existencia de múltiples relaciones de las orientaciones entre aluminio y $TiAl_3$. No se encontró relación en la orientación entre aluminio y TiB_2 , y en las aleaciones maestras se encontró que los boruros fueron llevados a los bordes de grano mientras que se observo aluminuros en el centro del grano.

La figura 1.15 muestra la posible relación de orientación entre aluminio y TiB_2 , AlB_2 , TiC , y $TiAl_3$. Entre estos componentes, El $TiAl_3$ es conocido por poseer un mayor número de planos que tienen una buena relación de orientación con el aluminio. Mohanty y Gruzleski²³ han confirmado que los boruros son empujados a los bordes de grano. Los estudios recientes de refinamiento de grano de aluminio con aleaciones maestras binarias Al-B. No han mostrado ningún refinamiento de grano (Fig. 1.16), sugiriendo que el AlB_2 no es un sitio de nucleación potencial para aluminio. En comparación con el $TiAl_3$ que es conocido por ser un sitio de nucleación potencial para aluminio. Se observados buenos refinamientos de grano cuando se utilizaron aleaciones maestras de Al-Ti en concentraciones hiperperitecticas. Así, El $TiAl_3$ parece ser un mejor nucleante para aluminio que el TiB_2 o el AlB_2 .



Red de Al acoplada con TiB_2 , AlB_2 , TiC y $TiAl_3$.

. Al en una red de aluminio, \circ Al en una red compuesta,
 \circ B, \triangle C, \square Ti.

Fig1.15 Mezcla de redes entre TiB_2 , AlB_2 y TiC con Al comparadas con aquellas de $TiAl_2$

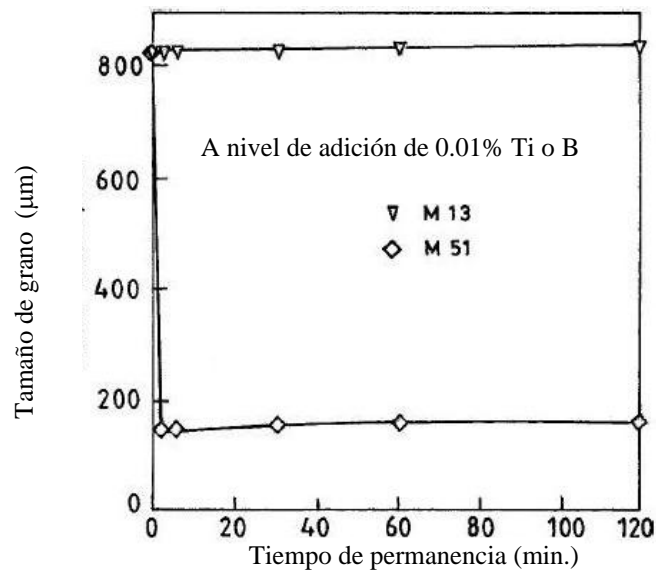


Fig1.16 Análisis de tamaño de grano refinado de Al como función de el tiempo de permanencia con adiciones de Ti o B utilizando aleaciones maestras Al-5Ti-1B y Al-1Ti-3B

Con el fin de explicar la ausencia de refinamiento de grano en aluminio con aleación maestra de Al-B, Mohanty y Gruzleski²³ propusieron que el aluminio probablemente nuclea en el ya existente α -Al y no en partículas de AlB_2 o TiAl_3 . En el sistema Al-Ti figura 1.17, el $\alpha(\text{Al})$ se forma por la siguiente reacción peritética a 665 C

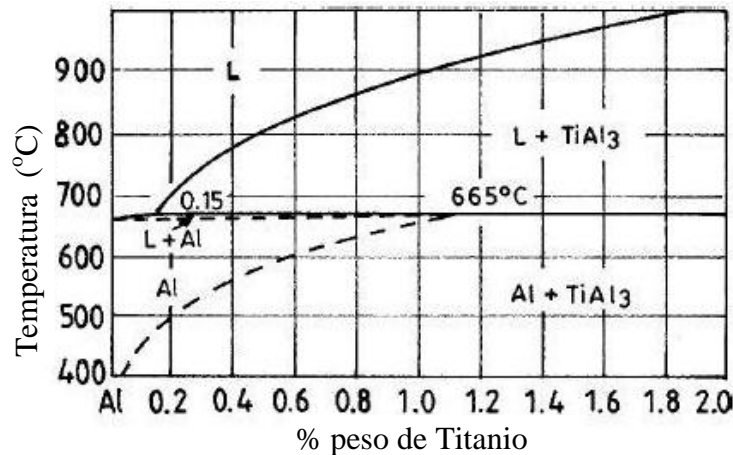


Fig. 1.17 Diagrama de fases Al-Ti en la zona rica en Al

Así en el caso de refinamiento de grano de aluminio con aleación maestra de Al-Ti, la fusión es enfriada a partir de 720 °C, en la cual la aleación maestra es usualmente adherida a la fusión de aluminio, ellos proponen que el $\alpha(\text{Al})$ formado a 665 °C por la reacción peritética, actúa como sustrato para el aluminio cuando este comienza a solidificar a 660 °C. Sin embargo, este proceso de solidificación no está lejos de la teoría peritética propuesta al principio por algunos investigadores. Cuando una aleación maestra de Al-Ti que contiene partículas de $\alpha(\text{Al}) + \text{TiAl}_3$ es agregada a la fusión de aluminio, el $\alpha(\text{Al})$, que contienen una muy pequeña cantidad de titanio, se disuelve en la fusión de aluminio, mientras que las partículas de TiAl_3 se suspenden en la fusión. Así, los problemas asociados con la teoría peritética permanecen, incluso si es adoptado el punto de vista de Mohanty y Gruzleski²³.

En el caso de el sistema Al-B figura 1.18, El $\alpha(\text{Al})$ se forma por una reacción eutéctica a 659.7 Como sigue:

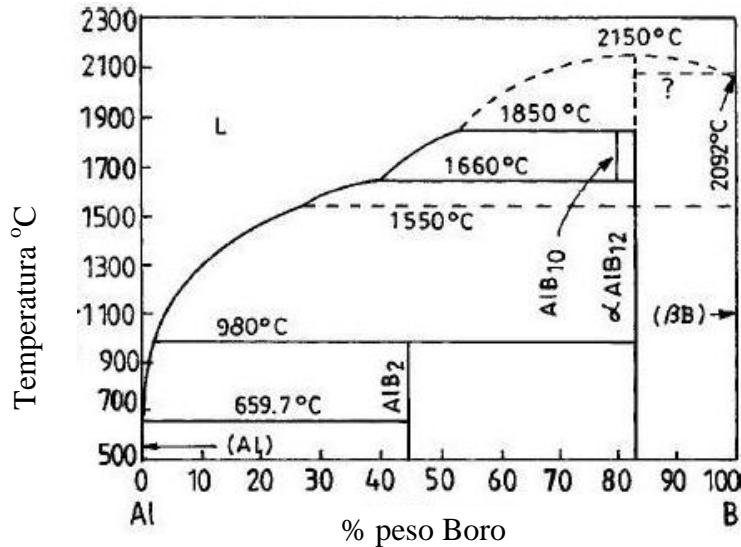


Fig. 1.18 Diagrama de fase Al-B

Por tanto, cuando una aleación maestra Al-B se agrega al aluminio puro para su refinamiento de grano, el $\alpha(\text{Al})$ no se forma en la parte superior el punto de fusión del aluminio y no puede formar el sustrato para la nucleación de aluminio.

Con el fin de revisar la hipótesis de Mohanty y Gruzleski²³ Bs Murty S.A, Kori y M Chakraborty¹⁰ han refinado granos de aleaciones Al-7Si con 0.1% de elementos tales como B, Cr, Fe, Mg, Ni, Ti, y Zr, lo cuales forman $\alpha(\text{Al})$ a temperaturas por encima de la temperatura liquidus de aleaciones Al-7Si (614 C) a estos niveles de adición en su fase binaria con aluminio. Tres de estos elementos (Cr, Ti, Zr) muestran reacción peritética con el aluminio, mientras que el resto (B, Fr, Mg, Ni) forman eutéctico con aluminio en el final rico en aluminio. Los detalles de el diagrama de fase de el aluminio con estos elementos se dan en la tabla 1. Una búsqueda a través del diagrama de fase del aluminio ha mostrado que no existen otros elementos que puedan participar en el $\alpha(\text{Al})$ a temperaturas por encima de la temperatura liquidus de aleaciones de Al-7Si (614 C) en niveles de adición de

0.1%. Incidentalmente tampoco existe ningún otro elemento que pueda precipitar $\alpha(\text{Al})$ a temperaturas por encima de la temperatura liquidus de aleaciones Al-7Si (614 C) a pequeños niveles de adición tales como 0.1%. Esto lo hace muy difícil de probar a través de la hipótesis de Mohanty y Gruzleski²³. Los resultados de refinamiento de grano se muestran en la figura 1.19. Se puede ver de la figura que todos los elementos muestran algún refinamiento de grano a pequeños tiempos de permanencia, el grado de refinamiento difiere en cada caso. Las aleaciones utilizadas en el refinamiento de grano contienen partículas de AlB_{12} , Al_7Cr , Al_3Fe , Al_3Ni , Al_3Mg_2 , Al_3Ti , y Al_3Zr respectivamente en aleaciones Al-B, Al-Cr, Al-Fe, Al-Mg, Al-Ni, Al-Ti, y Al-Zr,.

Tabla 1

Información del diagrama de fase para refinadores de grano utilizados

Sistema	Naturaleza del diagrama de fases	Temperatura invariante °C	Tu °C *
Al-B	Eutéctico	659.7	659.7
Al-Fe	Eutéctico	655.0	659.7
Al-Ni	Eutéctico	639.9	659.6
Al-Mg	Eutéctico	450.0	659.4
Al-Ti	Peritético	665.0	662.8
Al-Cr	Peritético	661.5	660.4
Al-Zr	Peritético	660.8	660.8

* Tu es la temperatura a la cual se forma $\alpha(\text{Al})$ para niveles de adición de (0.1%)

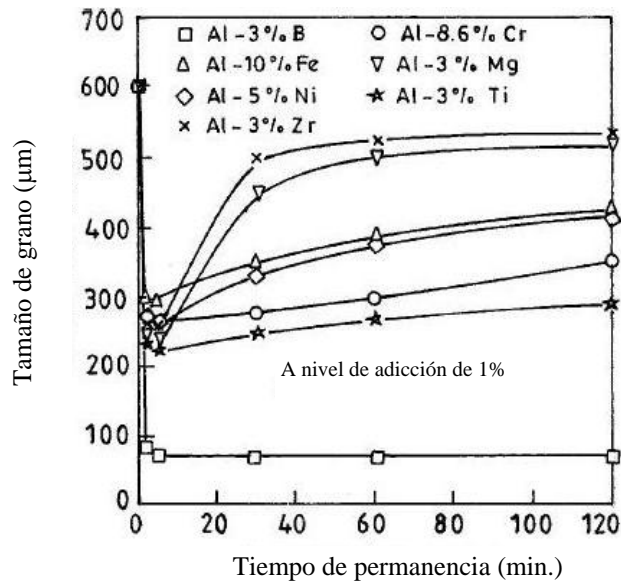


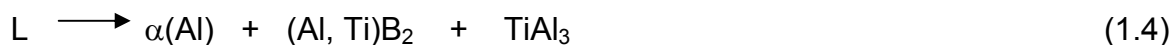
Fig1.19 Análisis de tamaño de grano de aleaciones refinadas Al-7Si con 1% de (B, Cr, Fe, Mg, Ni, Ti, Zr).

Entre estas únicamente Al_3Ti , y Al_3Zr , son conocidas por actuar como sitios de nucleación para aluminio. Así, el refinamiento de grano observado con las otras aleaciones no puede ser atribuido a la nucleación heterogénea en partículas intermetálicas superiores. Esto respalda la propuesta de Mohanty y Gruzleski²³. Sin embargo también es posible que el refinamiento de grano alcanzado con elementos como (B, Cr, Fe, Mg, Ni, Ti, Zr), pueda ser debido a los efectos constitucionales del súper enfriamiento. Se puede ver en la figura 1.19 que el tamaño de grano después de un tiempo de permanencia de 5 minutos incrementa para el B, Ti, Mg, Zr, Ni, Cr, Fe. Esto parece no tener correlación entre este orden y la temperatura en la cual se forma α (Al) en los sistemas binarios mostrados en la Fig. 1.19. La extensión de el decaimiento / envenenamiento es significativamente diferente para diferente elementos. Mientras que esto no parece ser un envenenamiento en el caso del boro, la extensión de envenenamiento, después de 120 minutos de permanencia, en el caso de otros elementos parece incrementar el orden de Ti, Cr, Ni, Fe, Mg, Zr. Por lo tanto, en trabajos posteriores será necesario tener una mejor comprensión del rol de estos elementos en alcanzar el refinamiento de grano para aleaciones Al-7Si.

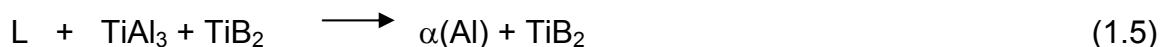
1.4.2 Diagrama de fase / teoría peritética

Algunos investigadores han respaldado el concepto de que el TiAl_3 nuclea aluminio debido a la reacción peritética como se ha visto, la cual fue primero propuesta por Crossley y Mondolfo²⁹. Marcantonio y Mondolfo²⁴ reportaron que algunos de los aluminuros tales como TiAl_3 , ZrAl_3 , VAl_{10} , NiAl_3 , CrAl_7 , AlB_2 , son buenos nucleantes para aluminio. En cada uno de estos aluminuros, Marcantonio y Mondolfo²⁴ observaron que existe al menos una relación en la orientación con el, en la cual la nucleación con un bajo o cero subenfriamiento es posible. En el caso de CrAl_7 , tales relaciones pueden no ser determinadas. Esto coincide con las observaciones de Cibula y Eboral³⁰ que el CrAl_7 es un nucleante pobre.

Uno de los mayores problemas de la teoría peritética es que, de acuerdo al diagrama de fases binario Al-Ti contiene 0.15% de Ti a la temperatura peritética. Pero durante el refinamiento de grano de aluminio por aleación maestra de Al-Ti-B, la cantidad de Ti agregado en forma de aleación maestra es de aproximadamente 0.01%. Lo cual es mucho más bajo que lo requerido para que ocurra la reacción peritética. Para evitar este problema, Delamore y Smith³¹ sugirieron que probablemente el TiAl_3 nuclea aluminio heterogéneamente sin ninguna reacción peritética. Sin embargo, muchos investigadores sugieren que el boro causa un cambio en la composición peritética del líquido a bajos niveles de titanio así que la reacción peritética puede ocurrir. Marcantonio y Mondolfo²⁴ sugirieron que existe un eutéctico ternario,



A casi 0.05 % Ti, 0.01 % B y 659.5 °C. Sin embargo esto no fue encontrado por otros investigadores y el refinamiento de grano se observó a concentraciones menores a este valor. Maxwell y Hellawell²⁵ sugirieron que esta es un sistema ternario Al-Ti-B cuasiperitético con una composición líquida de 0.0001 % B y 0.15% de Ti así como sigue:



Algunos investigadores han estudiado el lado rico en Al del diagrama de fases Al-Ti-B y mostraron que el boro no afecta significativamente al diagrama Al-Ti. Una forma probable del diagrama de fases ternario Al-Ti-B que muestra la proyección

del líquido del lado del aluminio se presenta en la figura 1.20 la cual muestra dos reacciones cuasi-peritéticas.

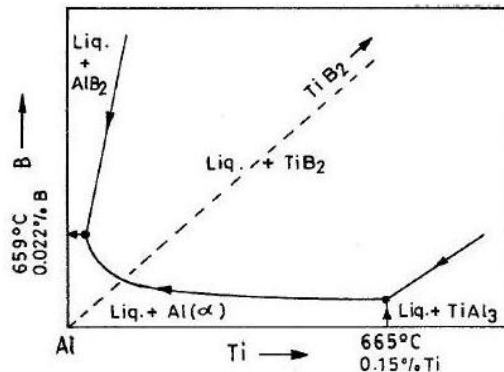


Fig. 1.20 Fin del diagrama de fase Al-Ti-B en la zona rica en Al

Las investigaciones anteriores están basadas en asumir que las partículas TiAl₃ contenidas en la aleación maestra Al-Ti-B se disuelve después de su adición a la fusión de aluminio y por lo tanto no están disponibles para la nucleación de aluminio por reacción peritética durante su solidificación. Si las partículas de TiAl₃ no se disuelven en la fusión de aluminio hasta que esta alcanza la temperatura peritética (665 °C), ellas pueden participar en la reacción peritética y dirigirse al refinamiento de grano, aprovisionando un número suficiente de partículas de TiAl₃ existentes en la fusión. Inclusive en tal caso, la eficiencia de refinamiento de grano mas alta de aleación maestra de Al-Ti-B sobre aleaciones de Al-Ti necesita ser explicada. Se ha propuesto que el boro reduce la rapidez de disolución del TiAl₃ formando partículas duplex, las cuales son aluminuros con boruros sobre la superficie. Mondolfo³² ha dicho que después de 48 horas de mantener la temperatura de 800 C, se observan aluminuros. Sin embargo, muchos otros investigadores refutan este argumento diciendo que el boro tiene poca o no influencia en el comportamiento de la disolución de TiAl₃. Algunos han sugerido que las partículas duplex son sitios de nucleación más eficientes para aluminio debido a la formación de altos planos de alta energía. Johnsson³³ sugirió que los planos de alta energía pueden solo marginalmente mejorar la eficiencia del refinamiento de grano. Es mas, las partículas duplex raramente tienen que ver en eventos de nucleación. Mayers³⁴ ha encontrado que las partículas duplex tienen una pequeña influencia en la eficiencia del refinamiento de grano. Así, la influencia

del boro en mejorar la eficiencia del refinamiento de grano de aleaciones Al-Ti todavía no se ha entendido claramente.

1.4.3 Teoría de la carcasa peritética

La teoría de la carcasa fue propuesta recientemente por Backerud y Dong ³⁵ y sostenida por Vader y colaboradores ³⁶. Esta teoría mientras reconoce al $TiAl_3$ como mejor nucleante que el TiB_2 , trata de explicar como los boruros disminuyen la rapidez de disolución de los aluminuros. Esto sugiere que los boruros forman un casco alrededor de los aluminuros, y así se disminuye la rapidez de disolución siguiente. Los aluminuros finalmente disueltos, dejan una célula de líquido de composición peritética dentro de la carcasa de boruros. Sin embargo, algunos investigadores han mostrado que incluso con boro dentro de la fusión, los aluminuros se disuelven en minutos a altas temperaturas. En oposición a la propuesta de la teoría de la carcasa peritética, Mayers ³⁴ identificó la presencia de TiB_2 en el centro de las partículas de $TiAl_3$ por medio de estudios de TEM.

Johnsson ³³. Ha mostrado que la eficiencia del refinamiento de grano no cambia incluso después de varios ciclos de fusión y solidificación, como esto podría permitir la difusión de titanio fuera de la coraza impidiendo que la reacción peritética ocurra. Además, esta teoría no explica la recuperación de granos refinados después del decaimiento, por agitación, lo cual sugiere mucha agitación de las partículas asentadas. Sin embargo, en algunos casos las carcasas de boruros se han encontrado en los granos de aluminio.

1.4.4 Teoría de hipernucleación

Jones ³⁷, Kiusalaas y Backerud ³⁸ introdujeron el término hipernucleación para explicar el refinamiento de grano alcanzado a muy bajos niveles de adición de aleación maestra de Al-Ti-B. Jones ³⁷ también desarrolló una teoría para explicar la hipernucleación basada en la segregación de titanio por partículas de TiB_2 , así formando un preexistente aluminio sólido con alto titanio del que el aluminio sólido crece. Solutos de tamaños iónicos similares al aluminio dirigen la hipernucleación mientras que los solutos de mayor tamaño destruirán el proceso de

hipernucleación. El tamaño atómico del titanio es muy similar al aluminio y por tanto promueve la hipernucleación. El zirconio y cromo son muy diferentes en tamaño al aluminio y sus efectos de envenenamiento observados en la aleación maestra de Al-Ti-B también concuerdan bien en esta teoría. Los primeros trabajos de Courdurier⁶ y Eustethopoulos⁷ han mostrado también que la composición interfacial sólido / líquido juega un rol clave en sitios de nucleación heterogénea para que esta sea efectiva. Sin embargo, no existe un soporte experimental para la teoría de hipernucleación. Además Johnes³⁷ sugirió que existe un gradiente de actividad producido por la adición de TiB₂ a la fusión, la cual no es termodinámicamente correcta así como el potencial químico y la actividad tienen que ser constantes al equilibrio.

1.4.5 Teoría de nucleación duplex.

Esta teoría fue originalmente propuesta por Mohanty³⁹ y con evidencia convincente ha sido probada por Schumacher, Greed y colaboradores⁴⁰, Mohanty³⁹ ha estudiado el comportamiento de el refinamiento de grano de partículas TiB₂ adheridas directamente a la fusión de aluminio teniendo diferentes concentraciones de titanio, observaron que la ausencia de titanio en la fusión de aluminio, El TiB₂ no actúa como un sitio de nucleación y es llevado a los bordes de grano. Incluso en una concentración hipoperitética de titanio, se observaron capas ricas en titanio similares (TiAl₃ presumiblemente) en las partículas de TiB₂. Schumacher y Greed⁴⁰ agregaron aleación maestra de Al-Ti-B a bazos de Al, Ni, Y, Co y encontraron que los boruros están cubiertos por una capa de TiAl₃, la cual por turno se cubrieron de aluminio. Así los resultados sostienen la teoría de Mohanty³⁹, otros investigadores también han soportado esta teoría.

Schumacher y Greed⁴⁰ han hecho observaciones directas de eventos de nucleación en sustratos de TiB₂ y encontraron que la nucleación de α (Al) ocurre únicamente en (0001) facetas de TiB₂ las cuales tienen una capa superficial de TiAl₃. Sin embargo, la razón de la formación de tales capas no es clara todavía.

1.4.6 Teoría del soluto

La teoría del soluto formalizada por Johnsson y colaboradores³³, sugieren que tanto nucleantes como solutos segregados influyen el refinamiento de grano. La extensión de segregación es medida en términos de un factor de restricción de crecimiento (GFR por sus siglas en ingles). De hecho el rol de los solutos como elementos que restringen el crecimiento fue realizado mucho antes y el rol del titanio como refinador de grano ha sido atribuido a su fuerte tendencia a segregar. Maxwell y Hellawell ²⁵han mostrado que el número de granos por unidad de volumen (N_V^G) aumenta con el número de partículas por unidad de volumen (N_V^P) únicamente aumenta a un valor crítico y alcanza una saturación mas allá de este valor, como se muestra en la figura 1.21. Esto significa que mas allá de un valor crítico de (N_V^P), todas las partículas adicionales no actúan como sitios de nucleación potencial.

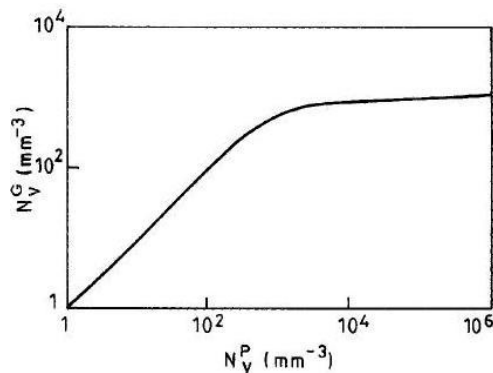


Fig1.21 Número de granos por unidad de volumen (N_V^G) Vs numero de partículas por unidad de volumen (N_V^P) obtenidos utilizando el procedimiento de cálculos de Maxwell Hellawell para aleaciones Al-0.15Ti con ángulo de difracción θ de 7° y rapidez de enfriamiento de 0.5ks^{-1}

La rapidez de crecimiento es conocida por estar inversamente relacionada a los parámetros de subenfriamiento constitucional, y k ($= C_s/C_l$, donde C_s y C_l son las concentraciones de solutos de el sólido y el liquido respectivamente en la interfase) es el coeficiente de partición de equilibrio. Cuando este paramento es grande, La rapidez de crecimiento (y por tanto el calor latente involucrado) es pequeña, así permitiendo que un gran número de sustratos actúen como sitios de nucleación. Lo contrario es verdad cuando el valor de restricción de crecimiento es pequeño. Así, el valor crítico de (N_V^P) depende mucho del factor de restricción de

crecimiento. En el caso de titanio, Zirconio, y Cromo, a la composición peritética los factores de restricción de crecimiento son 31, 5y 0.5 respectivamente, los cuales claramente sugieren que el titanio es un elemento que restringe mejor el crecimiento (refinador de grano eficiente) que el zirconio o el cromo. A niveles de adición típicos de 0.01 % Ti, El factor de restricción de crecimiento es 2.1, mientras que para niveles de boro de 0.001 % este es únicamente 0.02, lo cual sugiere que el boro no es un elemento que restrinja fuertemente el crecimiento de grano como el titanio.

Pearson y Kearns⁴¹ han mostrado que el tamaño de grano de aluminio decrece asintóticamente con el factor de restricción de crecimiento, como se muestra en la figura 1.22. En presencia de algunos elementos en la aleación el factor de restricción de crecimiento se toma como la suma de los factores de restricción de crecimiento para los elementos individuales, lo cual significa que intersecciones ternarias y otras multicomponentes entre los solutos son descartadas.

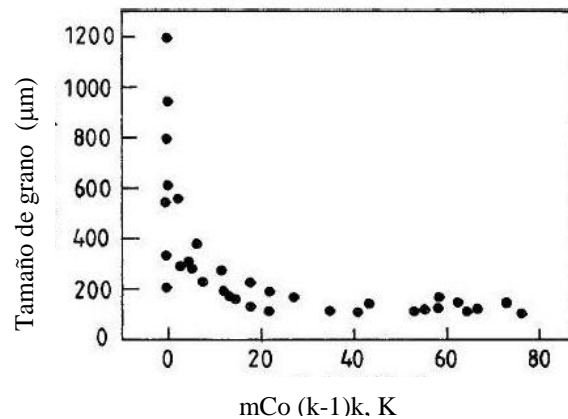


Fig. 1.22 influencia de el factor de restricción de crecimiento ($mCo (k-1)k$) en el tamaño de grano de Al en varias aleaciones diluidas de Al.

Johnsson³³, Maxwell y Hellowell²⁵ argumentaron que el TiB_2 actúa como un buen nucleante una vez que la fusión tiene algo de titanio, lo cual provee suficiente subenfriamiento a el TiB_2 para que sea un buen sustrato para aluminio. Algunos estudios recientes sobre el efecto de impurezas también sustentan esta propuesta. El ineficiente refinamiento de grano alcanzado por aleaciones maestras de Al-B en aluminio, mientras que las mismas aleaciones maestras son eficientes en el caso

de aleaciones Al-Si, puede ser posiblemente debido a las restricciones de crecimiento del silicio.

La tabla 2 resume las características de las teorías propuestas para explicar el mecanismo de refinamiento de grano. La revisión literaria sugiere que ninguna de estas teorías puede dar un razonamiento detallado de todas las observaciones experimentales. Existe algo más que un solo mecanismos de operación durante el refinamiento de grano, el cual por turno puede depender del nucleante o del refinador de grano utilizado, y de las condiciones alas cuales ha sido empleado. Además, más trabajos sistemáticos con respecto a esto son necesarios para formular un mecanismo de refinamiento de grano aceptable.

Tabla 2 Resumen de teorías importantes de refinamiento de grano, en cuanto a la comprensión de la nucleación y el efecto de el soluto.

Sustratos nucleantes	Efecto de el soluto en el desempeño del refinamiento de grano
Núcleos paradigmáticos Carburos /boruros En boruros y carburos	Ninguno excepto algunos sugieren al Ti como un poderoso segregante que restringe el crecimiento de grano, lo que permite eventos de nucleación posteriores
Diagrama de fase /peritético Vía reacción peritética	El Ti esta presente para formar Al_3Ti , el cual actúa como nucleante.
Carcasa peritética En Ti rico en carcasa de boruros vía reacción peritética	El Ti titanio esta presente en la carcasa de boruros después de la disolución de Al_3Ti a la concentración peritética
Hipernucleación En boruros	El Ti se segrega por debajo en un gradiente de actividad hacia lo boruros para proveer de una interfase adecuada por nucleación de $\alpha(Al)$
Nucleación duplex En Al_3Ti , el cual se forma en la superficie de partículas TiB_2	El Ti esta presente para segregar TiB_2 en un gradiente de actividad para formar Al_3Ti en la superficie , el cual nuclea entonces $\alpha(Al)$
Soluto paradigmático El subenfriamiento conduce a los boruros (o otras partículas)	Los solutos afectan el crecimiento de las partículas y acumula constantemente en la zona de subenfriamiento en frente de la interfase. Esta zona subenfriada facilita la nucleación y los nuevos granos hacen lo mismo al siguiente grano. La forma y magnitud de la zona constitucionalmente subenfriada depende de el crecimiento de las dendritas , la cual es afectada por el soluto , la cual afecta el subsecuente comportamiento de nucleación

1.5 FENOMENOS DE DECAIMIENTO Y ENVENENAMIENTO

En algunos casos, si la fusión se mantiene por un largo tiempo después de la adición de el refinador de grano pero antes de vaciar, la colada desarrolla una estructura gruesa preferiblemente, distinta a una estructura de grano fina, la cual es observada si la fusión es vaciada en un periodo corto después de la adición de el refinador de grano. Este fenómeno es usualmente referido a un decaimiento. En algunos casos la extensión del decaimiento puede ser muy larga, resultando en una estructura de grano completamente columnar. Esto significa que el número de sitios de nucleación potenciales decrecen con el tiempo. Esto se atribuye generalmente a la disolución o al estancamiento / flotación (o ambos) de partículas nucleantes durante permanencias prolongadas del metal liquido tratado.

Ciertos elementos, llamados envenenantes entre los que se encuentran Cr, Zr, Li, y altos niveles de Si, reportaron tener un efecto adverso en la eficiencia de refinamiento de grano de aleaciones maestras de Al-Ti-B bajo ciertas condiciones. La presencia de tales elementos en una aleación de aluminio resulta en granos mucho más gruesos comparados con los tamaños de grano obtenidos en su ausencia en la adición de un refinador de grano.

El término de efecto de envenenamiento es utilizado en la literatura cuando en una aleación de aluminio es difícil de refinar el grano, debido a la presencia de ciertos elementos de aleación. Brisch y Fischer⁴² han, sin embargo, observado que el cromo en pequeñas cantidades (0.2%) en HPA (alta pureza de aluminio), podría ayudar en el refinamiento de grano con aleaciones maestras de Al-5Ti-1B.

Resultados experimentales reportados en la literatura sugieren que el efecto de envenenamiento es causado por la interacción de los elementos aleantes con los constituyentes del refinamiento de grano, el cual incrementa con el aumento en el tiempo de permanencia.

La interacción de los elementos envenenantes con los constituyentes de refinamiento de grano de un refinador de grano puede llevar a la formación de aluminuros, boruros, silicatos complejos, los cuales posiblemente no puedan nuclear aluminio durante la solidificación.

1.6 MACRO-MICRO MODELADO DE LA SOLIDIFICACIÓN DE ALEACIONES METÁLICAS.

El modelado de la solidificación ha surgido como una necesidad de desarrollo a través de la comprensión del fenómeno de solidificación, modelos matemáticos que simulen la influencia de parámetros de proceso sobre la calidad del producto de fundición, lo cual resulta en una disminución de costos y tiempo en la búsqueda de mejoras en la industria. Es así como se ha desarrollado y tenido gran aceptación una gran cantidad de software para computadora para la industria de la fundición, radicando su uso primordialmente en el diseño de proceso, control de calidad y predicción de propiedades.

El propósito del modelado de la solidificación de piezas coladas por fundición es generar una descripción espacial (posición) y temporal (Tiempo) del movimiento de el frente de solidificación o interfase sólido – líquido, ya que repercute directamente en las características estructurales del producto final obtenido por métodos de fundición directa. La descripción del frente de solidificación se puede realizar en tres niveles:

Nivel macroscópico (macro estructural):

Comprende del orden de mm. a m. Las características estructurales presentes a este nivel son la contracción del metal, la macro segregación, las grietas, la porosidad, la calidad superficial, etc., las cuales influyen directamente en las propiedades y en la calidad del producto de fundición. Generalmente, es a este nivel donde se determina la aceptación o rechazo del producto final en la industria.

Nivel microscópico (micro estructural):

Comprende del orden de μm a mm. las características estructurales presentes a este nivel son la micro segregación, el tamaño de grano, la morfología del grano (equiaxial o columnar), el espaciamiento dendrítico (primario y secundario), la cantidad de inclusiones, la micro porosidad, etc., las cuales influyen principalmente en las propiedades mecánicas del producto.

Nivel atómico (nano estructural):

Comprende del orden de nm. Las características estructurales pendientes a este nivel son los defectos lineales, los puntuales y de superficie (vacancias, átomos intersticiales y sustitucionales, dislocaciones, límites de grano, maclas, etc.,) los cuales influyen principalmente en propiedades eléctricas y mecánicas del producto de fundición.

Los modelos que buscan simular la solidificación pueden ser ubicados dentro de tres generaciones, de acuerdo al estado pasado, actual y futuro del conocimiento. En la primera generación de los modelos de solidificación, la descripción cuantitativa del frente de solidificación se realiza a través de la solución numérica de los fenómenos macroscópicos de transporte. La mayor parte de los esfuerzos realizados en las últimas tres décadas pertenecen a esta generación.

La segunda generación de modelos de solidificación está constituida por los modelos que acoplan la descripción cuantitativa (a escala macroscópica) de los fenómenos de transporte, con la descripción microscópica de la solidificación mediante la introducción de la cinética de formación de los micro constituyentes. A este tipo de modelos se les ha denominado macro-micro modelos y su aparición se dio formalmente hasta mediados de la época de los ochenta.

La tercera generación de modelos de solidificación son aquellos que además de considerar aspectos macroscópicos y microscópicos en la descripción del frente de solidificación, como en la segunda generación, toma en cuenta la evolución del sistema a escala atómica. Estos modelos requieren tecnología de punta en el ámbito de la computación, ya que para poder simular 1mm^3 de metal se requiere de al menos 10^{11} átomos.

Un modelo que pretenda describir en su totalidad, la solidificación y el enfriamiento de una pieza colada por fundición directa, debe considerar lo que acontece en el sistema tanto a escala macroscópica como microscópica, es decir, contemplar tres aspectos fenomenológicos fundamentales:

- 1) fenómenos de transporte.
- 2) Cinética de transformaciones de fase.
- 3) Mecánica del estado sólido.

No obstante, la construcción de un modelo que acople todos los aspectos mencionados es muy complicada, dado que dicha implementación dista mucho de ser algo trivial.

Un macro – micro modelo MT-TK de solidificación, es aquel que acopla al micro modelo de solidificación de la cinética de transformación de fase (TK) el macro modelo de transferencia de calor con cambio de fase (MT).

Para la elaboración de macro micro modelos de solidificación, la metodología que ha sido planteada en los últimos años puede ser clasificada en dos corrientes principales: macro–micro modelado determinístico y macro micro modelado determinístico – probabilística.

La idea básica que se muestra en el desarrollo de los modelos determinísticos radica en la incorporación de los aspectos de la cinética de solidificación y transferencia de calor, relacionados con la aleación y el sistema metal molde bajo estudio, dentro de las ecuaciones obtenidas al aplicar el principio de conservación de energía, asumiendo que el principal mecanismo de transferencia de calor es la conducción.

El acoplamiento entre el modelo macroscópico de transferencia de calor y el modelo microscópico de cinética de solidificación se realiza a través del término de generación de calor latente de solidificación Q_{RT} presente en la ecuación de conservación de energía.

Esta incorporación se puede realizar una vez que se conoce la dependencia funcional de la fracción sólida con respecto a la posición y el tiempo, $f_s(x, t)$, la cual puede ser obtenida a partir de el análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora o por leyes de nucleación y crecimiento.

La principal limitación de los modelos determinísticos es que ignoran los aspectos discretos y cristalográficos asociados a crecimiento dendrítico.

Otra ruta alternativa para la evolución micro estructural es a través de el cálculo probabilístico.

Los modelos probabilísticos tienen la ventaja de que los granos individuales están identificados y por ende la evolución de su forma y su tamaño puede ser realizada a lo largo del proceso ; así mismo, toda la información micro estructural puede ser

desplegada gráficamente como morfología de grano, dirección cristalográficas de el crecimiento de grano, zonas de transición columnar –equiaxial, etc. Sin embargo, aun los modelos probabilísticos presentan dificultades para proporcionar información precisa de la evolución, estructural de interés.

1.6.1 Macro modelo de la transferencia de calor con cambio de fase (MT).

En el ámbito macroscópico se requiere resolver la ecuación de transferencia de calor, y generalmente se asume que el mecanismo controlante es la conducción de calor y se incorpora el efecto de calor latente, siendo la expresión a resolver la eq 1.6:

$$\nabla[K(T)\nabla T(x,t)] + Q_{TR} = \rho C_p(T) \frac{\partial T}{\partial t}$$

con (1.6)

$$Q_{TR} = L \frac{\partial f_s(x,t)}{\partial t}$$

Donde $T(x,t)$ es el perfil de temperaturas, t es el tiempo, $K(T)$ es la conductividad térmica ρ es la densidad, $C_p(T)$ es la capacidad calorífica, Q_{TR} es el flujo de calor que se genera en el metal debido a la solidificación, L es el calor latente de fusión por unidad de volumen y $f_s(x,t)$ es la fracción sólida esta ecuación es valida cuando el metal sufre transformaciones de fase, en caso de que no exista esta, el término Q_{TR} es nulo.

Para resolver la ecuación es necesario definir las condiciones de frontera e iniciales de interés, y además conocer la evolución de la fracción sólida como una función de la posición y el tiempo.

Para conocer la historia térmica del sistema se recurre a la siguiente simplificación: $f_s(x, t)$ cambia a $f_s(T)$, y posteriormente se emplea un modelo de microsegregación, el cual describe la manera en que se efectúa la distribución de soluto entre la fase sólida y líquida conforme transcurre la solidificación.

El modelo más simple es proporcionado por la regla de la palanca que resulta de asumir una difusión total de soluto en el sólido y un mezclado perfecto en el líquido remanente durante la solidificación. En orden de complejidad, el siguiente modelo

de microsegregación es el modelo de Scheil, el cual considera una difusión nula de soluto en la fase sólida y un mezclado perfecto en el líquido.

No obstante que se han desarrollado diversos modelos de micro segregación mucho mas complejos, tal como el de Brody Flemings, Clyne y Kurz, Ogilvy y Kirkwood y Kobayashi, no es posible predecir la historia térmica del sistema, especialmente la recalcificación, ni aspectos micro estructurales asociados a micro estructuras equiaxiales, como el tamaño de grano, los espaciamientos dendríticos y eutécticos, las fracciones de volumen de cada fase o la morfología de los productos de solidificación.

Lo anterior se debe a que la cinética de solidificación juega un papel muy importante en la evolución térmica y micro estructural de las fases presentes durante la solidificación de una aleación metálica, por lo cual, para mejorar la precisión en la predicción de los modelos enfocados a predecir lo que ocurre durante la transformación de fase, es necesario resolver la ecuación anterior a partir del conocimiento de la evolución de la fracción sólida en función de el tiempo y la posición, $f_s(x,t)$.

1.6.2 Micro modelado de la solidificación de la cinética de transformación de fase (K T)

Como se habrá notado en el desarrollo del macro modelado de transferencia de calor con cambio de fase (MT), la fracción sólida (f_s), que es función de la posición y el tiempo, se asume que depende de la temperatura. Para lo cual se utiliza un modelo de macro segregación.

Basándose en una aproximación del micro modelado de la cinética de transformación de fase (KT), es posible determinar la fracción sólida en función del tiempo y la posición, $f_s(x, t)$. Al menos dos caminos son posibles:

- 1) A partir del método de análisis térmico: Análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora (CA-CCA).
- 2) A partir de leyes de nucleación y crecimiento.

1.7 METODO DE ANALISIS TÉRMICO

Análisis de curvas de enfriamiento asistido por computadora (CA-CCA). Este método se apoya en el método de Newton y calcula la evolución de la f_s durante la solidificación a partir del procesamiento numérico de las curvas de enfriamiento obtenidas experimentalmente.

Mediante este método de análisis térmico se obtiene la f_s como una función de la temperatura $f_s(T)$, como en el caso de los modelos de microsegregación, lo cual confiere una solución más precisa a la simulación de solidificación. Mediante la interpolación de datos experimentales de la curva de enfriamiento, se puede obtener una expresión de la forma:

$$\frac{df_s}{dt} = at + b \quad (1.7)$$

Donde a y b son funciones de dT/dt y son constantes para una curva de enfriamiento dada. Es así como se obtiene una expresión de df_s/dt necesaria para la ecuación 1.6. La principal limitación de este método reside en que las características microestructurales del producto de fundición no pueden ser predichas directamente

1.8 USO DE MODELOS DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO

La obtención de $f_s(x, t)$ a través de modelos determinísticos se basa en la solución de la ecuación de continuidad sobre un elemento de volumen. Primero la pieza a solidificar es dividida en elementos de macro volumen dentro de los cuales se asume que la temperatura es uniforme. Cada uno de esos elementos es subdividido en micro volúmenes, típicamente esféricos, basados en una ley de nucleación. Dentro de cada uno de esos elementos de macro volumen, se considera que un solo grano esférico está creciendo a una velocidad determinada por consideraciones cinéticas.

Para la simulación de la evolución de la fracción sólida durante la solidificación equiaxial dendrítica o eutéctica se parte de tres suposiciones básicas:

- I) todos los granos que han nucleado permanecen hasta el final del proceso (se desprecia la coalescencia y disolución de granos durante el crecimiento)
- II) una vez nucleados, los granos permanecen en posiciones fijas (la velocidad de la fase sólida es nula).
- III) los granos que crecen adoptan una geometría esférica. bajo estas condiciones, un elemento de macro volumen dado, ubicado dentro de la pieza metálica y durante la solidificación, la fracción sólida local promedio es :

$$f_s(x,t) = N(x,t) * \frac{4}{3} \pi R^3(x,t) \quad (1.8)$$

$N(x,t)$ = es el número de granos por unidad e volumen

$R(x,t)$ = es el radio promedio de los granos presentes en ese elemento de macro volumen.

La eq 1.8 es únicamente valida al inicio de la solidificación, ya que a medida que la fracción sólida incrementa, existe un efecto de retardo en el crecimiento de los granos, a consecuencia de la interacción entre granos en crecimiento. Este efecto es conocido como ínter bloqueo entre granos en crecimiento o empalmamiento. Uno de los tratamientos que con más frecuencia se incluye en los modelos microscópicos de cinética de solidificación reside en considerar que el área efectiva entre granos sólidos y el líquido remanente esta ponderado por el término $1-f_s$.

Con lo anterior, la ecuación 1.6 se modifica y la fracción sólida promedio presente en dicho elemento de macro volumen, tomando en cuenta el empalmamiento entre granos de crecimiento, esta dado por la ecuación Jonson Mehl o Avrami,

$$f_s(x,t) = 1 - \exp\left(-N(x,t) \frac{4}{3} \pi r^3(x,t)\right) \quad (1.9)$$

El cálculo de N y R se realiza empleando respectivamente, modelos de nucleación y crecimiento

Dentro del micro modelado de la solidificación de la cinética de transformación de fase (KT), la evaluación de las leyes de nucleación para calcular la densidad de granos es el punto menos evolucionado.

Se han desarrollado dos modelos basándose en la teoría de la nucleación heterogénea: nucleación continua e instantánea, aunque éstos son empíricos en esencia y sus parámetros dependen de las condiciones en que se efectúa la experimentación.

El modelo de nucleación continua asume una dependencia continua de N, número de núcleos activos por unidad de volumen de metal, con respecto a la temperatura del líquido subenfriado. Adicionalmente, se supone que la nucleación termina en el momento en el que el líquido remanente alcanza su máximo subenfriamiento.

Por otra parte, el modelo de nucleación instantánea asume una nucleación instantánea de sitios de nucleación, es decir, todos los núcleos se generan al momento en el que el líquido subenfriado alcanza la temperatura de nucleación.

Se han propuesto diferentes relaciones matemáticas para describir esta dependencia que correlaciona la velocidad de nucleación, dN/dt con el subenfriamiento o con la velocidad de enfriamiento o la temperatura.

En la tabla siguiente se presenta un resumen de los parámetros que tienen que ser experimentalmente evaluados o asumidos.

A continuación se presentan las propiedades termo físicas efectivas utilizadas en el programa de cómputo:

Propiedades termo físicas y parámetros	
CpL (J/mol °C)	1097
Cps (J/mol°C)	1176
Densidad (Kg/m ³)	2470
ΔH_f (J/kg)	384615
Si (% wt)	7
T _E (°C)	575
T _F (°C)	620
T _o (°C)	25
Δt (seg)	0.1

Capítulo 2

Macro-micro modelo de solidificación propuesto

En este capítulo se describen los aspectos más relevantes del modelo, el cual es elaborado utilizando un enfoque global. El modelo ha sido planteado con el propósito de que nos permita describir de una forma adecuada los aspectos involucrados generalmente dentro de la solidificación hipoeutéctica, sin dejar a un lado los aspectos microscópicos como son la nucleación y el crecimiento que ocurren dentro del metal durante la solidificación.

Los aspectos microscópicos tienen una relevancia considerable, pues traducidos a través del modelo cinético de solidificación ayudan a distinguir ciertas zonas de interés en la curva de enfriamiento. Como lo es el subenfriamiento primario, de importancia fundamental para este proyecto.

Por todo ello se decidió realizar un macro-micro modelo de solidificación, así llamado por el acoplar un micro-modelo de nucleación y crecimiento, dentro de un macro-modelo de transferencia de calor, por medio del término de generación de calor asociado con la transformación de fase.

Por otro lado se ofrece una descripción por etapas de lo ocurrido durante el enfriamiento y la solidificación del sistema la cual incluye aspectos térmicos físicos, y cinéticos, así como las consideraciones, suposiciones, y excepciones tomadas en cada una de las etapas

2.1 DESARROLLO DEL MODELO

El modelo desarrollado para este trabajo es un macro-micro modelo de solidificación para una aleación A356, por lo que se hace un acoplamiento entre el micro modelo de solidificación y el macro modelo de transferencia de calor.

En el micro modelo de solidificación se simula la cinética de transformación de fase, y en el macro modelo se simula el transporte de energía con cambio de fase por lo que se define un término de generación de calor latente de solidificación.

Para su estudio se realizan pruebas en piezas de forma cilíndrica de una aleación A356 con una composición conocida.

Los moldes son de arena silica $\text{Na}_2\text{SiO}_4\text{-CO}_2$

Las siguientes suposiciones se tomaron en cuenta para el desarrollo del modelo mecanístico:

1. No existen gradientes térmicos, por lo que a cualquier tiempo la temperatura es uniforme en todo el metal.
2. No existen cambios de volumen durante la solidificación.
3. Las propiedades termo físicas del metal son constantes por lo que son independientes de la temperatura
4. El metal y el molde se consideran como un medio continuo.

En general existen dos rutas por las que se puede plantear el modelo, dependiendo si se toma en cuenta o no el gradiente térmico. La primera es la aproximación global en la cual no se toma en cuenta el gradiente térmico La segunda se conoce como aproximación infinitesimal en la cual se toman en cuenta los gradientes térmicos

Para los fines de este trabajo se tomo como ruta la aproximación global por ser suficiente para alcanzar los objetivos planteados.

El planteamiento del sistema macroscópico en estudio se realiza mediante un balance global de energía para obtener una respuesta promedio tanto térmica como micro estructural del sistema. Para tal efecto se considera una porción de metal de volumen V (m^3) el cual se encuentra en contacto con un molde entre los cuales existe un área de transferencia de calor A (m^2).

El balance macroscópico global quedaría de la siguiente forma:

$$A \frac{dq}{dt} + L \frac{dfs}{dt} = \rho_E C_{pE} V \frac{dT}{dt} \quad (2.1)$$

$$[Q_{SU}] + [Q_{TR}] = [Q_{AC}]$$

<p>Flujo de calor que abandona el metal hacia los alrededores.</p>	+	<p>Flujo de calor que se genera en el metal debido a la solidificación.</p>	=	<p>Flujo de calor que se acumula en el metal.</p>
--	---	---	---	---

El término Q_{TR} flujo de calor latente de solidificación, se emplea cuando existe un cambio de fase o sea durante el proceso de solidificación.

Para el presente modelo las interacciones térmicas existentes, entre el metal y el molde serán suplidas con un coeficiente global convectivo h_{∞} ($W/m^2\text{°C}$), por lo que la extracción de calor del sistema será tratada empleando este término.

El coeficiente convectivo global h_{∞} se obtiene a partir de las curvas de enfriamiento experimentales obtenidas con el adquisidor de datos y de la primera derivada, conocida como velocidad de enfriamiento (dT/dt), obteniendo mediante ajuste numérico una ecuación de la forma $y=a+bx^c$

Para efectos del planteamiento del modelo se considera que el proceso de enfriamiento y solidificación se lleva a cabo en cuatro etapas las cuales son ilustradas en la curva de enfriamiento de la figura 2.1.

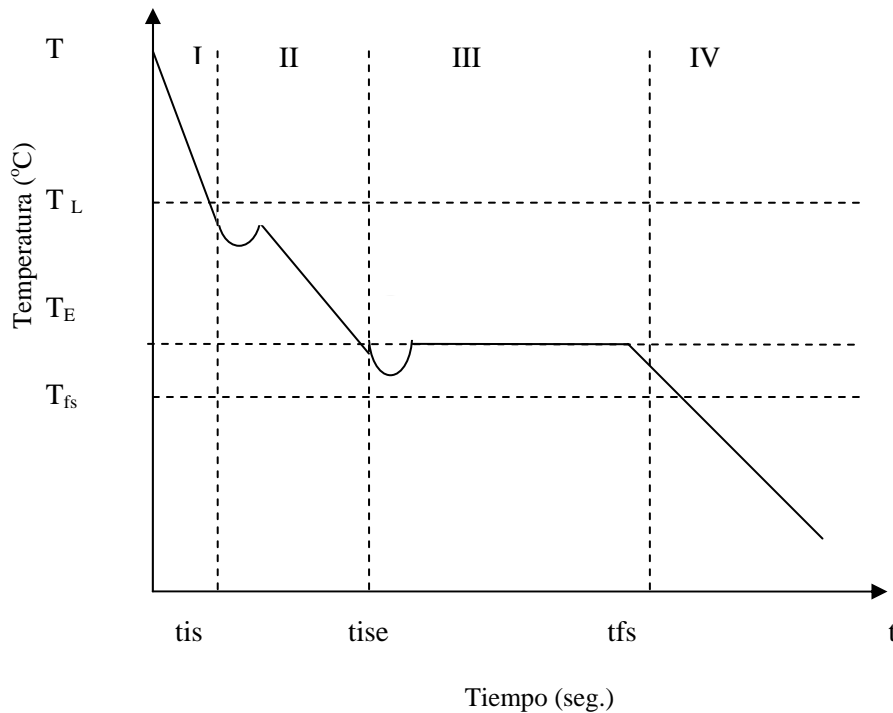


Figura 2.1 representación grafica de una curva de enfriamiento en la cual se muestran las etapas en que será dividida para su estudio

Donde:

- Tiempo de inicio de solidificación (t_{is}). Marca el fin de la etapa I y el inicio de la etapa II.
- Temperatura liquidus. (T_L) la cual es determinada por la composición de la aleación. Es la Temperatura que marca el inicio de la etapa II durante el enfriamiento.
- Temperatura eutéctica, (T_E). Durante el enfriamiento marca el inicio de la etapa III al tiempo t_{ise} .
- Tiempo de inicio de la solidificación eutéctica, (t_{ise}).
- Tiempo final de solidificación (t_{fs}) el tiempo al cual se agota el líquido remanente y finaliza la solidificación en la etapa III y se da el inicio de la Etapa IV de enfriamiento del sólido.

A continuación se dan las condiciones en las que prevalece cada una de las etapas, así como una breve descripción de las mismas:

Etapa I	$T_{MO} \rightarrow T_L$	$0 \leq t \leq t_{is}$	Enfriamiento del líquido.
Etapa II	$T_E \leq T \leq T_L$	$t_{is} \leq t \leq t_{ie}$	Solidificación de la fase primaria (proeutéctica)
Etapa III	$T < T_E$	$t_{ie} \leq t \leq t_{fs}$	Solidificación eutéctica
Etapa IV	$T \leq T_{fs}$	$t > t_{fs}$	Enfriamiento del sólido

- I. Enfriamiento de la fase líquida. Esta es una etapa de enfriamiento en la cual no hay solidificación y el metal transfiere calor sensible hacia sus alrededores hasta alcanzar la temperatura de liquidus.
- II. Solidificación de la fase primaria proeutéctica. En esta etapa se desarrolla la solidificación de la fase primaria que constituye la formación de granos equiaxiales dendríticos, la cual finaliza cuando el sistema alcanza la temperatura de máximo subenfriamiento eutéctico (T_{SE}). Cuando el metal alcanza la temperatura eutéctica T_E , inicia la nucleación del micro constituyente eutéctico, teniendo como sitios de nucleación a los brazos ínter dendríticos.
- III. Solidificación eutéctica. En esta etapa ocurre la solidificación del micro constituyente eutéctico proveniente del líquido remanente. la cual finaliza cuando la fracción sólida alcanza el valor unitario.
- IV. Enfriamiento de la fase sólida. En esta etapa solo se efectúa el enfriamiento de la aleación hasta alcanzar la temperatura ambiente.

2.2 DESARROLLO DEL MACRO-MICRO MODELO.

La estrategia para desarrollar al modelo consistió en plantear para cada etapa un balance global de energía y resolver numéricamente de manera secuencial las ecuaciones resultantes. A continuación se presenta el desarrollo del modelo.

Etapa I. Enfriamiento de la fase líquida.

El balance global de energía para esta etapa está representada por la siguiente ecuación.

Flujo de calor que abandona a la pieza de volumen V a través del área de enfriamiento A	=	Rapidez de cambio de la entalpía del cilindro de volumen V
---	---	--

$$-hA(T - T_{\infty}) = \rho_m C_{p_m} V \frac{dT}{dt} \quad (2.2)$$

La solución de la ecuación se realiza despejando (dT/dt) de la ecuación anterior y aplicando el método de Euler se obtiene la siguiente ecuación:

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left(\frac{dT}{dt} \right) * \Delta t \quad (2.3)$$

Donde $T^{t+\Delta t}$ representa la temperatura futura, T^t es la temperatura presente, (dT/dt) es la velocidad de enfriamiento definida por la ecuación y Δt representa el incremento de tiempo. Despejando de la ec. 2.2 se tiene:

$$\begin{array}{l} \text{despejando} \\ \frac{dT}{dt} = - \frac{h_{\infty} A (T - T_{\infty})}{\rho C_p V} \end{array} \quad (2.4)$$

Se asume un cilindro infinito por lo cual ninguno de los lados del cilindro resiente los efectos del calor del otro extremo y se define al modulo de enfriamiento M como:

$$M = \frac{\text{sup erficie}}{\text{perimetro}} = \frac{\pi r^2}{2\pi r}$$

$$= \frac{r}{2} \quad (2.5)$$

Sustituyendo la ecuación 2.5 en 2.4 y despejando

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{h\infty(T - T\infty)}{\rho C_p M}$$

$$\frac{dT}{dt} = -2 \frac{h\infty(T - T\infty)}{\rho C_p r}$$

Finalmente aplicando el método de Euler

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left(\frac{-2h\infty(T^t - T\infty)}{\rho C_p r} \right) * \Delta t \quad (2.6)$$

Etapa II. Solidificación de la fase primaria.

El balance global de energía para esta etapa esta representada por la ecuación.

Flujo de calor que abandona al cilindro + Flujo de calor latente que se gana por la solidificación primaria = Rapidez de cambio de la entalpía del sistema

$$- h\infty A(T - T\infty) + LF \frac{\partial fs}{\partial t} = \overline{\rho C_p V} \frac{dT}{dt}$$

donde (2.7)

$$\overline{C_p} = \frac{C_{p_L} + C_{p_s}}{2} \quad (2.8)$$

despejando dT/dt de 2,7

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-h\infty A(T - T\infty)}{\rho C_p V} + \frac{\rho V \Delta H_f}{\rho C_p V} \frac{\partial f_s}{\partial t}$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-2h\infty(T - T\infty)}{\rho C_{pr}} + \frac{\Delta H_F}{C_p} * \frac{\partial f_s}{\partial t}$$

donde

$$\frac{df_{sp}}{dt} = \frac{\Delta_{f_{sp}}}{\Delta t} = \left[\frac{f_{sp}^{i+1} - f_{sp}^i}{\Delta t} \right]$$

(2.9)

Por el método de Euler

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left[\frac{-2h\infty(T - T\infty)}{\rho C_{pr}} + \frac{\Delta H_F}{C_p} * \left[\frac{f_{sp}^{i+1} - f_{sp}^i}{\Delta t} \right] \right] * \Delta t$$

(2.10)

Para poder calcular dT/dt es necesario conocer a dfs/dt, que se obtiene del modelo de solidificación el cual consta de una parte de nucleación y otra parte, que se refiere al crecimiento de grano (crecimiento equiaxial dendrítico)

Con respecto a la nucleación se emplea el numero de núcleos calculados a partir del análisis metalográfico macroscopico de las probetas experimentales. Se determina el número de granos (núcleos) por unidad de superficie, N_s, núcleos/m² y se utiliza la siguiente relación estereográfica para obtener a N (N= numero de núcleos / m³):

$N = f N_s^{3/2}$ Donde f es una CTE = 0.89

Etapa III. Solidificación del eutéctico.

Cuando la temperatura alcanza la temperatura de máximo subenfriamiento (TSM), inicia la etapa III que corresponde a la solidificación del eutéctico, la cual finaliza cuando la fracción sólida alcanza el valor unitario. En esta etapa ocurre cambio de fase, por lo que se considera el término de generación de calor latente de solidificación donde f_s es la fracción sólida eutéctica.

Flujo de calor que abandona al cilindro + Flujo de calor latente que se gana por la solidificación eutéctica = Rapidez de cambio de la entalpía del sistema

$$-Ah\infty(T-T\infty)+L\frac{dfs}{dt}=\rho_m C_{p_m} V \frac{dT}{dt} \quad (2.11)$$

despejando

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{2h\infty(T-T\infty)}{\rho C_{p_r}} + \frac{\Delta H_f}{C_p} \frac{dfs}{dt}$$

donde

$$\frac{dfs}{dt} = \frac{\Delta f_s}{\Delta t} = \left[\frac{F_s^{j+1} - F_s^j}{\Delta t} \right] \quad (2.12)$$

aplicando

euler

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left(\frac{dT}{dt} \right) * \Delta t$$

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left[\frac{-2h\infty(T-T\infty)}{\rho C_{p_r}} + \frac{\Delta H_f}{C_p} * \left(\frac{F_s^{j+1} - F_s^j}{\Delta t} \right) \right] * \Delta t \quad (2.13)$$

Para conocer la evolución térmica del sistema, se despeja (dT/ dt) de la ecuación y se utiliza el micro-modelo de solidificación equiaxial eutéctica, para describir la evolución de la fracción sólida de la fase eutéctica f_s . La información sobre el micro-modelo se presenta mas adelante.

Etapa IV Enfriamiento del sólido.

Finalmente, el balance global de energía para esta etapa queda expresado por la ecuación 2.14. Esta ecuación diferencial se aplica para las condiciones de tiempo y temperatura establecidas previamente, y para $f_s=1$.

$$- Ah\infty(T - T\infty) = \rho_m C p_m V \frac{dT}{dt} \quad (2.14)$$

La solución de la ecuación se efectúa despejando (dT/dt) y empleando el método de Euler:

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{h\infty(T - T\infty)}{\rho C p M}$$

$$\frac{dT}{dt} = -2 \frac{h\infty(T - T\infty)}{\rho C p r}$$

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left(\frac{dT}{dt} \right) * \Delta t$$

$$T^{t+\Delta t} = T^t + \left[\frac{- 2h\infty(T - T\infty)}{\rho C p r} \right] * \Delta t \quad (2.15)$$

2.3 DESARROLLO DEL MICRO-MODELO

Los modelos de nucleación y lo modelos de crecimiento que contabilizan la interacción entre granos al final de la solidificación son los componentes principales de los modelos determinísticos los cuales son de gran utilidad para

llevar a cabo una aproximación del micro modelado de la solidificación de la cinética de transformación que hace posible la simulación de la cinética de solidificación equiaxial dendrítica y eutéctica.

2.3.1 *Cinética de la solidificación equiaxial dendrítica.*

Para el presente trabajo se asumen las siguientes consideraciones.

- La solidificación es equiaxial dendrítica.
- La nucleación es instantánea.
- La nucleación ocurre a una temperatura crítica de nucleación.
- Los núcleos crecen en forma esférica.

La densidad de núcleos activos es un parámetro, cuyo valor depende del potencial de nucleación y de la velocidad de enfriamiento. Con respecto a este último aspecto, se reporta en la teoría valores experimentales de conteo de granos dendríticos como una función de la velocidad de enfriamiento, los cuales se pueden procesar en ecuaciones de la forma:

$$N_i = a * \left(\frac{dT}{dt} \right)^b \quad (2.16)$$

Donde:

- N_i = es el número de núcleos por unidad de volumen (m^{-3})
- (dT/ dt) = es la velocidad de enfriamiento del metal al inicio de la solidificación.
- a y b son parámetros de la aleación

Para el presente trabajo, el crecimiento de grano (crecimiento equiaxial dendrítico) Se representa de la siguiente forma:

$$N = f N_s^{3/2} \quad (2.17)$$

Donde f es una constante = 0.89

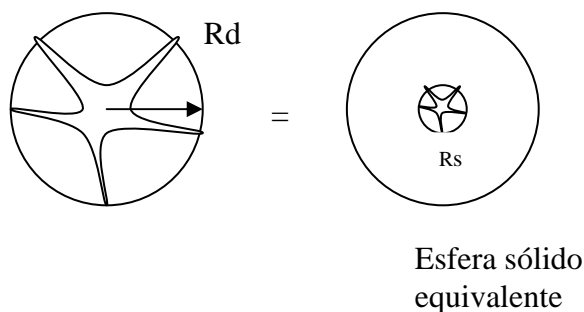
N = esferas sólidas que crecen simultáneamente en el liquido elemental.

N_s = es un valor obtenido experimentalmente por medio del conteo de granos

Para el modelo de crecimiento se explica mediante un modelo de cinética de crecimiento de granos equiaxiales dendríticos.

En el cual se asumen las siguientes suposiciones

- La dendrita crece dentro de una esfera de radio R_d .
- La dendrita es parcialmente sólida y con radio instantáneo R_g , establecido por la suposición de la punta de la dendrita en crecimiento, esta dendrita es sustituida por una esfera sólida equivalente, de radio R_s que contiene la misma cantidad de sólido.
- El crecimiento de esta esfera equivalente se debe a la sobresaturación, indicada por el numero de Peclet solutal,



La velocidad de crecimiento se expresa de la siguiente forma:

$$\left(\frac{dR_s}{dt}\right)_i = M_d * (C^* - C_a)^2 \quad (2.18)$$

$$M_d = \frac{Dm_L}{\pi^2\Gamma * (k_0 - 1) * C_0} \quad (2.19)$$

Donde:

M_d = constante de crecimiento (m/ s %wt²),

D = coeficiente de difusión en el liquido (m²/ s),

Γ = coeficiente de Gibbs Thomson (mK),

k_0 = coeficiente de partición,

C_0 = concentración inicial de soluto en la aleación (% wt),

m_L = pendiente de la línea del liquidus (°C/ % wt),

C^* = concentración de soluto en la interfase sólido-liquido (% wt)

C_a = concentración de soluto promedio en el liquido remanente (% wt).

- C^* composición del soluto en el liquido remanente asumiendo un mezclado perfecto en el liquido y una difusión nula en el sólido (modelo de Scheil - Gulliver)

$$C^* = \frac{T_i - T_F}{m_L} \quad (2.20)$$

Donde:

T_F = temperatura de fusión del metal puro (°C)

T = temperatura calculada en el paso de calculo anterior (°C)

- La interfase sólido liquido de la esfera equivalente es en todo momento una superficie de isoconcentración, que presenta precisamente la concentración de equilibrio C^* .

- Durante la solidificación de la esfera equivalente, se considera difusión nula de soluto en el sólido y mezclado perfecto en el líquido, de donde se calcula C_a partiendo de la fracción sólida previa y de la ecuación de Sheil-Gulliver como:

$$C_a = C_o * (1 - f_s^i)^{(k_o-1)} \quad (2.21)$$

Donde f_s^i es la fracción sólida extendida calculada en el paso de cálculo anterior.

Para tomar en cuenta el efecto del ínter bloqueo entre granos en crecimiento, la nueva fracción sólida, asociada al nuevo radio de esfera sólida equivalente, se calcula utilizando la ecuación de Jonson Mehl, definida como:

$$f_{SP}^{i+1} = 1 - \exp(-f_{SD}^{Ex}) \quad (2.22)$$

$$f_{SD}^{Ex} = \frac{4}{3} \pi N_d (R_s^{i+1})^3 \quad (2.23)$$

$$R_s^{i+1} = R_s^i + \left(\frac{dR_s}{dt} \right)_i * \Delta t \quad (2.24)$$

Donde:

R_s = radio de la esfera sólida equivalente (m)

f_{SD}^{Ex} = fracción sólida extendida, asociada al sólido de la fase primaria.

Durante la etapa II el sistema evoluciona disminuyendo su temperatura hasta alcanzar la temperatura eutéctica, T_E , momento en el cual es necesario contabilizar la fracción sólida del eutéctico, f_{SE} .

2.3.2 Cinética de la solidificación equiaxial eutéctica.

En este trabajo se asume que el micro constituyente eutéctico, participante en el macro-micro modelado, solidifica bajo una estructura equiaxial. Para tal efecto se considera un modelo de nucleación instantánea, cuya suposición es que la totalidad de sitios de nucleación presentes por unidad de volumen de metal líquido nuclean instantáneamente a la temperatura crítica de nucleación y posteriormente crecen adoptando una forma esférica.

La densidad de granos eutécticos es una constante cuyo valor depende del potencial de nucleación y de la velocidad de enfriamiento. En la literatura se reporta la siguiente expresión en la cual se muestra una relación parabólica entre el número de núcleos activos y la velocidad de enfriamiento en el instante en que el volumen de control alcanza la temperatura eutéctica:

$$N'_i = \left[a + b * \left(\frac{dT}{dt} \right)_{T_e}^2 \right] \quad (2.25)$$
$$a = 628200$$
$$b = 3.814$$

Donde:

Los parámetros a y b corresponden a los valores establecidos para la aleación A356

N_i = número de núcleos activos por unidad de área.

El número de núcleos por unidad de volumen se obtiene de la siguiente expresión:

$$N_i = 0.87 * \left[(N'_i)^{1.5} \right] \quad (2.26)$$

El modelo de crecimiento empleado en este trabajo que nos permite modelar la cinética de crecimiento de los granos equiaxiales eutécticos es expresado por la velocidad de crecimiento de la esfera sólida equivalente, dada por la siguiente ecuación:

$$\left[\frac{d R_e}{dt} \right]_t = \mu * (\Delta T_e^i)^2$$

$$\Delta T_e^i = (T_e - T_M^i) \quad (2.27)$$

Donde:

μ = El coeficiente de crecimiento del micro constituyente eutéctico (m/ s°C²)

T_M = temperatura del liquido remanente calculada en el paso de calculo inmediato anterior (°C).

El valor del coeficiente de crecimiento es de $\mu=8.37*10^{-08}$ m / s°C².

Para tomar en cuenta el efecto del ínter bloqueo entre granos en crecimiento, la nueva fracción sólida, asociada al nuevo radio de esfera sólida equivalente, se calcula utilizando la ecuación de Jhonson Mehl, definida como:

$$f_{SE} = 1 - \exp(- f_{SE}^{Ex}) \quad (2.28)$$

$$f_{SE}^{Ex} = \frac{4}{3} \pi * N_i * (R_E^{i+1})^3 \quad (2.29)$$

$$R_E^{i+1} = R_E^i + \left[\frac{d R_e}{dt} \right]_i * \Delta t \quad (2.30)$$

Donde:

R_E = radio de la esfera sólida equivalente (m).

f_{SE}^{Ex} = fracción sólida extendida, asociada al sólido del eutéctico.

Durante la etapa 2 el sistema evoluciona incrementando la fracción sólida hasta alcanzar la unidad, momento en el cual se agota el liquido remanente y finaliza la solidificación.

Capítulo 3

Desarrollo experimental:

3.1 GENERALIDADES

Con el fin de contrastar las predicciones del modelo propuesto con la realidad se procedió a montar un procedimiento experimental que nos permitió obtener datos reales con los cuales poder verificar la cercanía de nuestro modelo con un proceso real, así como verificar si las consideraciones asumidas son lo suficientemente aproximadas para que el modelo describa adecuadamente al proceso real.

Todo comienza con la elección de un refinador de grano adecuado para la aleación, que promueva las condiciones necesarias para el refinamiento de grano que para el caso de aleaciones A356 el agente refinador más usual es el titanio por lo que se decidió utilizar este elemento como agente refinador.

En este trabajo se varían los niveles de titanio de forma tal, que sea posible visualizar, mediante un macro ataque el nivel de refinación alcanzado por el grano. La forma de agregar el Ti a la aleación A356, fue mediante el uso de aleación maestra (Al-5Ti-1B). La cual fue seleccionada entre diferentes aleaciones maestras por su eficiencia en el refinamiento de grano.

Al adicionar el Ti en forma de aleación maestra es necesario calcular la cantidad de aleación maestra Al-5Ti-1B que contenga el Ti necesario que se desea adicionar a una aleación A356. Este cálculo se realiza mediante la relación de masas que existe en una mezcla en fases diluidas.

A continuación en la tabla 3.1 se presenta la cantidad aplicada de Ti y su correspondiente cantidad de aleación maestra Al-5Ti-1B

Tabla 3.1

Muestra	%Ti contenido inicialmente en la aleación A356	% Ti agregado a las muestras en forma de aleación maestra Al-5Ti-1B	Cantidad de Ti en gramos aplicado a la aleación maestra Al-5Ti-1B	% Ti contenido finalmente en la aleación A356	%Ti disuelto en la muestra
1	0.0155	0	0	0.0155	0
2	0.0155	0.005	0.13202	0.0191	0.0036
3	0.0155	0.015	0.39144	0.0284	0.0129
4	0.0155	0.025	0.6519	0.0288	0.0133
5	0.0155	0.075	1.45	0.0637	0.0482
6	0.0155	0.15	3.9	0.143	0.1275
7	0.0155	0.2	5.2	0.10608	0.09058

1.2 MATERIAL

El material requerido es el siguiente:

Elaboración de moldes huecos cilíndricos de arena sílica aglutinada con $\text{Na}_2\text{SiO}_4\text{-CO}_2$ de 12cm de altura y 3cm de diámetro mostrada en la figura 3.1

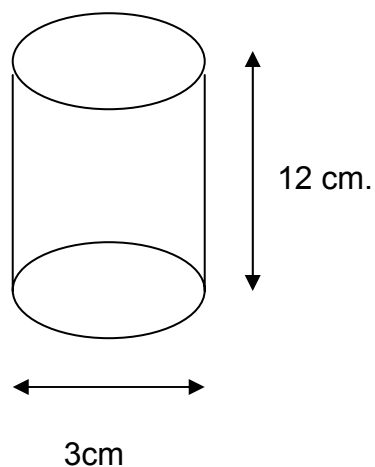


Fig. 3.1 Medidas del molde utilizado para fundir Al A356

También se utilizaron :

- Lingotes de aleación comercial A356
- Caja de moldeo
- Refinador de grano en forma de aleación maestra Al-5Ti-1B
- Cubiertas de asbesto
- Horno eléctrico de resistencia
- Adquisidor de datos IOTECH Tempscan 1100
- Termopares tipo K calibre 20 (chromel alumel).
- Adquisidor de imágenes (Chart View)
- Pirómetro de inmersión
- Crisoles
- Gas argón

3.3 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental consta de varias partes. La primera son los moldes de arena de $\text{Na}_2\text{SiO}_4 - \text{CO}_2$, en la cual fue vaciado el metal líquido. A estos moldes se les colocó un termopar tipo k en la parte inferior, el cual se encuentra en contacto directo con el metal líquido.

Los moldes son colocados en una caja de moldeo, la cual fue especialmente diseñada con paredes aislantes evitando que la transferencia de calor hacia el exterior sea considerable y que con ello se provoque una gradiente térmico significativo entre la intercara molde – metal

Por medio de los termopares los moldes son conectados al adquisidor de datos que registrara la evolución térmica de la aleación A356.

Dentro de un horno eléctrico de resistencia con controlador de temperaturas, como se muestra en la figura 3.2 se colocan varios crisoles a calentar previo a la fusión. Una vez que los crisoles se encuentran calientes se carga en cada uno de ellos lingotes de aleación A356.

Una vez que se ha comenzado el proceso de fusión en la aleación A356, es importante controlar la atmósfera, para evitar que la pieza tenga porosidad .y complique el conteo de granos. Esto se puede controlar, mediante la inyección de algún gas inerte. Por lo que la atmósfera dentro del horno es controlada mediante la inyección de gas argón. Esto se hace por medio de una lanza que introduce el Argón dentro del horno.

Posteriormente cuando el metal se ha fundido. Se procede a adicionar el refinador de grano. En forma de aleación maestra Al-5Ti-1B en diferentes proporciones. Agitando la fusión durante el proceso de adición de el refinador de grano.

Una vez disuelto el refinador de grano en la aleación A356 se le da un tiempo de permanencia de 8 minutos bajo el efecto de la inyección de un flujo de argon para evitar la oxidación y atrapar gases, posteriormente cuando se alcanza la temperatura de 720 C se realiza la colada.

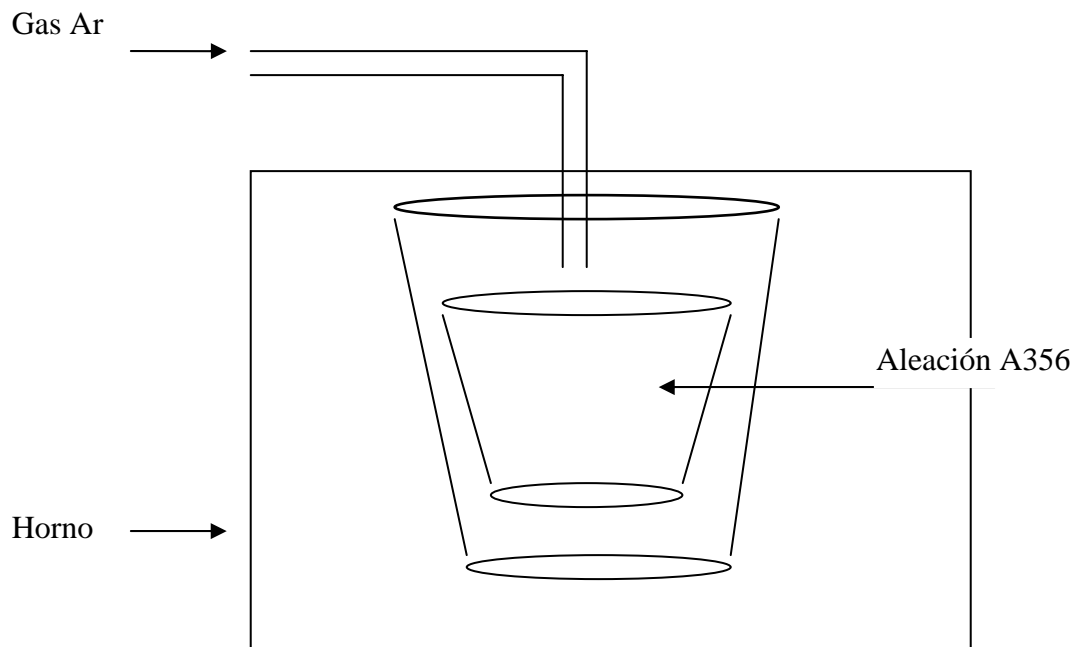


Fig. 3.2 Esquema del proceso de fusión en el Horno eléctrico de resistencia

Se vacía el metal líquido dentro de los moldes de arena silica de $\text{Na}_2\text{SiO}_4 - \text{CO}_2$ Y mediante el adquisidor de datos se registra la evolución térmica.

El adquisidor de datos almacena los datos de temperatura registrados en función del tiempo que transcurre hasta la solidificación. De forma tal que se pueda obtener una curva de enfriamiento experimental.

El tiempo de registro entre datos es preestablecido mediante el software que contiene el adquisidor de datos "Chart View"

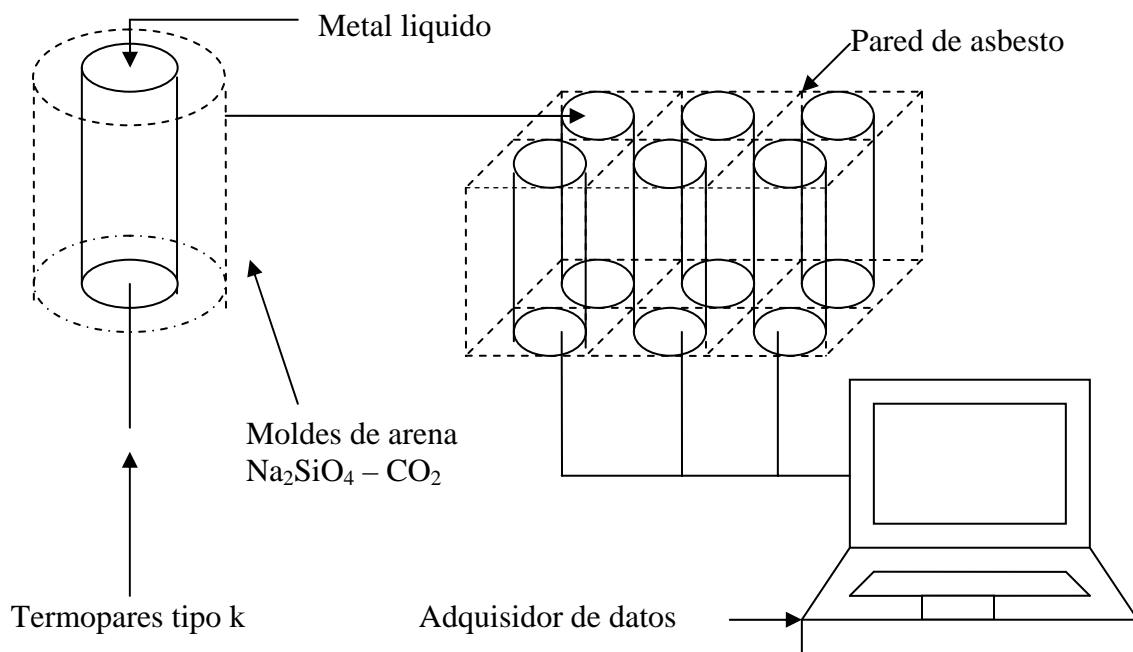


Fig. 3.3 Diagrama del dispositivo experimental completo

3.4 PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y MACRO ATAQUE:

Una vez que han solidificado las muestras en los moldes de arena silica se extrae la pieza de aleación A356 refinada.

Esta pieza es cortada transversalmente, tratando que la punta del termopar quede exactamente en la zona donde se realiza el corte. Esto permitirá, que la estructura

obtenida coincide fielmente con la curva de enfriamiento obtenida por el adquisidor de datos.

Una vez hecho el corte se procede a preparar la pieza para el macro ataque.

El macro ataque se realizo con 2 soluciones. La primera es de CuCl_2 con agua al 20% en la cual se sumerge la pieza hasta que comience a reaccionar (una reacción violenta en la cual se emitieron explosiones), posteriormente en una solución de HNO_3 con HF 3:1 se enjuaga. En esta solución la pieza se lava para revelar el tamaño del macro grano.

Por ultimo se examina visualmente el nivel de refinamiento de grano de la aleación A356 y se mide según la norma ASTM E112 para determinar el tamaño de grano.

A continuación se presenta la composición química de la aleación A356 utilizada en este trabajo

Muestra	1	2	3	4	5	6	7
Elemento	%	%	%	%	%	%	%
Si	6.19	6.42	6.58	6.31	6.59	6.34	5.92
Fe	0.4006	0.3752	0.4143	0.4	0.3504	0.3639	0.4024
Cu	0.0290	0.0279	0.0283	0.0287	0.0282	0.0280	0.0279
Mn	0.4475	0.3918	0.4382	0.4321	0.3953	0.4088	0.4050
Mg	0.2157	0.2027	0.1916	0.2254	0.2151	0.1960	0.2017
Zn	0.0277	0.0277	0.0274	0.0276	0.0288	0.0261	0.0279
Ni	0.0037	0.0037	0.0037	0.0039	0.0037	0.0034	0.0036
Cr	0.0066	0.0058	0.0064	0.0064	0.0060	0.0063	0.006
Pb	<0.002	0.002	0.0041	0.0021	0.0020	<0.0020	0.0021
Ti	0.0155	0.0191	0.0284	0.0288	0.0637	0.1430	0.1608
V	0.0099	0.0093	0.0101	0.0102	0.0111	0.0139	0.014
Co	0.002	<0.0020	<0.002	0.002	<0.0020	<0.002	<0.002
Sr	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
Al	92.7	92.5	92.3	92.5	92.3	92.5	92.8

Capítulo 4

Resultados Experimentales y Discusión

1.1 ZONAS DE INTERÉS EN UNA CURVA DE ENFRIAMIENTO

Se efectuó lo descrito en el capítulo 3 llegando a los siguientes resultados experimentales.

La figura 4.1 muestra una curva de enfriamiento experimental, obtenida bajo las condiciones descritas en el capítulo anterior.

En esta curva de enfriamiento se observan diferentes zonas de interés, las cuales ocurren de la siguiente forma:

a) Subenfriamiento del líquido. La formación de dendritas primarias de aluminio comienza a los 610 °C.

b) Subenfriamiento del sólido eutéctico. El eutéctico silicio-aluminio se forma durante la reacción eutéctica aproximadamente a los 567 °C en aleaciones no modificadas con Sr.

c) La reacción post eutéctica que ocurre a 565°C la cual es mejor apreciada en aleaciones no modificadas. Posteriormente existe una reacción final de los 546 - 549 °C que es más pronunciada por tanto más evidente cuando la aleación es modificada con Sr.

Las reacciones que ocurren en la zona c y d son apreciadas mediante la derivada de la curva de enfriamiento, y son difíciles reconocerlas en curvas no modificadas con Sr.

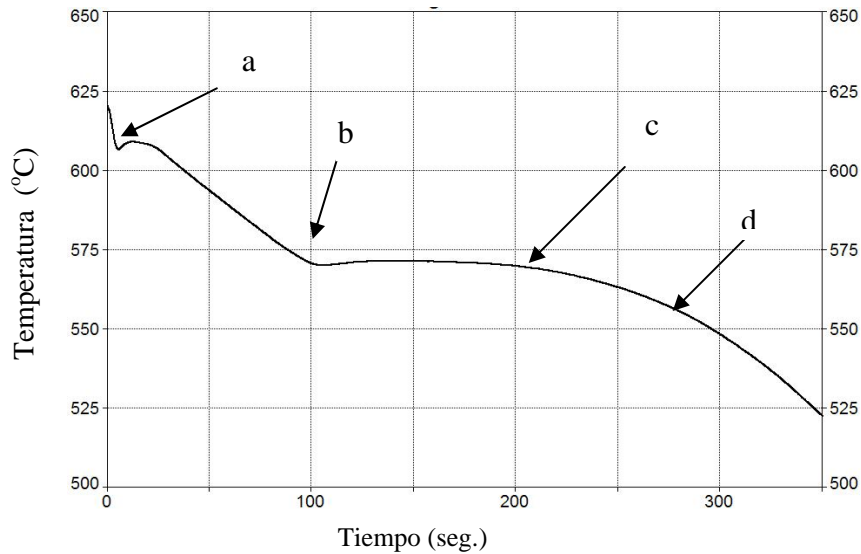


Fig. 4.1 Curva de enfriamiento experimental

Con el propósito de correlacionar las características de curvas de enfriamiento con aspectos micro estructurales y de propiedades mecánicas, se encontró en la literatura especializada, que en la curva de enfriamiento existen o se pueden medir algunos parámetros que son útiles para establecer el grado de subenfriamiento obtenido durante la solidificación primaria y al inicio de la solidificación eutéctica, y que son definidos de la siguiente manera

ΔT_u , es definida como la diferencia en temperaturas entre la temperatura de transformación de equilibrio y la temperatura a la cual el material se enfría antes de que la transformación de fase comience. En la figura 4.2 se muestra tanto ΔT_u como t representados en una curva de enfriamiento típica.

Estos parámetros han sido correlacionados por muchos, y se ha establecido que, cuando la magnitud de ambos (ΔT_u y t) aumenta, el potencial de nucleación decrece. Lo cual significa que la estructura mostrara una estructura de grano grueso como se aprecia en la figura 4.4 donde a medida que los granos son más pequeños el grado de subenfriamiento disminuye.

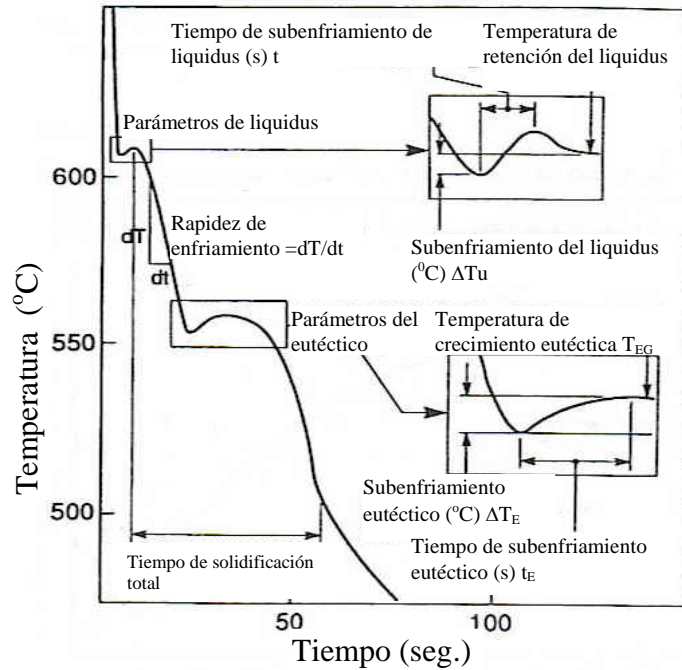


Fig. 4.2 Esquema explicativo de las zonas de subenfriamiento

4.2 CURVAS DE ENFRIAMIENTO EXPERIMENTALES

En la grafica 4.3 se muestran tres curvas comparativas obtenidas experimentalmente. Las cuales están ampliadas en la zona de subenfriamiento del líquido. El nivel de refinador de grano va en aumento de la siguiente forma, la curva a) no contiene refinador de grano, la curva b) con 0.025% de Ti y c) con 0.2% de Ti. En ellas se observa una disminución de los parámetros ΔT_u y Δt a medida que el contenido de Ti aumenta. Esto se ve reflejado en la curva de enfriamiento como una disminución de la zona de subenfriamiento, y que para la muestra c) se traduce en la eliminación del subenfriamiento.

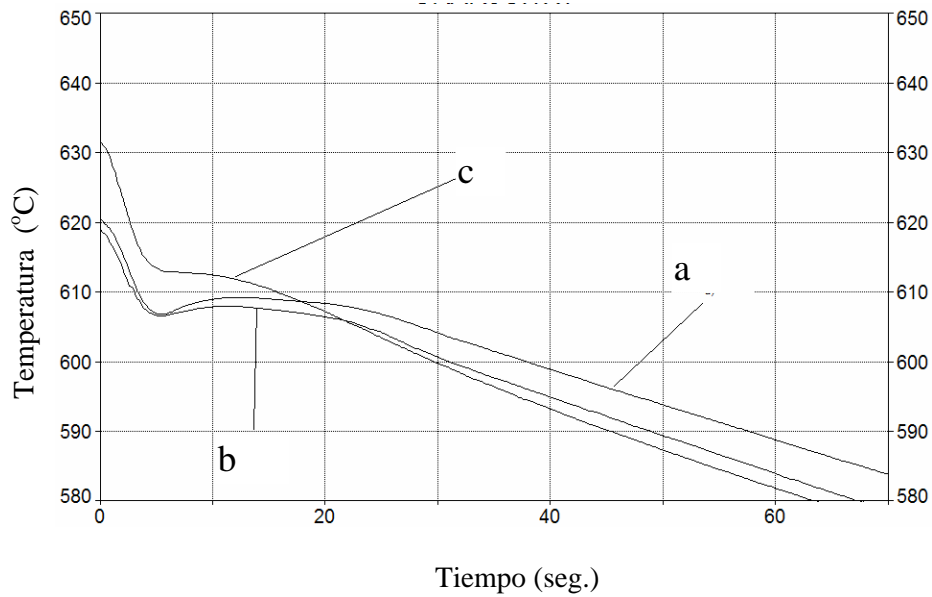
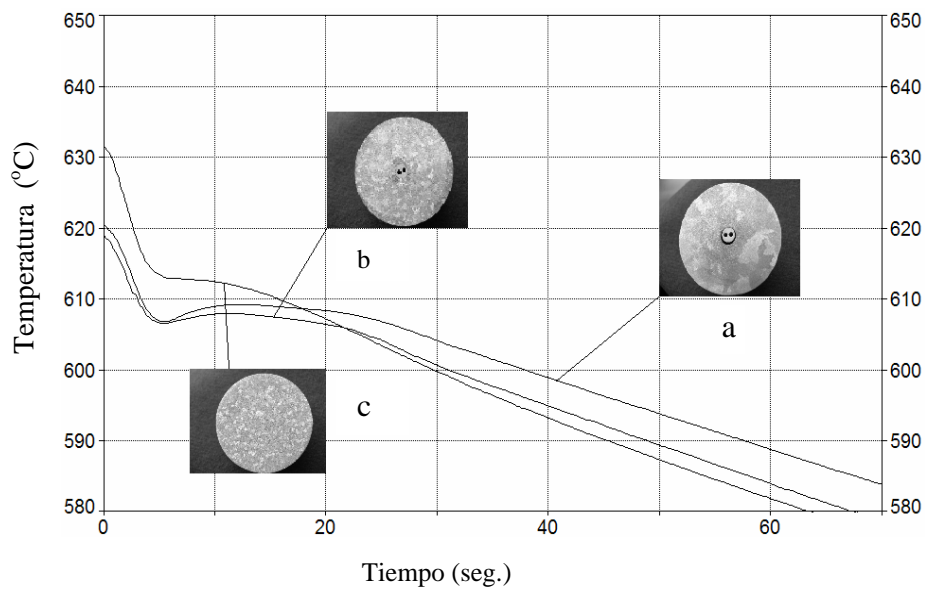


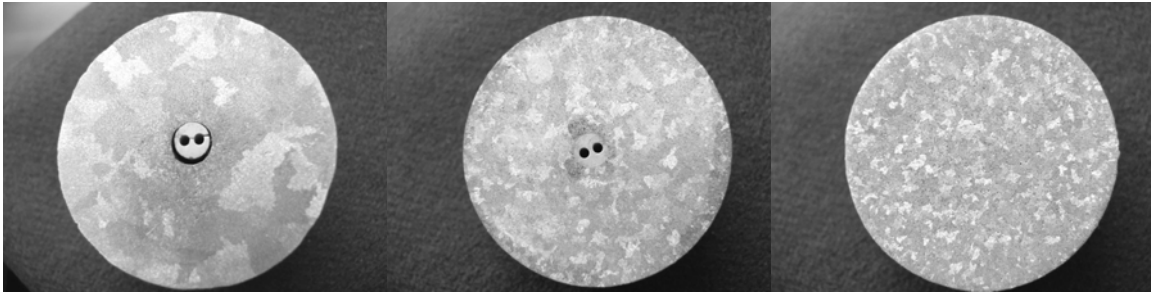
Fig. 4.3 Curvas de enfriamiento experimentales con diferentes niveles de refinador de grano.

Como se observa en las fotografías de la figura 4.4, al aumentar la cantidad de Ti en forma de aleación maestra Al-5Ti-1B se evidencia un marcado cambio en el tamaño del grano, esto es debido a que el número de núcleos activos aumenta, al adicionar el refinador de grano, lo cual produce una gran cantidad de energía liberada, que se traduce en el abatimiento de el subenfriamiento.



a) Fig. 4.4 Fotografías de curvas de enfriamiento experimentales con diferentes niveles de refinación a) No tiene refinador, b) con 0.025% de Ti, c) con 0.2% de Ti.

A continuación se presenta una ampliación de las macro-estructuras presentadas en la grafica anterior a) sin refinador b) con 0.025% de Ti y 0.2% de Ti



a).

b).

c).

Al observar tanto las curvas experimentales como las curvas simuladas podemos apreciar que en ambas se cumple el hecho de que a mayor número de sitios de nucleación tanto el delta de temperatura ΔT_u como el tiempo t disminuyen lo cual hace que la zona de subenfriamiento se reduzca, y que como se evidencia en la figura 4.3 curva c) de las curvas experimentales, el subenfriamiento desaparezca completamente.

Al ampliar la zona de interés de la figura 4.3 se observa que la zona de subenfriamiento se reduce considerablemente. Al aumentar el número de núcleos . Tanto la T_{max} (temperatura máxima de subenfriamiento), como el t_{max} (tiempo máximo de subenfriamiento) se reduce al aumentar el número de sitios de nucleación, lo que provoca que el subenfriamiento desaparezca.

A continuación se muestra en la tabla 4.1 algunos resultados obtenidos experimentalmente. En los que se puede apreciar que la tendencia de datos corresponde con lo antes descrito

Tabla 4.1 de resultados obtenidos de las curvas experimentales

muestra	Numero de granos	Subenfriamiento ΔT_u	t (seg)	Temperatura de Colada $^{\circ}\text{C}$	Nv número de granos por unidad de volumen (granos/ m^3)
1	94	1.48	7.430	620.7	1.227223×10^8
2	185	1.01	5.739	621.8	3.40087×10^8
3	219	0.87	5.44	611.9	4.38025×10^8
3'	223	0.82	4.99	619.8	4.500812×10^8
4'	288	0.59	4.76	625.6	6.605753×10^8
7	597	--	--	631.6	19.714923×10^8

En la tabla 4.1 se pueden observar que tanto ΔT_u y t, tienden a disminuir a medida que el grado de refinamiento aumenta, y a su vez el numero de granos activos se incrementa al aumentar el grado de refinamiento de grano.

1.3 CURVAS DE ENFRIAMIENTO SIMULADAS

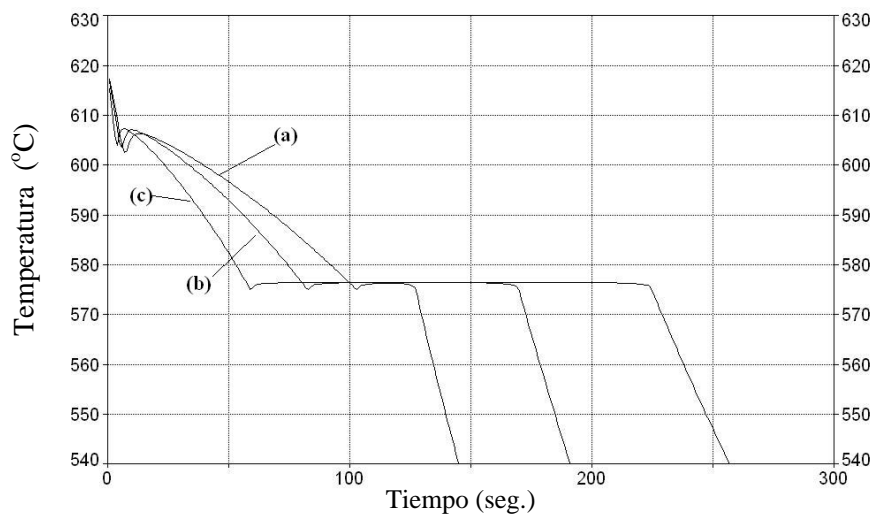


Fig. 4.5 Curvas de enfriamiento simuladas con diferentes niveles de refinación.

En la Fig.4.5 se muestran las curvas de enfriamiento simuladas por el programa de computo elaborado; en ellas se muestran 3 niveles diferentes de refinamiento en forma ascendente donde a) no contiene refinamiento de grano, b) contiene un nivel intermedio y c) el máximo nivel de refinamiento aplicado.

La Figura 4.6 es una ampliación, en la que se muestra la zona del subenfriamiento del líquido y con la que se aprecia una tendencia a desaparecer el subenfriamiento.

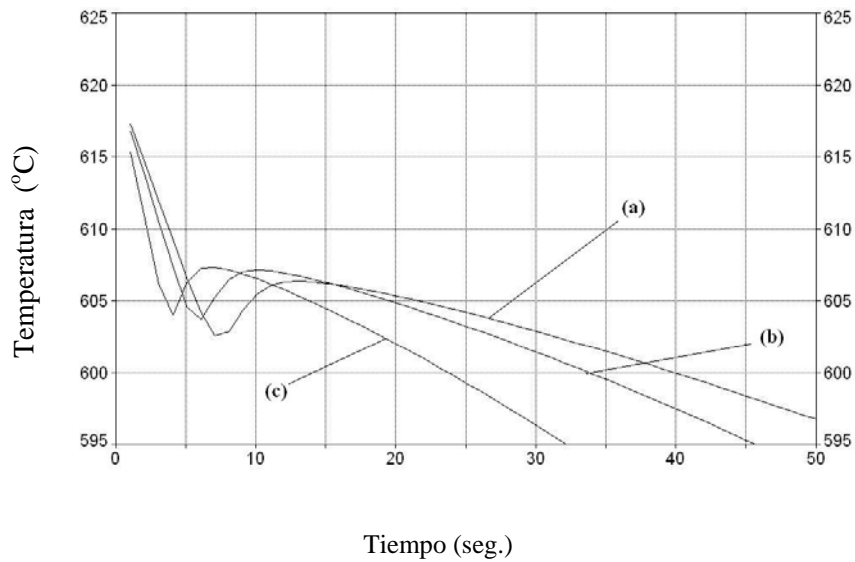


Fig. 4.6 Curvas de enfriamiento simuladas ampliadas

Comparando la tendencia y comportamiento de las curvas de enfriamiento experimental con las simuladas se encuentra que existe una concordancia cualitativa aceptable en lo que se refiere a la tendencia de T_{max} en función del número de granos. Así mismo se observa que existen discrepancias entre las curvas experimentales y las curvas simuladas. Pues en las curvas simuladas no alcanza a desaparecer la zona de subenfriamiento para el número de granos correspondiente a cada nivel de refinamiento de grano, como era de esperarse. Aunque si se cumple la condición en la disminución tanto de ΔT_u como de t . Así mismo se observa una disminución de la T_{max} de subenfriamiento .

4.4 ANALISIS DE LA EVOLUCIÓN DE PARAMETROS TÉRMICOS Y CINÉTICOS DURANTE EL ENFRIAMIENTO DE LA ALEACIÓN A356 COLADA EN MOLDE DE ARENA.

Con el fin de explorar la relación existente entre las variables de proceso y las características de la curva de enfriamiento de una placa infinita en una aleación A356 colada en moldes de arena, se muestra en la figura 4.7 las zonas en que ocurre el subenfriamiento del líquido a) y de el eutéctico b).

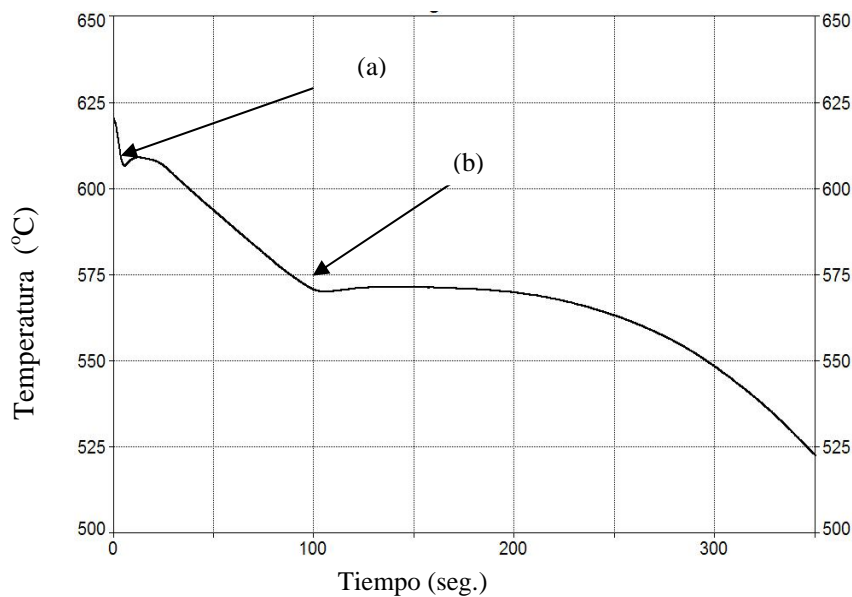


Fig. 4.7 Curva de enfriamiento obtenida experimental mente a) zona de subenfriamiento pre-eutéctico b) zona de subenfriamiento eutéctico

Al verter la aleación A356 en un molde, este se encuentra a temperatura ambiente mientras que el metal se encuentra a 620 C lo cual produce un gradiente térmico considerable en la interfase metal-molde. Por lo que el flux de calor es bastante grande en esta zona.

En estos momentos el flujo de calor que es extraído por el molde (Q_c) es el mas alto al inicio de el proceso.

Por otro lado el material de moldeo presenta una difusividad térmica muy baja y a medida que el metal liquido se enfría, se presenta una saturación térmica en la interfase metal - molde. La temperatura en esta zona se incrementa de tal forma

que la diferencia de temperaturas que existió en un principio se ve reducida. Con lo cual el gradiente térmico es reducido, y por consecuencia el flux de calor que abandona al metal también se ve disminuido.

Al reducirse el calor extraído por el cuerpo Q_c , la velocidad de enfriamiento se ve afectada por lo que se vuelve menos negativa al paso del tiempo. Este comportamiento continuo hasta que la aleación alcanza la temperatura liquidus dando inicio a la solidificación Fig. 4.8 punto a.

Mientras el coeficiente de distribución de soluto (k) se mantenga por debajo de la unidad, el sólido en crecimiento va rechazando Si, el cual se incorpora al líquido remanente, por lo que este se enriquece de Si en la solidificación de la fase proeutéctica.

El enriquecimiento de Si del líquido remanente, produce una disminución instantánea de la temperatura liquidus. Esto aunado a las condiciones de extracción de calor, determinan el grado de subenfriamiento que alcanza el líquido remanente. Así como la velocidad de solidificación en este instante.

Como consecuencia de un aumento en la fracción sólida y con ello la aparición de los primeros núcleos en crecimiento, se genera un flujo de calor latente de solidificación, el cual provoca un cambio significativo en la velocidad de enfriamiento, esto produce valores menos negativos, que van cambiando hasta alcanzar un valor nulo lo cual da como resultado el máximo grado de subenfriamiento. Esto se puede apreciar como un mínimo (fig4.8 punto b) en la curva de enfriamiento. Aquí el calor generado durante la solidificación proeutéctica es igual a la disipada.

Posteriormente se observa que la rapidez de enfriamiento da valores positivos hasta llegar a un máximo el cual se puede observar en Fig. 4.8 punto c).

Al iniciarse la solidificación el valor de Q_s se reduce. Debido a que en los pequeños valores de subenfriamiento, se activan pocos embriones como núcleos, y su velocidad de crecimiento no es muy alta. Pero a medida que el subenfriamiento crece, mas embriones son activados y crecen a mayor velocidad. Lo que produce valores mas altos de Q_s . esto ocurre hasta que el flujo de calor generado por la solidificación y el calor extraído por el material se igualan, esto produce que la velocidad de enfriamiento se haga nula .en este instante el liquido remanente alcanza su máximo subenfriamiento y la nucleación se detiene Fig. 4.8 punto b).

Al alcanzarse el máximo subenfriamiento, también se alcanza la máxima velocidad de crecimiento dendrítico. Así como la velocidad de solidificación se incrementa, la cual produce un aumento en Q_s mayor al de $-Q_c$ produciendo el fenómeno llamado recalcancia, es decir la velocidad de enfriamiento muestra valores positivos y el incremento de temperatura asociado a la recalcancia disminuye el subenfriamiento del liquido remanente, con lo que se reduce progresivamente la rapidez con que aumenta la velocidad de solidificación.

Cuando la velocidad de solidificación alcanza un máximo Fig. 4.8 punto c) inmediatamente se reducen debido a una disminución en el subenfriamiento.

Este máximo es el punto de inflexión de la curva de enfriamiento en la zona de recalcancia asociada a la solidificación primaria y corresponde en el tiempo con el máximo que presenta dT/dt .

Posteriormente la velocidad de solidificación y el subenfriamiento hacen que el Q_s disminuya. Mientras que el liquido remanente incrementa su temperatura y concentración de silicio haciendo que el subenfriamiento y la velocidad de solidificación disminuyan, y por ende Q_s . Esto ocurre hasta igualarse de nuevo con el flujo de calor extraído, $dT/dt = 0$ Fig. 4.8 punto d), el cual representa el máximo de la meseta de la curva de enfriamiento en esta región.

En este momento el subenfriamiento que sufre el líquido remanente disminuye de manera lenta conforme continua la solidificación de la fase proeutéctica.

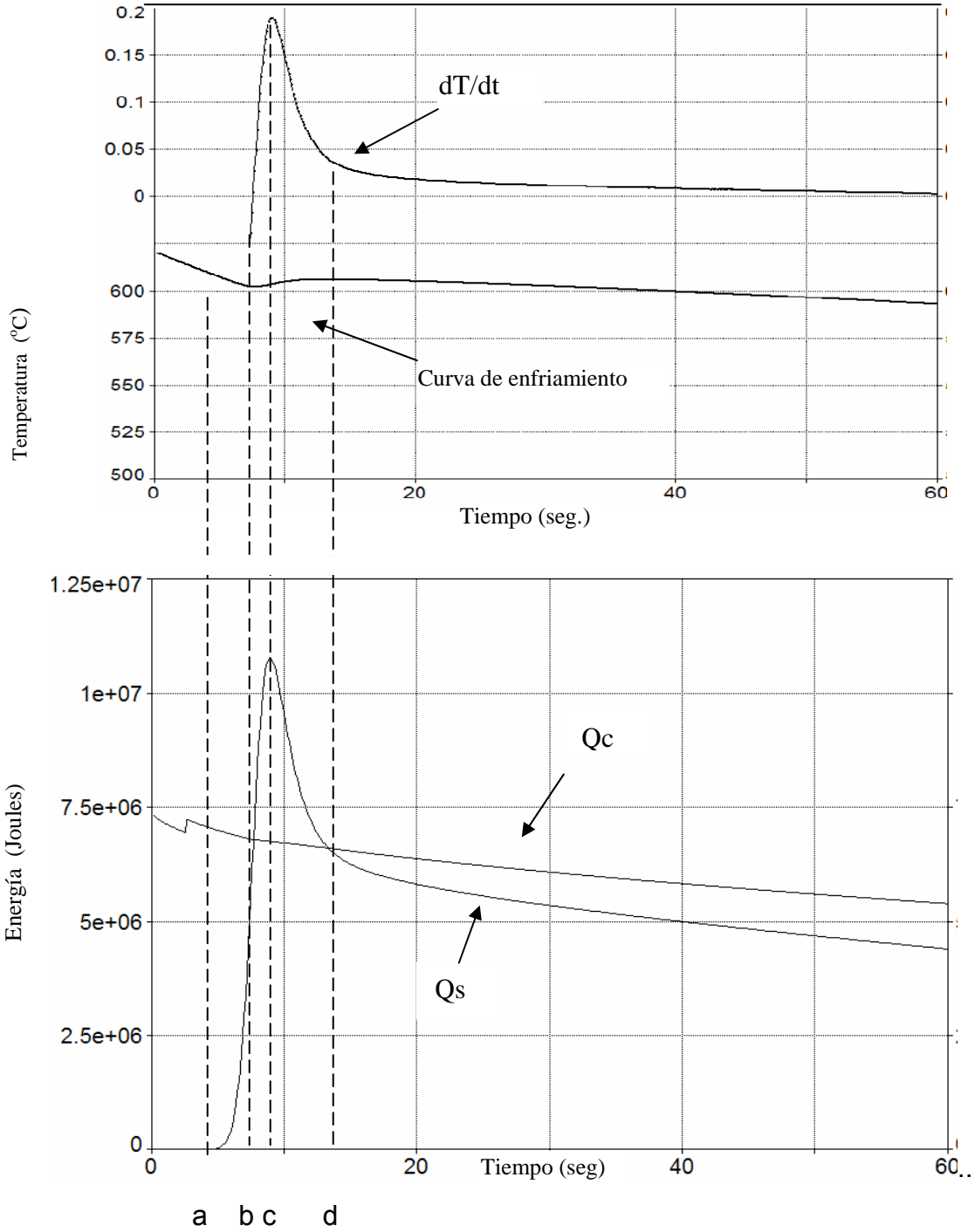


Figura 4.8 Curva comparativa entre curva de enfriamiento de una aleación A356, curva de rapidez de enfriamiento en la zona de subenfriamiento proeutéctica así como Q_s y Q_c

Al mismo tiempo el líquido remanente se enriquece en soluto hasta alcanzar la composición eutéctica, para comenzar la nucleación y crecimiento del micro constituyente eutéctico. esto se representa en la curva de velocidad de solidificación como un mínimo por lo que la velocidad de solidificación tiende a cero Fig. 4.9 punto a)

A partir de este momento la solidificación del micro constituyente eutéctico es el principal responsable del incremento en la fracción sólida.

De manera similar a lo ocurrido durante la etapa inicial, en la solidificación proeutéctica a medida que el subenfriamiento de el liquido remanente se incrementa bajo las condiciones de extracción de calor y disminución en la solidificación proeutéctica. Tanto el número de sitios de nucleación como el número de núcleos de eutéctico en crecimiento aumenta, y como resultado el flujo de calor latente de solidificación eutéctica aumenta, dando valores menos negativos en la velocidad de enfriamiento, hasta que nuevamente los flujos de calor se igualan y la velocidad se hace nuevamente nula Fig. 4.9 punto b).

En este momento el subenfriamiento eutéctico del líquido remanente se encuentra en un valor máximo por lo que la velocidad de formación de sólido eutéctico aumenta, lo cual provocara que Q_s se encuentre en un valor más alto que Q_c por lo que se presentara la recalcancia eutéctica.

Como la recalcancia conlleva un aumento en la temperatura en el líquido remanente, el subenfriamiento disminuirá lo cual se traduce en un aumento en la velocidad de solidificación hasta que alcance un máximo figura 4.9 punto c) después de el cual comenzara a disminuir debido a las condiciones de subenfriamiento.

Este punto máximo se localiza en una curva de enfriamiento en el punto de inflexión que se encuentra en la zona de recalcancia de la zona eutéctica Fig. 4.9 punto c).

El líquido remanente eutéctico incrementa su temperatura haciendo que el subenfriamiento disminuya, así como la velocidad de solidificación, y en consecuencia también Q_s , hasta que Q_s y Q_c se igualan de nuevo, y $dT/dt = 0$ la cual se encuentra como un máximo en la meseta de la curva de enfriamiento Fig. 4.9 punto d).

A partir de aquí el líquido remanente se va agotando, y el ínter bloqueo entre los granos de eutéctico que van creciendo y el sólido ya existente se hace mas intensos.

Por otra parte la velocidad de solidificación disminuye de tal forma que Q_s es menor a Q_c por lo que el metal se enfría hasta que el líquido remanente se agota y termina la solidificación.

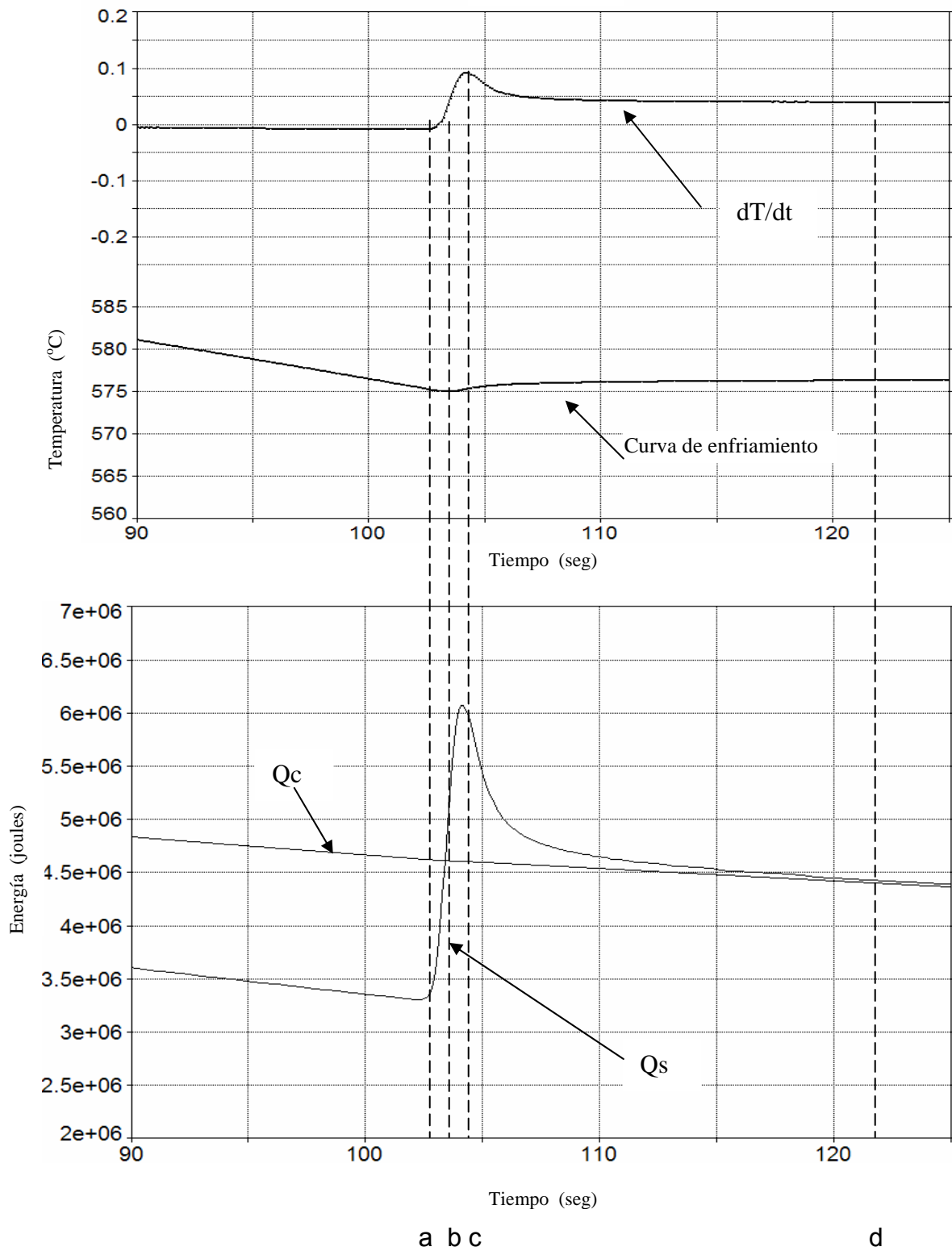


Figura 4.9 Ampliación de una curva comparativa entre curva de enfriamiento de una aleación A356, curva de rapidez de enfriamiento en la zona eutéctica y flujos volumétricos Q_c y Q_s

En las graficas siguientes Fig. 4.10 a) y b) se muestran en una forma mas general lo ocurrido tanto con los flujos volumétricos Q_s y Q_c así como en la curva de enfriamiento y su derivada durante el proceso de solidificación.

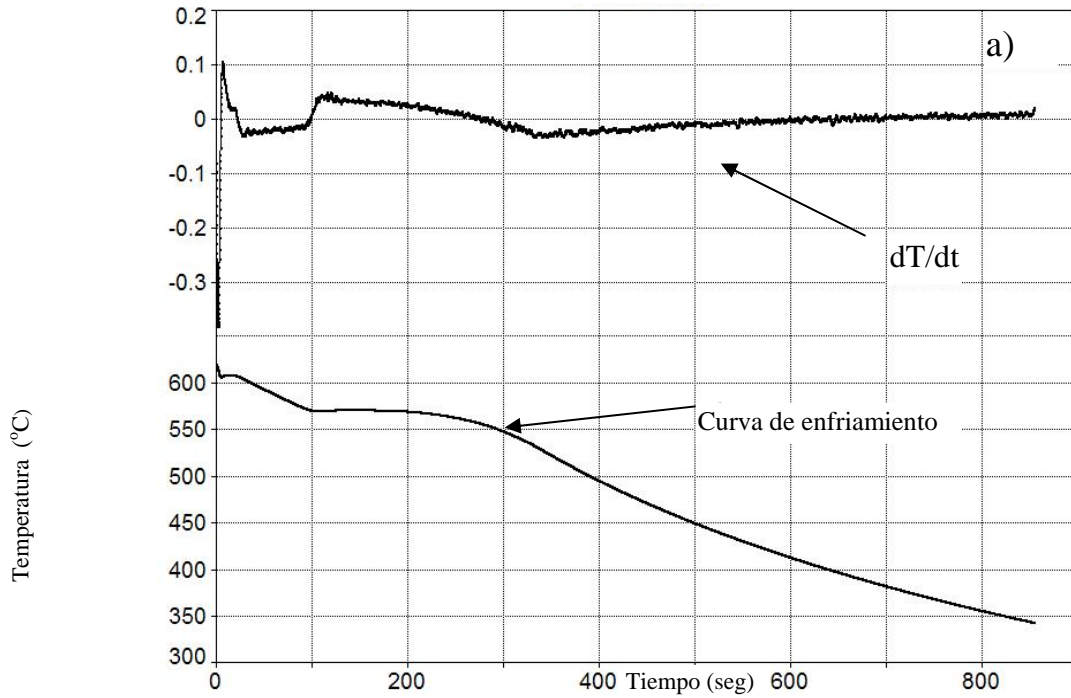


Figura 4.10 a) Curva de enfriamiento completa y derivada por una aleación A356

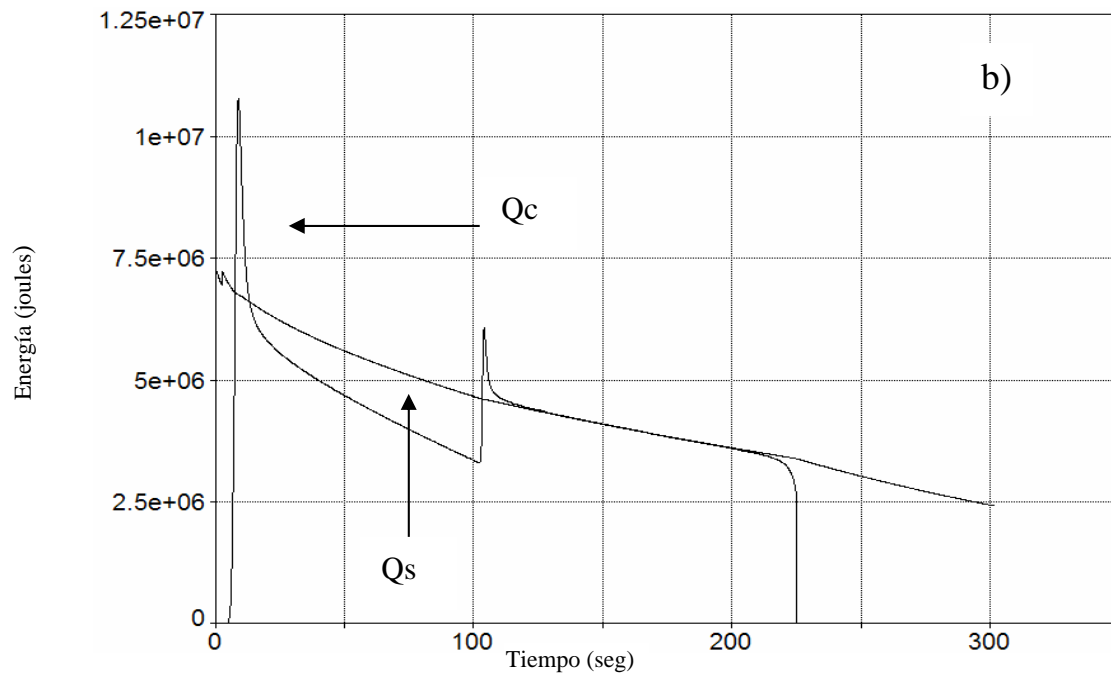


Fig. 4.10 b) Curvas de calores volumétricos Q_c y Q_s , durante la solidificación

4.5 EFECTO DEL REFINAMIENTO DE GRANO EN EL FLUJO DE CALOR LATENTE LIBERADO Q_s .

A continuación, en la figura 4.11 se muestra la representación grafica del flujo de calor latente de solidificación liberado, Q_s , en función del tiempo para dos diferentes niveles de refinador de grano. En la curva a) se aplico el nivel máximo de refinador de grano, y en la curva b) no se aplico refinador de grano.

En las curvas mostradas se aprecia que para un mayor número de granos, es liberada una mayor cantidad de energía por unidad de tiempo al inicio de la solidificación cuando este parámetro es comparado en el caso de ausencia de refinador de grano. Lo anterior indica que cuando existe un menor número de granos se libera una menor cantidad de energía al inicio de la solidificación, por lo que se puede asumir que con un mayor nivel de refinación la cantidad de calor que es liberado inicialmente aumenta.

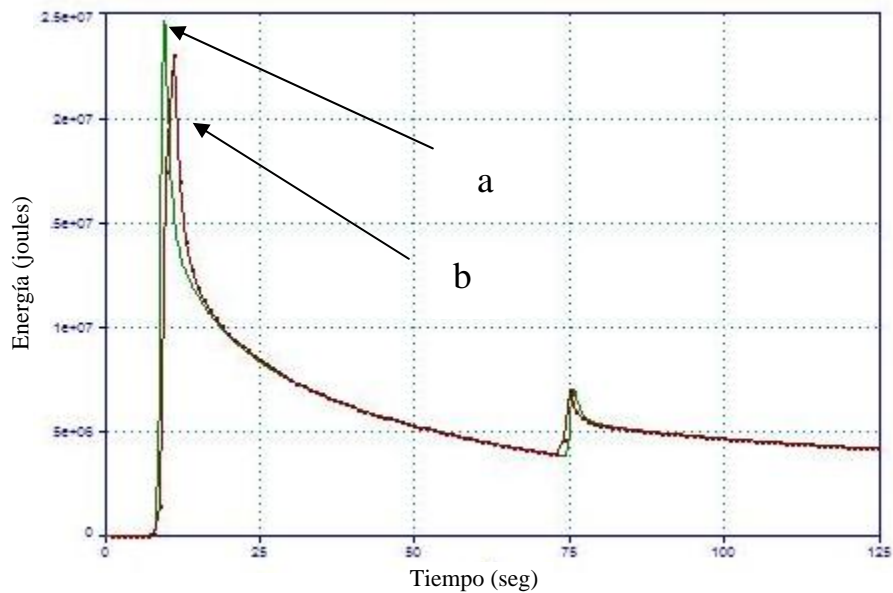


Fig. 4.11 Representación grafica de Q_s Vs tiempo para a) una aleación A356 refinada con una aleación maestra Al-5B-Ti y b) una aleación A356 sin refinador de grano .

A continuación se muestra en la figura 4.12 una ampliación de la zona de interés en la cual se aprecia que además de que la cantidad de calor liberado en la curva a) es mayor, el tiempo en que se libera esta energía, contado a partir del inicio de la solidificación, es menor.

Por otro lado debemos recordar que el proceso de solidificación es un proceso dinámico, y como se puede apreciar en la figura 4.12 el calor liberado debido al aumento de núcleos no solo es mayor sino también se libera antes, por lo que el hecho de que el calor liberado se emane un instante antes, producirá que el subenfriamiento se vea abatido no solo por la cantidad de calor liberado sino también por una temprana liberación de calor.

Esto es debido a que la gran cantidad de núcleos activos que se agregan a la aleación por medio del refinador de grano, produce una gran cantidad de energía que es liberada cuando estos núcleos son activados e inician su crecimiento. La curva de enfriamiento manifiesta la existencia de granos en crecimiento durante la solidificación. El metal líquido continúa enfriándose por debajo de la temperatura de liquidus. Sin embargo disminuye gradualmente su enfriamiento bajo el efecto del calor latente que empieza a liberarse hasta que eventualmente cesa el enfriamiento en el punto de la curva de enfriamiento conocida como subenfriamiento máximo (Fig. 4.13). Luego de este punto el sistema empieza a incrementar su temperatura presentando la recalcancia hasta que se alcanza la temperatura de máxima recalcancia.

Centrando nuestra atención en el periodo inicial de la solidificación, hasta que se alcanza el máximo subenfriamiento, los resultados mostrados en la fig. 4.12 indican que es precisamente la mayor cantidad de calor liberado al inicio de la solidificación en el caso de la aleación con refinación de grano la que provoca que la temperatura de máximo subenfriamiento se incremente con respecto a la curva de enfriamiento asociada a la aleación sin refinador de grano. La anterior explicación se puede constatar al analizar la fig. 4.13

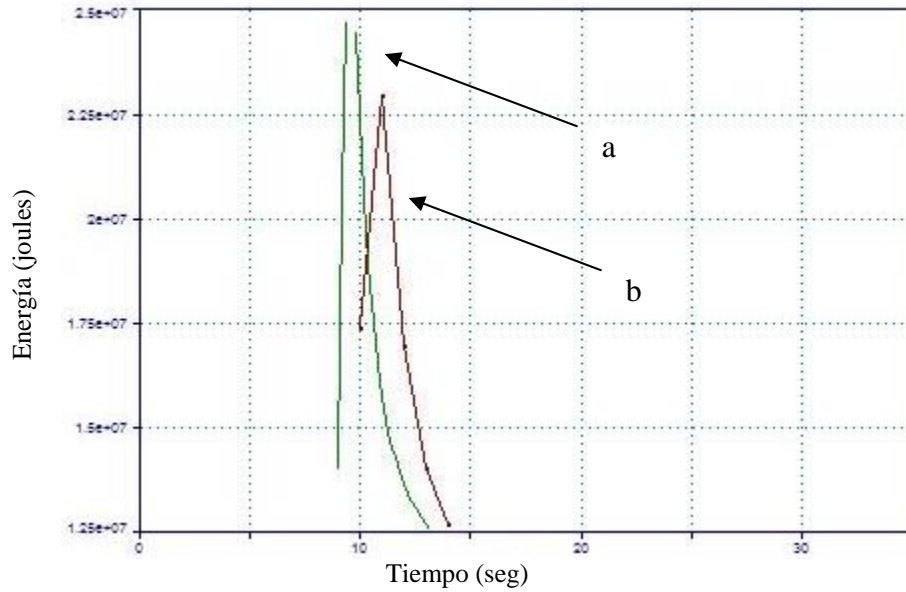


Fig 4.12 Ampliación en la zona de interés para una representación grafica Q_s vs t de una aleación A356

Finalmente se puede concluir que los efectos observados de la presencia de refinación de grano sobre la curva de enfriamiento han podido ser explicados gracias al micro-macro modelado de la solidificación que ha sido realizado en este trabajo. Lo anterior confirma la gran utilidad de este tipo de modelos para comprender mejor a este importante cambio de fase.

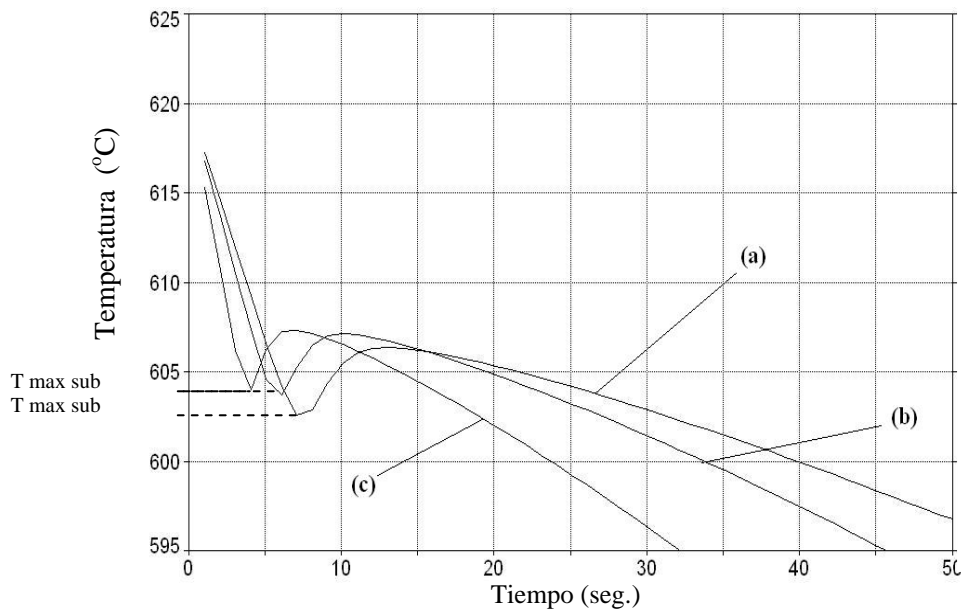


Fig 4.13 Ampliación de la zona de subenfriamiento para a) sin refinador de grano, b) y c) con refinador de grano donde $T_{max\ sub}$ es la temperatura máxima de subenfriamiento.

CONCLUSIONES

Se logro demostrar experimentalmente que la relación existente entre el nivel de subenfriamiento con el tamaño de grano es directamente proporcional, es decir, a mayor grado de subenfriamiento existe un mayor tamaño. Esto es debido a que la cantidad de refinador de grano agregada a la aleación produce una disminución en el subenfriamiento del líquido, por lo que se puede decir que cuanto mayor grado de refinación tenga la aleación, menor será el subenfriamiento.

Las tendencias mostradas por las curvas de enfriamiento calculadas mediante el modelo teórico propuesto mostraron una excelente concordancia cualitativa con respecto a las tendencias mostradas por las curvas de enfriamiento experimentales. Lo anterior muestra que el acoplamiento del macro modelo de transferencia de calor con un micro modelo cinético (nucleación y crecimiento) lograron simular bastante bien lo ocurrido durante la solidificación de una aleación A356.

El introducir un agente nucleante en el metal liquido produce que se libere una cierta cantidad de flujo de calor latente Q_s , el cual disminuye al subenfriamiento debido a que el aumento en el número de núcleos activos presentes durante la solidificación producirán una mayor liberación de calor en un tiempo muy corto.

Por otro lado al agregar agentes que promueven la formación de un mayor número de núcleos por unidad de volumen, produce una rápida reducción de velocidad de enfriamiento de la pieza debido a que se desprende una mayor cantidad de calor latente instantáneo generado precisamente por el incremento de el número de núcleos activos .

La implementación de modelos teóricos – experimentales da como resultado información térmica y cinética que permite comprender la fenomenología del proceso en estudio, de forma tal que se tiene la certeza de que los resultados obtenidos son aplicables a procesos reales.

Bibliografía

- 1 Mc Cartney 'Grain Refining of Aluminium and Its Alloys Using Inoculants' *Int. Mater. Rev.* Vol. 34, no. 5, pp. 247-260. 1989.
- 2 Rosenhain, J. D. Grogan, and T. H. Schofield: *J. Inst. Met.*, 1930, 44, 305–318.
- 3 W. E. Sicha and R. C. Boehm: *AFS Trans.*, 1948, 56, 398–409.
- 4 A. Cibula The grain refinement of aluminum alloy castings by additions of titanium and boron *J. Inst. Met.*, 1951, 80, 1–16
- 5 Easton M, St John D. Grain Refinement of Aluminum Alloys: Part II. The Nucleant and Solute Paradigms A Review of the Literature [J]. *Metall Trans A*, 1999, 30A: 1613-1623.
- 6 L. Coudurier, N. Eustathopoulos, and P. Desre: *Acta Metall.*, 1978, 26, 465–475.
- 7 N. Eustathopoulos, J. C. Joud, and P. Desre: *J. Chem. Phys.*, 1972, 11, 1599–1605.
- 8 G. P. Jones and J. Pearson: *Metall. Trans. B*, 1976, 7B, 223–234.
- 9 Sigworth G K, Guzowski M M. Grain Refining of Hypoeutectic Al-Si Alloys [J]. *AFS Transactions*, 1985, 93: 907- 912. G.
- 10 B.S. Murty, S.A. Kori, y M. Chakaraborty. Grain refinement of Al and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying. *International Material Reviews* 2002 vol 47 No 1
- 11 Standar test procedure for Alalloy grain refiners, The Aluminum Association, Washington D.C. USA, 1990
- 12 S.M. Ahmady, D. G. McCartney, and S.R. Thistlethwaite in 'Light metals' 1990, Warrendale, PA, TMS 837-843
- 13 D. A. Granger: Proc. Int. Seminar on 'Refining and Alloying of liquid Al and ferro-alloys', (ed. T. A. Engh *et al.*), Trondheim, Norway, Aug. 1985, 231–245; 1985, Düsseldorf, Aluminium Verlag.
- 14 G. W. Boone, B. H. Wilson, R. F. Carverand, and R. R. Moody: In 'Light metals 1991', (ed. E. L. Rooy), 1085–1093; 1991, Warrendale, PA, TMS.
- 15 R. Wallwork: in 'Light metals 1993', (ed. S. K. Das), 799–803; 1993, Warrendale, PA, TMS.
- 16 C. R. Chakravorty: 'Studies on the characteristics of cast binary Al–Li alloys', PhD thesis, IIT . Kharagpur, 1988
- 17 A. Arjuna Rao: 'Studies on the grain refinement of Al–Cr, Al–Zr and Al–Si alloys using Al–Ti–B master alloys', PhD thesis, IIT Kharagpur, 1997.
- 18 D. Apelian, G. K. Sigworth, and K. R. Whaler: *AFS T rans.*, 1984, 92, 297–307.
- 19 E. I. Glasson and E. F. Emely: in 'The solidification of metals', 1–9; 1968, London, The Iron and Steel Institute.
- 20 A. Banerji and W. Reif: Proc. Conf. 'Solidification processing 1987', 145–148; 1988, London, The Institute of Metals.

- 21 J. Cisse, H. W. Kerr, and G. F. Bolling: The Nucleation and Solidification of Al-Ti Alloys Metall. Trans. Vol. 5, no. 3, pp. 633-641. Mar. 1974
- 22 Rapp R A, ZHENG Xue-jin. Thermodynamic consideration of grain refinement of aluminum alloys by titanium and carbon[J]. Metallurgical Transactions, 1991, 22A(12): 3071-3075.
- 23 Mohanty P S, Gruzleski J E. Mechanism of grain refinement in aluminum. Acta Metall Mater, 1995, 43(5): 2001-2011.
- 24 J. A. Marcantonio and L. F. Mondolfo: *J. Inst. Met.*, 1970, 98, 23–27.
- 25 Maxwell, I; Hellawell, A The Constitution and Solidification of Peritectic Alloys in the System Al-Ti Acta Metall. Vol. 23, no. 8, pp. 895-899. Aug. 1975
- 26 I. G. Davies, J. M. Dennis, and A. Hellawell: *Metall. Trans.*, 1970, 1, 275–280.
- 27 L. Arnberg, L. Backerud, and H. Klang: Grain Refinement of Aluminum. Pt. 1. Production and Properties of Master Alloys of Al--Ti--B Type and Their Ability to Grain Refine Aluminum Met. Technol. Vol. 9, no. 11, pp. 1-6. Jan. 1982
- 28 K. F. Kobayashi, S. Hashimoto, and P. H. Shingu: Nucleation of Aluminum by Al₃Ti in the Al-Ti System :Zeitschrift Fur Metallkunde,BD.74(1983)H.11,pp.751-754.
- 29 Crossley F A and Mondolfo L F. Mechanism of Grain Refinement in Aluminium Alloys. Trans. AIME, 1951, 191:1143-1148.
- 30 M. D Eborall: *J. Inst. Met.*, 1949–1950, 76, 295–320.
- 31 G. W. Delamore and R. W. Smith: *Metall. Trans.*, 1971, 2, 1733–1738
- 32 L. F. Mondolfo, S. Farooq, and C. TSE: Proc. Conf. 'Solidification processing 1987', 133–136; 1988, London, TheInstitute of Metals.
- 33 M. Johnsson, L. Backerud, and G. K. Sigworth: *Metall. Trans. A*, 1993, 24A, 481–491.
- 34 C. D. Mayes, D. G. McCartney, and G. J. Tatlock: in 'Light metals 1992', (ed. E. R. Cutshall), 813–819; 1992,Warrendale, PA, TMS.
- 35 L. Backerud and S. Y. Dong: *Aluminium*, 1991, 67, 780–785.
- 36 M. Vader, J. Noordegraaf, and P. C. Van Wigen: in 'Light metals 1991', (ed. E. L. Rooy), 1123–1130; 1991, Warrendale, PA, TMS.
- 37 G. P. Jones: Proc. Int. Seminar on 'Refining and alloying of liquid Al and ferro-alloys', (ed. T. A. Engh *et al.*), Trondheim, Norway, Aug. 1985, 213–218; 1985, Düsseldorf, Aluminium Verlag.
- 38 R. Kiusalaas and L. Backerud: Proc. Conf. 'Solidification processing 1987', 137–140; 1988, London, The Institute of Metals.
- 39 39 Monhanty P S, Guthrie R I L, and Gruzleski J E. Studies on the Fading Behavior of Al-Ti-B Master Alloys and Grain-Refinement Mechanism Using Limca[J]. Light Metals, 1995, 859-868
- 40 P. Schumacher, A. L. Greer, J. Worth, P. V. Evans, M. A. Kearns, P. Fisher, and A. H. Green: *Mater. Sci. Technol*

- 41 J. Pearson and M. A. Kearns: Proc. 5th Australasian–Asian Pacific Conf. Gold Coast, Australia, June 1997, 1–6.
- 42 M. E. J. Birch and P. Fisher: in 'Aluminium technology 1986', 117–124; 1986, London, The Institute of Metals.
- 43 S Gowri Comparison of thermal analysis parameters of 356 y 359 Alloys, 503-513, AFS transactions