



Tesis dirigida a la obtención del título de
Doctor en Materiales y Procesos de Fabricación Avanzados
por MONDRAGON UNIBERTSITATEA

**Microfusión de Ti-6Al-4V:
análisis y control de defectos**

Xabier Chamorro Sánchez

Directores de Tesis:

Zigor Azpilgain Balerdi

Nuria Herrero Dorca

Departamento de Mecánica y Producción Industrial

Junio del 2017

Prefacio

Declaración de Originalidad

Declaro a través de este documento que esta tesis, y el trabajo presentado en ella con sus resultados fueron hechos totalmente por mí, en el Departamento de Mecánica y Producción Industrial de la Escuela Politécnica Superior de Mondragon Unibertsitatea.



Xabier Chamorro

(Junio, 2017)

Derechos de autor y reproducción

Los derechos de autor de esta tesis pertenecen a Xabier Chamorro Sanchez, 2017.

Autorizo a Mondragon Unibertsitatea a reproducir este documento, por completo o en parte, para otras instituciones o individuos con objetivos exclusivamente académicos.

Agradecimientos

Soy de los que piensa que si he podido llegar hasta aquí es gracias a un conjunto de factores, tanto sociales como económicos, que así lo han permitido. Por lo tanto, todos ellos deberían estar en parte representados en este apartado de agradecimientos, ya que de una forma u otra han colaborado en que esta tesis sea posible.

Sin embargo hay ciertas personas que se merecen una mención especial.

En primer lugar me gustaría agradecer a Mondragon Unibertsitatea los recursos materiales y el soporte económico que me ha ofrecido para el desarrollo de esta tesis. El conocimiento que he adquirido tras tantos años de esfuerzo no tiene precio.

En segundo lugar a mis directores, Zigor y Nuria; porque habéis confiado en mí, dejándome hacer a mi manera y a mi propio ritmo. Dirigir una tesis implica algo más que lo meramente profesional.

También me gustaría agradecer a la empresa ALFA IDEI S.L., sobre todo a Pedro y a Unai, por el tiempo y esfuerzo que me han dedicado, ayudándome a entender mejor el moldeo a la cera perdida. Sois un gran equipo.

Como no, a mis compañeros de tesis, esos “gotxus” que han supuesto un apoyo moral innegable y sin los que no habría alcanzado el nivel café suficiente como para mantenerme despierto. Sois los únicos capaces de entender lo que esto supone.

Ama y Aita, vosotros mejor que nadie sabéis el trabajo y el esfuerzo que subyace detrás de todo esto. Lo difícil que ha sido el camino, pero hemos alcanzado una nueva meta. Jamás encontraré la forma de agradeceros el haberme transmitido los valores que me han hecho ser como soy.

Andrea, ¿cómo explicar con palabras lo que supone el saber que tienes a alguien apoyándote incondicionalmente día a día y pase lo que pase? No me imagino un mañana sin ti.

Aimar y Elia...a pesar de vuestra corta edad, ya habéis logrado cosas que otros jamás podrán alcanzar.

*Formáis parte de mí tanto como yo de vosotros,
así que mis logros también son los vuestros.*

Resumen

El interés actual en las aleaciones de titanio es debido a las propiedades con las que cuentan este tipo de materiales, que las hace ideales para aplicaciones de alto valor añadido como es el caso del sector aeronáutico. El empleo de componentes de titanio para las turbinas está permitiendo reducir significativamente los consumos de las aeronaves y con ello los niveles de contaminación. Sin embargo, para fabricar los componentes es necesario cumplir con las altas exigencias de calidad, por lo que son necesarios procesos de fabricación específicos. Así, la microfusión resulta ser un método de fabricación en serie eficiente y versátil, capaz de producir en masa componentes complejos y con un mínimo nivel de desecho. El inconveniente es que la elevada reactividad de las aleaciones de titanio requiere tecnologías de fusión singulares y materiales de molde específicos, a fin de controlar la aparición de defectos.

El presente trabajo de investigación estudia la fabricación de piezas a partir de la fundición de titanio. Para ello se emplea la tecnología de crisol frío, que permite realizar la fusión en ausencia de cerámicos y bajo condiciones de atmósfera controlada. La complejidad de esta tecnología implica que sea necesario un preciso control de los parámetros más relevantes, a fin de caracterizar adecuadamente el proceso y poder así establecer estrategias de mejora que permitan reducir las pérdidas energéticas y mejorar las propiedades del caldo.

Mediante herramientas de simulación se define la geometría de molde más adecuada y se estudia la influencia de los distintos parámetros de proceso en el correcto llenado de la cavidad. Resultados que a posterior son experimentalmente contrastados. También se analiza la formación de defectos internos y se plantean distintas alternativas para poder controlarlos.

Por último, se hace un profundo análisis de la interacción molde-metal que da lugar a la formación del defecto superficial conocido como α -case. Se estudia la degradación del molde provocada por efecto del titanio líquido y se identifica la influencia que ciertos productos de reacción presentan sobre la difusión de elementos libres perjudiciales para las propiedades de la pieza final. Esto da lugar a definir un nuevo concepto en cuanto a materiales de molde más estables y económicos que permitan obtener piezas menos contaminadas.

Laburpena

Gaur egungo arreta titaniozko aleazioetan material hauen ezaugarri singularretan dauka jatorria. Honi esker material hauek balio handiko aplikazioentzako ezin hobeak dira, aeronautika izanez aplikazio hauen adibide nabarmenatarikoena. Titaniozko osagarrien erabilera egazkin turbinetan hauen kontsumo murrizketa lortzen ari ditu, eta honen ondorioz kutzadura ere. Hala ere, osagarri hauek kalitate handiko baldintzak bete behar dituzte, eta horretarako fabrikazio prozesu bereziak beharrezkoak dira. Horrela, mikrofuzioa da pieza anitzak fabrikatzeko prozesu eraginkorrenetako bat, osagarri konplexuak sortzeko gai eta hondakin gutxiko fabrikazio modua. Baina arazorik nagusiena titaniozko aleazioen erreaktibotasuna da, zeren galdatzeko teknologia eta moldeentzako material bereziak beharrezkoak dira.

Ikerketa lan honek titaniozko fundizioz lortutako piezen fabrikazioa aztertzen du. Horretarako arrago hotzeko labea erabiltzen da, honen bidez galdaketa prozesua zeramiko gabezia eta atmosfera inerte baldintzan burutzen da. Teknologia honen konplexutasuna parametro garrantzitsuen kontrol zehatza behartzen ditu, prozesuaren karakterizazioa lortzekotan eta bohetze estrategia ezberdinak eratu nahian energi galerak murrizteko eta metal urturen propietateak hobetuz.

Simulazio tresnak moldearen geometria egokiena finkatzeko erabili izan dira, eta baita parametro desberdinen eragina aztertzeko moldearen betetze prozesuan. Lortutako emaitzak enpirikoki egiaztatu dira. Simulazio tresnen bitartez barneko akatsen eraketa aztertu izan da ere, eta hainbat aukera proposatu dira hauek kontrolatu nahian.

Azkenik, metal-moldearen arteko elkarrekintzagaitik gainazalean sortzen den α -case akats ezagunaren azterketa sakona eginten da. Titanio urtutak eragindako moldearen degradazioa ikertuz erreakzio produktu espezifiko batzuen eragina antzeman izan da helburuzko piezarentzako elementu kaltegarrien difusioan. Honen bitartez moldeentzako material egonkorrago eta merkeago bat zehaztu da kutsadura gutxiko piezak lortzeko.

Abstract

The current interest in titanium alloys arises from the properties of these kind of materials, making them ideal for high added value applications, such as that of the aeronautical sector. The use of titanium components in turbines is allowing significant aircraft consumption reduction, and thus in the pollution levels. However, since manufacturing titanium components requires meeting high quality specifications, specific manufacturing processes are required. In this regard, the investment casting highlight such as efficient and versatile manufacturing method, capable for the complex component mass production and leading to a minimum level of material waste. The drawback is the high reactivity of the titanium alloys, a fact which involves unusual melting technologies and specific mould materials in order to control the defect formation.

The present research work studies the titanium part casting manufacturing process. Hereof, the cold crucible technology is used, allowing the titanium melting under lack of ceramics and controlled atmosphere conditions. The complexity of this technology requests an accurate control of the most relevant parameters, necessary for the process characterization and defining the most efficient improvement strategies so as to reduce the energy losses and improve the properties of the melt.

Simulation tools allow defining the most appropriate mould geometry and studying the influence of different process parameters on the correct cavity filling. The results here obtained are experimentally contrasted. The formation of internal defects is also analyzed and different controlling methods are proposed.

Finally, a deep analysis of the mould-metal interaction is carried out, a fact which implies the formation of the well-known α -case surface defect. The degradation of the mould provoked by the effect of liquid titanium is studied, and the influence of certain reaction products on the diffusion of free detrimental elements is identified. This leads to a new concept of more stable and cost-effective mould materials to achieve a less polluted titanium casting parts.

Contenido

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 MOTIVACIÓN	3
1.2 OBJETIVOS	4
1.3 METODOLOGÍA	5
2. FUNDICIÓN DE TITANIO: PROBLEMÁTICA	9
2.1 FUNDICIÓN DE TITANIO	9
2.2 ALEACIONES DE TITANIO	9
2.2.1 Aleaciones α y casi- α	10
2.2.2 Aleaciones β y casi- β	11
2.2.3 Aleaciones α - β	11
2.3 REACTIVIDAD DE LAS ALEACIONES DE TITANIO	13
2.3.1 Mecanismos de oxidación: Pasivación	13
2.3.2 Reacción con el molde: α -case	17
2.3.3 Influencia de los parámetros de proceso.....	30
2.4 CONCLUSIONES.....	33
3. FUSIÓN CCIM DE TI-6AL-4V	37
3.1 MÉTODOS DE FUSIÓN DE TITANIO	37
3.2 TECNOLOGÍA COLD CRUCIBLE INDUCTION MELTING (CCIM)	38
3.2.1 Principio físico.....	38
3.2.2 Ventajas/Desventajas.....	39
3.3 PARÁMETROS DE PROCESO.....	39
3.3.1 Sobre calentamiento	40
3.3.2 Potencia	40
3.3.3 Frecuencia.....	41
3.3.4 Tipo de atmósfera y presión parcial de gas.....	42
3.3.5 Diseño del crisol	43
3.3.6 Nivel de llenado.....	44
3.3.7 Diseño de la bobina	44
3.4 ANÁLISIS EXPERIMENTAL DE LA FUSIÓN CCIM DE TI-6AL-4V.....	44
3.4.1 Instalación CCIM de Mondragon Unibertsitatea	45
3.4.2 Selección de materiales	46
3.4.3 Monitorización de la instalación CCIM.....	46
3.4.4 Análisis y optimización de la fusión CCIM.....	53
3.4.5 Análisis del ratio carga/skull	57
3.4.6 Alteraciones composicionales durante la fusión	59
3.5 CONCLUSIONES.....	60
4. MICROFUSIÓN DE COMPONENTES DE ALTO VALOR AÑADIDO	63
4.1 MICROFUSIÓN.....	63
4.2 TIPOS DE COLADA PARA MICROFUSIÓN APLICABLES AL CCIM DE MGEP	64
4.2.1 Colada por gravedad.....	64
4.2.2 Colada centrifuga.....	65
4.3 DEFECTOS TÍPICOS EN PIEZAS DE MICROFUSIÓN.....	67
4.3.1 Bifilms	67
4.3.2 Llenado incompleto del molde	68
4.3.3 Porosidad en componentes fundidos de titanio.....	70
4.4 DISEÑO Y FABRICACIÓN DEL MOLDES	71

4.4.1	Pieza objetivo	72
4.4.2	Propiedades de los materiales y condiciones de colada	72
4.4.3	Diseño y estudio de la geometría del molde	74
4.4.4	Fabricación en planta	78
4.5	ANÁLISIS DE DEFECTOS TÍPICOS EN PIEZA FINAL	80
4.5.1	Poros	81
4.5.2	Microestructura	82
4.5.3	Grietas en superficie	83
4.6	CONCLUSIONES	84
5.	INTERACCIÓN MOLDE-METAL	87
5.1	FORMACIÓN DEL α -CASE POR LA DEGRADACIÓN DE $ZrSiO_4$ Y Al_2O_3	87
5.1.1	Resultados	87
5.1.2	Conclusión	92
5.2	MECANISMOS DE REACCIÓN	93
5.2.1	Reacción $ZrSiO_4$ -Ti	94
5.2.2	Reacción Al_2O_3 -Ti	96
5.2.3	Conclusión	99
5.3	DESARROLLO DE COMPOSICIONES CERÁMICAS CON EFECTO BARRERA	99
5.3.1	Preparación de las muestras de baño primario con carga de titanio	100
5.3.2	Colada de Ti64 y obtención del α -case	103
5.3.3	Resultados	104
5.3.4	Utilización de cargas metálicas alternativas para el efecto barrera	109
5.4	CONCLUSIONES	114
6.	CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS	117
6.1	CONCLUSIONES GENERALES	117
6.2	LÍNEAS FUTURAS	120
6.3	PUBLICACIONES	122
6.3.1	Revistas	122
6.3.2	Congresos	122
6.3.3	Patentes	123
6.4	PROYECTOS DE I+D	123

Lista de tablas

TABLA 2-1. PROPIEDADES FÍSICAS DEL Ti-6AL-4V	12
TABLA 3-1. COMPARACIÓN ENTRE LOS DISTINTOS MÉTODOS DE FUSIÓN (QUINTANA 2013).....	37
TABLA 3-2. TEMPERATURA DE LA CARGA PARA UNA POTENCIA CONSTANTE Y FRECUENCIA VARIABLE	42
TABLA 3-3. CARACTERÍSTICAS DE LA INSTALACIÓN CCIM DE MU	45
TABLA 3-4. PROPIEDADES FÍSICAS DE LA ALEACIÓN Ti-6AL-4V	46
TABLA 3-5. VALORES MÁXIMOS DE TEMPERATURA EN CADA PUNTO DE LA CARGA	50
TABLA 3-6. PARÁMETROS DE PROCESO PARA CADA ENSAYO DE FUSIÓN	52
TABLA 3-7. MASA INICIAL Y SKULL OBTENIDOS EN CADA UNO DE LOS ENSAYOS REALIZADOS	59
TABLA 3-8. CONCENTRACIÓN (% EN PESO) DE CADA UNO DE LOS ELEMENTOS DE ALEACIÓN	59
TABLA 4-1. PROPIEDADES FÍSICAS DE LA CÁSCARA CERÁMICA	73
TABLA 4-2. CONDICIONES DE COLADA.....	73
TABLA 4-3. NÚMERO DE MOLDES OBTENIDOS PARA CADA ENSAYO	78
TABLA 4-4. COMPOSICIÓN Y PROCESO DE OBTENCIÓN DE CADA CÁSCARA CERÁMICA.	79
TABLA 4-5. IDENTIFICACIÓN DE CADA MUESTRA	80
TABLA 5-1. IDENTIFICACIÓN DE CADA PIEZA	87
TABLA 5-2. ESPESOR DEL RL Y DL DE CADA MUESTRA Y EL PORCENTAJE DE CRECIMIENTO.	89
TABLA 5-3. IDENTIFICACIÓN DE CADA MUESTRA Y SU % DE CARGA DE TITANIO CORRESPONDIENTE.....	100
TABLA 5-4. CANTIDADES EMPLEADAS DE CADA COMPONENTE.....	100
TABLA 5-5. RESULTADOS DEL ANÁLISIS XRD DE CADA UNA DE LAS PASTILLAS CERÁMICAS.	102
TABLA 5-6. ESPESOR DEL RL CORRESPONDIENTE A CADA MUESTRA CERÁMICA.....	107
TABLA 5-7. ESPESOR DEL RL Y DL CORRESPONDIENTE A CADA MUESTRA Y % DE VARIACIÓN	108
TABLA 5-8. PROPIEDADES DEL BAÑO PRIMARIO.....	110
TABLA 5-9. PASTILLAS CERÁMICAS OBTENIDAS.....	111
TABLA 5-10. CICLO DE CALENTAMIENTO SEGUIDO EN EL DIFUSÓMETRO	112
TABLA 5-11. ESPESOR DEL ALPHA-CASE CORRESPONDIENTE A CADA MUESTRA Y % DE VARIACIÓN	113

Lista de figuras

FIGURA 1-1. EVOLUCIÓN DEL MERCADO DE DIVERSOS MATERIALES HASTA EL 2020 (MICHAELS 2013).....	3
FIGURA 1-2. ESQUEMA DEL TRABAJO.....	5
FIGURA 2-1. CRISTALOGRAFÍA A) FASE A A 25°C (HCP) B) FASE B A 900°C (BCC) (LUTJERING 2003).....	10
FIGURA 2-2. DIAGRAMA TI-AL (LUTJERING 2003)	10
FIGURA 2-3. EFECTO DE LOS ELEMENTOS DE ALEACIÓN EN LAS ALEACIONES DE TITANIO	11
FIGURA 2-4. TIPOS DE MICROESTRUCTURA: A) LAMINAR, B) EQUIAXIAL, C) DÚPLEX (ASM 2005).....	11
FIGURA 2-5. PROPIEDADES DE ALEACIÓN TI-6AL-4V EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.....	13
FIGURA 2-6. ESQUEMA DEL PROCESO DE FORMACIÓN DE LA CAPA DE ÓXIDO (LEYENS 2003).....	14
FIGURA 2-7. RATIO DE CRECIMIENTO DE LA CAPA DE ÓXIDO DE TITANIO (KOFSTAD 1966)	15
FIGURA 2-8. REPRESENTACIÓN DEL TRANSPORTE DE MASA A TRAVÉS DE LA CAPA DE ÓXIDO.....	16
FIGURA 2-9. ESQUEMA DE LA ESTRUCTURA MULTICAPA OBTENIDA EN EL TI-6AL-4V (SEFER 2014)	16
FIGURA 2-10. ESQUEMA DE LA COMPOSICIÓN DE LA INTERCARA MOLDE-METAL (CHOI 2014)	17
FIGURA 2-11. CAPA DE REACCIÓN RESULTANTE ENTRE TI-6AL-4V FUNDIDO Y ZRSiO ₄ A 500°C	18
FIGURA 2-12. ENERGÍA LIBRE ESTÁNDAR DE FORMACIÓN DE ÓXIDOS (KUANG 2000).....	19
FIGURA 2-13. ESQUEMA CONCEPTUAL DE LA REDUCCIÓN DE LA CAPA DE REACCIÓN (CHOI 2014).....	23
FIGURA 2-14. CAPA DE DIFUSIÓN RESULTANTE DE LA REACCIÓN ENTRE TI-6AL-4V LÍQUIDO Y AL ₂ O ₃	25
FIGURA 2-15. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS MECANISMOS DE DIFUSIÓN (SEFER 2014)	26
FIGURA 2-16. DIAGRAMA ARRHENIUS PARA LA DIFUSIVIDAD DE DIFERENTES ELEMENTOS	29
FIGURA 2-17. PERFIL DE CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO EN EL ALPHA-CASE DEL TITANIO (UNNAM 1986) .	30
FIGURA 2-18. EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL MOLDE EN LA RESISTENCIA DEL MATERIAL.....	31
FIGURA 2-19. EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL MOLDE EN LA DUREZA (IIYAMA 2009).....	32
FIGURA 3-1. ESQUEMA DEL CRISOL CCIM (UMBRASHKO 2005).....	38
FIGURA 3-2. TEMPERATURA DEL METAL Y DEL AGUA DE REFRIGERACIÓN DURANTE LA FUSIÓN CCIM.....	40
FIGURA 3-3. SUPERFICIE LIBRE PARA DIFERENTES VALORES DE CORRIENTE EFECTIVA EN LA BOBINA	41
FIGURA 3-4. RATIO DE PÉRDIDA DE ALUMINIO EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN DE VACÍO (GOMES 2011)	42
FIGURA 3-5. INFLUENCIA DEL RATIO ALTURA/DIÁMETRO EN EL SOBRECALENTAMIENTO (BAAKE 2003)....	43
FIGURA 3-6. CALOR GENERADO EN LA CARGA (Q _{CH}) Y EN EL CRISOL (Q _{CR}) (BAAKE 2003).....	43
FIGURA 3-7. INSTALACIÓN CCIM DE MU	45
FIGURA 3-8. A) CONJUNTO CRISOL-BOBINA DE LA INSTALACIÓN CCIM DE MU	46
FIGURA 3-9. IDENTIFICACIÓN DE LA ZONA DE MÁXIMA TEMPERATURA EN LA CARGA.....	49
FIGURA 3-10. EVOLUCIÓN DE LA TEMPERATURA EN LOS DISTINTOS PUNTOS DE LA CARGA	49
FIGURA 3-11. TAMAÑO DEL SPOT-SIZE DEL PIRÓMETRO EN FUNCIÓN DE LA DISTANCIA AL EMISOR	50
FIGURA 3-12. A) CALDO SOLIDIFICADO DEBIDO AL PUENTE TÉRMICO, B) CRISOL ATASCADO	51
FIGURA 3-13. EVOLUCIÓN DE LA TEMPERATURA DE LOS SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN	53
FIGURA 3-14. RESULTADOS DEL PRIMER ENSAYO: A) EVOLUCIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE POTENCIA	54
FIGURA 3-15. DISTRIBUCIÓN ENERGÉTICA DEL SEGUNDO ENSAYO	54
FIGURA 3-16. EVOLUCIÓN DE LA EFICIENCIA DE CADA ENSAYO DE FUSIÓN	55
FIGURA 3-17. EVOLUCIÓN DE LA TEMPERATURA DE LA CARGA EN LOS DOS ENSAYOS DE FUSIÓN.....	56
FIGURA 3-18. ESTRATEGIA DE OPTIMIZACIÓN DEL CALENTAMIENTO	57
FIGURA 3-19. SKULLS OBTENIDOS TRAS CADA ENSAYO: A) PRIMER ENSAYO, B) SEGUNDO ENSAYO	58
FIGURA 4-1. PROCESO DE MICROFUSIÓN (CAMPBELL 2003).....	63
FIGURA 4-2. ESQUEMA DE DISEÑO DE MOLDE PARA LA COLADA POR GRAVEDAD (CAMPBELL 2003).....	64
FIGURA 4-3. ESQUEMA DE DISEÑO DE MOLDE PARA LA COLADA CENTRÍFUGA	65
FIGURA 4-4. INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN EN EL TAMAÑO DE GRANO (PING 2006)	66
FIGURA 4-5. EFECTO DE LAS TURBULENCIAS SUPERFICIALES DURANTE LA COLADA (HARDING 2011)	68
FIGURA 4-6. RESULTADOS DEL “AEROFOIL FLUIDITY TEST” (CAMPBELL 2003).....	69
FIGURA 4-7. DISTRIBUCIÓN DE POROSIDAD EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DEL MOLDE	70
FIGURA 4-8. INFLUENCIA DEL TIPO DE ATMÓSFERA Y LA PRESIÓN PARCIAL (ZIQI 2014).....	71
FIGURA 4-9. GEOMETRÍA DE REFERENCIA SELECCIONADA.....	72
FIGURA 4-10. LLENADO EN CONDICIONES DE COLADA INDIRECTA.....	75

FIGURA 4-11. LLENADO EN CONDICIONES DE COLADA DIRECTA	76
FIGURA 4-12. LLENADO EN CONDICIONES DE COLADA DIRECTA Y MOLDE PRECALENTANDO A 500°C	77
FIGURA 4-13. SECUENCIA DE SOLIDIFICACIÓN DE LA ALEACIÓN	77
FIGURA 4-14. A) PATRÓN CALCINABLE OBTENIDO MEDIANTE IMPRESIÓN 3D	78
FIGURA 4-15. CÁSCARA CERÁMICA OBTENIDA TRAS EL QUEMADO.	80
FIGURA 4-16. DOS DE LOS ÁLABES OBTENIDOS POR FUNDICIÓN: A) MOLDE A 25°C, B) MOLDE A 500°C.	81
FIGURA 4-17. RADIOGRAFÍAS DE DOS DE LAS PIEZAS OBTENIDAS: A) ZSO25, B) ZSO500.	81
FIGURA 4-18. PREDICCIÓN DE POROSIDAD MEDIANTE SIMULACIÓN EN EXPERTO®	82
FIGURA 4-19. MICROESTRUCTURA DE LA SECCIÓN DE LA BASE DEL ÁLABE.	83
FIGURA 4-20. GRIETAS PRESENTES EN LA SUPERFICIE DE LAS PIEZAS OBTENIDAS EN MOLDE	84
FIGURA 5-1. IDENTIFICACIÓN DEL A-CASE: A) PERFIL DE MICRODUREZAS, B) ZSO25 AND C) ZSO500	88
FIGURA 5-2. IDENTIFICATION OF THE A-CASE: A) HARDNESS PROFILE, B) AO25 AND C) AO500	89
FIGURA 5-3. RL DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS EN MOLDE NO PRECALENTADO.....	90
FIGURA 5-4. RL DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS EN MOLDE PRECALENTADO A 500°C.....	92
FIGURA 5-5. DESCOMPOSICIÓN DEL $ZrSiO_4$ EN ZrO_2 Y SiO_2 A TEMPERATURAS POR ENCIMA DE 1800K....	95
FIGURA 5-6. REACCIÓN ENTRE EL TITANIO A 2000K Y EL $ZrSiO_4$ A 300K.....	95
FIGURA 5-7. REACCIÓN ENTRE EL TITANIO A 2000K Y $ZrSiO_4$ Y SiO_2 A 300K	96
FIGURA 5-8. ESTABILIDAD DEL Al_2O_3 EN TODO EL RANGO DE TEMPERATURAS DEL ENSAYO.	97
FIGURA 5-9. REACCIÓN ENTRE EL TITANIO A 2000K Y Al_2O_3 A 300K	97
FIGURA 5-10. EVOLUCIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE DE LOS COMPUESTOS $Al_6O_{13}Si_2$ Y Al_2O_5Si	98
FIGURA 5-11. REACCIÓN ENTRE EL TITANIO A 2000K Y Al_2O_3 Y SiO_2 A 300K.....	98
FIGURA 5-12. BAÑOS CERÁMICOS OBTENIDOS	101
FIGURA 5-13. PASTILLAS CERÁMICAS OBTENIDAS DESPUÉS DEL QUEMADO	102
FIGURA 5-14. MOLDE CERÁMICO ADAPTADO PARA ALBERGAR MUESTRAS DE LAS DISTINTAS PASTILLAS	103
FIGURA 5-15. RESULTADO OBTENIDO TRAS LA COLADA Y SOLIDIFICACIÓN DEL TITANIO	104
FIGURA 5-16. ANÁLISIS DEL RL DE LAS MUESTRAS EN BASE $ZrSiO_4$	105
FIGURA 5-17. ANÁLISIS DEL RL DE LAS MUESTRAS EN BASE Al_2O_3	106
FIGURA 5-18. PERFIL DE MICRODUREZAS CORRESPONDIENTE AL DL DE CADA MUESTRA CERÁMICA	107
FIGURA 5-19. COMPORTAMIENTO DEL EFECTO BARRERA PROVOCADO POR LOS PORCENTAJES	109
FIGURA 5-20. MUESTRAS CERÁMICAS OBTENIDAS TRAS EL QUEMADO	111
FIGURA 5-21. EVOLUCIÓN DE LAS SUPERFICIES EN CONTACTO TRAS EL CICLO DE CALENTAMIENTO	112
FIGURA 5-22. ALPHA-CASE Y CAPA DE ÓXIDO SUPERFICIAL OBTENIDOS EN LA SUPERFICIE	112
FIGURA 5-23. PERFIL DE MICRODUREZAS CORRESPONDIENTE AL DL DE CADA MUESTRA CERÁMICA	113

*Cuando alguien juzgue tu camino,
préstale tus zapatos.*

- Ama -

Capítulo 1

Introducción

En este primer capítulo se expone la motivación que ha llevado al desarrollo del presente trabajo de investigación y se definen los objetivos principales. A continuación se expone la metodología seguida para alcanzar los objetivos propuestos.

1.1 Motivación

El aumento de las necesidades de transporte aéreo en una sociedad en constante desarrollo tiene importantes consecuencias para el medioambiente, y con ello para las personas, debido al aumento de los niveles de contaminación (CO₂, NO_x). Por esta razón, el sector aeronáutico se ha comprometido a reducir las emisiones de CO₂ y NO_x a corto/medio plazo en un 75% y 90% respectivamente. La solución al problema de las emisiones en el sector aeronáutico viene condicionada por factores tales como el peso de los componentes de las aeronaves, su eficiencia energética, las características de los materiales utilizados, los procesos de fabricación empleados para su transformación, etc. (Michaels 2013).

Por ello, gran parte de las últimas tendencias en el sector aeronáutico están dirigidas al desarrollo de componentes de menor peso y propiedades mecánicas mejoradas. Así que para el desarrollo de estos componentes la industria ha tenido que recurrir a nuevos materiales y procesos de fabricación más eficientes, por medio de los cuales sea posible reducir el peso de la pieza final manteniendo o incluso mejorando las especificaciones exigidas por las condiciones de trabajo. Debido a esto, el interés sobre las aleaciones de titanio ha aumentado de forma significativa en los últimos años (Sung 2006), ver Figura 1-1. A este crecimiento, además, se le suma la demanda del sector biomédico, ya que la biocompatibilidad es otra de las características por las que destaca este metal.

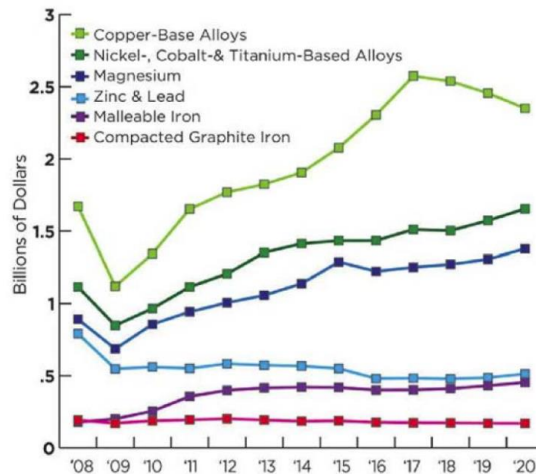


Figura 1-1. Evolución del mercado de diversos materiales hasta el 2020 (Michaels 2013)

Sin embargo, para obtener los componentes requeridos son necesarios procesos de fabricación singulares, capaces de obtener piezas que cumplan con los rigurosos requisitos en cuanto a calidad y geometría que estas aplicaciones requieren. En este sentido el moldeo a la cera perdida o microfusión surge como uno de los métodos de fabricación en serie más eficientes, para conseguir componentes de geometría compleja y con un nivel de desperdicio mínimo (Pattnaik 2012).

No obstante, la elevada temperatura de fusión y gran reactividad de las aleaciones de titanio hace que sean necesarias tecnologías singulares a fin de evitar la contaminación del caldo por la formación de óxidos o inclusiones (Baake 2003), siendo la fusión en crisol frío o CCIM (*Cold Crucible Induction Melting*) uno de los métodos más eficaces. Sin embargo, al tratarse de una tecnología relativamente innovadora el nivel de desarrollo y la experiencia existente para la fusión de aleaciones de titanio es limitada. Además, la cantidad de parámetros distintos que intervienen durante el proceso hace que la complejidad de llevar a cabo la fusión en condiciones seguras y repetitivas sea un factor que dificulta aún más si cabe la fusión de aleaciones de titanio.

En lo que respecta a la etapa de moldeo, las piezas de titanio también son susceptibles a la aparición defectos típicos de cualquier otra fundición, tales como poros, rechupes, faltas de llenado, etc. Pero además, a estos se suma un defecto adicional provocado por la reacción molde-metal. En consecuencia a esta reacción, en la superficie de la pieza final se obtiene una degradada y contaminada capa superficial, denominada α -case, que altera las propiedades de la aleación de base y se presta a la formación y propagación de grietas. Por lo que este α -case debe ser eliminado mediante costosos procesos de acabado adicionales (Harding 2006). Esto es lo que ha motivado la realización de numerosos estudios que analizan esta interacción molde-metal con el objetivo de modelizar la reacción y proponer posibles métodos de control. No obstante, la complejidad de los mecanismos que intervienen hace que a pesar de los esfuerzos realizados hasta la fecha, aún no haya sido posible evitar por completo su formación.

Por lo tanto, la presente investigación se centra en estudiar, analizar y desarrollar la tecnología de fusión CCIM y moldeo a la cera perdidos para la obtención de componentes aeronáuticos de Ti-6Al-4V libres de defectos. De esta manera se espera poder conseguir el conocimiento y tecnología necesarios para dar lugar a un proceso seguro y repetitivo con el que obtener piezas funcionales, libres de defectos y con una alta calidad.

1.2 Objetivos

El objetivo principal del presente trabajo de investigación es el estudio y control de los defectos en piezas de alto valor añadido obtenidas mediante la microfusión de Ti-6Al-4V. Para este propósito se han identificado los siguientes objetivos específicos:

- Conseguir unas condiciones óptimas para la fusión CCIM de la aleación Ti-6Al-4V, aumentando la eficiencia energética y mejorando las propiedades del caldo.
- Desarrollar cáscaras cerámicas para microfusión y definir unas condiciones de colada que permitan obtener la pieza objetivo libre de defectos internos y con la calidad necesaria.
- Desarrollar métodos y materiales mediante los cuales sea posible evitar, o al menos reducir, la presencia del α -case en la superficie de las piezas de fundición.

1.3 Metodología

La fundición de componentes de titanio, al igual que las fundiciones más convencionales de hierro o aluminio, requiere de las mismas etapas de fabricación: una primera etapa de fusión, seguida de la etapa de moldeo. Por lo tanto, partiendo de esa secuencia lógica el presente trabajo se ha estructurado realizando un análisis y caracterización de la fusión CCIM de aleaciones de titanio, seguido del análisis y prevención de defectos en la microfusión de componentes de Ti-6Al-4V.

Sin embargo, dadas las peculiaridades e inconvenientes que presenta la fundición de aleaciones de titanio, en primer lugar se ha realizado un análisis de las propiedades y características principales de estas aleaciones.

Además, debido a la extrema reactividad de las mismas, que provoca la descomposición del molde cerámico durante el moldeo y solidificación, se ha añadido un último apartado en el que se analiza en exclusiva esta interacción molde-metal y la formación del consiguiente defecto superficial conocido como α -case. En este último apartado también se abordan distintos métodos para su control y minimización.

Así, en base a esta estructura, el trabajo tanto teórico como experimental se ha dividido en cuatro bloques principales, tal y como se muestra en la Figura 1-2:

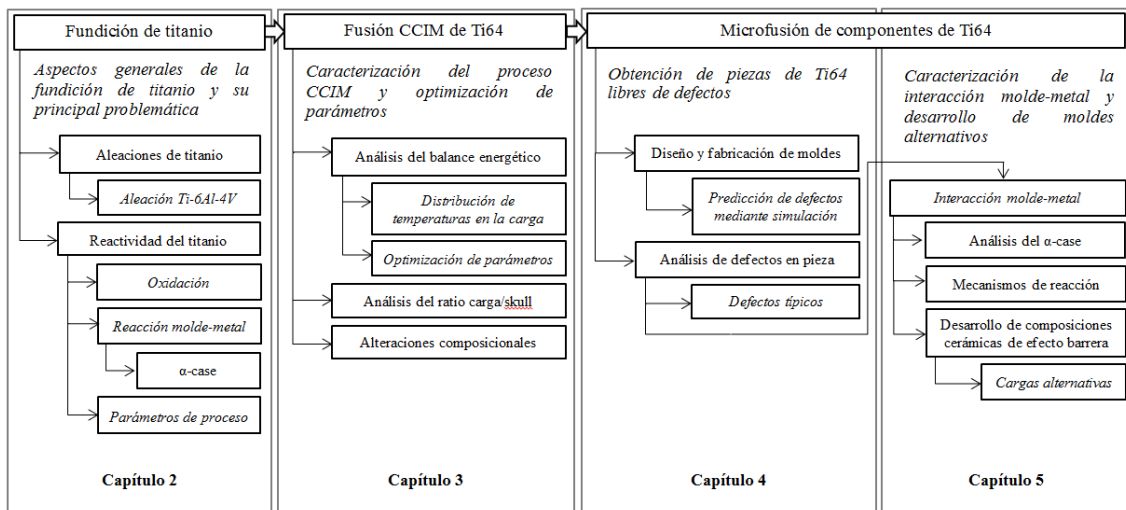


Figura 1-2. Esquema del trabajo

En el capítulo 2, “Fundición de titanio: Problemática”, se realiza una introducción a la fundición de las aleaciones de titanio, presentando los principales retos tecnológicos que supone este método de fabricación. También se lleva cabo un análisis de las principales características de las aleaciones de titanio, aportando una serie de nociones básicas en cuanto a microestructura y examinando en profundidad la extrema reactividad de estas aleaciones, que desde el punto de vista de la fundición, es el principal inconveniente para obtener piezas libres de defectos. Este conocimiento previo será necesario a lo largo de la tesis para la correcta comprensión del trabajo desarrollado.

El capítulo 3, “Fusión CCIM de aleaciones de titanio”, se centra en el proceso de fusión en crisol frío. Mediante la monitorización del proceso en condiciones experimentales ha sido posible identificar los parámetros de proceso más relevantes, de forma que un correcto ajuste los mismos ha permitido optimizar la fusión aumentando la eficiencia energética. Esto ha dado lugar a una considerable mejora en las propiedades del caldo, lo que influye en los resultados de las siguientes etapas. Además, como resultado del conocimiento desarrollado en el presente capítulo se ha propuesto una estrategia de automatización del propio proceso, que de llevarse a cabo permitirá alcanzar la máxima eficiencia del proceso, acortando el ciclo y simplificando el proceso.

En el capítulo 4, “Microfusión de componentes de alto valor añadido”, se recoge el proceso llevado a cabo para la fabricación del componente aeronáutico seleccionado como pieza objetivo. Para ello, en primer lugar se han realizado y estudiado la viabilidad de distintos diseños de molde mediante el uso de herramientas de simulación, partiendo de los datos obtenidos del capítulo anterior. Estas simulaciones han permitido analizar las condiciones de llenado para predecir posibles defectos en pieza y estudiar distintos métodos para evitarlos. Tras ello se ha procedido a la fabricación en planta y posterior colada de titanio. Los resultados obtenidos han permitido evaluar la precisión de las predicciones realizadas por las simulaciones e identificar los parámetros con mayor repercusión y que por lo tanto deben ser adecuadamente caracterizados.

En el capítulo 5, “Interacción molde-metal”, se realiza un exhaustivo análisis de los mecanismos de reacción molde-metal que se dan durante la solidificación y que como consecuencia generan el defecto superficial conocido como α -case. Para ello se parte del análisis del α -case obtenido en la superficie de las piezas del capítulo anterior y se identifican los factores de mayor relevancia. A su vez, esto permite detectar un fenómeno de barrera frente a la difusión que se genera durante la formación del propio α -case y que tiene consecuencias positivas. Así mismo, mediante herramientas de cálculo termodinámico también se simula la interacción molde-metal con el objetivo de encontrar los mecanismos de reacción que se producen en la intercara y que dan lugar a la formación del α -case y de los productos de reacción con efecto barrera. En base a los resultados obtenidos se desarrollan distintas composiciones cerámicas con efecto barrera que tras ser empíricamente analizadas confirman dicho fenómeno y dan lugar al desarrollo de un innovador aditivo para moldes cerámicos.

Por último, en el capítulo 6, “Conclusiones y líneas futuras”, se recogen las conclusiones principales y se proponen una serie de líneas de trabajo que sería interesante seguir desarrollando a futuro.

*Si el pasado nunca volverá
y el futuro aún está por venir,
sólo tiene sentido disfrutar del presente.*

- Aita -

Capítulo 2

Fundición de titanio: Problemática

En este capítulo se analiza la problemática principal que presenta la obtención de componentes mediante la fundición de aleaciones de titanio. En primer lugar se realiza una introducción a las aleaciones de titanio y sus principales características, destacando el Ti-6Al-4V por ser esta la aleación de referencia sobre la que se desarrollará todo el trabajo de investigación. Tras ello se analiza en profundidad la elevada reactividad que presentan estas aleaciones y se exponen las consecuencias que ello tiene en cuanto a la oxidación, lo que justifica el empleo de métodos de fusión específicos, y la reacción con el molde cerámico que dará lugar a la formación del α -case superficial. Por último, también se analiza la influencia de los distintos parámetros de proceso sobre la reactividad de las mismas.

2.1 Fundición de titanio

El titanio, en estado puro, es un material con una resistencia mecánica mayor que la de los materiales ingenieriles más habituales, así como un elevado punto de fusión y excelente resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas. Además, también permite ser aleado consiguiendo optimizar las propiedades mecánicas del metal de base (Quintana 2013).

Sin embargo, en lo que respecta a la fundición de aleaciones de titanio, las propiedades de elevada temperatura de fusión y gran resistencia a la corrosión características de estas aleaciones representan una serie de inconvenientes en cuanto a la contaminación del caldo por la formación de óxidos e inclusiones que repercuten en la pieza final. Afrontar estos inconvenientes implica que sean necesarias tecnologías de fusión y moldeo específicas (Baake 2003), a fin de minimizar la presencia de defectos y conseguir piezas con la calidad requerida.

Pero para comprender adecuadamente la problemática real que representa la fusión y moldeo de este tipo de aleaciones es necesario realizar un análisis en detalle de las propiedades físicas y de los mecanismos que dan lugar a la formación de estos defectos.

2.2 Aleaciones de titanio

La diversidad microestructural de las aleaciones de titanio es el resultado de un fenómeno alotrópico. El titanio es el único metal ligero que presenta dimorfismo, ya que en estado puro su estructura compacta hexagonal (fase α) presenta una transformación alotrópica a 882°C, pasando a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase β), ver Figura 2-1. Esta temperatura es conocida como temperatura β -transus y está definida como la temperatura de equilibrio más baja en donde el material es 100% β . En equilibrio, la estructura β es inestable a temperaturas menores de 882°C, transformándose de nuevo en fase α al enfriarse por debajo de la temperatura de transición. La adición de aleantes y el empleo de procesos termomecánicos permiten estabilizar ciertas fases, dando lugar a un amplio rango de aleaciones y propiedades (Lutjering 2003).

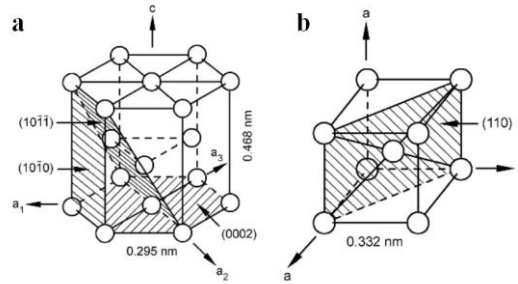


Figura 2-1. Cristalografía a) fase α a 25°C (HCP) b) fase β a 900°C (BCC) (Lutjering 2003)

El titanio suele formar soluciones sólidas con un gran número de elementos, y por lo tanto, la temperatura de equilibrio de las fases α y β pueden ser modificada aleando titanio con elementos intersticiales o sustitucionales. Según la capacidad de los aleantes de estabilizar la fase α o β , se definen tres tipos de aleaciones de titanio: las aleaciones tipo α y casi- α , aleaciones tipo α - β y las aleaciones β y casi- β .

2.2.1 Aleaciones α y casi- α

Se denominan aleaciones α y casi- α aquellas aleaciones que presenta una estructura mayoritariamente α a temperatura ambiente. Así, el titanio comercialmente puro (CP-Ti) se clasifica dentro de este grupo. La característica principal de estas aleaciones es que cuentan con una gran resistencia mecánica y a la corrosión a elevadas temperaturas. No obstante, no pueden ser tratadas térmicamente para incrementar las propiedades mecánicas. Debido a su estructura, pueden ser soldadas con relativa facilidad y obteniendo buenas propiedades.

El efecto de los aleantes usados en estas aleaciones es generalmente el de producir un aumento de la temperatura de β -transus, un efecto que puede verse claramente reflejado al analizar el sistema binario Ti-Al (Figura 2-2), donde la temperatura de β -transus asciende a medida que se aumenta el porcentaje de aluminio. Los elementos más importantes como estabilizadores α son el aluminio, el oxígeno, el carbono y el nitrógeno (Lutjering 2003).

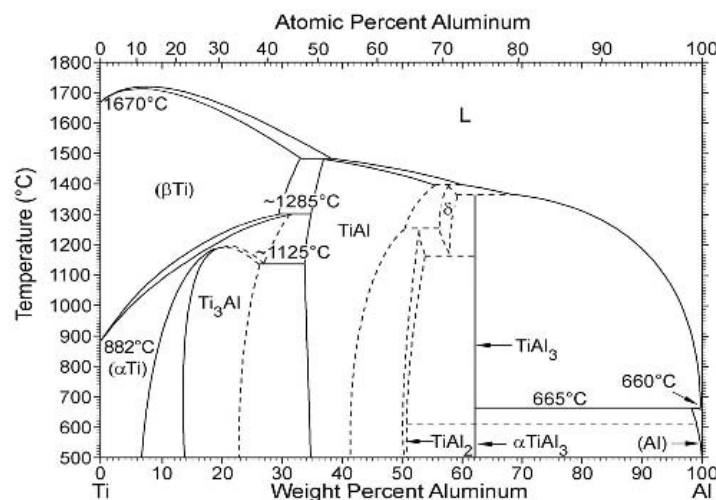


Figura 2-2. Diagrama Ti-Al (Lutjering 2003)

2.2.2 Aleaciones β y casi- β

Las aleaciones β y casi- β son aquellas en las que la estructura principal a temperatura ambiente es fase β . El efecto del aleante es conseguir estabilizar la fase β de la aleación a temperatura ambiente. La gran diferencia de las aleaciones β y casi- β con respecto de las aleaciones α y casi- α radica en que las primeras pueden ser tratadas térmicamente con el objetivo de incrementar su resistencia mecánica. Los elementos más importantes como estabilizadores β son el vanadio, el molibdeno y el tántalo. Otro grupo de aleantes que estabilizan la fase β son los que forman sistemas eutectoides con el titanio. Entre estos aleantes destacan el hierro, el manganeso, el cromo, el cobalto, el níquel, el cobre y el silicio (Lutjering 2003).

2.2.3 Aleaciones α - β

Se denominan aleaciones α - β a aquellas aleaciones de titanio en las que la estructura del material consiste en una mezcla de fase α y fase β . Mediante la adicción controlada de estabilizadores de la fase β (Figura 2-3) se consigue que ésta se mantenga estable una vez se haya sobrepasado la temperatura de β -transus, de forma que a temperatura ambiente se obtiene una estructura combinada α - β . La estructura bifásica permite ser tratada térmicamente, de modo que a altas temperaturas parte de la fase β precipita en forma de fase α , obteniéndose una estructura con mayor resistencia que la original. No obstante debido al endurecimiento provocado la ductilidad es mucho menor (Lutjering 2003).

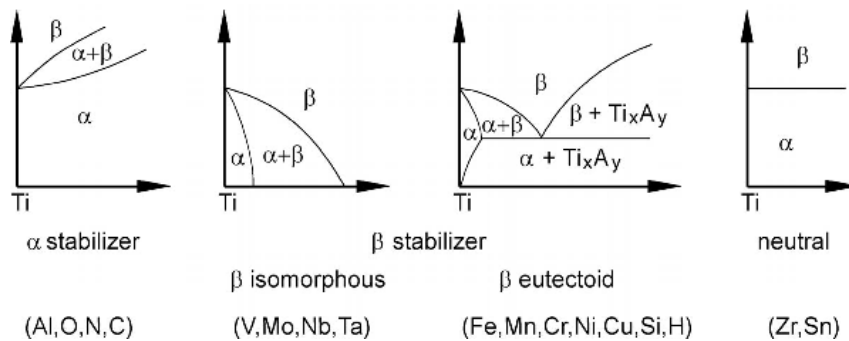


Figura 2-3. Efecto de los elementos de aleación en las aleaciones de titanio (Lutjering 2003)

En función de los procesos termo-mecánicos que se empleen (tratamiento térmico, laminación, extrusión, etc.) la fase α - β puede mostrar tres tipos de microestructura diferentes: completamente laminar, completamente equiaxial y la bi-modal o dúplex, ver Figura 2-4.



Figura 2-4. Tipos de microestructura: a) Laminar, b) Equiaxial, c) Dúplex (ASM 2005)

La microestructura completamente laminar está formada por láminas de α y de β situadas de forma alternativa creando granos con un patrón conocido como microestructura Widmanstätten. Tanto la sección de cada una de las láminas como su orientación dependen fuertemente de aspectos como la velocidad de enfriamiento o el grado de deformación soportado por la aleación (ASM 2005).

La microestructura dúplex está formada por una mezcla entre granos equiaxiales de fase α y colonias laminares que se generan por medio de procesos termo-mecánicos y una recristalización controlada de la aleación (ASM 2005).

Por último, la microestructura equiaxial consiste en pequeños granos equiaxiales de forma y tamaño similares entre sí uniformemente distribuidos. Este tipo de estructuras se generan a partir de la recristalización de estructuras dúplex (ASM 2005).

- **Ti-6Al-4V**

La aleación Ti-6Al-4V (Grado 5), también denominada Ti64, es una aleación de tipo α - β y representa más del 75% de la producción actual de aleaciones de titanio (Michaels 2013). Esta es una aleación desarrollada principalmente para el sector aeronáutico, de ahí que sus propiedades tanto mecánicas como de resistencia a la corrosión estén específicamente desarrolladas para tal aplicación, ver Tabla 2-1. Sin embargo, por ese motivo esta aleación es también empleada para aplicaciones tales como la alta competición, reactores nucleares, sector marítimo y petroquímico, etc.

Ti-6Al-4V	
Densidad [kg/m ³]	4430
Dureza Vickers [HV]	349
Resistencia a tracción [MPa]	880
Módulo de elasticidad [GPa]	113.8
Coefficiente expansión lineal [$\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$]	8,6 ~ 9,7
Capacidad calorífica [J/kg $\cdot^{\circ}\text{C}$]	526,3
Conductividad térmica [W/m $\cdot^{\circ}\text{C}$]	6,7
Temperatura de solidus [$^{\circ}\text{C}$]	1604
Temperatura de liquidus [$^{\circ}\text{C}$]	1660
Temperatura β transus [$^{\circ}\text{C}$]	980

Tabla 2-1. Propiedades físicas del Ti-6Al-4V

Aunque habitualmente las propiedades se presentan como un único valor hay que tener en cuenta que estas propiedades cambian con la temperatura. Este es un factor crucial si se analiza desde el punto de vista de la fundición, ya que las propiedades de la aleación variarán a medida que el metal aumenta de temperatura tal y como se muestra en la Figura 2-5.

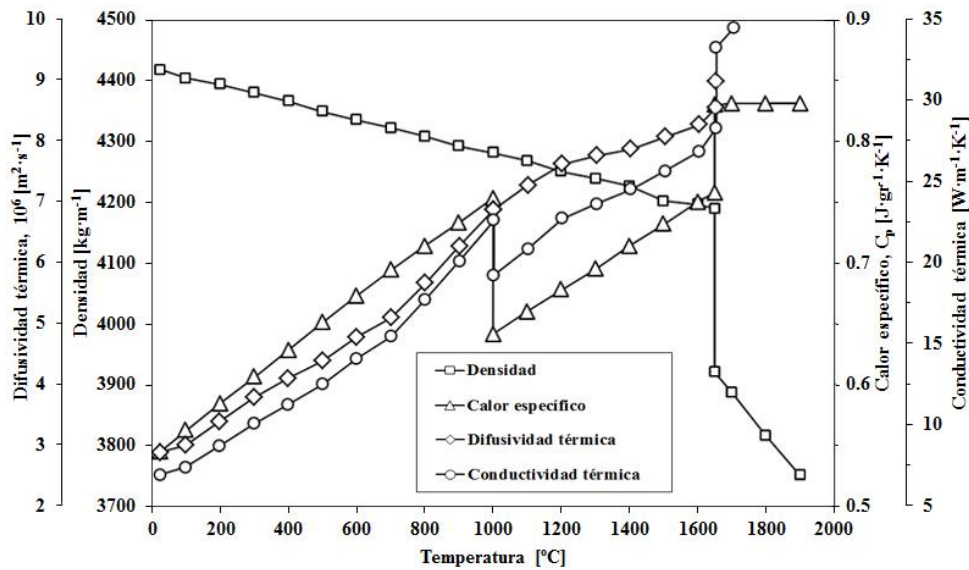


Figura 2-5. Propiedades de aleación Ti-6Al-4V en función de la temperatura (Lutjering 2003)(ASM2005)

De esta forma se puede observar que es de gran relevancia caracterizar adecuadamente la aleación en todo el rango de temperaturas que abarca la fundición. En base a estos datos es posible predecir mediante herramientas de simulación el comportamiento de la aleación durante la colada y posterior solidificación a fin de establecer un diseño de molde y unas condiciones de colada que den lugar a piezas libres de defectos internos.

Por tanto, en vista al gran interés y a la versatilidad que presenta de esta aleación Ti-6Al-4V, será esta la aleación de referencia seleccionada sobre la que se desarrollará todo el trabajo de investigación a realizar sobre la fusión y posterior moldeo de aleaciones de titanio.

2.3 Reactividad de las aleaciones de titanio

La elevada reactividad es una de las características más importantes de las aleaciones de titanio, sobre todo cuando se trata de procesos como la fundición. Esta reactividad es conocida como la capacidad del titanio para formar óxidos a partir del oxígeno atmosférico o también a costa de reducir algunos compuestos refractarios que generalmente se utilizan para la producción de los moldes y los crisoles cerámicos, lo que provoca una importante contaminación de la aleación y por tanto la aparición de defectos en la pieza final.

2.3.1 Mecanismos de oxidación: Pasivación

Una de las propiedades más importantes de las aleaciones de titanio es su elevada resistencia a la corrosión, y esto es debido a la gran capacidad de pasivación con las que cuentan este tipo de aleaciones. La pasivación se genera gracias a formación espontánea de una capa de óxido (TiO₂) en la superficie expuesta que protege al resto del material de una mayor corrosión.

Al igual que ocurre con la oxidación en metales puros, la formación de óxidos en varias aleaciones requiere de una serie de pasos: (1) la absorción de las moléculas de oxígeno, (2) la nucleación del óxido, (3) crecimiento lateral de la capa de óxido y (4) formación de la capa de óxido compacta (Sefer 2014).

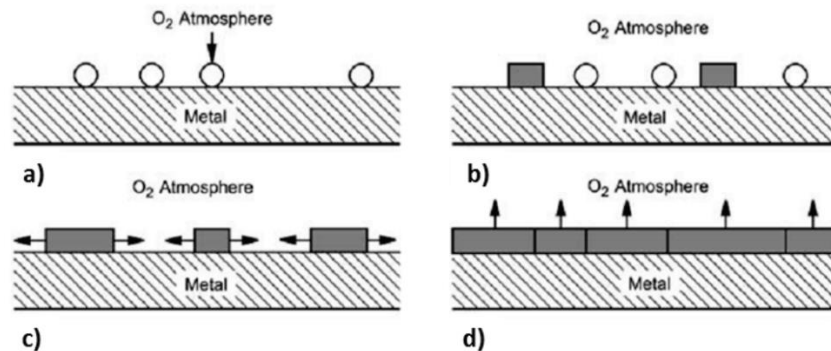


Figura 2-6. Esquema del proceso de formación de la capa de óxido: a) absorción, b) nucleación, c) crecimiento lateral y d) formación de óxido compacto (Leyens 2003)

Varios autores han centrado sus estudios en analizar el crecimiento de dicha capa. Como resultado han podido observar que el crecimiento depende de factores como la temperatura, presión de oxígeno, tiempo de reacción o el estado superficial (Sefer 2014). Además, también se ha llegado a definir diferentes ecuaciones de crecimiento en función de la temperatura de reacción (Jost 1960).

- Comportamiento logarítmico (300-400°C):

$$x = k_{log} \log(t + t_0) + A \quad \text{Ec. 2-1}$$

Donde:

x es el espesor de la capa de óxido [m]

k_{log} es el coeficiente de difusión [cm^2/seg]

t es el tiempo [seg]

A es constante

- Comportamiento parabólico (600-1000°C):

$$x^2 = 2k_p t + B \quad \text{Ec. 2-2}$$

Donde:

x es el espesor de la capa de óxido [m]

k_p es el coeficiente de difusión [cm^2/seg]

t es el tiempo [seg]

B es constante

- Comportamiento lineal ($>1000^{\circ}\text{C}$):

$$x = k_l t + C \quad \text{Ec. 2-3}$$

Donde:

x es el espesor de la capa de óxido [m]

k_l es el coeficiente de difusión [cm^2/seg]

t es el tiempo [seg]

C es una constante

Pero la oxidación de metales es un proceso complejo que no sigue un único comportamiento, sino que normalmente exhibe una combinación de diferentes leyes que varían en función de la temperatura. Esto se debe a alteraciones que modifican la concentración de oxígeno en la capa de óxido. Los estudios realizados hasta la fecha indican que por lo general la oxidación ocurre por dos comportamientos simultáneos, uno es dominante en los primeros instantes de reacción y el otro después de un tiempo prolongado, ver Figura 2-7. Como ejemplo, mientras que a bajas temperaturas el comportamiento cúbico de crecimiento comprende una combinación entre las leyes parabólica y logarítmica, a elevadas temperaturas es más adecuada una combinación de los comportamientos parabólico y lineal (Sefer 2014).

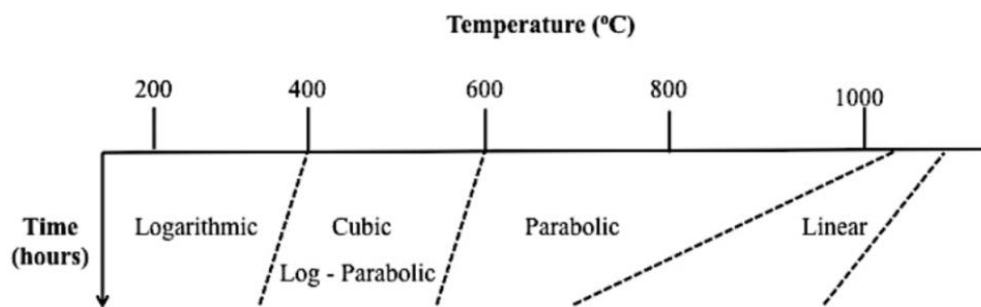


Figura 2-7. Ratio de crecimiento de la capa de óxido de titanio (Kofstad 1966)

En base a ello, trabajos como el desarrollado por Barroso *et al.* afirman que la autopasivación del titanio en aire puede considerarse buena hasta los 600°C , aunque el oxígeno comienza a disolverse intersticialmente a partir de los $400\text{-}500^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, la resistencia a la corrosión no es tan buena en los ambientes que disuelven la capa de óxido, por lo que puede sufrir corrosión (Barroso 2014).

Ahora bien, para que el crecimiento transversal de la capa de óxido compacta pueda darse es esencial que exista un transporte de elementos a través de la intercara óxido-gas y/o metal-óxido (Herrero-Dorca 2012), ver Figura 2-8. Esto es debido a que los óxidos como el TiO_2 son aniones que cuentan con un defecto sustitucional en su estructura que permite el movimiento de átomos de menor radio atómico (Oliveira 2006).

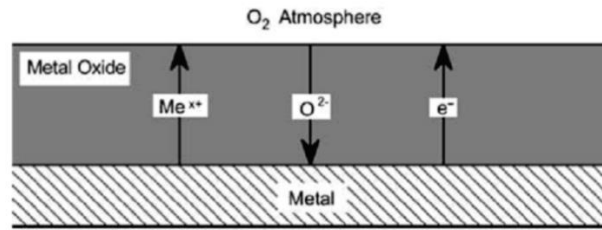


Figura 2-8. Representación del transporte de masa a través de la capa de óxido (Leyens 2003)

No obstante, este comportamiento de la capa de óxido se vuelve aún más complejo cuando se analiza la oxidación de titanio aleado, porque durante largos periodos de oxidación, en las aleaciones con alto contenido de aluminio (hasta un 10%) se puede llegar a formar una capa de Al_2O_3 por encima de la capa de TiO_2 (Guleryuz 2009), ver Figura 2-9. En estas condiciones lo que se obtiene en la superficie de la pieza es una estructura multicapa $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

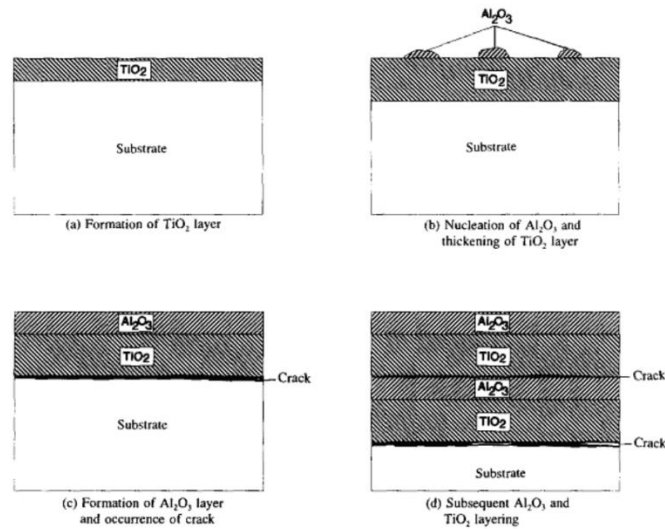


Figura 2-9. Esquema de la estructura multicapa obtenida en el Ti-6Al-4V (Sefer 2014)

Sin embargo, dependiendo de las condiciones de formación de la capa de óxido sus propiedades varían, mostrando una capa densa y adherente para cinéticas de reacción bajas, y otra porosa y frágil para cinéticas más elevadas (Guleryuz 2009). Por ello a medida que aumenta el espesor de esta se puede observar un límite de estabilidad, a partir del cual la fragilidad de los subproductos de la reacción hace que tienda a separarse del sustrato (Chamorro 2014).

Por lo tanto, según los conceptos analizados en el presente apartado es posible anticipar la dificultad inherente que representa la fusión de aleaciones de titanio evitando la formación de óxidos que contaminen el caldo. Esto justifica la necesidad de emplear una tecnología de fusión específica y compleja para poder obtener piezas de alto valor añadido con la calidad requerida.

2.3.2 Reacción con el molde: α -case

El α -case es una perjudicial capa superficial que se obtiene en el exterior de las piezas de titanio fundidas. Principalmente, este α -case se genera por efecto de la interacción molde-metal durante la colada y enfriamiento de la aleación. Está compuesta por productos de reacción molde-metal y soluciones sólidas que estabilizan la fase α del titanio alterando las propiedades del metal de base (Takahashi 1994), ver Figura 2-10.

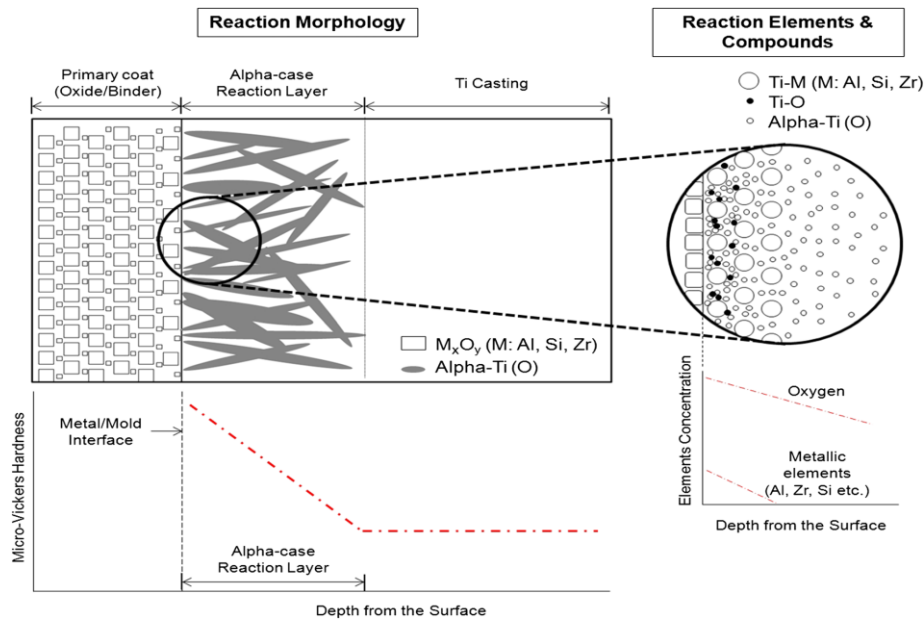


Figura 2-10. Esquema de la composición de la intercara molde-metal (Choi 2014)

Gran parte de las aplicaciones finales consideran este α -case como un defecto superficial que debe ser eliminado, ya que su presencia afecta de forma directa a ciertas propiedades mecánicas como la ductilidad o la resistencia a fatiga (Myoung 2002). Además, el α -case suele también presentar una gran concentración de grietas que pueden evolucionar en condiciones de trabajo dando lugar a una rotura catastrófica del componente (Sung 2005).

Son varios los mecanismos de reacción molde-metal que intervienen simultáneamente en el proceso de formación del α -case. Como consecuencia por norma general el α -case suele presentar dos diferentes subcapas, la exterior es la capa de reacción (RL) y la interior la capa de difusión (DL).

Si bien es cierto que existe desacuerdo entre autores sobre la interpretación de qué es exactamente el α -case, para la presente investigación se ha decidido referirse al α -case como al conjunto de las capas RL y DL descritas anteriormente. Se ha decidido seguir este criterio ya que, aunque por su propia naturaleza sea posible diferenciarlos, se considera que tanto el RL como el DL son productos que provienen de una misma interacción molde-metal y que guardan una mutua dependencia.

- **Capa de reacción (RL)**

La capa de reacción o RL (de sus siglas en inglés *reaction layer*) es la más superficial de las capas que forman el α -case, ver Figura 2-11. Se genera debido a los mecanismos de reacción sólido-líquido que se dan en los primeros instantes de solidificación, por lo que está compuesta principalmente por productos de reacción tales como óxidos, intermetálicos, etc. (Lee 2013). Estos productos de reacción son consecuencia de la elevada reactividad del titanio, que no solo da lugar a soluciones sólidas intersticiales (Ti-O) y sustitucionales (Ti-Metal), sino que también provoca la formación de fases Ti-Metal-O en esta primera capa de reacción (Sung 2012).

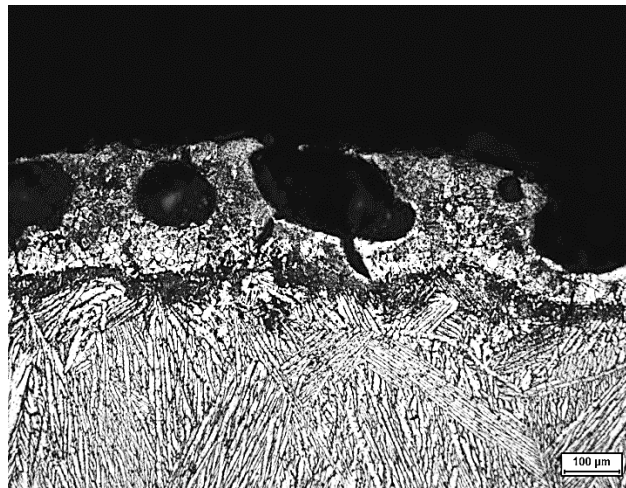


Figura 2-11. Capa de reacción resultante entre Ti-6Al-4V fundido y ZrSiO₄ a 500°C

Cuando se funden aleaciones pueden coexistir óxidos de distinta naturaleza en la misma capa de reacción que pueden generar o no una capa de óxido estable y homogénea, además de reaccionar entre sí (Jost 1960) e incluso mostrar una estructura multicapa (Guleryuz 2009). En función de la composición del cerámico en contacto, la capa de reacción de las piezas fundidas puede llegar a tener hasta tres sub-capas, generalmente llamadas, capa de óxido, capa de aleación y capa de endurecimiento. Mientras la sub-capa de óxido y la de aleación dependen de las reacciones molde-metal mediante mecanismos sólido-líquido, la capa de endurecimiento tiene que ver con la temperatura de la colada y la velocidad de enfriamiento mediante mecanismos de difusión en estado sólido (Oliveira 2006).

Sin embargo, para entender mejor el proceso de formación del RL por efecto de la descomposición del refractario provocado por el titanio a alta temperatura, es necesario considerar la composición del molde y su correspondiente estabilidad termodinámica.

- *Estabilidad de los óxidos del molde*

La termodinámica es un factor clave en la selección de los materiales cerámicos. El análisis típico se centra en la comparación de la energía de formación (ΔG_f^0), también llamado energía libre de Gibbs, de estos cerámicos con la energía de formación de los óxidos de titanio.

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

Ec. 2-4

Donde:

ΔG es la variación de energía libre [J]

ΔH es la variación de entalpía [J]

T es la temperatura [K]

ΔS es la variación de entropía [$J \cdot K^{-1}$]

La Figura 2-12 muestra la energía de formación de los óxidos más comunes en función de la temperatura. Cuanto más negativa es ΔG_f^0 , más estable es el compuesto. En el caso de las reacciones molde-metal del titanio, esto se traduce en que el óxido de titanio suele ser más estable que los materiales de molde empleados convencionalmente. Como el óxido de titanio tiene un ΔG_f^0 menor, al entrar en contacto con el caldo de titanio el compuesto refractario del molde se descompone térmicamente. Se forma óxido de titanio en la superficie y se degrada el molde (Cingi 2006). Por ejemplo, la línea $2Mg+O_2 \rightarrow 2MgO$ se sitúa por debajo de $Ti+O_2 \rightarrow TiO_2$, por consiguiente, el magnesio puede reducir el óxido de titanio en titanio. Según la Figura 2-12 los compuestos Y_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CaO y MgO prometen buenos resultados como materiales para fundir aleaciones de titanio (Cruz 2005) (Miyakawa 1989).

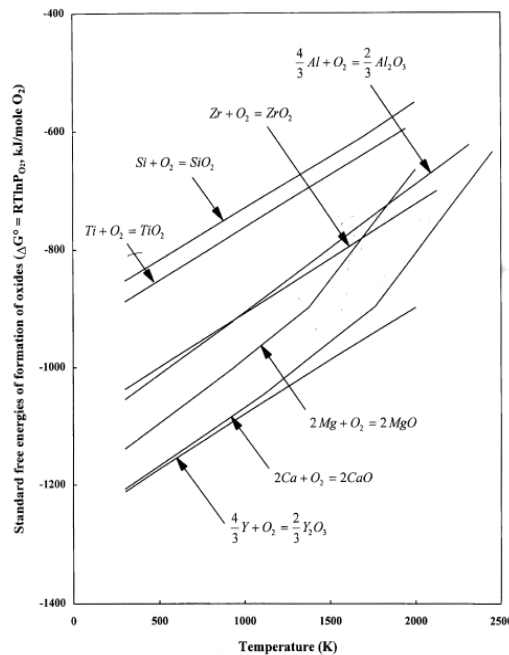


Figura 2-12. Energía libre estándar de formación de óxidos (Kuang 2000)

De todos modos, aunque los óxidos más estables pueden ser capaces de suprimir TiO_2 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 y TiO , dejan oxígeno libre en solución en la estructura iónica (Frueh 1997). Además, aunque se haya escogido un cerámico con buena estabilidad, la mayoría de los aglomerantes comerciales se basan en la sílice coloidal, con lo que independientemente de la estabilidad del refractario, su eficacia será minada por la presencia del sílice. Por consiguiente, la selección del cerámico es importante no solo por el éxito o el fallo de la pieza, sino también por cómo influye sobre las propiedades de la aleación (Oda 2009).

Sílice (SiO₂)

La mayoría de los moldes empleados en microfundición se basan en sílice, siendo las sílices vítreas y los aluminosilicatos los materiales de molde más comunes. La sílice ofrece la ventaja de que al ser quemada a más de 980°C las dimensiones del molde se mantienen prácticamente constantes permitiendo alcanzar las tolerancias de pieza deseadas, y reduciendo las tensiones residuales. A medida que el molde se va enfriando, cuando se alcanza la temperatura de transformación de fase (+/- 200°C) la fase β del sílice se transforma en α, lo que conlleva un aumento de volumen del 4%. Las tensiones generadas durante este proceso crean fisuras que facilitan la limpieza de la pieza, abaratando considerablemente el coste de fabricación de la pieza (Shamasundar 2004).

Este tipo de cerámicos fueron los primeros utilizados en fundición a la cera perdida para fundir titanio, sobre todo en prótesis dentales. Fueron varios los investigadores que trabajaron con este cerámico (Ida 1982)(Takahashi 2009), pero como conclusión la mayoría desaconsejan utilizar este cerámico para fundir titanio y sus aleaciones debido a que las piezas resultantes presentan una gran contaminación superficial, además de una gran fragilidad. Tal y como se ha podido analizar con anterioridad la elevada contaminación y excesiva fragilidad resultantes vienen justificadas por el alto contenido en sílice, cuya estabilidad refractaria es inferior (mayor ΔG_f⁰) a la de los óxidos de titanio.

Alúmina (Al₂O₃)

Los cerámicos de alúmina tienen unas muy buenas propiedades como harina refractaria porque poseen una estabilidad mayor que el óxido de titanio, buena resistencia mecánica y poca distorsión. A pesar de la mayor estabilidad varios autores han podido comprobar que se da una reacción en la intercara molde-metal, generándose contaminación superficial.

Tras analizar los productos de reacción de la intercara (500 μm) entre el titanio fundido y la alúmina a 25°C Sung *et al.* llegaron a la conclusión de que esta capa no está sólo compuesta por TiO₂, sino que también la forman intermetálicos Ti₃Al (Sung 2005). Ohkubo *et al.* realizaron ensayos en condiciones similares y obtuvieron espesores de 20 a 100 μm (Ohkubo 2006). Aunque en los trabajos analizados no se tenga en cuenta, esta diferencia puede ser debida a factores como el tipo de aglomerante empleado, la presión de vacío o incluso el estuco de refuerzo empleado.

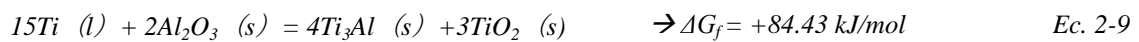
Sung *et al.* también llegaron a concluir que no es posible explicar la reacción entre el titanio y la alúmina solamente por aproximaciones termodinámicas, ya que la descomposición de la alúmina no se da de forma espontánea (ΔG_f < 0) (ver Ec. 2-5, Ec. 2-6 y Ec. 2-7). Pero sin embargo sí comprobaron que esta reacción ocurre, por lo que supusieron que deben intervenir mecanismos de disolución atómica de metales que provienen del molde (Sung 2005).





Tomando como referencia este trabajo Yu *et al.* también analizaron la reacción entre el titanio y la alúmina y pudieron observar que en la capa de reacción que ellos obtuvieron aparecían dos áreas, la más externa compuesta por Al_2O_3 , Ti_xO_y y el óxido complejo $\text{Al}_2\text{TiO}_5(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2)$, y la capa interna formada por Ti_3Al y Ti . Además, ratificaron la suposición de que la alúmina se disuelve en el titanio fundido formando Al y O atómicos y Ti_3Al y Ti_xO_y (Yu 2010).

Los cálculos termodinámicos realizados en este trabajo (Ec. 2-8 y Ec. 2-9), tampoco justificaban la reacción de se generaba en la intercara. De lo que dedujeron que los productos de reacción deben provenir por medio de otros mecanismos, porque el titanio fundido no es capaz de desoxidar la alúmina (Yu 2010).



Por lo tanto, tal y como concluyeron Kang *et al.* tras estudiar los compuestos de reacción que se generan entre un recubrimiento de titanio sobre un sustrato de alúmina mediante espectroscopia por retrodispersión Rutherford (RBS), la reacción resultante si se vuelve posible a temperaturas de 1000°C de forma espontánea porque $\Delta G_f < 0$ (ver Ec. 2-10). Además, también concluyeron que los átomos de oxígeno ya deben estar presentes en el intermetálico Ti_3Al por la formación de oxígeno en solución $\text{Ti}_3\text{Al}[\text{O}]$ y se entiende cómo es posible encontrar los elementos Al y O presentes en la capa de reacción (Kang 1992).



* Donde T es la temperatura de reacción

Zircona (ZrO_2)

Varios autores han documentado que a pesar de que la zircona cuenta con una estabilidad mayor que la alúmina a elevadas temperaturas (menor ΔG_f^0) las reacciones con zircona son más severas y se obtiene una mayor concentración de productos de reacción (Kim 2002).

Tal y como Lin *et al.* pudieron demostrar en su trabajo según aproximaciones termodinámicas la desoxidación de la zircona no se da de forma espontánea (ver Ec. 2-11, Ec. 2-12, Ec. 2-13 y Ec. 2-14). No obstante, experimentalmente se han encontrado productos de reacción incluso a bajas temperaturas de molde (Lin 1999).



Magnesia (MgO)

Son varios los autores que han encontrado que la magnesia puede ser un cerámico adecuado para la fundición de titanio. Comparado con los cerámicos basados en sílice los cerámicos basados en magnesia reducen las reacciones en la intercara, dando lugar a una menor capa de reacción (Hung 2004) (Ida 1982) (Oliveira 2006).

La desventaja de los baños cerámicos de MgO es que tienen una duración de vida demasiado corta. Además tienen una expansión térmica insuficiente, afectando en las tolerancias de las piezas finales. Por lo tanto, aunque los cerámicos de magnesia son unos de los mejores cerámicos para la fundición del titanio puro, presentan una reactividad química considerable a temperaturas altas (Hung 2003).

Sin embargo, añadiendo zircona a este tipo de cerámicos el valor de expansión térmica aumenta y disminuye la reactividad de la intercara del titanio. Así empleando cerámicos modificados con zircona en un 5-6 % en peso se consiguen mayores tolerancias en las piezas obtenidas (Hung 2003).

Itria (Y₂O₃)

El óxido de itrio es el óxido binario más estable de los susceptibles a ser empleados en la microfusión de titanio, con una energía libre de formación de -1026 kJ por mol de oxígeno. Suzuki *et al.* mostraron las buenas propiedades de las piezas fundidas mediante óxido de itrio, obteniendo valores de espesor de la capa de reacción inferiores a 20 μm (Suzuki 1997). Otros autores como Renjie *et al.* no sólo obtuvieron espesores en la capa de reacción de poco más de 10 μm, sino que además concluyeron que no se genera prácticamente difusión de itria hacia el interior de la pieza (Renjie 2010). Sin embargo, el uso de óxido de itrio está limitado por su elevado coste y difícil manipulación (Kim 2002).

Óxido de calcio (CaO)

Una elección natural sería la utilización de moldes de óxido de calcio debido a su gran estabilidad refractaria y bajo coste. La energía estándar de formación de óxidos muestra que el óxido de calcio es mucho más estable termodinámicamente que los óxidos más comunes. Sin embargo, el óxido de calcio es higroscópico y el proceso de fabricación y almacenaje de los materiales es difícil y costosa (Kuang 2000). Además, aunque el óxido de calcio es un prometedor material de molde para la fundición de titanio es muy difícil controlar la viscosidad del baño y la tendencia a la dispersión del óxido durante el baño (Kim 2002). Además, no es estable en condiciones de vacío (Suzuki 1997). El CaO también suele ser

empleado como estabilizador del ZrO_2 , que se disuelve y forma $Ca_3Ti_2O_7$ y $CaAl_4O_7$ en la zona de reacción (Lin 1999).

Harina refractaria + Polvo de Titanio

Una nueva alternativa al empleo de harinas refractarias de alta estabilidad para reducir la interacción molde-metal es la empleada por Sung *et al.*, por medio de la cual se propone añadir hasta un 50% en peso de polvo de titanio al baño cerámico primario que formará la cara interna del molde. El motivo de añadir polvo de titanio al cerámico es debido a que Sung *et al.* intentan generar los productos de reacción (óxidos e intermetálicos) en la cáscara cerámica antes de verter el titanio en el molde.

En este trabajo comparan los resultados obtenidos al colar titanio en un molde de alúmina convencional y en un molde de alúmina con un 50% de polvo de titanio. En el primero se obtiene el típico α -case de 500 μm compuesto por intermetálicos TiAl, óxidos de titanio y la capa de difusión. No obstante, en el segundo molde tras colar el titanio no detectaron capa de reacción alguna sobre la superficie de la pieza. Esto es debido a que durante el quemado del molde, el polvo de titanio reacciona con la alúmina para formar los compuestos intermetálicos y óxidos dentro de la propia cáscara, y así evitar la formación de estos en la intercara molde-metal durante la colada y solidificación del titanio líquido.

Así, debido a la presencia de estos se consigue evitar casi por completo la reacción molde-metal, y con ello la formación el α -case (Sung 2012).

Basándose en este trabajo Choi *et al.* desarrollaron esta misma técnica de añadir polvo de titanio al 0%, 10% y 50% en peso a los cerámicos Al_2O_3 , $ZrSiO_4$ y ZrO_2 , y empleando SiO_2 como aglomerante. Tal y como puede verse en la Figura 2-13 el concepto es el mismo que el desarrollado por Sung *et al.*, formando los intermetálicos y óxidos en la cáscara cerámica, evitando así que se formen a posterior en la intercara molde-metal (Choi 2014).

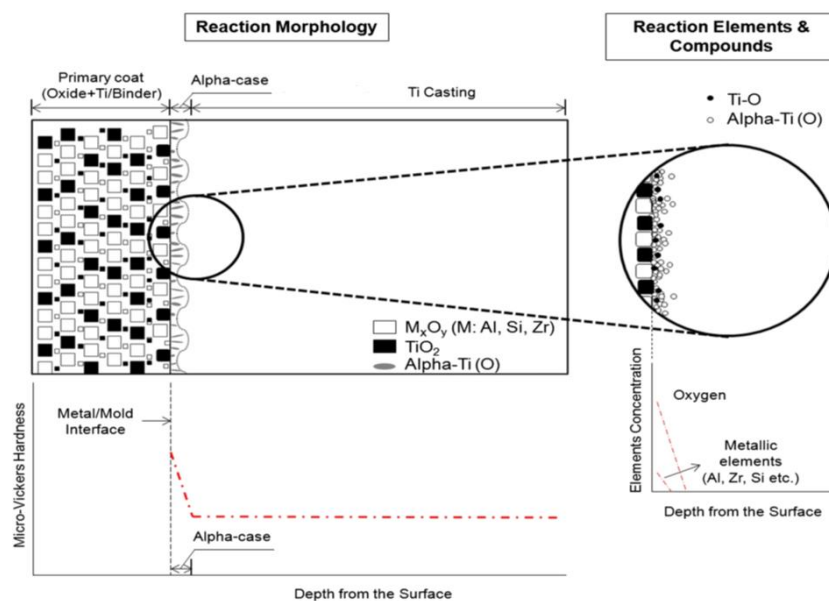


Figura 2-13. Esquema conceptual de la reducción de la capa de reacción mediante la adición de polvo de titanio a la harina refractaria (Choi 2014)

Los resultados que obtuvieron fueron una importante reducción de la capa reacción de 350 μm en las piezas obtenidas con cerámico convencional hasta los 50-100 μm de la capa de reacción de las piezas obtenidas en moldes con mezcla de 50% de polvo de titanio. Los tres cerámicos obtuvieron prácticamente el mismo espesor de capa de reacción, sin embargo la mezcla $\text{Al}_2\text{O}_3 + 50\% \text{ Ti}$ fue la que obtuvo una menor reacción, seguida por el $\text{ZrSiO}_4 + 50\% \text{ Ti}$ y $\text{ZrO}_2 + 50\% \text{ Ti}$. Además, se demostró como este método es una forma efectiva de frenar la difusión de elementos perjudiciales como el oxígeno, aluminio, silicio o zirconio hacia el interior de la pieza (Choi 2014). Algo que no se consigue evitar empleando cerámicos de elevada estabilidad como el Y_2O_3 .

No obstante, a pesar del potencial de los resultados obtenidos en sendos trabajos en ninguno de ellos estudió la influencia de distintos parámetros como por ejemplo una mayor temperatura del molde. Posiblemente, debido al reciente descubrimiento de este tipo de material de molde. Por lo tanto, aún quedan aspectos importantes por analizar, como identificar los compuestos que intervienen o la concentración de los mismos.

- *Aglomerante*

Los aglomerantes son una parte indispensable en la preparación de moldes porque se utilizan para unir las partículas refractarias y dar a la cascara una resistencia en verde. La mayoría de los aglomerantes empleados en microfundición son de sílice y se componen de partículas amorfas de SiO_2 estabilizadas por iones de sodio. Para que estos aglomerantes solidifiquen, es necesario eliminar la humedad de los moldes. De otro modo, dicha capa no tendrá la resistencia en verde suficiente como para soportar las sucesivas capas cerámicas.

La red amorfa del SiO_2 cristaliza durante el quemado del molde, y el uso del sodio favorece la aparición de la cristobalita (fase β del sílice), creando enlaces covalentes muy fuertes. Debido a esto, en los aglomerantes sin modificar, tras el quemado la resistencia del molde aumenta tanto que las piezas corren el riesgo de tener grietas durante la solidificación. La suma de polímeros al aglomerante elimina este problema, ya que durante el quemado del molde éstos se volatilizan, creando poros que evitan la aparición de grietas. También incrementan la permeabilidad del molde, de forma que el aire que se encuentra en el interior durante el llenado abandona la cavidad más rápidamente evitando la aparición de poros, burbujas o zonas de molde sin llenar (Jones 1995).

La mayoría de los autores han utilizado para sus investigaciones aglomerantes de sílice, ya que se trata del más empleado a nivel industrial, y como resultado observaron que parte del silicio difunde hacia el interior de la pieza (Choi 2014) (Shamasundar 2004) (Lin 1999). Además, el empleo de SiO_2 como aglomerante da lugar a compuestos perjudiciales Ti_5Si_3 en el titanio (Lin 1999).

De todas formas, ha habido autores que han utilizado aglomerantes libres de sílice, como la zircona, con el objetivo de evitar la formación de intermetálicos Ti-Si. Pero esta también se descomponía difundiendo parte del zirconio hacia el interior de la pieza (Suzuki 1995). Jia *et al.* también utilizaron como aglomerante zircona con dos refractarios diferentes, alúmina y zircona cúbica estabilizada con óxido de calcio. Demostraron que en el segundo caso las reacciones eran mayores que en el primero. Sin embargo,

concluyeron que el aglomerante podía ser mejorado ya que al igual que observó Suzuki *et al.* parte del zirconio difunde en el titanio (Jia 2006).

- *Estuco*

El estuco se emplea con el fin de soportar las tensiones generadas durante el secado del baño y durante la colada, creando diversos puntos de concentración de tensiones. El único fin de esta capa sólo es aportar resistencia mecánica, por lo que el tamaño de las partículas empleadas suele ser superior al de la harina, y los requisitos de estabilidad química exigidos son menores. Por ello esta capa suele estar compuesta por aluminio-silicatos debido a aspectos económicos (Jones 2003).

A pesar de que prácticamente todos los trabajos realizan la hipótesis de que la única capa cerámica que reacciona con el titanio es la capa primaria, cabe pensar que algunos de los elementos provenientes del estuco puedan llegar a difundir hacia el interior de la pieza a elevadas temperaturas. Si bien por medio de los trabajos analizados no existen evidencias de que esta difusión de elementos del estuco pueda llegar a darse, es un aspecto que debería tenerse en cuenta para comprender los mecanismos de reacción entre capas cerámicas.

• *Capa de difusión (DL)*

La capa de difusión (de sus siglas en inglés *diffusion layer*) se diferencia en una anormalmente elevada concentración de fase α del titanio con respecto a la aleación de base. Esta capa de difusión se genera debido a la presencia de elementos α estabilizantes, principalmente oxígeno, que inicialmente estaban disueltos en el molde. Este oxígeno difunde a través de la capa de reacción mediante mecanismos sólido-sólido y retiene la estructura del titanio en su fase α . La mayor concentración de fase α en la superficie influye en las propiedades mecánicas, que muestran una mayor dureza y un menor límite elástico (Lutjering 2003). Este cambio en las propiedades mecánicas superficiales dificulta el mecanizado de las piezas y se presta a la iniciación y propagación de grietas que siguen la dirección de las láminas de α como dirección preferencial (Sung 2005).

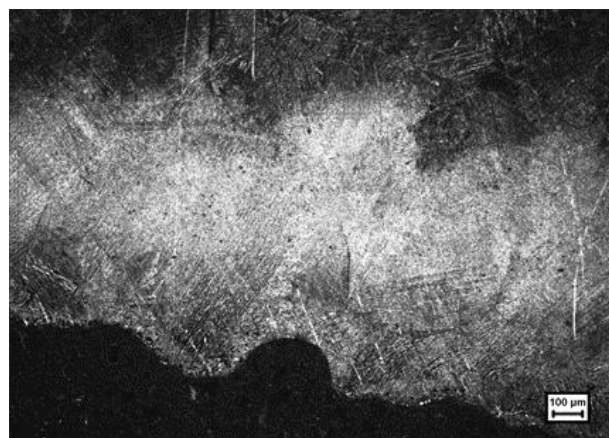


Figura 2-14. Capa de difusión resultante de la reacción entre Ti-6Al-4V líquido y Al_2O_3 a $25^\circ C$

Varios autores han centrado sus investigaciones en predecir la formación de la capa de difusión, concluyendo que la temperatura, el tiempo o el tamaño de grano son, entre otros, factores que afectan de forma importante (Miyakawa 1989).

Ahora bien, para poder entender debidamente la formación y el crecimiento de la capa de difusión y cómo los distintos parámetros influyen en ella es necesario analizar los distintos mecanismos que dan lugar al transporte de átomos.

- *Mecanismos de difusión*

El movimiento de átomos en una difusión en estado sólido generalmente se produce a través de imperfecciones en la estructura atómica como vacantes o huecos intersticiales. Aunque la presencia de dislocaciones o juntas de grano también intervienen en el transporte de átomos y requiere una menor energía de activación. Esto se conoce como corto-circuito de difusión. Por lo tanto la microestructura final de la aleación afecta de forma significativa, puesto que el tamaño de grano también interviene en la cinética de difusión. Un menor tamaño de grano da lugar a un mayor número de juntas de grano, por las cuáles el transporte de átomos se realiza a mayor velocidad (Cambridge 2010). Como las juntas de grano cuentan con una estructura atómica desordenada, estadísticamente es más sencillo que los átomos se muevan a través de estas.

Debido al menor radio atómico del oxígeno el transporte de este a través de la estructura del titanio se lleva a cabo mediante el mecanismo de difusión intersticial. La difusión intersticial se produce cuando un átomo que se encuentra dentro de una estructura cristalográfica cambia de una posición intersticial a otra. Este tipo de difusión es típico de átomos con pequeño radio atómico, como el hidrógeno, oxígeno, carbono o nitrógeno, ver Figura 2-15a.

A su vez, la difusión de elementos sustitucionales de mayor radio atómico como el aluminio, zirconio, etc. se lleva a cabo por medio de la difusión por vacantes (Sung 2005). La difusión por vacantes se produce cuando un átomo cambia su posición cristalográfica hacia una vacante contigua, ver Figura 2-15b. Este segundo mecanismo cuenta con una cinética considerablemente menor a la difusión intersticial.

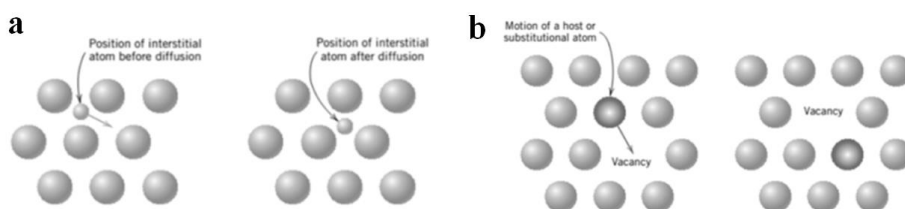


Figura 2-15. Representación esquemática de los mecanismos de difusión: a) difusión intersticial, b) difusión por vacantes (Sefer 2014)

Sin embargo, el fenómeno de difusión puede ser expresado de forma matemática en lo que se conoce como leyes de comportamiento.

La 1ª Ley de Fick (Ec. 2-15) permite cuantificar el flujo de átomos a través de una intercara que separa dos medios con concentraciones distintas de un mismo elemento. Su derivada, conocida como la 2ª Ley de Fick (Ec. 2-16), permite analizar cómo evoluciona el gradiente de concentraciones en función del tiempo, el espesor de la barrera que separa ambos medios y la difusividad de los átomos en cada medio. Esta 2ª Ley es habitualmente empleada para caracterizar la difusión en metales (Cambridge 2010):

1ª Ley de Fick

$$J \equiv -D \left\{ \frac{\partial C}{\partial x} \right\} \quad \text{Ec. 2-15}$$

Donde:

J es el flujo átomos

D es la difusividad de sendos materiales [m²/seg]

C es la concentración de oxígeno

x es el espesor de la barrera entre materiales [m]

2ª Ley de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right\} \quad \text{Ec. 2-16}$$

Donde:

D es la difusividad de sendos materiales [m²/seg]

C es la concentración de oxígeno

x es el espesor de la barrera entre materiales [m]

t es el tiempo [seg]

Para el caso concreto de la difusión de oxígeno hacia el interior del titanio, se considera que el oxígeno es un recurso finito localizado justo en la superficie del metal de base (Ec. 2-17). En esta situación el oxígeno se desplazará a través del metal considerando que en el instante inicial la concentración de oxígeno en el metal es despreciable (Ec. 2-18).

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{Ec. 2-17}$$

$$C(x > 0, t = 0) = C_0 \quad \text{Ec. 2-18}$$

Donde:

C_x es la concentración de oxígeno

C_0 es la concentración inicial

C_s es la concentración en el sólido

D es el coeficiente de difusión [m^2/seg]

t es el tiempo [seg]

Así, en base a las condiciones de contorno se obtiene que para alcanzar una concentración C_x específica:

$$C_x = \frac{x^2}{Dt} = \text{constante} \quad \text{Ec. 2-19}$$

Donde:

x es la distancia de difusión [m]

D es el coeficiente de difusión [m^2/seg]

t es el tiempo [seg]

La Ec. 2-19 surge entonces como una aproximación simplificada de la 2ª Ley de Fick. Gracias a ella se puede apreciar como la distancia difundida, el coeficiente de difusión de los átomos y el tiempo transcurrido están relacionados (Cambridge 2010). Esto permite analizar de forma experimental el coeficiente de difusión D que representa la velocidad a la que los átomos difunden en función de la temperatura. Esta dependencia de la temperatura se puede describir mediante la ley de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{Ec. 2-20}$$

Donde:

D_0 es un factor pre-exponencial

Q es la energía de activación

R es la constante universal de los gases

T es la temperatura

Graficando los valores de D frente a $1/T$ se puede estimar la energía de activación de cada elemento para el proceso de difusión. Esto permite observar cómo el ratio de difusión de elementos perjudiciales como el oxígeno es mayor a temperaturas elevadas, ver Figura 2-16. Además, también se puede apreciar un importante salto hacia valores menores de difusividad del oxígeno cuando la estructura cristalográfica de la aleación pasa a ser fase α (Lutjering 2003).

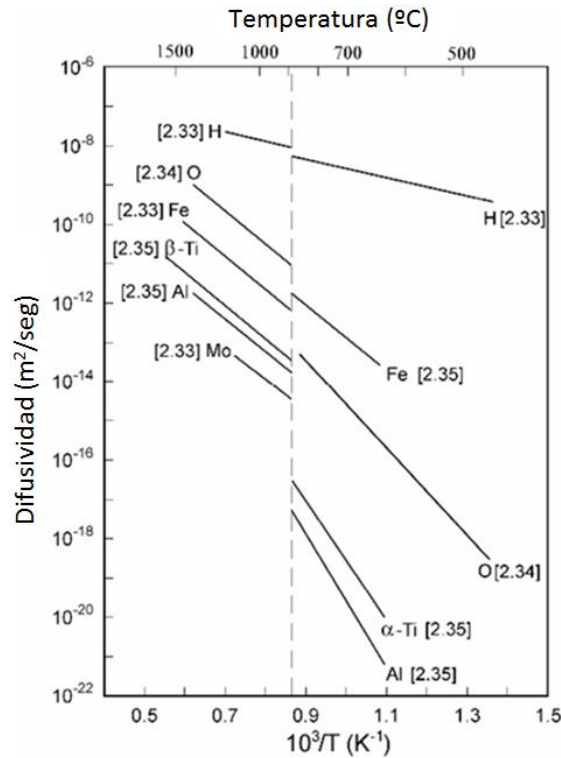


Figura 2-16. Diagrama Arrhenius para la difusividad de diferentes elementos a través de la red cristalina del titanio (Línea vertical: temperatura de β-transus) (Lutjering 2003)

Relacionando este comportamiento de la difusividad con el crecimiento de la capa de difusión se puede concluir que la mayor parte de la capa de difusión se formará y evolucionará durante los primeros instantes de solidificación de la aleación, ya que por encima de la temperatura de β-transus la difusividad del oxígeno en el titanio es mayor. Después la capa de difusión sigue creciendo pero a una velocidad menor. Esto justifica cómo una mayor temperatura da lugar a una capa de difusión de mayor espesor.

No obstante, para modelizar de forma precisa cómo se forma la capa de difusión es necesario considerar la presencia de la capa de reacción separando ambos medios. De esta forma, cuanto menor sea el coeficiente de difusión de la capa de reacción, esta podrá actuar como barrera frente a la difusión y menor será el ratio de crecimiento del DL.

Tal y como puede apreciarse la diversidad de fenómenos físicos actuando en conjunto hace que sea realmente complejo desarrollar un modelo global que simule de forma precisa la interacción molde-metal. Aunque ya existen algunos modelos que se aproximan su precisión sigue considerándose insuficiente.

- **Modelo de Wagner**

El modelo de Wagner aparece como un modelo aproximado para describir la reacción del titanio y morfología del α-case. Aunque este es un modelo que se desarrolló para describir la oxidación del zirconio, la similitud existente entre ambos metales hace que describa con cierta precisión el comportamiento del titanio frente a la reacción con el oxígeno (Unnam 1986).

La Figura 2-17 muestra el resultado de la aplicación del modelo de Wagner a la formación del α -case. El α -case está compuesto por dos perfiles de concentración de oxígeno diferentes, uno correspondiente a la capa de óxido TiO_2 (equivalente al R.L.) de espesor z y la otra relativa al sustrato en el que se ha llevado a cabo la difusión (equivalente al D.L.) de oxígeno de espesor x . La concentración de oxígeno en la capa de difusión tiene su máximo (C_{sl}) en la intercara RL-DL. Concentración que va gradualmente decreciendo hasta alcanzar la concentración del metal de base (C_{so}). El valor máximo de concentración de oxígeno (C_{sl}) es dependiente de la temperatura y el tiempo de exposición y puede alcanzar como límite el 34% atómico, que es la máxima solubilidad del oxígeno en el titanio α (Kikuchi 2001). Además, como la solubilidad de oxígeno en la capa de TiO_2 es limitada puede considerarse que el gradiente de concentración en el RL sea lineal (Sefer 2014).

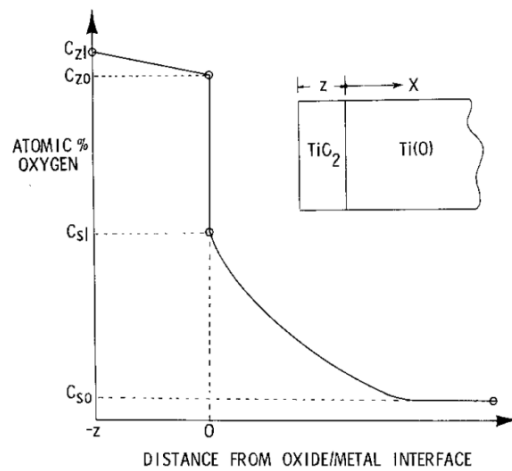


Figura 2-17. Perfil de concentración de oxígeno en el α -case del titanio (Unnam 1986)

Sin embargo, aunque aproximado, el modelo de Wagner debe considerarse como un modelo simplista ya que no contempla los efectos producidos por la presencia de productos de reacción derivados de la descomposición del molde cerámico por parte del titanio, así como la difusión de otros elementos libre como el aluminio o el silicio.

Por lo tanto la validación experimental de modelos como este surge como pilar fundamental para posteriores desarrollos. No obstante, esto no es tarea sencilla ya que siempre intervienen efectos que los modelos no contemplan y que en su mayoría provienen de la influencia de parámetros externos o del propio proceso de fundición.

2.3.3 Influencia de los parámetros de proceso

Desde un punto de vista tecnológico es posible relacionar algunas de las variables que determinan la interacción molde-metal y los distintos parámetros de proceso. Por lo tanto, variables como la concentración de oxígeno, el coeficiente de difusividad o la estabilidad del refractario pueden variar en función de la temperatura del molde, la temperatura del caldo, el tipo de atmósfera o su presión parcial (Oliveira 2006).

- **Temperatura del molde**

Miyakawa *et al.* comprobaron que la temperatura del molde afectan a la formación del α -case, porque determinan la cinética de la reacción al influir sobre la temperatura de la intercara. Así, al aumentarla crecía el grosor del α -case debido a que se aumenta la cinética de reacción y se favorece la difusión de elementos (Miyakawa 1989). A medida que desciende la velocidad de enfriamiento de la aleación, se obtiene un mayor número de colonias de α , siendo las láminas de fase α de mayor longitud y espesor. Debido a esto, las microgrietas superficiales que se forman debido al estrés inducido en la superficie durante la solidificación son capaces de propagarse rápidamente a través de las láminas de fase α . En este caso, las fronteras de grano y las de cada colonia, que están compuestas por fase β , son los únicos obstáculos resistentes capaces de frenar la propagación de la grieta. Con respecto a las propiedades mecánicas de la pieza, cuando aumenta la velocidad de enfriamiento, el tamaño de las colonias de α se reduce incrementando respectivamente el límite elástico (Lutjering 2003).

Varios estudios han podido comprobar que para ciertos cerámicos como la magnesia, un incremento de la temperatura del molde de hasta 800°C no afecta significativamente en el alargamiento final de las piezas fundidas. Sin embargo, para esas temperaturas, el empleo de cerámicos de magnesia es casi inviable debido a la severidad de la reacción entre el titanio y el molde (Ida 1982). Además, cuando se emplean moldes en base alúmina a temperaturas mayores de 400°C la resistencia a tracción disminuye de forma significativa (Iiyama 2009), Figura 2-18. Esto es debido a que a mayores temperaturas se crea una superficie con granos más grandes y grietas en la superficie. Así, según varios autores el rango de temperatura máxima recomendable para precalentar el molde es de entre 400°C y 600°C, ya que por encima de esta temperatura el nivel de contaminación superficial crece de forma exponencial dando lugar a una mayor concentración de grietas (Iiyama 2009) (Oliveira 2006).

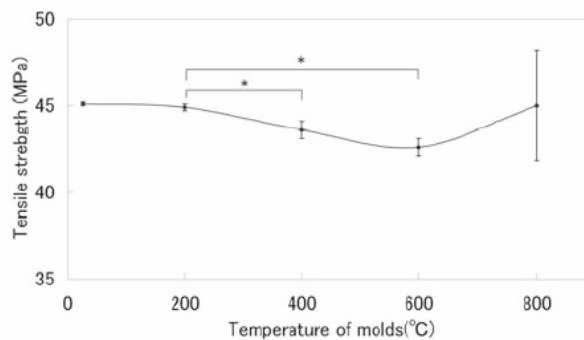


Figura 2-18. Efecto de la temperatura del molde en la resistencia del material (Iiyama 2009)

La dureza superficial de las piezas obtenidas es otro de los aspectos a considerar, ya que según la teoría analizada una mayor temperatura induce un mayor flujo de elementos que facilitan la formación de óxidos e incrementan la presencia de fase α , endureciendo la aleación de base. Por lo que este perfil de difusión se revela como un progresivo descenso en el perfil de dureza hasta alcanzar los valores de dureza considerados normales para la aleación.

En base a esta técnica se ha comprobado que cuando la temperatura del molde sobrepasa los 600°C, la dureza superficial aumenta de forma exponencial. Esto se traduce en un aumento considerable de la concentración de óxidos y contaminantes en superficie, además de un incremento en el tamaño de las láminas de fase α por efecto de una mayor difusión de oxígeno (Iiyama 2009) (Oda 2009), ver Figura 2-19.

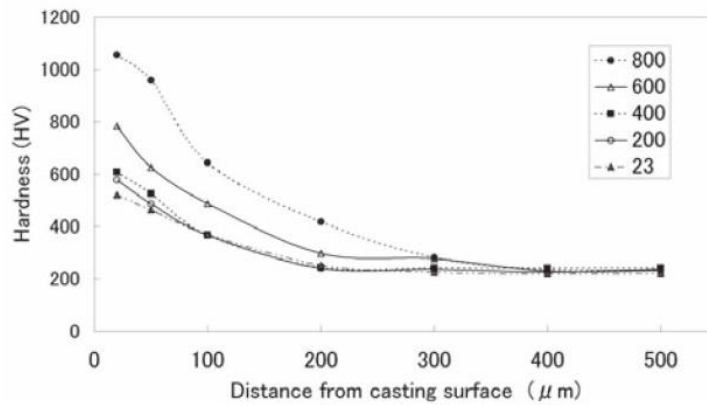


Figura 2-19. Efecto de la temperatura del molde en la dureza (Iiyama 2009)

Por lo tanto, haciendo referencia a las propiedades mecánicas y a la sanidad superficial de la pieza final se observa un rango de temperatura máxima recomendable para los moldes cerámicos. Si bien no se ha llegado por unanimidad a definir una temperatura máxima concreta para el precalentamiento de los moldes, tras analizar las conclusiones de los distintos trabajos se puede establecer los 500°C como temperatura máxima recomendada a partir de la cual la presencia de α -case se vuelve excesiva.

- **Temperatura del caldo**

Tal y como se ha podido analizar con anterioridad, una mayor temperatura del molde provoca una cinética de reacción más elevada en la intercara molde-metal. De la misma forma parece lógico concluir que una mayor temperatura de sobrecalentamiento en el caldo de titanio favorece igualmente una mayor cinética de reacción debido a un aumento en la temperatura de la intercara. Esto daría lugar a un mayor espesor del α -case. No obstante, no se han encontrado trabajos que verifiquen esta hipótesis. En parte, esta carencia se justifica porque resulta tecnológicamente más sencillo incrementar la temperatura de la intercara empleando moldes precalentados en lugar de incrementar la temperatura de sobrecalentamiento del caldo.

- **Atmósfera**

Sabido que la difusión de oxígeno es uno de los factores dominantes en la generación del α -case (Gurrappa 2001), una elevada concentración de oxígeno atmosférico potenciará los mecanismos de reacción molde-metal, dando lugar a un α -case mucho más reaccionado y de mayor espesor (Sung 2005). De igual manera, la presencia de otros elementos como hidrógeno, nitrógeno, aluminio, etc. en la atmósfera puede dar lugar a una mayor presencia de contaminantes en la aleación final. Es por ello que

prácticamente todos los métodos de fusión de aleaciones de titanio empleados a día de hoy (VIM, VAR, ESR y CCIM) realizan la fusión en condiciones de vacío o bajo atmósfera inerte (argón,...) con el objetivo de reducir la contaminación (Quintana 2013).

No obstante, durante el vertido del caldo se generan una gran cantidad de turbulencias que provocan el atrapamiento de oxígeno que queda en solución dentro del propio fluido, lo que a posterior también tendrá consecuencias negativas en lo que respecta a la generación de óxidos y un mayor α -case. Por lo que algunos de los métodos de fusión anteriormente mencionados, como por ejemplo el CCIM, también permiten realizar la colada en condiciones de atmósfera controlada, con el objetivo principal de evitar este efecto adicional.

2.4 Conclusiones

En base a los conceptos analizados en este capítulo sobre la problemática que presenta la fundición de aleaciones de titanio, ha quedado demostrada la dificultad inherente que representa la fundición de componentes en condiciones que permitan asegurar un mínimo nivel de defectos. Pero sumado a esto también deben tenerse en consideración los defectos típicos de la fundición de metales, tales como poros, rechupes, etc. lo que aumenta aún más si cabe la dificultad que conlleva obtener componentes de titanio por fundición.

En lo que respecta a la primera etapa de calentamiento y fusión de la carga, la elevada capacidad de pasivación de estas aleaciones, que implica una rápida oxidación de la superficie de la pieza, revela la necesidad de emplear tecnologías específicas y singulares a fin de evitar la contaminación del caldo. Pero cuanto más compleja y singular es una tecnología mayor es la cantidad de parámetros que entran en juego, y menor la experiencia y desarrollo existente. Por tanto más difícil es realizar la fusión de forma adecuada, segura y repetitiva.

La extrema reactividad que las aleaciones de titanio manifiestan tiene como consecuencia principal la formación del perjudicial α -case, generado por la descomposición química que el titanio provoca en el material del molde. Son muchos los trabajos llevados a cabo con el objetivo de caracterizar de forma detallada los mecanismos de reacción molde-metal, para definir un modelo preciso y de calidad que permita asentar las bases para evitar la formación del α -case y sus consecuencias. Sin embargo, la gran cantidad de fenómenos y variables que intervienen hace que esta sea una labor de una gran complejidad, aunque para controlar la formación del α -case la estrategia debe pasar por analizar en detalle la interacción molde-metal e identificar los mecanismos sobre los que poder actuar de forma efectiva.

*La vida te pondrá piedras en tu camino,
de ti depende lo que hagas con ellas,
una pared o un puente.*

- Andrea -

Capítulo 3

Fusión CCIM de Ti-6Al-4V

En este capítulo se realiza un análisis experimental de la fusión de Ti-6Al-4V empleando la tecnología de crisol frío (CCIM). Mediante el análisis calorimétrico se consigue caracterizar el balance energético y las pérdidas de potencia que se generan durante el proceso. Esto permite identificar una estrategia de optimización con el objetivo de reducir las pérdidas y mejorar la calidad del caldo de titanio. Como resultado se consigue aumentar el sobrecalentamiento, mejorar la eficiencia global y reducir el tiempo de ciclo de forma significativa. Además, también se definen las bases para el desarrollo de un perfil de calentamiento óptimo y se analizan aspectos como las posibles alteraciones químicas que se puedan producir en la composición de la aleación por efecto de la fusión.

3.1 Métodos de fusión de titanio

En la actualidad existe una gran variedad de tecnologías para la fusión de titanio, y cada una de estas tecnologías tiene sus ventajas e inconvenientes, ver Tabla 3-1. En general, la selección de la tecnología adecuada para la fusión se realiza en función de la composición de la aleación, el tamaño y la forma de la pieza final, el coste y la calidad requeridas (Quintana 2013). Debido a la elevada reactividad del titanio en estado líquido, se generan productos de reacción tales como óxidos, intermetálicos, etc. que actúan como puntos de nucleación para la aparición de grietas y otros defectos en el interior de la pieza solidificada (Zanner 2005). Con objeto de minimizar la aparición de estos defectos la mayoría de los métodos de fusión se llevan a cabo en atmósfera de vacío o gas inerte. Gracias a ello ha sido posible el desarrollo de muchas de las aleaciones que a día de hoy se emplean en el sector aeroespacial, automoción, energía o salud.

Método de fusión	Atmósfera	Eficiencia	Cambio composicional	Aplicaciones	
Refractory crucible melting	Vacuum induction melting (VIM)	Vacío / Gas inerte	Medio	Bajo	Lingote Pieza final Electrodo
	Vacuum arc remelting (VAR)	Vacío	Bajo	Bajo	Lingote Pieza final
	Electron beam melting (EBM)	Alto vacío	Bajo	Alto	Lingote Pieza final
Cold crucible melting	Plasma arc remelting (PAM)	Gas inerte	Medio	Bajo	Lingote Pieza final
	Cold crucible induction melting (CCIM)	Vacío / Gas inerte	Medio	Bajo	Pieza final
	Electroslag remelting (ESR)	Aire	Bajo	Bajo	Lingote

Tabla 3-1. Comparación entre los distintos métodos de fusión (Quintana 2013)

En consecuencia, en los últimos años se han conseguido industrializar algunas de estas tecnologías, dentro de las cuales se encuentra el Cold Crucible Induction Melting (CCIM).

3.2 Tecnología Cold Crucible Induction Melting (CCIM)

El Cold Crucible Induction Melting (CCIM) o Induction Skull Melting (ISM) es un proceso innovador en el que la fusión y colada del material se realiza bajo vacío o dentro de una atmósfera controlada, y donde se utiliza un crisol refrigerado de cobre en vez de los habituales crisoles cerámicos. Este proceso de fusión es una variante del Vacuum Induction Melting (VIM) que ha despertado un gran interés en fundir aleaciones de titanio y zirconio, al evitar la contaminación provocada por el crisol cerámico.

El crisol está compuesto por segmentos de cobre separados cada uno por ranuras delgadas, permitiendo de esta forma que el campo magnético penetre a través de las ranuras y se acople con la carga metálica, ver Figura 3-1.

A medida que la aleación se funde, se forma una capa de metal solidificado también llamado piel o *skull* entre el crisol y el metal líquido previniendo la contaminación del metal líquido. El titanio tiene una baja conductividad térmica, por lo que el skull sólido aísla el metal fundido de las paredes del crisol. Además, la potencia efectiva aplicada es tan elevada que debido a las fuerzas electromagnéticas el metal fundido levita parcialmente, reduciendo el intercambio de calor entre el metal líquido y las paredes del crisol. Esto resulta en un mayor sobrecalentamiento del metal, y además, la agitación producida por el campo magnético homogeneiza la temperatura y la composición del caldo (Quintana 2013).

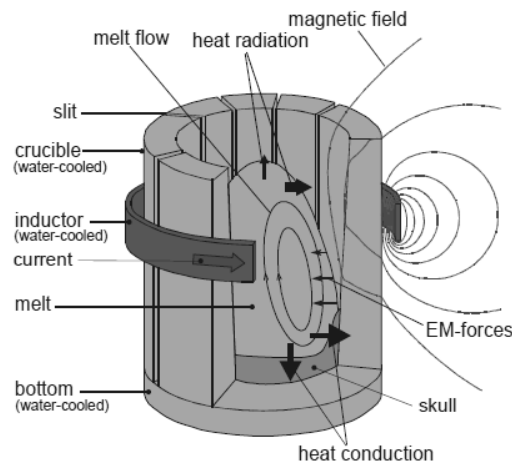


Figura 3-1. Esquema del crisol CCIM (Umbrashko 2005)

3.2.1 Principio físico

El principio electromagnético del proceso CCIM es el siguiente: de acuerdo con la ley de Ampere, la corriente alterna que circula por la bobina crea un campo magnético variable. Debido a este campo magnético, se crean unas densidades de corriente en cada uno de los sectores del crisol refrigerado. De este modo, cada sector se acopla con el inductor como una carga inducida y actúa como un transformador

secundario cortocircuitado donde el primer transformador es la bobina. Gracias a este crisol “electromagnéticamente activo”, el campo magnético es transmitido desde la bobina hacia el interior del crisol (Ernst 2005).

Sin los segmentos, la bobina de inducción serviría únicamente para fundir el crisol de cobre. A su vez, de acuerdo con la ley de Faraday-Lenz, en toda sustancia conductora de electricidad que se encuentra sometida a un campo magnético variable se inducen unas corrientes eléctricas. Estas corrientes inducidas, denominadas corrientes de Foucault, disipan el calor por efecto Joule fundiendo el material. De la misma forma, combinado con el campo magnético, crean las fuerzas electromagnéticas (fuerzas de Lorentz) necesarias para poder levitar la carga, manteniéndola lo suficientemente lejos de las paredes del crisol para que no haya contaminación (Quintana 2013).

Además, las líneas del campo magnético de las corrientes inducidas dentro de la parte interna del líquido son cerradas, generando un movimiento de fluido adicional que homogeneiza la composición y la temperatura.

3.2.2 Ventajas/Desventajas

El método CCIM resuelve problemas que presentan otros procesos (VIM, VAR, ESR, EB) para la fundición de materiales reactivos como el titanio (Quintana 2013). Las ventajas del CCIM son las siguientes:

1. La fusión se realiza bajo vacío o en atmósfera inerte y en ausencia de cerámicos. Por lo que la contaminación del caldo es mínima.
2. El sobrecalentamiento es controlado y mayor que el proceso Vacuum Arc Remelting (VAR).
3. La agitación interna del caldo metálico homogeneiza la composición y temperatura del mismo.
4. Es posible la producción de aleaciones de cualquier composición ya que la fuerte agitación permite la completa disolución de los elementos de aleación. Incluso de materiales de alto punto de fusión como el tántalo o el wolframio.
5. La posibilidad de fundir desechos para reciclar.

Por otro lado, su principal desventaja es la poca eficiencia del proceso, alrededor de 5% y 20%, ya que se pierde una gran cantidad de calor refrigerando el crisol. Otra de las desventajas es que se requiere una mayor potencia que en el VIM, poca capacidad de carga para fundir, bajo sobrecalentamiento y la presencia del skull (parte de la carga sin fundir) (Zanner 2005).

3.3 Parámetros de proceso

Partiendo del principio físico de calentamiento por inducción visto en el apartado anterior es posible definir una serie de parámetros tecnológicos del propio proceso de fusión CCIM que serán los que determinarán la correcta evolución de la fusión de la carga.

3.3.1 Sobrecalentamiento

El sobrecalentamiento es el aumento de temperatura que se consigue en el metal fundido por encima de su punto de fusión. Las aleaciones de titanio, debido a su elevado punto de fusión, cuentan con una mala colabilidad, lo que se traduce en defectos de llenado del molde, poros, etc. Por este motivo, aunque el sobrecalentamiento puede ser considerado como un mera consecuencia del resto de parámetros, su gran relevancia en la calidad final del caldo hace que deba ser considerado como un parámetro de proceso más. Así que cuanto mayor sea el sobrecalentamiento que se consiga en el caldo de titanio mejor será la colabilidad, afectando positivamente a la calidad de la pieza final.

No obstante, aunque el crisol de cobre segmentado evita la contaminación del metal líquido, también produce un menor sobrecalentamiento del metal. Este sobrecalentamiento del metal líquido está determinado por el comportamiento electromagnético, hidrodinámico y térmico de la instalación (Quintana 2013).

3.3.2 Potencia

Según los estudios realizados por Bojarevics *et al.* una mayor potencia provoca un mayor sobrecalentamiento del caldo, pero este sólo crece hasta un determinado valor que depende de las características de la instalación y de los parámetros empleados, ver Figura 3-2. A partir de dicho valor no hay un incremento consistente en el sobrecalentamiento porque el incremento de potencia sólo sirve para aumentar las pérdidas de calor (Bojarevics 2004a).

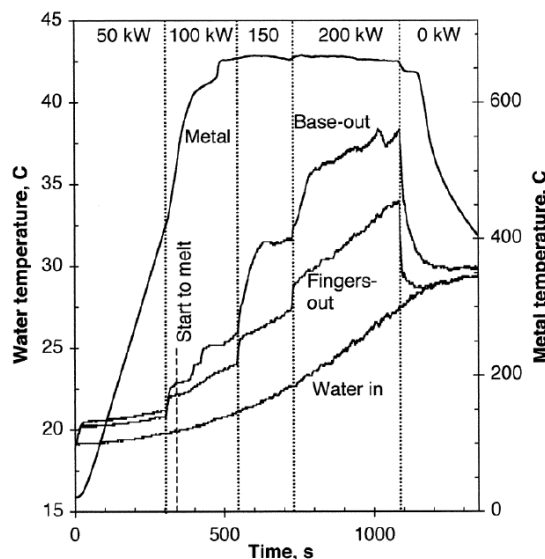


Figura 3-2. Temperatura del metal y del agua de refrigeración durante la fusión CCIM de 3.6kg de aluminio (Bojarevics 2004a)

En lo referente a la forma del menisco, el incremento de potencia da como resultado una forma más alargada y reduce el contacto entre el metal líquido y el crisol, ver Figura 3-3. Esto, disminuye la pérdida de temperatura del metal líquido por conducción. Sin embargo, también disminuye la potencia inducida en el metal debido a la reducción de acoplamiento entre el inductor, el crisol y el metal líquido, habiendo

más pérdidas (Baake 2003). Por lo tanto, el incremento de potencia está limitado hasta un determinado valor puesto que el incremento de temperatura también llega a una saturación.

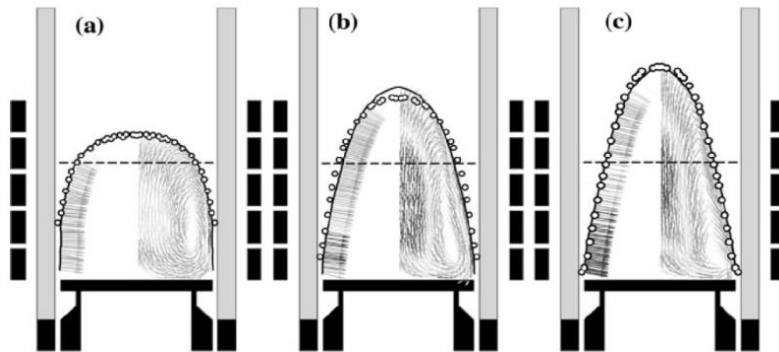


Figura 3-3. Superficie libre para diferentes valores de corriente efectiva en la bobina: a) $I=1929A$, b) $I=2956A$, c) $I=3566A$ (Spitans 2013)

Desde un punto de vista energético la potencia total transmitida no es sólo empleada para fundir la carga, porque debido al efecto Joule aparecen pérdidas eléctricas en el crisol, la bobina, los cables y el coaxial. Además, en la carga existe también un flujo de calor a través del skull hacia el crisol, donde el calor es evacuado por el sistema de refrigeración.

A estas pérdidas se suman también aquellas que provienen por efecto de la radiación, sobre todo en crisoles de gran diámetro (Gross 1999). Así, el remanente de potencia es el que se emplea para calentar y fundir la carga.

Son varios los autores que han centrado sus estudios en analizar la distribución energética de la fusión CCIM, empleando principalmente el método calorimétrico para validar modelos numéricos del CCIM (Bojarevics 2004a) (Spitans 2010) (Bojarevics 2004b). Sin embargo, son pocos los que han realizado un análisis completo de la instalación en el que se contemple la influencia de la bobina, los cables y el puerto coaxial (Dumont 2009). Por lo tanto, caracterizar de forma adecuada el efecto de cada uno de los componentes del CCIM presenta un gran interés y potencial tecnológico.

Esto, además de dar lugar a un mejor control de la instalación CCIM también permitiría identificar la influencia de cada uno de los componentes en el proceso de fusión y establecer así una estrategia de optimización energética; reduciendo pérdidas y logrando un mayor sobrecalentamiento del caldo.

3.3.3 Frecuencia

En lo que se refiere a la frecuencia de la corriente que circula por la bobina, su incremento aumenta la altura de la pared del skull en la dirección axial. Como resultado, tanto la potencia eléctrica inducida como las pérdidas por conducción a través de la pared del skull aumentan. Esto conlleva que para una misma potencia a bajas frecuencias se da un mayor sobrecalentamiento que a altas frecuencias (Tabla 3-2), a pesar de que el acoplamiento electromagnético es mucho mayor en el segundo caso. Sin embargo,

hay que tener en cuenta el incremento de la inestabilidad de la superficie del metal líquido a bajas frecuencias (Baake 2003).

frecuencia [kHz]	Intensidad [A]	Potencia [kW]	Temperatura [°C]
3.5	8040	220	1623
7	6700	220	1588
14	5695	220	1583

Tabla 3-2. Temperatura de la carga para una potencia constante y frecuencia variable (Baake 2003)

3.3.4 Tipo de atmósfera y presión parcial de gas

El tipo de atmósfera y la presión parcial en el interior de la cámara de fusión juegan un papel crucial en la contaminación y composición final de la aleación (Guo 2000). Así, cuanto menor es la concentración de oxígeno libre en la atmósfera circundante al metal fundido menor es la posibilidad de que el titanio reaccione para formar óxidos que contaminen la aleación final.

Además de inhibir la oxidación, se ha comprobado que realizar la fusión bajo atmósfera de argón también permite aumentar el sobrecalentamiento del caldo; valor que crece a medida que se incrementa la presión de argón. Según los resultados obtenidos por Harding *et al.* realizando la fusión en una atmósfera de argón de 800 mbar se llegó a alcanzar un sobrecalentamiento de 62°C, frente a los 44°C conseguidos al fundir a 200 mbar de presión o los 33°C al fundir bajo vacío (Harding 2003).

El tipo de atmósfera y su presión parcial dentro de la cámara también juegan un papel crucial en la composición final de la aleación. Dependiendo del nivel de vacío la evaporación de ciertos elementos de aleación puede llegar a ser bastante significativa. Este aspecto es especialmente importante cuando se funden aleaciones TiAl, debido a que la presión de vapor del aluminio es 300 veces mayor que la del titanio. Por lo tanto, es imprescindible establecer un compromiso entre presiones para evitar la contaminación del caldo y una excesiva pérdida de aluminio (Quintana 2013). En lo referente a esta presión crítica Gomes *et al.* concluyeron que presiones inferiores a 10^{-1} mbar daban lugar a importantes pérdidas de aluminio (Gomes 2011), ver Figura 3-4.

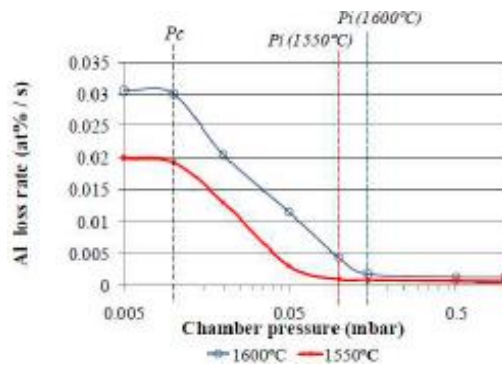


Figura 3-4. Ratio de pérdida de aluminio en función de la presión de vacío y la temperatura de fusión (Gomes 2011)

3.3.5 Diseño del crisol

El ratio entre la altura y el diámetro del crisol es un parámetro de diseño importante ya que ofrece la oportunidad de influir en la forma de la superficie libre del metal líquido y por lo tanto, en la altura de la pared del skull, la distribución de la velocidad del flujo del metal y el sobrecalentamiento. Si se aumenta el ratio altura/diámetro del crisol, se aumenta la altura de la pared del skull y por lo tanto, también las pérdidas de calor, ver Figura 3-5. Pero por otro lado, se aumenta la eficiencia eléctrica y con ello la potencia inducida en el metal líquido. El balance de estas influencias opuestas da como resultado una mejora en el sobrecalentamiento con ratios altura/diámetro mayores. De ahí que los crisoles esbeltos sean mejores (Baake 2003).

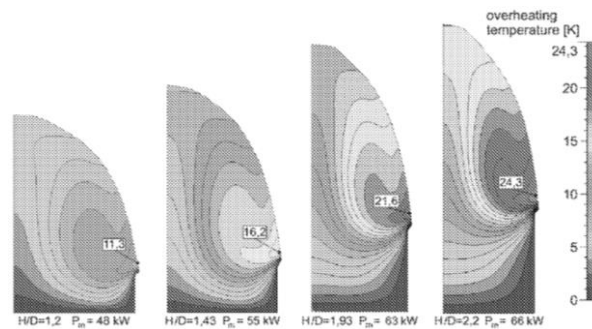


Figura 3-5. Influencia del ratio altura/diámetro en el sobrecalentamiento (Baake 2003)

Otro parámetro de gran importancia en el diseño del crisol es el número y tamaño de las ranuras del crisol de cobre, ya que la potencia inducida en la carga depende fuertemente de este parámetro. Así, trabajos como el de Iwai *et al.* han podido demostrar que ante una corriente y frecuencia constantes en la bobina el calor total inducido en la carga y en el crisol se reduce a medida que las ranuras del crisol aumentan en anchura (Iwai 1995). Pero debe tenerse en cuenta que las ranuras deben ser lo más estrechas posibles ya que de lo contrario una separación considerable permite al titanio líquido introducirse por las ranuras, donde solidifica formando unas protrusiones irregulares que cortocircuitan los segmentos de cobre y dificultan la extracción del skull. Esto da lugar a importantes daños en el crisol. Diversos autores han demostrado que existe una reducción considerable en la potencia transmitida al crisol para un incremento del número de ranuras. Por lo tanto, es posible reducir las pérdidas eléctricas reduciendo el número de ranuras (Quintana 2013).

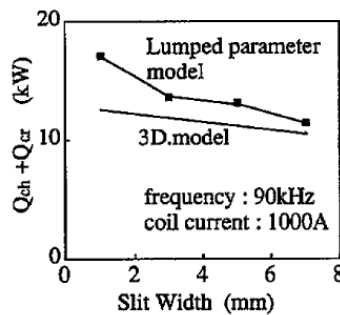


Figura 3-6. Calor generado en la carga (Q_{ch}) y en el crisol (Q_{cr}) en función del espesor de las ranuras (Baake 2003)

3.3.6 Nivel de llenado

El incremento del nivel de llenado del crisol da lugar a un mayor sobrecalentamiento. La razón principal radica en que el incremento de la potencia inducida en el metal líquido por la mejora del acoplamiento electromagnético entre la carga y el inductor. Lo que compensa el incremento de las pérdidas de calor por conducción a través de la pared del skull, que también aumentan. Por lo tanto, el proceso de fundición CCIM tiene que ser llevado a cabo con el nivel de llenado al máximo para obtener el mayor sobrecalentamiento, teniendo siempre en cuenta las posibles inestabilidades de la superficie del metal (Baake 2003) y no exceder la altura de la bobina.

3.3.7 Diseño de la bobina

La bobina es la encargada de generar un campo magnético variable y crear las corrientes inducidas en la carga que calientan y funden el material. La cantidad espiras está limitada por el voltaje requerido para conducir la corriente necesaria. Además, la bobina tiene que estar aislada para prevenir una ruptura dieléctrica entre la bobina y el medio (Zanner 2005).

Harding *et al.* demostraron que la adición de un campo magnético DC con una bobina adicional permite aumentar el sobrecalentamiento en las aleaciones TiAl de 45°C (sólo campo AC) a 81°C (AC+DC) (Harding 2005). La corriente DC que fluye a través de la bobina genera un campo magnético que se acopla al campo AC. Cuando el metal líquido se mueve de acuerdo a las líneas de campo DC se generan corrientes adicionales inducidas dentro del propio metal en movimiento. Estas corrientes inducidas reaccionan con el flujo DC para producir una deceleración que reduce la velocidad del caldo aumentando su estabilidad. Esto reduce las turbulencias en el fondo del skull, por lo que la transferencia de calor por convección hacia el skull es menor y el sobrecalentamiento obtenido es así mayor (Pericleous 2006).

3.4 Análisis experimental de la fusión CCIM de Ti-6Al-4V

En este apartado se realizará un análisis experimental de los distintos parámetros que entran en juego durante el calentamiento y fusión de la aleación Ti-6Al-4V. Para analizar la evolución de cada uno de ellos en condiciones reales de fusión y caracterizar el balance energético se comparan los resultados de ensayos de fusión representativos. En primer lugar se parte de una configuración de referencia estándar recomendada por la empresa fabricante de la instalación, mientras que a continuación se realiza un ajuste de aquellos parámetros que según los resultados previos revelen una mayor influencia en el proceso de fusión y permitan por tanto aumentar la eficiencia y el sobrecalentamiento.

En base al conocimiento adquirido se han asentado las bases para diseñar una estrategia de automatización del propio proceso de fusión CCIM y se analizarán otros aspectos derivados de la fusión como posibles alteraciones composicionales de la aleación.

3.4.1 Instalación CCIM de Mondragon Unibertsitatea

En la actualidad Mondragon Unibertsitatea (MU) cuenta con una instalación CCIM de escala semi-industrial capaz de fundir hasta 1kg de titanio tanto en vacío como en atmósfera de argón, ver Figura 3-7. Esta instalación, diseñada y fabricada por SECO / WARWICK cuenta con un crisol de cobre cilíndrico de 348,4 cm³ de capacidad y 16 sectores con 1 mm de separación entre ellos. La bobina que rodea el crisol cuenta con tres espiras de sección rectangular y cuenta por su parte exterior con 18 concentradores de campo, realizados en SMC (Soft Magnetic Composite). Estos permiten aumentar la eficiencia del proceso, dando lugar a un mayor sobrecalentamiento de la carga. La potencia necesario para realizar el calentamiento y fusión viene suministrada por un generador de estado sólido de 100kW y 10 kHz de la marca Alecto Systems LLC. El equipo encargado de enfriar el agua que refrigera todos los componentes de la instalación CCIM es un refrigerador industrial Parker-Hiross ICE 116A de 116kW.



Figura 3-7. Instalación CCIM de MU

Esta instalación cuenta además con un sistema de calentamiento de moldes dentro de la propia cámara de vacío que permite calentar los moldes de 600 a 1200°C con rampas de calentamiento que van desde los 5 hasta los 50°C/min. Este CCIM también ofrece la posibilidad de rotar los moldes a una velocidad de hasta 350 r.p.m. para realizar colada centrífuga y combinarla con el sistema de calentamiento de moldes. El equipo cuenta también con dos cámaras de video para la visualización y control del proceso de fusión y colada, un pirómetro óptico de doble onda para la medición y control de la temperatura del caldo, cuatro puertos de entrada para el acople de termopares y un sistema de adición de aleantes.

Potencia máxima [kW]	100
Intensidad máxima en la bobina [A]	2850
Frecuencia [kHz]	6
Número de ranuras del crisol	17
Separación entre ranuras [mm]	1
Número de espiras de la bobina	3
Diámetro máximo de la carga [mm]	60
Altura máxima de la carga [mm]	100
Ratio H/D de la carga máxima	1.67

Tabla 3-3. Características de la instalación CCIM de MU

3.4.2 Selección de materiales

Como materia prima para los ensayos de fusión se han utilizado barras comerciales de aleación Ti-6Al-4V de Ø60mm y 80mm de longitud, ver Tabla 3-4. Estas dimensiones se han definido en base al diámetro interno del crisol de cobre y la altura de la bobina, para que la carga no exceda la altura de la misma.

Diámetro de la carga [mm]	60
Altura de la carga [mm]	80
Ratio H/D	1.3
Peso de la carga [gr]	1000

Tabla 3-4. Propiedades físicas de la aleación Ti-6Al-4V

Las condiciones atmosféricas en todos los casos han sido de 100 mbar de argón, el máximo admitido por la instalación CCIM, a fin de aumentar el sobrecalentamiento del caldo.

3.4.3 Monitorización de la instalación CCIM

El conjunto conocido como “Melt-Box” es el elemento clave de la instalación CCIM de MU, y engloba tanto la bobina que genera el campo magnético necesario para calentar la carga como el crisol de cobre en el que se realiza la fusión (Figura 3-8a). Aunque ambos elementos del Melt-Box cuentan con circuitos de refrigeración independientes (subconjunto crisol y subconjunto bobina), debido a las características de la propia instalación CCIM es un único equipo de refrigeración el encargado de enfriar el agua que proviene de los dos circuitos, tal y como se muestra en la Figura 3-8b.

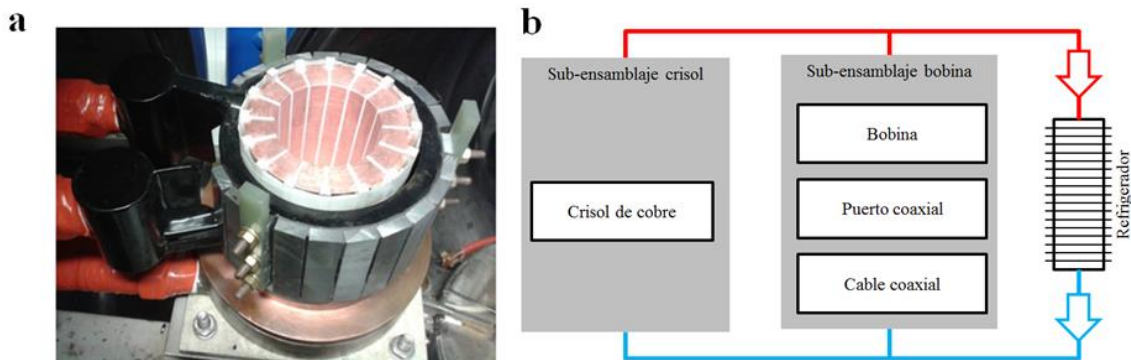


Figura 3-8. a) Conjunto crisol-bobina de la instalación CCIM de MU, b) Esquema del sistema de refrigeración de cada subconjunto del CCIM

El hecho de que tanto el subconjunto crisol como el subconjunto bobina formen parte de un único sistema de refrigeración presenta una serie de inconvenientes a la hora de realizar la monitorización y optimización de los parámetros de fusión, ya que las condiciones de refrigeración que se establezcan en el equipo de refrigeración serán las que definan las condiciones de refrigeración de ambos elementos. A pesar de que cada uno de estos componentes requiera de unas condiciones de refrigeración específicas para poder realizar la fusión en condiciones óptimas.

- **Monitorización del balance energético**

Tal y como se vio en el apartado 3.3.2 anterior sólo una pequeña parte de toda la energía total transmitida por el generador se utiliza para fundir la carga, la gran mayoría del calor se pierde por los sistemas de refrigeración de los distintos componentes de la instalación (crisol, bobina, coaxial, cables, etc.). Esto implica que la eficiencia de la fusión CCIM ronde valores del 20% o incluso menores. Uno de los métodos más empleados para analizar estas pérdidas de energía es el método calorimétrico. Según este método la potencia empleada para la fusión y sobrecalentamiento puede ser calculada como:

$$P_{fusión} = P_{generador} - P_{bobina} - P_{crisol} - P_{cables} - P_{coaxial} - P_{pérdidas} \quad Ec. 3-1$$

Donde:

$P_{fusión}$ es la potencia aplicada a la carga

$P_{generador}$ es la potencia generada

P_{bobina} es la potencia consumida por la bobina

P_{crisol} es la potencia consumida por el crisol

P_{cables} es la potencia consumida por los cables

$P_{coaxial}$ es la potencia consumida por el coaxial

$P_{pérdidas}$ es la potencia consumida por el resto de pérdidas

Según la Ec. 3-2 es posible calcular empíricamente las pérdidas atendiendo a la potencia evacuada por el sistema de refrigeración de cada uno de los subconjuntos de la instalación CCIM. Sin embargo, ello requiere el registro de varios parámetros de acuerdo con la siguiente Ec. 3-2.

$$P_{pérdidas} = Cp \cdot \rho \cdot V \cdot \Delta T \quad Ec. 3-2$$

Donde:

$P_{pérdidas}$ son las pérdida de potencia [W]

Cp es el calor específico del agua [4.1813 J·gr⁻¹·K⁻¹]

ρ es la densidad del agua [1000 gr·litros⁻¹]

V es el caudal de agua [litros·seg⁻¹]

ΔT es la diferencia de temperatura a la entrada y a la salida [°C]

En la ecuación del método calorimétrico (Ec. 3-1) también se pueden contemplar las pérdidas por radiación, a fin de mejorar la precisión del cálculo y analizar la energía real absorbida por la carga. Para la estimación de esta potencia radiada de la carga al ambiente se utiliza la ley de Stefan-Boltzmann (Ec. 3-3). En base a esta ecuación, en el trabajo realizado por Dumont *et al.* (2009) se estimó que la superficie radiante de la carga es la mitad de la superficie de carga total y tomaron una emisividad de 0,4 para el titanio puro en estado líquido.

$$P_{\text{radiación}} = A \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \quad \text{Ec. 3-3}$$

Donde:

$P_{\text{radiación}}$ es la potencia radiada [W]

A es el área radiante [m^2]

ε es la emisividad

σ es la constante de Stefan-Boltzmann [$5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$]

T es la temperatura de la superficie [K]

Para la monitorización en tiempo real de cada uno de los parámetros necesarios para el método calorimétrico se han instalado varios detectores que monitoricen la evolución de los subconjuntos crisol y bobina de la instalación CCIM. Dos caudalímetros IFM SA5000 para controlar el flujo de agua y tres termómetros de resistencia Electrotherm 406RS para la temperatura del agua a la entrada y salida de cada elemento. Para controlar la temperatura de carga de titanio se ha empleado un pirómetro bicromático OPtris CTratio que permite la medición a través del visor desde el exterior de la cámara de vacío. Este pirómetro permite medir la temperatura de la carga en un rango de 700°C a 1800°C y corrige automáticamente los cambios de emisividad de la carga durante el calentamiento y fusión. Para la adquisición de las distintas señales se han usado dos módulos de entrada analógica universal de 4 canales NI 9219 trabajando a 1 Hz.

- **Análisis de la distribución de temperaturas durante el calentamiento**

El calentamiento por inducción con corriente alterna a elevadas frecuencias presenta una fuerte heterogeneidad en cuanto a distribución de temperaturas. Esto es debido al llamado “efecto skin” por el cual las corrientes inducidas que calientan el material se concentran en la superficie externa de la carga, y así es en esta zona exterior donde mayor temperatura se alcanza. Por lo tanto, para un preciso control de la temperatura de carga durante el calentamiento es necesario tener en cuenta este efecto. Este fenómeno se expresa según la siguiente ecuación:

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega \cdot \mu \cdot \sigma}} \quad \text{Ec. 3-4}$$

Donde:

δ es la profundidad del efecto skin [m]

ω es la frecuencia [Hz]

μ es la permeabilidad magnética [$\text{N}\cdot\text{A}^{-2}$]

σ es la conductividad del material [$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$]

Según la Ec. 3-4 la profundidad del efecto skin depende la frecuencia, permeabilidad magnética y conductividad eléctrica del material.

Además del efecto skin hay que tener en cuenta que la zona superior de la carga es una superficie radiante, por lo que emite calor por radiación. Esto hace que la temperatura de la cara superior de la carga, que es la que se está monitorizando con el pirómetro, esté a una temperatura menor que la temperatura del interior de la carga. Es en esta zona interior donde se alcanzará la mayor temperatura y por tanto donde comenzará la fusión del material.

Para caracterizar la evolución de la temperatura en esta zona y poder establecer un factor de corrección para la medición del pirómetro se ha realizado un ensayo de calentamiento a 10 kW. En este ensayo, una vez se han alcanzado 900°C (por debajo de la temperatura de β -transus de la aleación) se ha interrumpido el suministro de potencia y se han establecido condiciones atmosféricas en el interior de la cámara de vacío. Así, sabida la elevada reactividad del titanio a altas temperaturas, este ha reaccionado con el oxígeno ambiental y se ha formado una capa de óxido en la superficie de la carga cuyo espesor depende de la temperatura de la carga. De esta forma cuanto mayor es la temperatura de la superficie mayor es el espesor de la capa de óxido.

Esto ha permitido identificar la zona de mayor temperatura, que cuenta con 15 milímetros de espesor y se encuentra 15 milímetros por debajo de la superficie de la carga, ver Figura 3-9a.

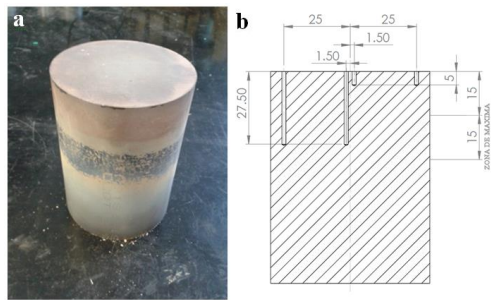


Figura 3-9. Identificación de la zona de máxima temperatura en la carga

En base a estos resultados se han realizado una serie de alojamientos para termopares que permitan analizar la evolución de la temperatura de la carga en cada uno de los puntos de interés, ver Figura 3-9b.

A continuación se ha repetido el proceso de calentamiento a 10 kW, ya que a esta potencia la carga alcanza temperaturas que no exceden la máxima de utilización de los termopares tipo K.

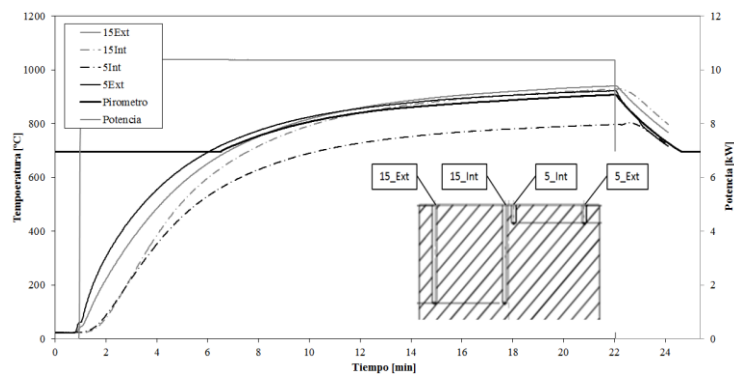


Figura 3-10. Evolución de la temperatura en los distintos puntos de la carga

Tal y como puede observarse en la Figura 3-10 la temperatura de cada una de las zonas evoluciona de forma distinta. Se observa que la temperatura del punto 5_Ext es la que cuenta con una evolución más rápida, posiblemente porque es la más alejada del crisol y por lo tanto la pérdida de calor es menor en ese punto. No obstante, en el minuto 11 aproximadamente este valor es superado por la temperatura del punto 15_Ext, recogiéndose aquí el valor máximo de temperatura tal y como se había predicho con anterioridad. En cuanto a los termopares situados en el centro de la carga se observa que a pesar de evolucionar de forma similar en los primeros instantes, el punto 15_Int acaba alcanzando valores de temperatura similares a los recogidos en el punto 15_Ext, mientras que la temperatura del termopar 5_Int tiende a estabilizarse en valores muy por debajo del resto. Esta menor temperatura es debida a la suma del efecto skin anteriormente analizado y al enfriamiento por radiación de la superficie expuesta.

Durante la fusión no habrá termopares y el pirómetro será el elemento de referencia para la temperatura de la carga, así que a continuación (Tabla 3-5) se comparan los valores reales de los termopares con respecto al pirómetro para obtener los factores de corrección. Con el fin de mejorar la precisión se ha calculado el promedio de la diferencia entre el pirómetro y el punto respectivo a partir del momento en el que el pirómetro empieza a dar un valor real.

	Pirometro	15Ext	15Int	5Int	5Ext
Temperatura max. [°C]	908	941	929	803	922
Diferencia promedio [°C]	Referencia	+32.52	+19.53	-108.53	+16.89

Tabla 3-5. Valores máximos de temperatura en cada punto de la carga

Según los resultados que se muestran en la Tabla 3-5 el pirómetro en ningún momento está midiendo una temperatura que corresponda con ninguna de las dos zonas de la superficie de la carga. Esto es debido a que al tratarse de un pirómetro bicromático lo que se está monitorizando es la temperatura media de una superficie. Según el manual del pirómetro, para la distancia existente entre la carga y el pirómetro en la instalación CCIM de MU (1000 mm aprox.) el diámetro aproximado del spot-size es de 31.3 mm.

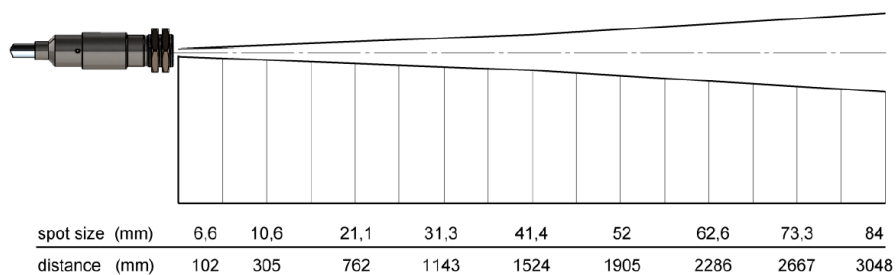


Figura 3-11. Tamaño del spot-size del pirómetro en función de la distancia al emisor

Por lo tanto durante el proceso de calentamiento y fusión debe tenerse en cuenta esta variación térmica entre el valor medido por el pirómetro y la temperatura máxima real de cada una de las zonas de la carga. Estos resultados permiten predecir que aunque el pirómetro esté mostrando una temperatura por debajo de la temperatura de fusión de la aleación en realidad lo que está ocurriendo es que en ese instante la zona intermedia está pasando a estado líquido, porque es aquí donde se encuentra el punto de mayor temperatura (+32.52°C).

Este valor de corrección de la medida del pirómetro obtenido experimentalmente concuerda además con los resultados del trabajo desarrollado por Harding *et al.*, de donde se extrae un factor de corrección de +31.5°C (Harding 2001).

Una importante consecuencia de esta demostrada heterogeneidad en la distribución de temperaturas durante la fusión es que la parte superior de la carga permanezca sólida flotando de forma inestable en el caldo, aun y cuando parte inferior de la carga ya se encuentra en estado líquido. En el caso de que esta parte aún sólida entre en contacto con el crisol se genera un puente térmico por el cual se evacúa la mayor parte del calor inducido en el caldo. Cuando esto ocurre, prácticamente la totalidad del caldo solidifica dentro del propio crisol (Figura 3-12a).

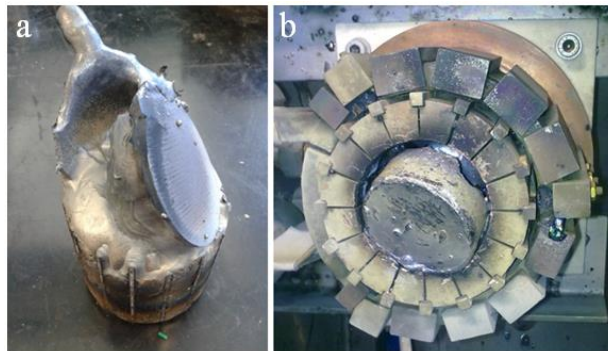


Figura 3-12. a) Caldo solidificado debido al puente térmico, b) Crisol atascado

También puede llegar a ocurrir que esta misma parte superior de la carga, aun en estado sólido, entre en contacto con el propio skull ya formado y ambos queden unidos bloqueando físicamente la parte superior del crisol (Figura 3-12b). En este caso aunque sí se cuenta con metal en estado líquido la obstrucción del crisol impide que este pueda ser vertido en ningún molde.

Por lo tanto, demostrada la fuerte heterogeneidad en cuanto a la distribución de temperaturas que presenta la carga durante el proceso de calentamiento y las importantes consecuencias negativas que puede llegar a implicar queda claro que es necesario realizar el ciclo de calentamiento de forma homogénea y controlada. Lo que implica aplicar un perfil de potencia con pequeños incrementos que se vayan adecuando a las condiciones de la carga para cada caso.

- **Estrategia de calentamiento**

En el apartado anterior ha quedado demostrado que la complejidad de la fusión CCIM requiere de un exhaustivo control y reajuste de la potencia a medida que el calentamiento de la carga evoluciona, por lo tanto para los dos ensayos realizados el perfil de potencia se ha controlado de forma manual. Además, la instalación actual no cuenta con ningún sistema de automatización que permita definir un perfil de potencia constante. Según las recomendaciones del fabricante SECO/WARWICK la estrategia de calentamiento es aplicar incrementos de 20 kW hasta alcanzar los 60 kW, potencia a partir de la cual los incrementos se reducen a 10 kW hasta llegar a los 100 kW de máxima.

Partiendo de las recomendaciones del fabricante una de las incógnitas a despejar a la hora de manejar una instalación CCIM es en qué instante preciso debe aplicarse cada incremento de potencia. Para ello, en este trabajo se ha empleado la temperatura de la carga obtenida mediante pirómetro como parámetro de referencia; de forma que al aplicar un incremento de potencia, una vez la temperatura se ha estabilizado, es entonces cuando se aplica el siguiente incremento. Este proceso se ha repetido hasta que la carga pasa a estado líquido, adquiriendo la forma de menisco característica. En este instante se aumenta la potencia al 100% con el objetivo de incrementar al máximo el sobrecalentamiento.

Tras la fusión se corta el suministro de potencia y seguidamente se voltea el crisol vertiendo el caldo en el molde cerámico. Durante el proceso de enfriamiento se ha mantenido una presión de argón de 100 mbar durante 45 min para reducir las reacciones entre el oxígeno atmosférico y la aleación de titanio.

- **Configuración del sistema de refrigeración**

La temperatura máxima de refrigeración recomendada por el fabricante para la instalación CCIM es de 80°C; sin embargo, al contar con un único equipo refrigerador la temperatura máxima queda definida por este, cuyo valor máximo es de 33°C. Por lo tanto, para el primer ensayo de fusión la temperatura de arranque del refrigerador se ajusta a su valor máximo con el objetivo de reducir la deriva térmica entre la carga y el crisol y así minimizar la masa de skull.

Para minimizar los efectos de arranque y parada del refrigerador el diferencial del equipo se mantiene en el mínimo (2°C) para todos los ensayos a realizar. Los caudales de agua para los subconjuntos de crisol y bobina se ajustan al máximo según las condiciones definidas de fábrica, 13 y 11 litros por minuto respectivamente (Tabla 3-6).

	Primer ensayo	Segundo ensayo
Temperatura de arranque [°C]	33	20
Caudal de agua del crisol [l·min ⁻¹]	13	10
Caudal de agua de la bobina [l·min ⁻¹]	11	8

Tabla 3-6. Parámetros de proceso para cada ensayo de fusión

Para el segundo ensayo la temperatura de arranque del equipo de refrigeración se reduce a los 20°C ambientales a fin de reducir los valores de temperatura alcanzados en la bobina durante el primer ensayo. Según la teoría analizada esto aumenta el gradiente térmico carga-crisol haciendo que la masa de skull aumente. Para compensarlo y mantener constante el porcentaje de skull en ambos ensayos se reduce a 10 litros por minuto el caudal de agua que refrigera el crisol. Así se consigue mantener constante el flujo de calor que se evacúa por el crisol en ambos ensayos y se obtiene el mismo porcentaje de skull. Sin embargo, como el subconjunto crisol y el subconjunto bobina comparten un mismo sistema de refrigeración la reducción de caudal en el crisol implica que el caudal de agua en la bobina también se reduzca a 8 litros por minuto (Tabla 3-6).

3.4.4 Análisis y optimización de la fusión CCIM

* Los resultados y conclusiones presentados en este apartado se encuentran en proceso de revisión para su publicación en la revista *Materials and Manufacturing Processes* (ID LMMP-2017-0400).

- **Evolución del sistema de refrigeración**

En el primer ensayo la temperatura de salida del agua de los subconjuntos crisol y bobina aumenta de acuerdo a las distintas etapas de potencia aplicadas; siendo 77°C y 95°C los valores máximos respectivos para cada subconjunto (Figura 3-13a). Se considera que los 95°C alcanzados a la salida de la bobina son excesivos y potencialmente inseguros para la instalación CCIM. Así que tal y como se ha explicado en el apartado anterior para el segundo ensayo se modifican los parámetros de refrigeración reduciendo a 20°C la temperatura de arranque del refrigerador.

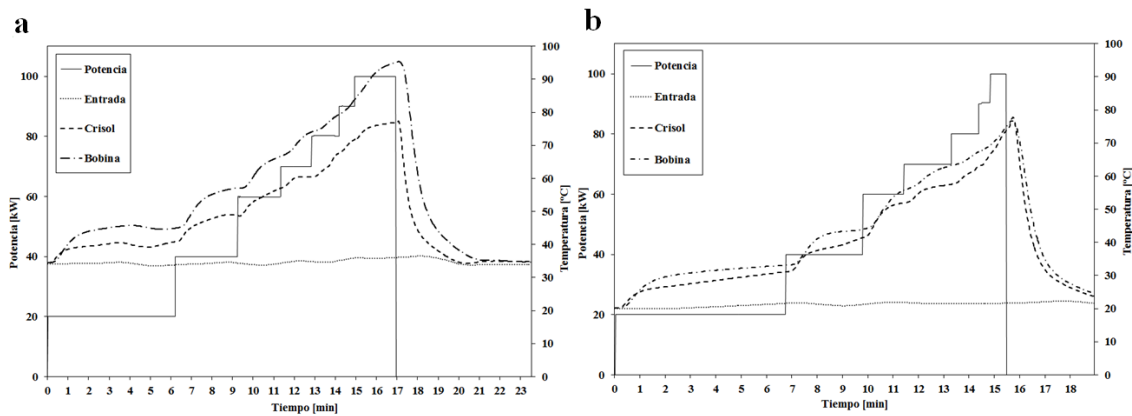


Figura 3-13. Evolución de la temperatura de los sistemas de refrigeración de cada subconjunto: a) Primer ensayo, b) Segundo ensayo

Los resultados del segundo ensayo muestran cómo los ajustes realizados han conseguido reducir la temperatura máxima del sistema de refrigeración del subconjunto bobina a 76°C; mientras que el agua de refrigeración del crisol se mantuvo en los 77°C de máxima (Figura 3-13b). En este caso ambas temperaturas, por debajo de 80°C, se consideran seguras para la instalación CCIM.

- **Balance energético**

En la Figura 3-14a se representa la distribución de potencia en función del tiempo. Este gráfico revela la tendencia al alza de las pérdidas de calor provenientes de los subconjuntos crisol y bobina a medida que el proceso de fusión evoluciona. Analizando el valor promedio de las pérdidas obtenidas en cada subensamblaje para cada incremento de potencia (Figura 3-14b) es posible observar que en ambos casos las pérdidas aumentan a medida que la potencia aplicada alcanza valores más elevados. Sin embargo, la tendencia de las pérdidas por la bobina en todo momento es mayor que las pérdidas provenientes del crisol; una diferencia que aumenta cuanto mayor es la potencia aplicada. Estos resultados demuestran el gran efecto que ejerce el subconjunto bobina en cuanto a la distribución energética del proceso. Por lo

tanto, optimizar los parámetros de refrigeración de este subconjunto es una de las claves para reducir las pérdidas y mejorar la eficiencia del proceso.

En lo que respecta a la energía absorbida por la carga, en la Figura 3-14a se detectan varios picos de potencia que coinciden con los primeros instantes después de cada nuevo incremento de potencia. Esto se traduce en una mayor eficiencia durante un corto período de tiempo; eficiencia que disminuye progresivamente a medida que los sistemas de refrigeración responden debido a su mayor inercia térmica.

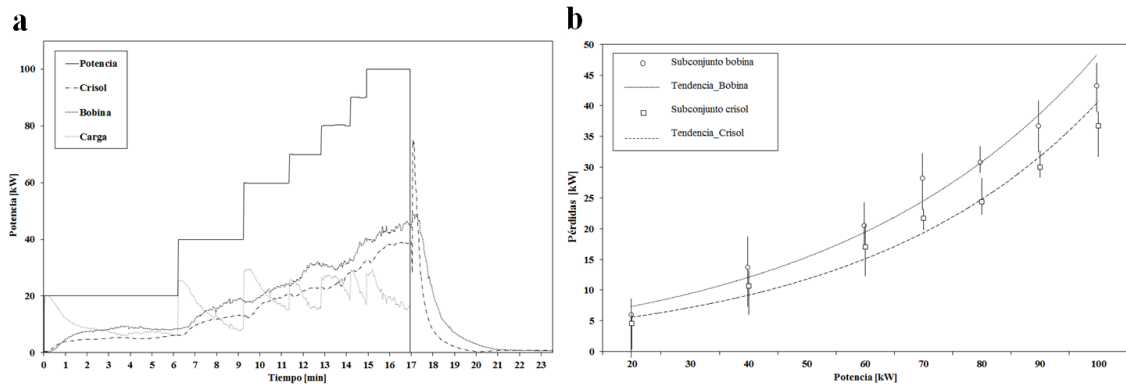


Figura 3-14. Resultados del primer ensayo: a) Evolución de la distribución de potencia, b) Pérdida de calor en cada subconjunto para cada incremento de potencia

En el segundo ensayo el reajuste de las condiciones de refrigeración ha permitido reducir las pérdidas de potencia correspondientes al subconjunto bobina de 43 a 27kW al 100% de potencia aplicada; y por lo tanto, la cantidad de calor absorbido por la carga aumenta considerablemente (Figura 3-15). La potencia absorbida por la carga muestra una evolución similar a la del ensayo anterior, aumentando repentinamente en los primeros instantes de cada nuevo incremento y disminuyendo de forma progresiva hacia el final de cada período.

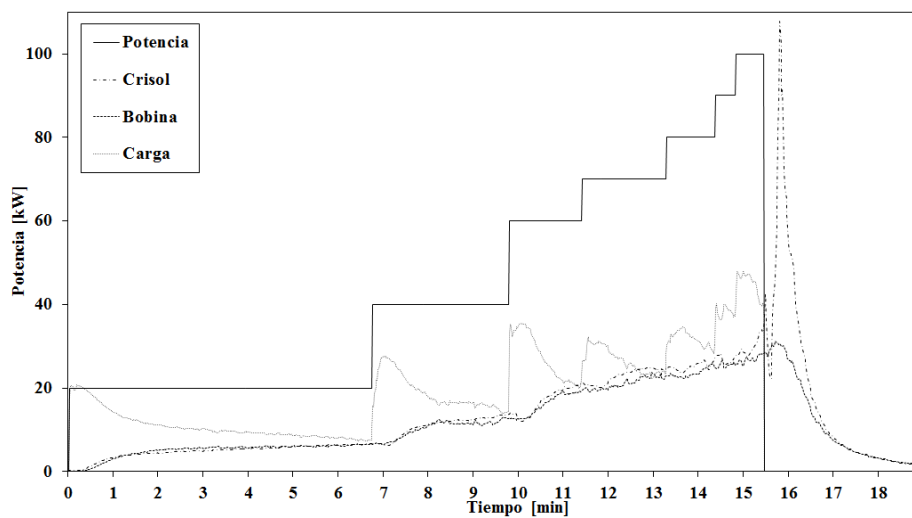


Figura 3-15. Distribución energética del segundo ensayo

- **Eficiencia del proceso**

Se entiende por eficiencia del proceso a la cantidad de potencia que está absorbiendo la carga por cada unidad de potencia suministrada por el generador. Por lo que para calcular esta eficiencia (Ec. 3-5) se representa la potencia absorbida por la carga como un porcentaje del total de potencia proporcionada por la fuente de alimentación.

$$\eta = \frac{P_{carga}(t)}{P_{generador}(t)} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3-5}$$

Donde:

η es la eficiencia del proceso [%]

P_{carga} es la potencia absorbida por la carga [W]

$P_{generador}$ es la potencia suministrada por el generador [W]

En la Figura 3-16 se compara la evolución de la eficiencia para cada uno de los ensayos realizados. En ambos casos se confirma el aumento transitorio de la eficiencia previamente detectado durante los primeros instantes de cada nuevo incremento de potencia. Sin embargo, la intensidad de estos picos disminuye cuanto mayor es la potencia total aplicada. Lo más representativo de este gráfico es la tendencia decreciente obtenida, que para el primer ensayo adquiere valores de eficiencia inferiores al 23% en condiciones de carga fundida. Sin embargo, aunque la tendencia del segundo ensayo también es decreciente llega al 36% en condiciones de fusión, un 13% mayor que en el primer ensayo.

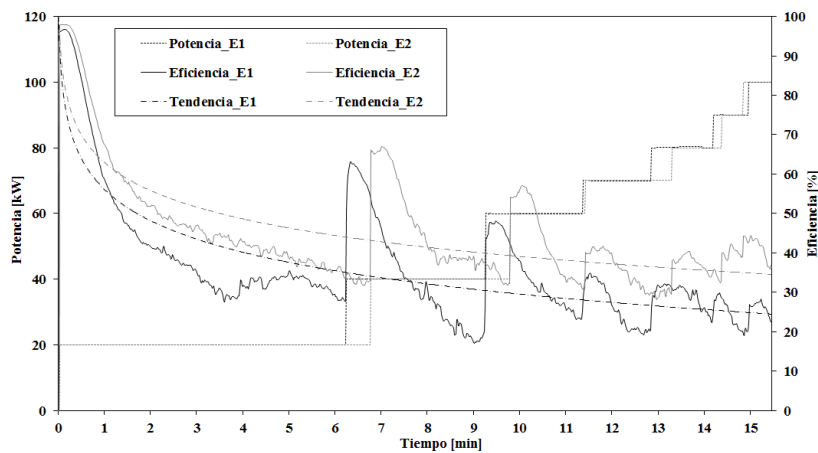


Figura 3-16. Evolución de la eficiencia de cada ensayo de fusión

- **Temperatura de la carga**

La Figura 3-17 muestra la relación entre el perfil de potencia aplicado y la evolución de la temperatura de carga. Se observa cómo cada incremento de potencia provoca un rápido aumento de la temperatura de carga que pasado un tiempo alcanza su valor máximo y comienza a descender hasta llegar a estabilizarse.

La explicación para este comportamiento de la temperatura viene asociada con la evolución de la eficiencia previamente detectada, donde cada nuevo escalón de potencia provoca un pico de potencia absorbida en la carga que disminuye progresivamente.

Respecto al sobrecalentamiento del caldo obtenido en el primer ensayo el valor máximo de temperatura registrado por el pirómetro a los 949 segundos ha sido 1654°C, 6°C por debajo de la temperatura de *liquidus* de la aleación (1660°C). Sin embargo, visualmente se observa que la carga se encuentra en estado líquido. Esto evidencia la necesidad del factor de corrección obtenido de la calibración experimental del pirómetro (+32.5°C). Considerando este factor de corrección se predice un sobrecalentamiento máximo de 26,5°C.

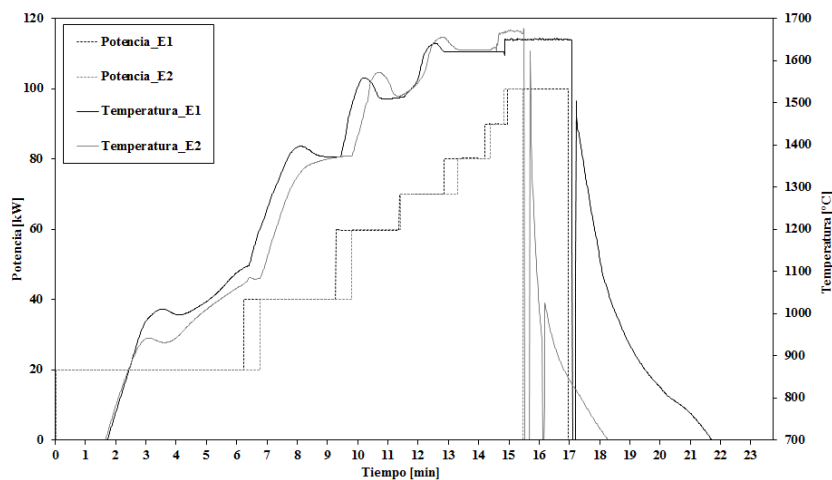


Figura 3-17. Evolución de la temperatura de la carga en los dos ensayos de fusión

Según los resultados del apartado anterior la eficiencia del segundo ensayo ha sido un 13% mayor. Esto ha permitido que la temperatura de fusión alcance los 1678°C (Figura 3-17), 24°C más que en el primer ensayo. Aplicando el factor de corrección, el valor de temperatura máxima asciende hasta los 1709°C y predice un sobrecalentamiento de 49°C. Además de conseguirse un mayor sobrecalentamiento, la optimización de los parámetros de refrigeración hace que el tiempo requerido para fundir la carga disminuya de 880 a 823 segundos, lo que a 100kW de potencia representa 5700kJ menos de energía consumida.

- **Automatización del calentamiento**

En base a todos los conocimientos adquiridos en cuanto a la fusión CCIM también es posible establecer los fundamentos de un perfil de potencia optimizado y definir también el principio de funcionamiento básico de una futura automatización en lazo cerrado del proceso CCIM.

Tal y como ya se ha explicado anteriormente se ha tomado como referencia la evolución de la temperatura de la carga para definir en qué instante debe incrementarse la potencia. Se establece que el momento más adecuado para aplicar el incremento de potencia es cuando la temperatura de la carga alcanza su valor máximo, justo antes de que comience a descender. En términos numéricos este

comportamiento se puede reproducir con la primera derivada de la temperatura (Figura 3-18). Así, desarrollando un PLC (controlador lógico programable) que monitorice la primera derivada de la temperatura y sea capaz de aplicar un incremento de potencia cuando este valor se vuelva negativo (descartando el enfriamiento por cambio de fase a los 980°C) se estaría introduciendo una mejora tecnológica importante a la fusión CCIM. Como se observa en la Figura 3-18, el perfil de potencia optimizado acortaría el ciclo de calentamiento y fusión, lo que traduce en ciclos más cortos y un menor consumo de energía.

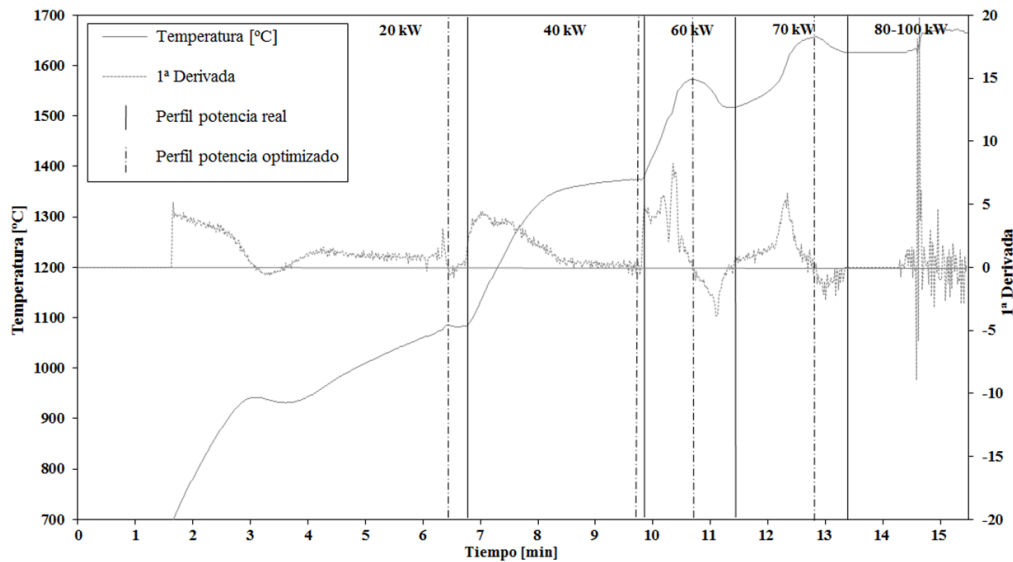


Figura 3-18. Estrategia de optimización del calentamiento

3.4.5 Análisis del ratio carga/skull

El ratio entre la masa de la carga inicial y la masa del skull remanente es otro aspecto de gran importancia a la hora de analizar la fusión CCIM. Así, cuanto menor sea la masa del skull mayor será la masa de caldo que se puede colar, y por lo tanto mayor podrá ser el volumen de la pieza que se obtenga.

Sin embargo, tras varios ensayos se ha podido comprobar que la masa del skull es un parámetro muy variable y difícil de controlar con precisión, principalmente debido a la heterogeneidad de temperaturas en la carga y a las características del propio proceso, como por ejemplo las condiciones de refrigeración del crisol.

Tras los dos ensayos realizados se ha obtenido un skull representativo de cada uno de ellos. Mientras que la masa del skull obtenida en el primer ensayo ha sido de 430 gramos (Figura 3-19a), lo que representa un aprovechamiento del 57% del total de la masa inicial; en el segundo ensayo se ha obtenido un 55.8% de carga fundida, 442 gramos de skull (Figura 3-19b). El hecho de haber obtenido skulls de masa similar en ambos ensayos se debe a los cálculos realizados en base al balance energético, que ha permitido ajustar las condiciones de refrigeración. Aunque se ha reducido la temperatura del agua de refrigeración en el segundo ensayo también se ha reducido el caudal de agua, evacuando por el crisol un flujo de calor similar y obteniendo el mismo skull.

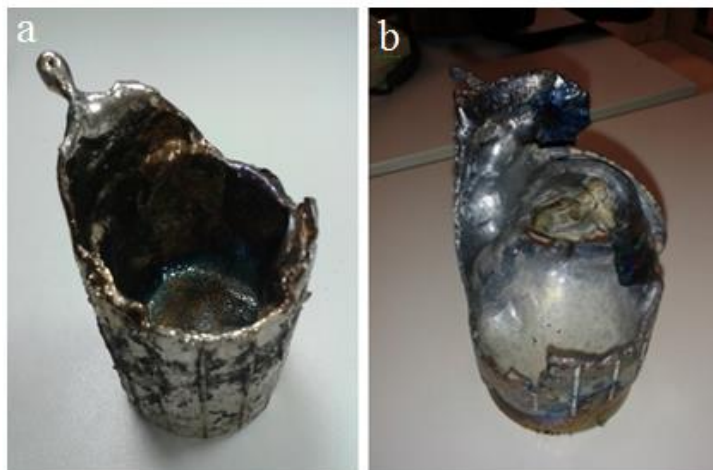


Figura 3-19. Skulls obtenidos tras cada ensayo: a) Primer ensayo, b) Segundo ensayo

Según estos cálculos sería posible reducir la masa del skull y por lo tanto aumentar la masa de caldo reduciendo la cantidad de calor evacuado por el sistema de refrigeración del crisol. Sin embargo, ello requeriría condiciones de refrigeración distintas para cada subconjunto, algo que actualmente no es posible ya que la instalación CCIM actual de MU sólo dispone de un único equipo de refrigeración para ambos circuitos.

- ***Efecto de los concentradores de campo en el ratio carga/skull***

El Melt-Box con el que se han realizado los ensayos aquí mostrados es una versión mejorada de un primer diseño inicial, y aunque el diseño tanto de la bobina como del crisol sigue siendo prácticamente el mismo, este segundo cuenta con un mayor número de concentradores de campo magnético (18 concentradores del actual frente a 8 concentradores del anterior).

Estos concentradores de campo magnético están fabricados y patentados por la empresa Fluxtrol Inc. Están básicamente compuestos por partículas ferromagnéticas embebidas en una matriz polimérica, es un material magnetodiéctrico (MDM). La característica principal de estos materiales es que son capaces de concentrar los campos magnéticos aumentando considerablemente la potencia inducida.

Una forma empírica de analizar la influencia de los concentradores campo magnético sobre la eficiencia de la fusión CCIM es recurrir al análisis del ratio carga/skull que se obtiene tras cada ensayo, ya que cuanto mayor sea la eficiencia, teóricamente menor es el porcentaje de skull obtenido. Para ello se partirá del registro de la masa inicial y del skull obtenido tras cada ensayo con el Melt-Box anterior (Tabla 3-7).

Ensayo	Masa inicial [kg]	Masa del skull [kg]	Skull [%]
1	1,130	0,831	74
2	1,110	0,873	78
3	1,125	0,666	59
4	1,128	0,632	56
5	1,108	0,516	46
6	1,123	0,662	59
7	1,028	0,714	64
8	1,117	0,668	59
9	1,132	0,694	62
10	1,039	0,881	85
<i>Total promedio</i>	<i>1,116</i>	<i>0,714</i>	<i>64</i>

Tabla 3-7. Masa inicial y skull obtenidos en cada uno de los ensayos realizados con el Melt-Box anterior

Si se compara el porcentaje de skull promedio que se obtenía con el Melt-Box anterior (64%) con respecto al porcentaje de skull que se ha obtenido como resultado de estos dos ensayos (56.5%) es fácil observar la mejora (-7.5%) que supone un mayor número de concentradores de campo. Lo que demuestra que una mayor presencia de concentradores de campo permite aumentar la eficiencia del proceso de forma significativa.

3.4.6 Alteraciones composicionales durante la fusión

En el apartado 3.3.4 se analizaba la influencia del tipo de atmósfera y presión parcial en la pérdida de elementos de aleación durante el proceso de fusión y moldeo. Esto puede tener importantes consecuencias no sólo desde un punto de vista químico, sino también en lo respecta a las propiedades mecánicas de la pieza final. Por lo tanto, para analizar las posibles alteraciones composicionales de la aleación Ti-6Al-4V durante la fusión CCIM en atmósfera de argón a 100 mbar se realiza un análisis químico por ICP (de sus siglas en inglés *Inductively Coupled Plasma*) mediante el cual se cuantifica la variación en los elementos de aleación principales (aluminio y vanadio). También se cuantifica la variación en la concentración de oxígeno como elemento perjudicial.

En primer lugar, para obtener un valor de referencia se cuantifica la concentración de elementos en el material de partida antes de la fusión. Después se analiza tanto la composición del skull remanente en el crisol como en parte del metal colado en el molde, ver Tabla 3-8.

	Ti64 de origen	Skull		Colada	
Aluminio	6,38	6,37	-0.15%	6,21	-2.65%
Vanadio	3,95	3,91	-1.01%	3,95	0%
Oxígeno	0,18	0,18	0%	0,37	+105.55%
Titanio	Balance	Balance		Balance	

Tabla 3-8. Concentración (% en peso) de cada uno de los elementos de aleación

Los resultados del análisis muestran que la pérdida de elementos de aleación tanto en el skull como en la colada es prácticamente despreciable, siendo el aluminio el elemento cuya concentración más ha disminuido (-2,65%) en la parte de la colada. Aunque se considera que estas alteraciones no son significativas para este caso, deben ser consideradas cuando lo que se pretende es fundir aleaciones precisas con porcentajes de aluminio mayores (intermetálicos TiAl) o incluso con presiones de vacío más bajas.

Sí que es destacable el aumento en la concentración de oxígeno que se ha detectado en el material de colada, que prácticamente se ha duplicado (+105,55%). Posiblemente, este aumento en la concentración de oxígeno sea un efecto del vertido del caldo, donde las turbulencias que se han generado han dado lugar a la absorción de oxígeno remanente presente en el medio. Conocido el efecto α estabilizante provocado por el oxígeno en las aleaciones de titanio, la pieza obtenida presentará una mayor concentración de fase α ; lo que se traduce en una mayor dureza y menor ductilidad en la pieza final.

Estos resultados demuestran que a pesar de que la tecnología CCIM es uno de los métodos de fusión más inertes, la extrema reactividad de las aleaciones de titanio hace que sea prácticamente inevitable que la aleación de partida sufra ciertas alteraciones químicas durante el proceso de fusión.

3.5 Conclusiones

La tecnología CCIM es un método de fusión idóneo para la fusión de aleaciones altamente reactivas y de elevado punto de fusión, tal y como son las aleaciones de titanio. Al emplear un crisol frío este método permite evitar casi por completo la contaminación de la aleación de base, por lo que los defectos por inclusiones y óxidos en pieza final son mínimos. Sin embargo, a pesar de sus ventajas la fusión CCIM es un proceso complejo en el que intervienen al mismo tiempo un gran número de parámetros distintos. Además, al tratarse de una tecnología relativamente novedosa y aún por desarrollar hace que este sea un proceso susceptible de ser mejorado con el objetivo de aumentar su baja eficiencia característica y dar lugar a una fusión más estable y controlada.

De acuerdo con el desarrollo experimental realizado, ha sido posible caracterizar este proceso mediante el método calorimétrico, identificando los parámetros más relevantes y con ello analizar la influencia de componentes aún por estudiar, como es el caso del subconjunto bobina. Esto ha permitido reducir las pérdidas de potencia de la bobina, y de este modo, la eficiencia total del proceso ha aumentado del 23% al 36%. Además, el calor absorbido por la carga también ha sido mayor, lo que ha permitido que el sobrecalentamiento del caldo haya alcanzado el máximo de 49°C.

Además cabe destacar la propuesta desarrollada para la automatización del calentamiento. De llevarse a cabo esta mejora permitiría un mejor control del proceso, ciclos más cortos, un menor consumo de energía y condiciones de fusión más estables; evitando la aleatoriedad que supone el control manual. También han quedado empíricamente demostrados otros aspectos como es la influencia de los concentradores de campo y las alteraciones composicionales de la aleación fundida.

Miedo sólo es la forma que tenemos de describir

aquello que desconocemos.

- Aimar -

Capítulo 4

Microfusión de componentes de alto valor añadido

En este capítulo se procede a la fabricación de un componente aeronáutico representativo mediante el proceso de microfusión. En primer lugar se realiza un estudio de los conceptos básicos en cuanto a diseño de moldes y los defectos típicos del proceso de fundición, identificando la estrategia a seguir para su prevención. Tras ello, se propone un álabe de turbina como geometría objetivo para su fabricación por microfusión de Ti-6Al-4V. Mediante simulación se define una geometría de molde y unas condiciones de llenado adecuadas que permitan obtener el componente seleccionado con el mínimo nivel de defectivo. Por último, tras la fabricación en planta de los moldes y posterior colada, se analizan los defectos presentes en las piezas finales y se contrastan con las predicciones realizadas mediante simulación.

4.1 Microfusión

El moldeo a la cera perdida o microfusión se utiliza por lo general para obtener piezas de tamaño reducido y alta complejidad que no permitan un plano de partición, y que además requieran paredes muy delgadas y tolerancias dimensionales estrechas. Debido a esto las costosas operaciones de mecanizado se reducen y algunas de ellas incluso se eliminan. Es típico de este proceso la fabricación de piezas en racimo, reduciendo así los costes de manipulación, montaje, ensamblaje e inspección.

Para la obtención de los moldes se inyecta cera líquida en un molde metálico para obtener un patrón de gran precisión de la pieza final, ver Figura 4-1. Con los patrones y el sistema de llenado se forma lo que más tarde será la cavidad del molde. El conjunto de cera se sumerge en diversos baños cerámicos hasta que la cáscara cerámica adquiere el espesor deseado. Una vez que la cáscara cerámica está seca, se derrite la cera utilizando vapor presurizado, formando así un molde hueco. Tras ello el molde se sinteriza para dar resistencia a la cáscara cerámica. En el proceso convencional, la cáscara se llena con el metal fundido. A medida que se enfría el metal, las piezas y el sistema de canales de colada se convierten en una pieza de metal sólido. Por último, se rompe la cáscara cerámica, en un proceso conocido como *knock-out* y se separan las piezas del bebedero. Tras unas pequeñas operaciones de acabado, las piezas, idénticas a los modelos de cera originales, están listas.

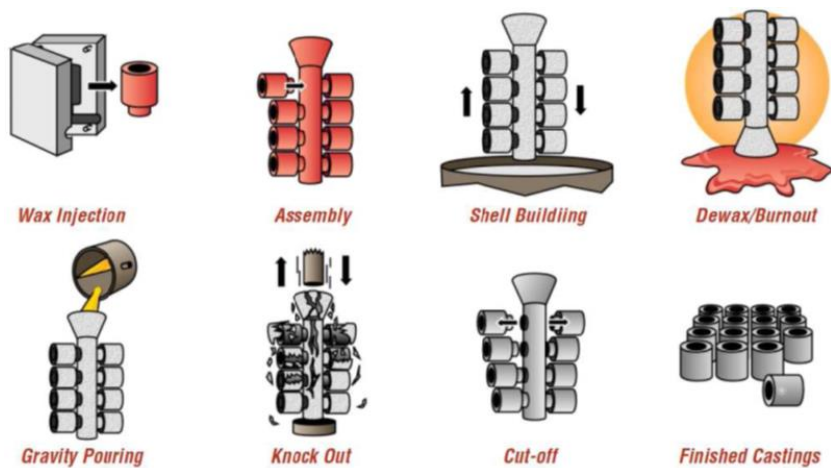


Figura 4-1. Proceso de microfusión (Campbell 2003)

4.2 Tipos de colada para microfusión aplicables al CCIM de MGEP

Se entiende por colada a la acción de verter el metal fundido desde el crisol en el que se ha fundido hasta un recipiente o molde, en el que posteriormente se llevará a cabo el enfriamiento y solidificación del caldo metálico.

En función de qué método se emplee para introducir el caldo en el molde se pueden diferenciar cuatro tipos de colada para el titanio, que son la colada por gravedad, colada centrífuga, colada por contra-gravedad y colada basculante. No obstante, debido al diseño y características propias de la instalación CCIM de MU se descartan los métodos de colada por contra-gravedad y de colada basculante. Por tanto, a continuación se analizan las características de cada uno de estos dos métodos de colada.

4.2.1 Colada por gravedad

La colada por gravedad es un proceso por el cual el metal se vierte desde el crisol a un molde que se encuentra a una altura inferior. La presión hidrostática de llenado viene ejercida por efecto de la gravedad sobre la altura de vertido del caldo. Uno de los inconvenientes principales radica en la generación de turbulencias, y con ello el atrapamiento de burbujas, inclusiones sólidas u óxidos superficiales que limitan la calidad de las piezas. Por norma general, estas turbulencias suelen ser más acusadas cuanto mayor es la altura de vertido. Debido a que el proceso de llenado viene dado por efecto de la gravedad, una vez la cavidad del molde se ha llenado por completo los elementos más densos como óxidos tienden a quedarse en la parte inferior del molde (Campbell 2003).

La mayoría de las fundiciones son producidas utilizando la colada por gravedad, tanto con colada directa (*top gating*) como colada indirecta (*bottom gating*), ver Figura 4-2. En la colada directa, si el metal cae de una altura mayor que 12.5 mm sobrepasa la velocidad de 0.5 m/seg considerada como crítica. Esto hace que el metal adquiera un flujo turbulento, tienda a absorber aire y en consecuencia se formen poros en el interior de la pieza final (Campbell 2003). Por otro lado, la colada en sifón o indirecta muestra mayores beneficios, ya que el llenado del molde se realiza de forma controlada y sin turbulencias, lo que asegura un menor nivel de poros e inclusiones.

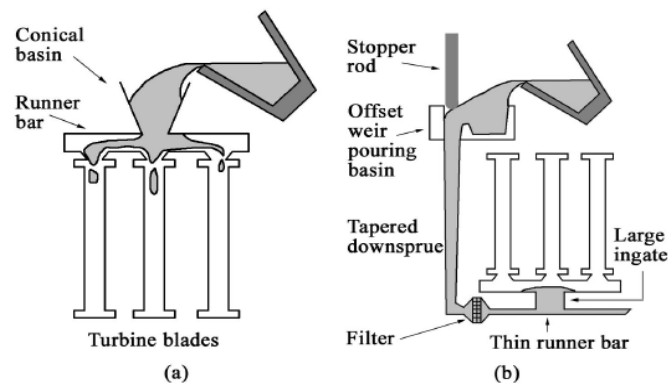


Figura 4-2. Esquema de diseño de molde para la colada por gravedad a) Colada directa b) Colada en sifón (Campbell 2003)

4.2.2 Colada centrífuga

El proceso de colada centrífuga se sirve de las fuerzas radiales que se generan al rotar un fluido para llenar el molde aplicando una fuerza constante mientras el metal líquido solidifica, a fin de expulsar los gases atrapados y minimizar la cantidad de caldo empleado (Koike 2011). Además, esta mejora de la fluidez mediante fuerzas centrífugas es compatible el calentamiento de moldes.

De acuerdo con la fórmula de la aceleración normal (a_N) cuanto mayor es el radio (R) y la velocidad de rotación (ω), mayor es la aceleración que se induce (ver Ec. 4-1), de forma que multiplicado por la masa del fluido (m) da como resultado una fuerza radial (F_N) que se ejerce de forma homogénea (ver Ec. 4-2).

$$a_N = R \cdot \omega^2 \quad \text{Ec. 4-1}$$

$$F_N = m \cdot a_N \quad \text{Ec. 4-2}$$

Existen diferentes tipos de colada centrífuga, pero el más habitual es aquel en el que se vierte el caldo metálico desde un crisol estático a un molde que está girando, ver Figura 4-3. En caldo es vertido por el canal de entrada que se encuentra alineado con el eje de rotación, de forma que una vez llega al fondo del molde el fluido se reparte de forma radial hasta rellenar la cavidad por completo (Changyun 2009). La rotación del molde puede ser mantenida aún y cuando el molde esté lleno, para que las fuerzas centrífugas ayuden a expulsar los gases atrapados en el fluido mientras este solidifica (Xu 2007).

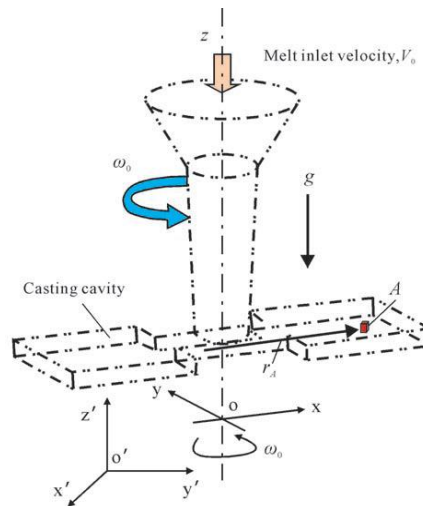


Figura 4-3. Esquema de diseño de molde para la colada centrífuga

Tal y como se muestra en el trabajo realizado por Fu *et al.* al realizar una colada centrífuga de piezas de sección pequeña, como son las válvulas de admisión para un motor de combustión, el volumen de porosidad es afectado directamente por la longitud de la cavidad y la velocidad de llenado. La porosidad en las válvulas se concentra en el eje central de la válvula pero modificando parámetros como la cantidad de caldo vertido y la velocidad de giro se consigue reducir el volumen de porosidad (Fu 2008).

En la actualidad se están realizando importantes avances en el desarrollo de modelos numéricos que permitan simular la colada centrífuga y poder estudiar la influencia de cada parámetro en las propiedades de la pieza final (Xu 2007) (Zagorski 2007). No obstante, aún están en fase de desarrollo. Así que el método convencional de prueba y error para el diseño de moldes para colada centrífuga se resume en costes más elevados y ciclos de producción mucho más largos (Fu 2008).

Li *et al.* mostraron la influencia de la velocidad de rotación en el llenado de los moldes de paredes delgadas y obtuvieron como conclusión que el número de defectos presentes en la pieza disminuye a medida que la velocidad de rotación aumenta. Principalmente porque en la colada centrífuga se pueden llegar a generar fuerzas hasta 30 veces superiores a la colada por gravedad (Li 2008). No obstante, el número de defectos aumenta a medida que el radio de rotación es cada vez mayor, un efecto que parece contradecir la teoría analizada (Li 2008).

Excepto el trabajo desarrollado por Chang *et al.*, no se han realizado investigaciones de relevancia sobre la evolución de la microestructura en el proceso de colada centrífuga. Como conclusión de este trabajo a mayores velocidades de rotación se consigue aumentar la velocidad de enfriamiento de la aleación, y con esto a obtener un grano más fino, sobre todo en las partes de la pieza más cercanas a la superficie (ver Figura 4-4). Este afinamiento del grano además, da lugar a unas propiedades mecánicas mejoradas. De la misma manera un menor sobrecalentamiento del caldo y un molde con menor difusividad también ayudan a obtener este tipo de microestructura de grano fino. En este mismo trabajo también llegaron a demostrar que en la colada centrífuga las distribuciones de temperatura del caldo son más homogéneas que en la colada por gravedad, debido a la gran pérdida de calor provocada por la convección que se genera cuando el fluido está en movimiento (Ping 2006).

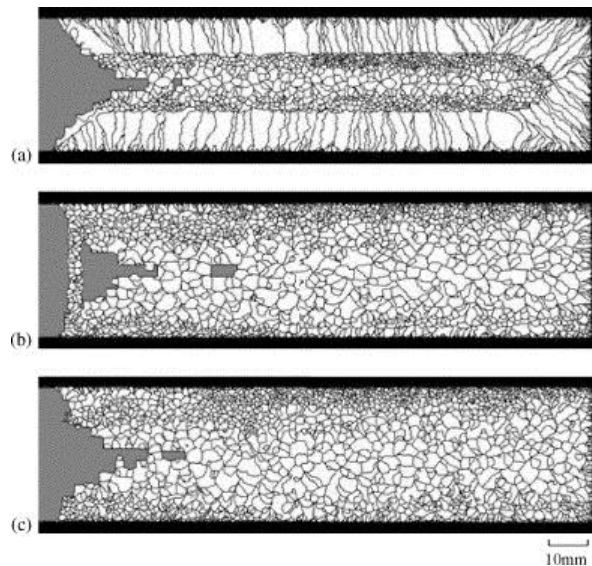


Figura 4-4. Influencia de la velocidad de rotación en el tamaño de grano para una pieza de Ti-6Al-4V. a) 0 rpm b) 160 rpm c) 260 rpm (Ping 2006)

4.3 Defectos típicos en piezas de microfusión

Las fundiciones de titanio, al igual que cualquier otra fundición, son propensas a los defectos típicos de este tipo método de fabricación. De ahí que sea habitual que las piezas finales pasen por rigurosos análisis con el fin de asegurar la correcta sanidad de las mismas. La presencia de poros u óxidos en el interior de la pieza de alto valor añadido son motivos de rechazo. Por ello, actualmente se está recurriendo al empleo de herramientas de simulación que permitan predecir la formación de estos defectos y definir estrategias por las cuales evitar su aparición.

A pesar del uso cada vez mayor de las herramientas de simulación para predecir y evitar defectos, la mala colabilidad de las aleaciones de titanio y el empleo de bajas temperaturas de molde provocan que este sea difícil llenar. Para contrarrestarlo es común verter el metal líquido lo más rápido posible. Sin embargo, esto genera turbulencias en la superficie, y por consiguiente, poros dentro del material (Harding 2006). A fin de poner solución a estos defectos se necesita un tratamiento posterior de Hot Isostatic Pressing (HIP) para asegurar una buena calidad.

El HIP es un proceso por el cual se somete a un componente a condiciones de elevada presión isostática y temperatura con el objetivo principal de reducir la porosidad interna. Por lo general el tipo de gas más empleado es el argón, ya que es un gas inerte que evita la reacción química con el metal del componente.

A pesar de que el HIP permite eliminar casi por completo los defectos internos de las piezas, es un proceso costoso que incrementa significativamente tanto el tiempo de fabricación como el precio de la pieza final. Por lo tanto, la solución más eficiente radica en evitar la aparición de estos defectos mediante una correcta fusión y colada de la aleación de titanio.

4.3.1 Bifilms

La superficie libre de la mayoría de los metales y aleaciones en estado líquido está cubierta de un film, generalmente de óxido, de una composición, espesor y propiedades físicas que dependen del tipo de material, de la temperatura y del ambiente circundante. La presencia de dicho film puede ser beneficioso ya que protege la superficie de más oxidación. Sin embargo, la mayoría de las veces las operaciones de transvase de metales en estado líquido generan turbulencias en la superficie del caldo. Esto resulta en un plegado de la superficie sobre sí misma, dejando atrapado este “bifilm” en el interior de la pieza final (Harding 2006), ver Figura 4-5.

Además, un flujo turbulento también genera burbujas cuya superficie interna puede estar revestida de óxido. Estos procesos de atrapamiento pueden ocurrir tanto en la producción de lingotes como en la refusión para obtener piezas finales (Harding 2011).

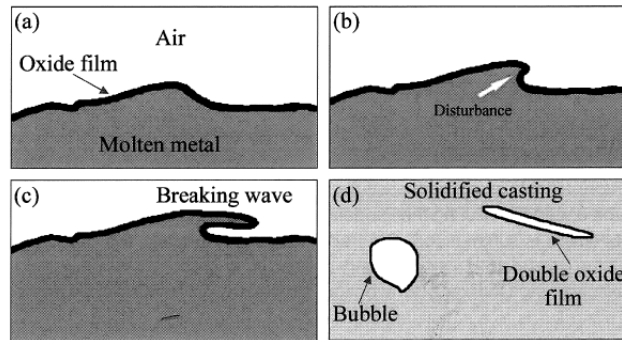


Figura 4-5. Efecto de las turbulencias superficiales durante la colada (Harding 2011)

Puede haber gran cantidad de bifilms en los lingotes suministrados por las fundiciones y ha habido numerosos intentos para cuantificar éstas. De todas formas, estos defectos se pueden reducir si los lingotes son refundidos cuidadosamente. Aunque la fiabilidad de los componentes de fundición está estrechamente relacionada con la calidad del primer fundido, hay evidencias de que los bifilms “jóvenes” formados durante el llenado de los moldes son más dañinos que los bifilms “viejos” formados con anterioridad (Harding 2011).

Como la turbulencia superficial ocurre aleatoriamente, algunas piezas del lote pueden estar relativamente libres de defectos y desempeñar su trabajo correctamente mientras que otras pueden contener defectos. Es importante dejar constancia de que los defectos bifilms son invisibles y no se pueden detectar por técnicas no destructivas, resultando en un falso sentido de seguridad cuando las piezas pasan esos test. Su presencia solo es revelada cuando las piezas fallan en los test de presión o cuando fallan prematuramente en servicio (Harding 2011).

La distribución de las propiedades mecánicas en una pieza de fundición no se adapta a una distribución normal con números iguales de valores altos y bajos alrededor de un punto medio, porque el valor máximo del esfuerzo de rotura (*breaking stress*) está limitado por las propiedades intrínsecas del metal. La distribución es sesgada, con una mayor cantidad de valores por debajo del valor medio que por encima. Esto se debe principalmente a la presencia de óxidos, que aumenta la dispersión de las propiedades mecánicas. Este hecho justifica porqué se pueden obtener piezas más fiables utilizando diseños de molde que reducen o eliminan las turbulencias superficiales durante el llenado (Campbell 2003).

4.3.2 Llenado incompleto del molde

Para estudiar y predecir de forma adecuada este tipo de defecto es necesario analizar el concepto de colabilidad. La colabilidad es la habilidad de un metal fundido para continuar fluyendo mientras este pierde temperatura, incluso cuando este comienza a solidificar. La forma de cuantificarlo es mediante el análisis de la fluidez. Este término tecnológico de fluidez para la fundición no debe ser confundido con su correspondiente término físico, en el que la fluidez es definida como la inversa de la viscosidad. Así, para la fundición la fluidez se expresa como la máxima longitud que un metal puede llegar a fluir en un molde estándar (Campbell 2003).

En las aleaciones convencionales a medida que el caldo fluye por el molde este se enfría y comienza a solidificar, formándose dendritas que aumentan de tamaño hasta llegar a punto de bloquear el flujo de material. Se asume que este fenómeno ocurre para un porcentaje de sólido aproximado del 50% (Flemings 1974). Esto demuestra la relación existente entre la fluidez y el tiempo de solidificación, lo que significa que cualquier forma de aumentar el tiempo de solidificación supondrá una mejora en la fluidez.

La tensión superficial del caldo también debe ser considerada en el análisis de la colabilidad, ya que cuanto mayor es la tensión superficial mayor resistencia al avance ofrece. Además, este fenómeno es más acusado cuanto menor es el espesor de las piezas a obtener. Para analizar el efecto de la tensión superficial en la colabilidad de una aleación es habitual emplear ensayos como el “airfoil fluidity test”. Este es un método de análisis experimental para geometrías de pared delgada que en función del espesor de pieza y la temperatura del caldo compara el porcentaje de área que un metal líquido es capaz de llenar antes de solidificar, ver Figura 4-6. Así, se demuestra que la colabilidad de una aleación aumenta cuanto mayor es el espesor de pared y mayor la temperatura del caldo (Campbell 2003).

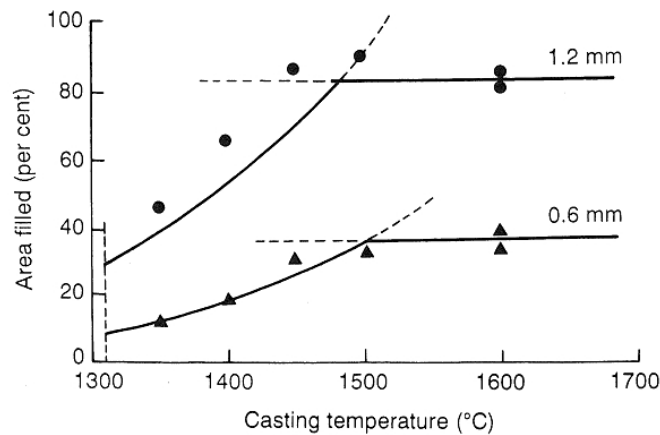


Figura 4-6. Resultados del “aerofoil fluidity test” (las líneas denotan predicciones teóricas, los puntos son datos experimentales)(Campbell 2003)

Por tanto, para mejorar la colabilidad en la fundición convencional es habitual aumentar el sobrecalentamiento del caldo. Pero tal y como se ha podido analizar en el capítulo anterior en la fusión CCIM aumentar el sobrecalentamiento del caldo de titanio está limitado a un máximo de unos 50°C, lo que no aporta una gran mejora de fluidez.

Como alternativa, para reducir el gradiente térmico metal-molde y aumentar el tiempo de solidificación, en el moldeo a la cera perdida de aleaciones de titanio se aumenta la temperatura de los moldes cerámicos. Pero como se vio en el capítulo 2, una mayor temperatura del molde da lugar a una cinética de reacción entre el titanio y el molde mucho más elevada (Miyakawa 1989). Lo que tiene importantes consecuencias para la calidad de la pieza final. Por ello, numerosos trabajos se han centrado en analizar y definir la temperatura óptima de precalentamiento del molde, llegando a establecer los 500°C como temperatura admisible para el caso de la aleación Ti-6Al-4V (Iiyama 2009)(Oliveira 2006).

En vista a lo analizado para compensar la mala colabilidad de las aleaciones de titanio se suele realizar un llenado rápido de la cavidad. Debido a la gran diferencia de temperatura entre el molde y el metal líquido la pieza solidifica rápidamente, dificultando la evacuación de gases anteriormente presentes en el interior de la cavidad y ejerciendo una importante contrapresión. Esto incrementa el riesgo de un llenado incompleto del molde (Hero 1993), atrapamiento de aire y consiguiente formación de poros en el interior del componente final.

4.3.3 Porosidad en componentes fundidos de titanio

De acuerdo con los estudios realizados por Campbell, a medida que aumenta la temperatura del molde la distribución de porosidad pasa de estar focalizada en el eje central de la pieza a desplazarse hacia las zonas más externas. Este efecto se debe a que al aumentar la temperatura del molde se reduce la velocidad de solidificación y el propio metal sufre un colapso plástico que desplaza los poros del eje central hacia los laterales. Así, a temperaturas de molde inferiores a 600°C, la probabilidad de encontrar porosidades en las zonas más internas de la pieza es muy elevada. No obstante, a temperaturas de 1000°C las porosidades tienden a distribuirse hacia zonas más exteriores (Campbell 2003), ver Figura 4-7.

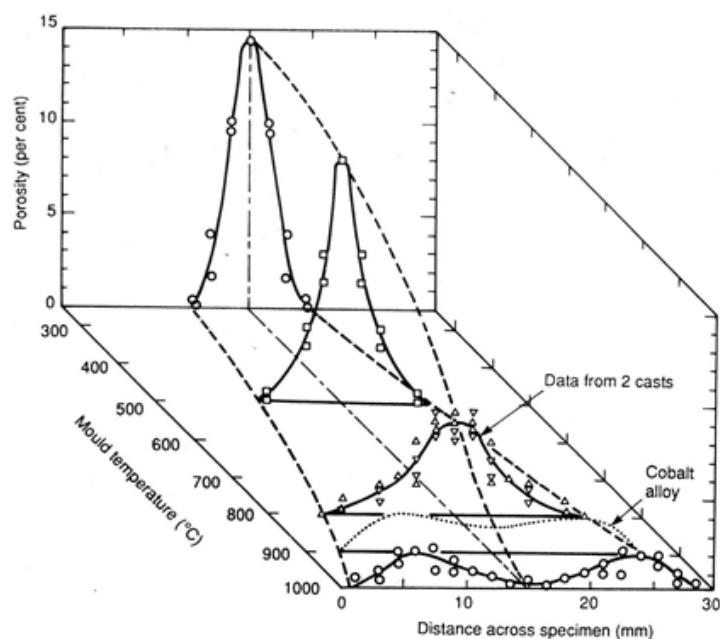


Figura 4-7. Distribución de porosidad en función de la temperatura del molde (Campbell 2003)

En lo referente a la influencia del tipo de atmósfera empleada Zinelis *et al.* estudiaron emplear diferentes gases nobles durante la colada de titanio puro y concluyeron que la porosidad de las piezas puede ser eliminada por medio de atmósferas de xenón y kriptón. Sin embargo bajo atmósferas de helio y argón aunque sí se obtenía porosidad esta se reducía al bajar la presión de 1 a 0.5 atm (Zinelis 2000).

No obstante, las piezas moldeadas bajo gas inerte son propensas a rechupes, posiblemente debido a la presión ejercida por el argón atrapado en el molde. Aunque esto también dependerá de la permeabilidad del molde porque cuanto mayor sea la permeabilidad más fácil será que el argón evacúe el molde. En el

trabajo desarrollado por Kuang *et al.* también analizaron la influencia del tipo de atmósfera y observaron que los rechupes eran menores en la piezas fabricadas bajo vacío (Kuang 2000).

Por el contrario, Ziqi *et al.* concluyeron que a medida que se incrementa la temperatura del molde y la presión parcial de argón se consigue reducir la porosidad interna en piezas Ti-Al-Nb, obteniendo una reducción considerable en la presencia de poros y burbujas cuando el titanio solidifica en moldes a 1000°C y 800 mbar de presión de argón, ver Figura 4-8. También pudieron observar como los poros tienen una clara tendencia a concentrarse cerca del eje de las barras obtenidas, formando la denominada *layer porosity*. Además, durante la solidificación las burbujas de aire y los poros demuestran una clara preferencia por concentrarse en las colonias de estructura laminar y en las áreas interdendríticas (Ziqi 2014).

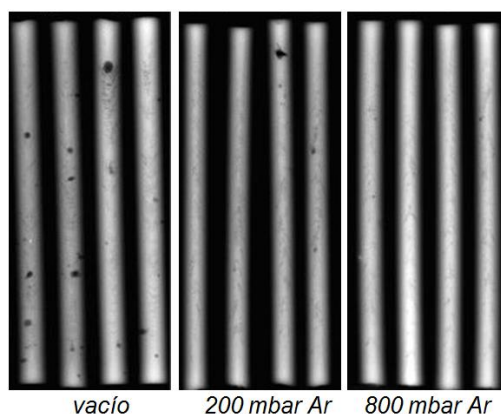


Figura 4-8. Influencia del tipo de atmósfera y la presión parcial en la presencia de poros internos (Ziqi 2014)

Por lo tanto, existe una clara discrepancia en cuanto a colar titanio en atmósfera de vacío o bajo presión parcial de argón, ya que mientras que el vacío aporta el beneficio de reducir la cantidad de rechupes, la atmósfera de argón permite reducir el atrapamiento de burbujas y poros internos. Sin embargo, mientras que la presencia de rechupes puede ser controlada mediante un correcto diseño del sistema de alimentación del molde, las ventajas que aporta la atmósfera argón en cuanto a eliminación de poros internos demuestra porqué se observa una cierta tendencia hacia realizar la colada en estas condiciones.

4.4 Diseño y fabricación del moldes

Definir una geometría de molde adecuada que permita un completo llenado de la cavidad y que evite el atrapamiento de inclusiones y poros en el interior de la pieza requiere de un preciso análisis de los distintos diseños y condiciones de llenado. En este proceso resulta de gran ayuda el empleo de simulaciones de llenado y solidificación que permitan predecir los resultados de cada una de las propuestas realizadas a fin de ahorrar tiempo y recursos hasta dar con el molde adecuado. Por lo tanto, en primer lugar se realiza un análisis mediante simulación numérica de las distintas geometrías y condiciones propuestas, y una vez definidos los parámetros de proceso que den lugar a un mejor resultado se procede a la fabricación en planta de los moldes y su posterior ensayo experimental.

4.4.1 Pieza objetivo

En el capítulo 3 se ha seleccionado como material de partida la aleación Ti-6Al-4V, ya que esta representa el 75% de las aleaciones de titanio fabricadas a nivel mundial. Como el Ti-6Al-4V es una aleación principalmente desarrollada para el sector aeronáutico se ha decidido seleccionar un álabe de la segunda etapa del compresor de una turbina aeronáutica como geometría de referencia, ver Figura 4-9.

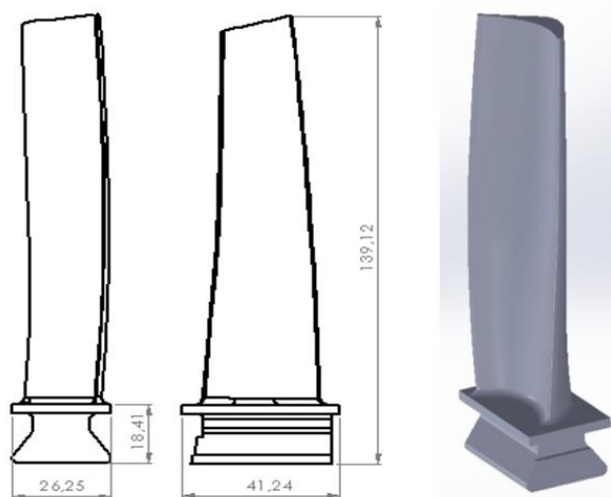


Figura 4-9. Geometría de referencia seleccionada

Esta geometría presenta una serie de retos para el moldeo a la cera perdida de aleaciones de titanio porque es una geometría compleja y con paredes de pequeño espesor. Esto se debe principalmente a las elevadas temperaturas de fusión requeridas y a mala colabilidad de este tipo de aleaciones, que dificultan el completo llenado de la cavidad del molde. A estos inconvenientes se suma además el poco sobrecalentamiento que es capaz de aportar la fusión CCIM.

4.4.2 Propiedades de los materiales y condiciones de colada

Para que los resultados de las simulaciones sean representativos del proceso y cuenten con la mayor veracidad posible es crucial definir con precisión las propiedades físicas de los materiales, así como las condiciones en las que se llevará a cabo el moldeo.

- ***Propiedades de la cáscara cerámica***

Para la fabricación de los moldes se va a recurrir a la empresa ALFA S.L., empresa dedicada a la producción en serie de piezas de alto valor añadido mediante moldeo a la cera perdida de aleaciones de aluminio y acero, con el objetivo de que los resultados obtenidos sean lo más parecido posible a los de un proceso industrial. Esta empresa, afincada en Eibar, cuenta con varias instalaciones para la preparación de los patrones de cera y para la aplicación de los baños cerámicos; además de contar con autoclaves y hornos para el desencerado y posterior sinterizado de la cáscara.

Debido a que ALFA S.L. se dedica principalmente a la fundición de aluminio y acero los baños cerámicos con los que habitualmente trabajan son en base a $ZrSiO_4$ y Al_2O_3 . No obstante, tal y como se vió en el capítulo 2, para la fundición de titanio son necesarios refractarios de mayor estabilidad como el Y_2O_3 , con el objetivo de minimizar la interacción molde-metal y reducir así defectos superficiales. Aparte del elevado coste de este tipo de cerámico de alta estabilidad, que multiplica por 10 el precio por kilogramo de los cerámicos habituales; uno de los principales inconvenientes radica en la realización y mantenimiento del baño cerámico. Además, la gran complejidad de este tipo de baños requiere una experiencia e instalaciones específicas tanto de preparación como de almacenamiento no incorporadas a día de hoy en la empresa fundidora. Por lo tanto, esto implica la utilización de los baños cerámicos de $ZrSiO_4$ y Al_2O_3 habituales para la realización de las cáscaras cerámicas. Aunque el empleo de estos cerámicos de menor estabilidad no tendrá gran repercusión para el desarrollo del presente capítulo, sí que será un aspecto en el que se profundizará en el capítulo 5.

Seleccionados los compuestos cerámicos a emplear, se recogen las propiedades físicas de la cáscara $ZrSiO_4$ para alimentar la simulación. Aunque en el desarrollo experimental se emplearán tanto cáscaras $ZrSiO_4$ como Al_2O_3 , únicamente se dispone de las propiedades físicas de la primera. Como la empresa ALFA S.L. será la encargada de fabricar los moldes, ha sido esta la que ha suministrado las propiedades físicas la cáscara cerámica obtenida en base a la caracterización experimental.

ZrSiO₄				
Temperatura [°C]	Calor específico [kJ/kg·K]	Conduct. Térmica [W/m·K]	Densidad [kg/m³]	
20	-	3.50	4600	
100	0.538	3.40	-	
200	0.518	-	-	
300	0.515	-	-	
400	0.504	-	-	
500	0.491	2.90	-	
600	0.491	-	-	
700	-	3.53	-	

Tabla 4-1. Propiedades físicas de la cáscara cerámica

- **Condiciones de colada**

De los ensayos de fusión realizados en el capítulo 3 se han obtenido datos necesarios para alimentar las simulaciones a fin de mejorar la precisión de los resultados, ver Tabla 4-2.

Caudal de caldo [kg/seg]	0.6
Masa de caldo por colada [kg]	0.430
Temperatura máxima del caldo [°C]	1709

Tabla 4-2. Condiciones de colada

Un parámetro crítico para un correcto estudio de las simulaciones de llenado es la temperatura a la cual el caldo deja de fluir. Este fenómeno es debido a que el crecimiento dendrítico impide que el frente de flujo siga avanzando hasta llenar la cavidad por completo. Tal y como se analizó en el apartado 4.3.2 se considera que para la mayor parte de las aleaciones ligeras esto ocurre para un rango de solidificación correspondiente al 50% de fase sólida (Campbell 2003). Según este criterio y basándose en el diagrama de fases de la aleación la temperatura crítica se puede definir de la siguiente manera:

$$T_{crítica} = (T_{liquidus} + T_{solidus}) / 2 \quad \text{Ec. 4-3}$$

Por lo tanto, para el caso de la aleación Ti-6Al-4V se considera que la temperatura crítica a la cual el caldo deja de fluir será de 1632°C.

4.4.3 Diseño y estudio de la geometría del molde

Partiendo de la bibliografía analizada se puede concluir que la colada centrífuga es el método de colada más adecuado para la obtención de la pieza objetivo, además de proporcionar un mejor llenado de la cavidad del molde.

No obstante, debido a limitaciones dimensionales de la propia instalación CCIM se ha decidido realizar un diseño de colada por gravedad. Además, la caracterización de este método es mucho menos compleja y permitirá aportar una mayor cantidad de datos que a posterior servirán para contrastar los resultados obtenidos por la simulación.

- ***Estudio y diseño del sistema de llenado***

Tal y como se ha analizado anteriormente, dentro de la colada por gravedad existen dos variantes, la colada directa y la colada indirecta. Debido a las sustanciales ventajas que aporta la colada indirecta en cuanto a menor presencia de poros y defectos en el interior de la pieza se selecciona esta como configuración inicial para el diseño del molde y sistema de llenado.

- ***Sistema de llenado indirecto***

De acuerdo a las normas de diseño definidas por Campbell (Campbell 2003) para un correcto llenado libre de turbulencias, se ha realizado el diseño CAD de la cavidad del molde. A continuación esta geometría CAD se ha exportado al software comercial de simulación Experto[®], en el cual se han configurado los parámetros de entrada correspondientes (propiedades físicas de los materiales, temperaturas de molde y caldo, etc.) que más se ajusten a las condiciones reales y tras realizar el cálculo se han analizado los resultados.

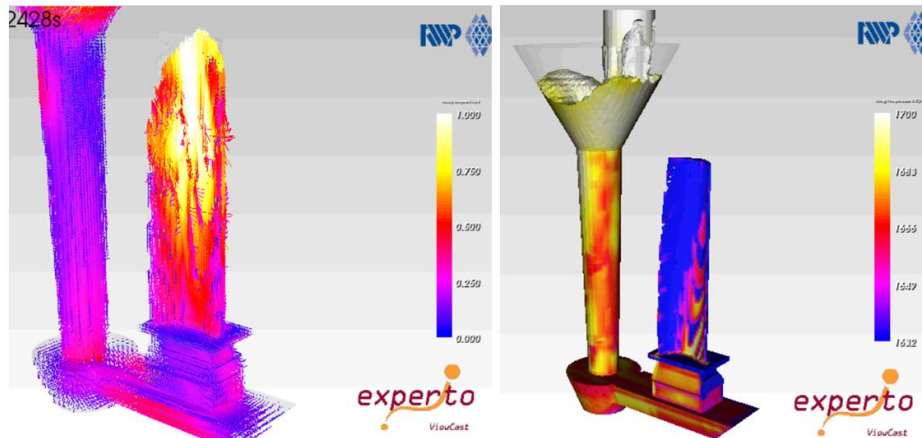


Figura 4-10. Llenado en condiciones de colada indirecta

Los resultados obtenidos muestran en la Figura 4-10a el análisis de la velocidad del caldo. Habitualmente se considera que velocidades por encima de los 0.5 m/seg (rojo) dan lugar al atrapamiento de aire dentro del caldo, y esto a su vez a la presencia de poros internos en la pieza final. Pero debido al estrecho rango de solidificación de la aleación Ti-6Al-4V y al poco sobrecalentamiento del caldo es imprescindible velocidades de caldo elevadas a fin de conseguir un completo llenado de la cavidad.

En lo que respecta a las temperaturas del caldo en la Figura 4-10b se observa cómo este se enfría a medida que entra en la cavidad del molde. Las zonas de color azul indican aquella parte de la pieza en la cual el caldo se encuentra a una temperatura por debajo de la crítica (1632°C), y por lo tanto se considera que estas serán zonas sin llenar. Por lo tanto, a pesar de las altas velocidades de llenado obtenidas (por encima de 0.5 m/seg) no se consigue un completo llenado de la cavidad.

La estrategia habitual para solventar este tipo de problemáticas se basa en aumentar la temperatura del molde, para reducir el gradiente térmico metal-molde, o aumentar la temperatura de sobrecalentamiento del caldo. Pero el aumento del sobrecalentamiento es un parámetro difícil de mejorar para la fusión CCIM. Así que el aumento de la temperatura del molde es la forma más sencilla de mejorar el llenado.

Sin embargo, debe tenerse en todo momento una visión global del proceso, atendiendo a factores que de alguna forma influyan en la colada y que no estén contemplados por la simulación. En este caso ese factor es la cantidad de caldo disponible por colada, que según se ha podido analizar con anterioridad es de aproximadamente 430 gramos. Si se compara esto con los 1.8kg de masa de caldo necesarios para llenar por completo esta geometría es fácil concluir que los 430 gramos disponibles por colada son insuficientes, lo que requiere un diseño alternativo y de menor volumen para la geometría del molde.

- *Sistema de llenado directo*

Partiendo del criterio de masa de caldo disponible por colada, la única configuración que permite un completo llenado de la cavidad es la colada directa. Así los 430 gramos de caldo si son suficientes para llenar los 180 gramos de la pieza.

Según las conclusiones extraídas de la bibliografía las piezas obtenidas por colada directa presentan una cantidad excesiva de poros e inclusiones debido al efecto de la turbulencia entre otros, por lo que se trata de un método de colada a evitar. Sobre todo cuando se trata de obtener piezas de alto valor añadido. No obstante, este método es la única alternativa viable para la obtención de la pieza objetivo.

Siguiendo el mismo proceso que el empleado para la colada indirecta, en la Figura 4-11 se demuestra cómo el caldo entra en el molde a una velocidad por encima de los 0.5 m/seg, lo que es indicativo de una gran turbulencia. Esto predice por lo tanto una gran concentración de poros e inclusiones en el interior de la pieza final.

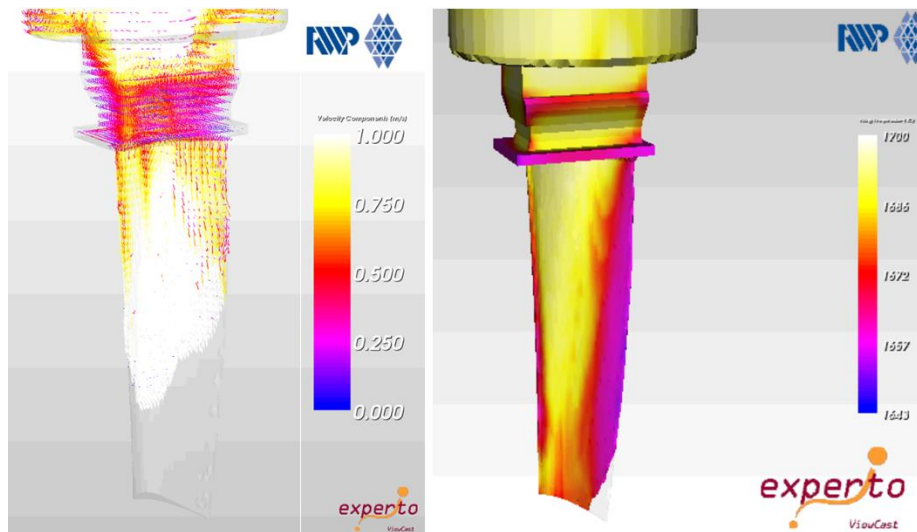


Figura 4-11. Llenado en condiciones de colada directa

En lo que respecta al análisis de las temperaturas del caldo se predice una evolución más favorable que para el caso de la colada indirecta, aunque aparecen zonas cercanas a la temperatura crítica en la parte de menor espesor del álabe. Este resultado, aunque no es del todo inadecuado, podría estar indicando la aparición de ligeros defectos por falta de llenado. Por lo tanto, se propone precalentar el molde para mejorar la colabilidad y evitar las faltas de llenado.

- *Colada directa en molde precalentado*

La unidad de precalentamiento de moldes de la instalación CCIM permite calentar los moldes hasta una temperatura de 1200°C, así cuanto menor sea el gradiente térmico metal-molde menor riesgo habrá de obtener un llenado incompleto.

No obstante, según la bibliografía analizada en el apartado 2.3.3 del capítulo 2, aumentar la temperatura del molde promueve una reacción molde-metal más severa, dando lugar a la aparición de un defecto superficial conocido como α -case. Así, cuanto mayor es la temperatura del molde mayor es el espesor del α -case, y por tanto más costosa su eliminación. Debido a ello, se establece 500°C como temperatura máxima de precalentamiento del molde.

En base a esto se lanzan las mismas simulaciones de llenado pero en condiciones de molde precalentado a 500°C. Según los resultados de la simulación (Figura 4-12a) la mayor temperatura del molde no parece afectar de forma significativa a la velocidad de entrada del caldo en la cavidad del molde. El frente de flujo avanza, al igual que para el caso anterior, a una velocidad superior a los 0.5 m/seg, por lo que seguirá habiendo atrapamiento de aire y por tanto poros e inclusiones en el interior de la pieza final.

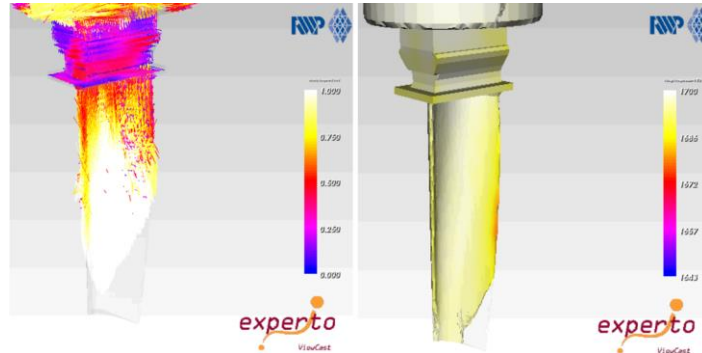


Figura 4-12. Llenado en condiciones de colada directa y molde precalentado a 500°C

No obstante, en este caso la evolución de las temperaturas del caldo (Figura 4-12b) muestra un llenado mucho más adecuado y cercano al llenado de una fundición típica, en el que la cavidad se llena por completo de caldo antes de que este comience a solidificarse. Este resultado es satisfactorio y asegura una pieza sin defectos por faltas de llenado.

- **Solidificación y sistema de alimentación**

La simulación del proceso de solidificación no sólo permite predecir la presencia de posibles rechupes en el interior de la pieza, sino que además es posible relacionar la secuencia de solidificación con el tipo de microestructura que se obtendrá para cada sección de la pieza.

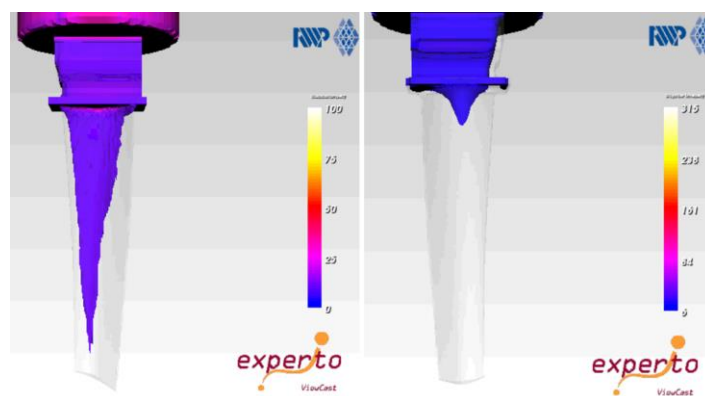


Figura 4-13. Secuencia de solidificación de la aleación

Según se puede apreciar en los resultados de la Figura 4-13 la geometría de la pieza, su orientación y el tipo de colada empleados dan lugar a una secuencia de solidificación adecuada y que evita la aparición de rechupes en el interior de la pieza final. Como la dirección preferencial que sigue el patrón de solidificación es opuesta a la dirección de colada la primera zona en solidificarse es la parte más alejada de

la copa superior, que en este caso actúa como mazarota aportando metal líquido durante la contracción por solidificación.

Este patrón de solidificación permite anticipar también una sección de pieza con microestructura de granos gruesos con una clara orientación preferencial en la dirección de solidificación, que va desde la superficie hasta el interior de la pieza.

4.4.4 Fabricación en planta

Una vez definido el diseño CAD del molde y tras asegurar un correcto llenado de la cavidad del mismo mediante herramientas de simulación se procede a su fabricación. Esta tarea se ha realizado en las instalaciones de la empresa ALFA S.L.

En total se fabricarán seis moldes (Tabla 4-3), tres en base $ZrSiO_4$ y otros tres en base Al_2O_3 . A posterior se comparará la estabilidad de cada cerámico frente a la reactividad del titanio líquido. De cada tipo de cerámico uno será empleado para realizar la colada en condiciones de molde no precalentado ($25^\circ C$) y otro en condiciones de molde precalentando ($500^\circ C$) para validar los resultados de las simulaciones realizadas. El molde restante queda de reserva.

	Cáscara $ZrSiO_4$			Cáscara Al_2O_3		
Temperatura de precalentamiento	$25^\circ C$	$500^\circ C$	Reserva	$25^\circ C$	$500^\circ C$	Reserva
Nº de moldes	1	1	1	1	1	1

Tabla 4-3. Número de moldes obtenidos para cada ensayo

- **Patrón de cera**

Para obtener la geometría precisa del álabe se recurre a la impresora 3D de MGEP, una ProJet HD3000 de 3D Systems que permite imprimir geometrías en 3D empleando resina específica para moldeo a la cera perdida. El patrón calcinable cuenta con una tolerancia dimensional y calidad superficial comparable a patrón de cera que se obtendría por inyección en la producción en cadena, ver Figura 4-14a.



Figura 4-14. a) Patrón calcinable obtenido mediante impresión 3D, b) Conjunto de cera final

Partiendo de una de las copas cerámicas comerciales empleadas por ALFA S.L. para la producción en serie, se conforma a mano el sistema de llenado y alimentación de cuerdo a la geometría definida previamente mediante CAD. Una vez terminado el sistema de llenado y alimentación se adhiere el patrón calcinable en la parte inferior del molde, quedando así terminada la geometría de la cavidad.

En base a la experiencia de ALFA S.L. en la realización de moldes se añaden una serie de protuberancias al patrón calcinable que actuarán como ventiladeros para facilitar la evacuación de los gases durante el quemado de la resina, ver Figura 4-14b. Tras aplicar los baños cerámicos pertinentes, y antes del quemado, se abren estas zonas de evacuación para que los gases del quemado escapen sin fracturar el molde cerámico por un aumento de la presión en el interior. Tras el quemado estas zonas se vuelven a tapar aplicando pasta para reparación de moldes impidiendo que el caldo de titanio escape del molde durante la colada.

- **Preparación y aplicación de los baños cerámicos**

La preparación de los baños es un proceso complejo que requiere de un exhaustivo control de distintos parámetros (densidad, viscosidad, pH, temperatura,...) y un tiempo muy prolongado de elaboración y ajuste. Además, el proceso de aplicación de las distintas capas cerámicas debe seguir una secuencia concreta para asegurar una buena calidad superficial de la pieza final, una buena permeabilidad del molde y una resistencia mecánica suficiente. Por este motivo, aunque el baño primario ha sido realizado de forma manual en una cuba distinta a las empleadas para la producción en serie, la aplicación del baño secundario ha sido realizada de forma automatizada en la misma cadena de producción.

En la Tabla 4-4 se recoge el número de capas aplicadas así como la composición de cada una de ellas para los distintos moldes elaborados.

	Cáscara $ZrSiO_4$		Cáscara Al_2O_3	
	Baño primario	Baño secundario	Baño primario	Baño secundario
Nº de capas	3	5	3	5
Refractario de relleno	$ZrSiO_4$	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2
Aglomerante	SiO_2	SiO_2	SiO_2	SiO_2
Estuco	Al_2O_3	Alumino-Silicato	Al_2O_3	Alumino-Silicato

Tabla 4-4. Composición y proceso de obtención de cada cáscara cerámica.

- **Desencerado en autoclave y quemado**

Las cáscaras “en verde” pasan un ciclo de secado y a continuación se introducen en un autoclave donde se realiza el desencerado mediante vapor presurizado para compensar la dilatación de la cera al fundirse y evitar así fracturar el molde. Luego, los moldes se introducen en un horno a 1200°C durante 2 horas para que las partículas cerámicas se unan y la cáscara adquiera la resistencia mecánica suficiente como para soportar la presión que se genera durante la colada.



Figura 4-15. Cáscara cerámica obtenida tras el quemado.

Después de cerrar los orificios de ventilación con pasta de reparación los moldes están listos para introducirlos en el CCIM, realizar el ciclo de precalentamiento pertinente y por último la colada de titanio.

4.5 Análisis de defectos típicos en pieza final

* Los resultados y conclusiones presentados en este apartado han sido publicados en el 71st World Foundry Congress (Chamorro, 2014).

Tras la colada de la aleación de titanio en el molde se mantiene durante unos 45 minutos en el interior del horno en condiciones de atmósfera controlada para reducir la reacción del titanio a alta temperatura con el oxígeno atmosférico. Pasado ese tiempo se extrae el molde y se retira la cáscara de forma manual obteniendo la pieza metálica. A continuación se separan la pieza y el sistema de alimentación.

Cada una de las muestras ha sido identificada de acuerdo al compuesto cerámico del molde y a la temperatura de precalentamiento del mismo, según la Tabla 4-5.

	Cerámico de base	Temperatura de precalentamiento [°C]
ZSO25	ZrSiO ₄	25
ZSO500	ZrSiO ₄	500
AO25	Al ₂ O ₃	25
AO500	Al ₂ O ₃	500

Tabla 4-5. Identificación de cada muestra

En la Figura 4-16 se pueden ver dos de los álabes obtenidos en condiciones de molde no precalentado (25°C) y en condiciones de molde precalentado (500°C). En sendas piezas aparece una rebaba alrededor del filo de los álabes. Esto se debe a la presencia de grietas en el interior del molde por donde ha entrado y solidificado el titanio líquido.

Tal y como se aprecia en ambas condiciones ha sido posible obtener un completo llenado de la cavidad del molde, a pesar de que los resultados de las simulaciones realizadas predecían un llenado deficiente de la cavidad para el caso de molde no precalentado. Esto indica la existencia de parámetros descontrolados en las simulaciones o que necesitan ser ajustados para mejorar la precisión de las mismas.



Figura 4-16. Dos de los álabes obtenidos por fundición: a) molde a 25°C, b) molde a 500°C.

4.5.1 Poros

A simple vista las piezas ZSO25 y ZSO500 no muestran poros en superficie, por lo que para analizar la presencia de poros en el interior de las piezas obtenidas se realizan una serie de imágenes con rayos X (Figura 4-17). Como resultado en el interior de la muestra ZSO25 se detecta una alta proliferación de pequeños poros homogéneamente distribuidos a lo largo de toda la pieza. Esta distribución de la porosidad puede estar justificada debido a la rápida velocidad de solidificación que ha sufrido la aleación al ser colada en un molde a 25°C. Las burbujas de aire que se han formado en el interior del caldo durante la colada no han tenido tiempo de escapar, quedando atrapadas en el interior de la pieza sólida, tal y como se muestra en la radiografía

Sin embargo, en la muestra ZSO500 se observa una menor cantidad de poros pero de mayor volumen, situados cerca de los bordes la pieza. En este caso, la mayor temperatura del molde ha dado lugar a una velocidad de solidificación menor, lo que ha permitido el colapso plástico del metal en el eje de la pieza que ha empujado a las burbujas de aire atrapadas a agruparse formando poros de mayor volumen. Por lo demás, no se han detectado poros ni rechupes en la base de ninguna de las dos piezas analizadas.

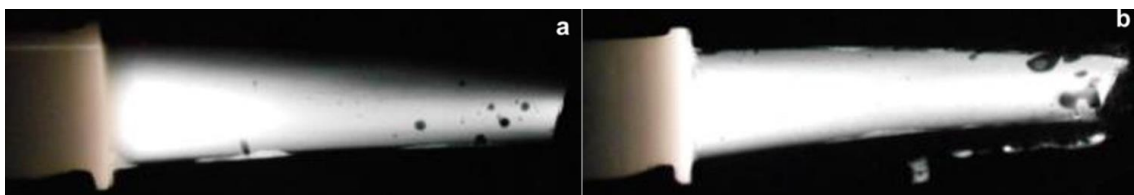


Figura 4-17. Radiografías de dos de las piezas obtenidas: a) ZSO25, b) ZSO500.

El efecto de la temperatura de precalentamiento del molde sobre la porosidad interna que se ha observado en estas piezas coincide con la bibliografía previamente analizada en el apartado 4.3.3, donde una mayor temperatura de precalentamiento da lugar a una presencia de poros de mayor volumen distanciados del eje de la pieza.

Además, las predicciones realizadas por las simulaciones sobre el atrapamiento de aire parecen tener cierta coincidencia con los resultados experimentales obtenidos. Según la simulación la zona más crítica para la presencia de poros internos se encontraba en la parte media-baja del álabe, resaltada en color blanco en la Figura 4-18, que es aproximadamente la zona donde se han focalizado los poros.

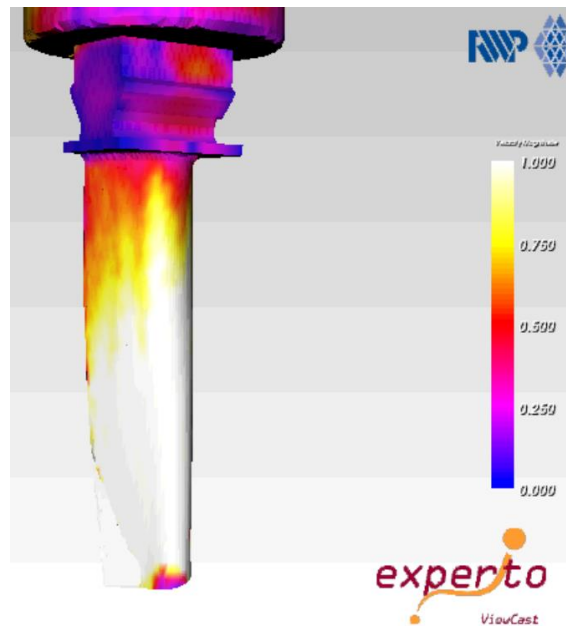


Figura 4-18. Predicción de porosidad mediante simulación en Experto®.

4.5.2 Microestructura

Para analizar la microestructura obtenida se toma una sección de la base de uno de los álabes fundidos en molde no precalentado. Tras preparar adecuadamente la superficie mediante pulido y ataque químico con reactivo Kroll (6 ml HNO₃ + 3 ml HF + 100 ml H₂O) se consigue revelar el tamaño y morfología de los granos.

Las imágenes del macroscopio (Figura 4-19) revelan granos pequeños y de tamaño regular en la superficie de la pieza. Esto es indicativo de una rápida velocidad de solidificación del caldo en contacto con las paredes del molde. Sin embargo, en las zonas internas de la pieza alejadas de la superficie se muestran granos largos con una clara dirección preferencial de crecimiento. Esta dirección preferencial de crecimiento viene definida por el gradiente térmico generado en la aleación durante el proceso de solidificación, de forma que las zonas internas de la pieza, al ser las más másicas, tardan más en solidificarse. Este mayor tiempo de solidificación permite a los átomos formar estructuras cristalográficas de mayor tamaño, lo que se traduce en granos de gran tamaño.

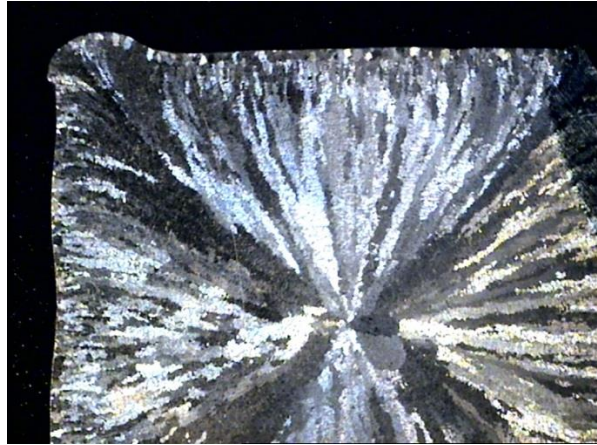


Figura 4-19. Microestructura de la sección de la base del álabe.

En vistas a obtener una pieza funcional el tipo de microestructura obtenida no es la adecuada, ya que da lugar a propiedades heterogéneas; por lo que será necesario que las piezas pasen por un proceso de HIP para recrystalizar y homogeneizar el grano. Este post-procesado, además permitirá eliminar pequeños poros internos.

Los resultados de las simulaciones de solidificación analizados previamente en el apartado 4.4.3 guardan cierta relación con el tipo de grano observado, ya que en estos se podía apreciar el gradiente térmico que ha dado lugar a la formación de este tipo de microestructura.

4.5.3 Grietas en superficie

La presencia de grietas en la superficie de las piezas es un defecto muy peligroso y que debe ser evitado a toda costa, ya que en condiciones de trabajo estas pueden propagarse con facilidad hacia el interior de la pieza llegando a provocar una rotura catastrófica de la misma.

En la superficie de las piezas obtenidas en molde no precalentado se han detectado grietas de longitud considerable, mayores de 50 μm (Figura 4-20). El contraste entre la mayor velocidad de enfriamiento que se genera en la superficie de la pieza debido al contacto molde-metal y la solidificación más lenta del interior da lugar a estas tensiones. Además, según se aprecia en las imágenes estas tienden a originarse en poros subsuperficiales o inclusiones, ya que estos actúan como puntos de concentración de tensiones. Además, la menor ductilidad provocada por la difusión de oxígeno en el interior de la aleación ha permitido que estas se propaguen rápidamente a través de las láminas de fase α como dirección preferencial de crecimiento. En estos casos las juntas de grano parecen ser la única zona capaz de frenar esta rápida propagación, aunque también se han detectado grietas propagándose por las propias juntas de grano.

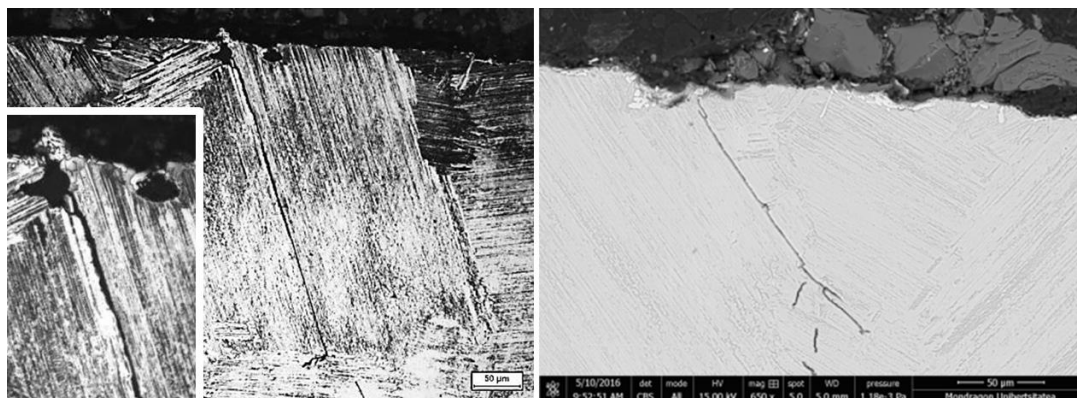


Figura 4-20. Grietas presentes en la superficie de las piezas obtenidas en molde no precalentado (ZSO25 y AO25).

No obstante, el menor choque térmico que se genera en el caso de los moldes precalentados ha permitido evitar la aparición de este tipo de defecto superficial, por lo que las piezas así obtenidas están libres de grietas en superficie. Esto define el precalentamiento de moldes como una técnica casi imprescindible para poder conseguir piezas libres de grietas.

4.6 Conclusiones

El moldeo a la cera perdida es un proceso de fabricación altamente eficiente y adecuado para la obtención de componentes de alto valor añadido, ya que permite obtener piezas con una gran tolerancia dimensional y un acabado superficial de gran calidad. No obstante, la fundición de aleaciones de titanio presenta una serie de retos (temperatura de fusión elevada, mala colabilidad, elevada reactividad,...) en comparación con otras aleaciones más convencionales que aumenta significativamente la complejidad del proceso y da lugar a la aparición de defectos.

Las herramientas de simulación representan en este sentido una gran ventaja a la hora de predecir y corregir posibles defectos en las piezas finales, además de permitir el estudio de distintas condiciones y geometrías de molde de forma rápida y barata. No obstante, tal y como se ha podido observar uno de los factores más relevantes en este proceso viene de una precisa caracterización de las propiedades de los materiales a estudiar, así como de las condiciones en las que se realizará la colada (caudal de vertido, % de skull, etc.). Por lo que se vuelve imprescindible invertir recursos en una adecuada caracterización del proceso a estudiar y de cada uno de los materiales para conseguir resultados veraces y de calidad.

Según se ha demostrado, aumentar la temperatura de precalentamiento del molde cerámico no sólo permite una mayor colabilidad de la aleación, permitiendo llenar geometrías más complejas y de menor espesor, sino que además también juega un papel importante en reducir la presencia de poros internos y evitar la formación de grietas superficiales por efecto de un menor choque térmico. Sin embargo, según la bibliografía analizada en el capítulo 2, precalentar el molde por encima de los 500°C tiene importantes consecuencias negativas en cuanto a la reacción molde-metal y el espesor del α -case en superficie.

*La intuición es muchas veces la mejor decisión,
para preguntas sin respuesta.*

- Elia -

Capítulo 5

Interacción molde-metal

El presente capítulo se centra en analizar y caracterizar en profundidad la interacción molde-metal que da lugar a la formación del α -case en la superficie de las piezas de titanio fundido. Partiendo de las piezas obtenidas en el capítulo anterior, se realiza un análisis en profundidad del α -case obtenido en la superficie. Mediante la caracterización tanto de las propiedades topográficas como químicas del α -case obtenido en cada caso, se llega a identificar un “efecto barrera de difusión” provocado por ciertos productos de reacción que intervienen en el transporte de elementos perjudiciales, lo que da lugar a una capa de difusión menor de lo esperado. Por medio de la simulación termodinámica de las reacciones molde-metal, se definen los mecanismos que dan lugar a la formación de dichos compuestos. En base a estos resultados se desarrollan composiciones cerámicas alternativas de efecto barrera, cuyos resultados experimentales demuestran la eficacia del concepto desarrollado.

5.1 Formación del α -case por la degradación de $ZrSiO_4$ y Al_2O_3

* Los resultados y conclusiones presentados en este apartado han sido publicados en la revista *Journal of Materials Processing Technology* (Chamorro 2016).

Partiendo de las piezas obtenidas en el capítulo anterior, donde se coló Ti-6Al-4V en moldes tanto de $ZrSiO_4$ como de Al_2O_3 a distintas temperaturas de precalentamiento, en este apartado se analizará el α -case presente en la superficie de las mismas. Se prestará especial atención a cómo influye la estabilidad de cada uno de los distintos refractarios, así como la temperatura de precalentamiento en el proceso de formación del α -case, ver Tabla 5-1.

Muestra	Material del molde	Temperatura de precalentamiento [°C]
ZSO25	$ZrSiO_4$	25
ZSO500	$ZrSiO_4$	500
AO25	Al_2O_3	25
AO500	Al_2O_3	500

Tabla 5-1. Identificación de cada pieza

5.1.1 Resultados

El perfil de microdurezas es un método de dimensionamiento del α -case validado por numerosos trabajos que permite revelar con cierta precisión la profundidad de este defecto superficial. Basándose en el hecho de que la dureza de la fase α del titanio es mayor que la de la aleación Ti-6Al-4V de base, aquellas zonas cuya dureza esté por encima de los 350 ± 20 HV definidos por Myoung et al. (2002) para esta aleación, serán considerados como parte del α -case.

- **α -case en muestras $ZrSiO_4$**

Tal y como muestra la Figura 5-1, el α -case de la muestra ZSO25 cuenta con una profundidad de $350 \mu\text{m}$; espesor que aumenta hasta las $500 \mu\text{m}$ en la muestra ZSO500 por efecto del precalentamiento del molde. Las distintas pendientes de cada uno de los perfiles de dureza son representativos del RL y el DL que

forman el α -case de cada pieza. Es difícil definir una dureza típica para el RL, ya que este valor es muy dependiente de la naturaleza y concentración de los productos de reacción. Pero si es habitual que este cuente con valores de dureza muy por encima de los correspondientes al DL, donde se aprecia un gradual descenso de la dureza provocado por la presencia de oxígeno que estabiliza la fase α .

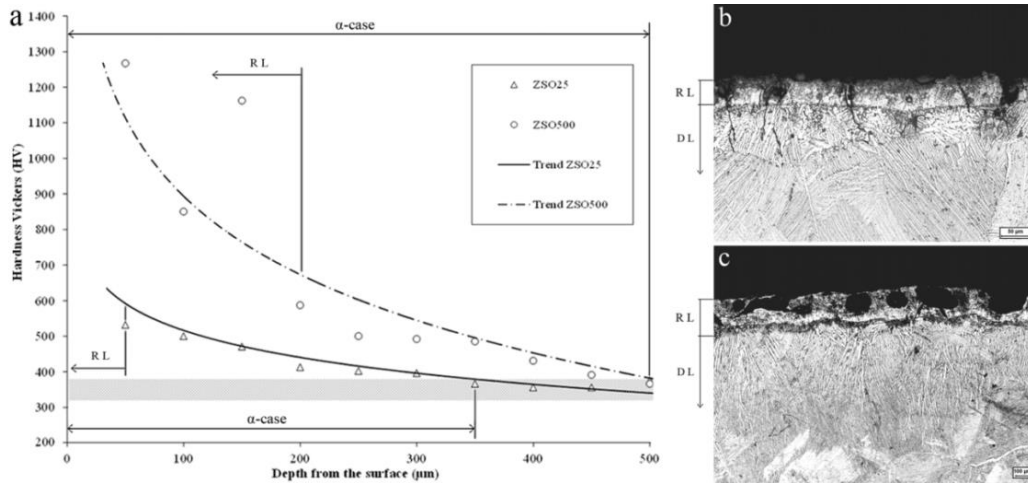


Figura 5-1. Identificación del α -case: a) Perfil de microdurezas, b) ZSO25 and c) ZSO500

Los 738HV de dureza en la superficie de la muestra ZSO25 revelan un RL de 50µm. Este importante incremento en la dureza superficial de la muestra posiblemente se deba a la presencia de productos de reacción. Los restantes 300µm corresponden al DL. En las imágenes de microscopio óptico también se detectan una serie de pequeños poros, que al parecer vienen generados por efecto de la difusión.

El efecto del precalentamiento del molde se aprecia en el aumento del RL de la muestra ZSO500, que alcanza las 200µm. Además, la desalineación entre los distintos valores de dureza (1267, 850 and 1162HV) parece anticipar la presencia de subcapas de distinta composición en el interior de este RL. En este sentido, en las imágenes de microscopio es posible apreciar líneas con distinto brillo referentes a estas subcapas. Según la teoría analizada cuanto mayor es la temperatura mayor es el transporte de elementos, por lo que los poros antes detectados en el RL han crecido significativamente por efecto de una mayor difusión. Este hecho parece ser un primer indicativo del efecto barrera que presentan algunos de los productos de reacción presentes en la subcapa más interna del RL.

- **α -case en muestras Al_2O_3**

En lo referente a las muestras AO25 y AO500 el espesor del α -case resultante ha sido de 350µm y 450µm respectivamente, ver Figura 5-2. La mayor estabilidad del Al_2O_3 da lugar a una menor reacción molde-metal, y por lo tanto el RL obtenido en estas ha sido de menor espesor que el correspondiente a las muestras de $ZrSiO_4$. Por ese motivo, sólo ha sido posible medir el espesor del RL mediante imágenes de microscopio, ya que el poco espesor y gran fragilidad de este RL impiden cualquier medición de dureza. Las imágenes de microscopio óptico de la muestra AO25 permiten definir un RL de 25µm; mientras que 100µm ha sido la profundidad correspondiente a la muestra AO500. Además, al igual que en el caso de la ZSO500, también se han observado ciertas subcapas formando el RL de esta muestra.

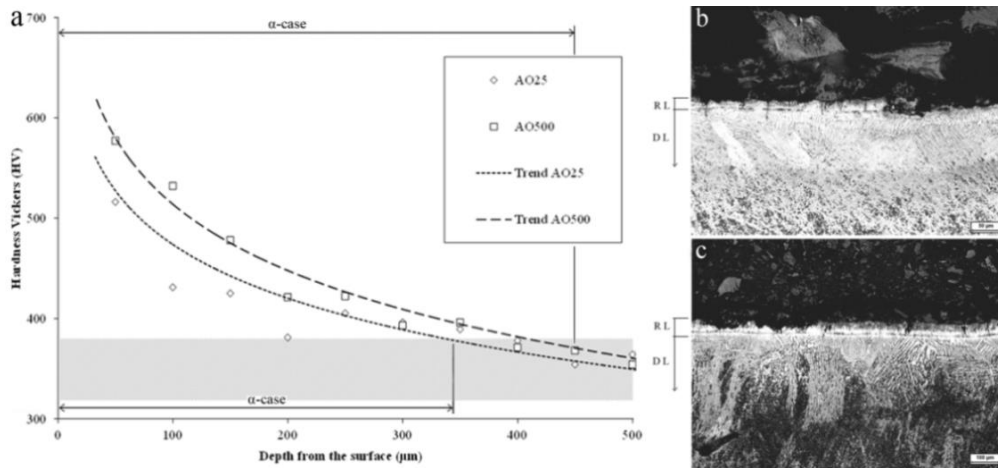


Figura 5-2. Identification of the α -case: a) Hardness profile, b) AO25 and c) AO500

• **Caracterización del efecto barrera de difusión**

La Tabla 5-2 recoge el espesor del α -case y sus correspondientes RL y DL para cada una de las muestras. En global, para el caso de moldes a temperatura ambiente el α -case resulta tener el mismo espesor en ambos refractarios. Este resultado, sin embargo, está en desacuerdo con el concepto de Energía Libre de Gibbs, que predice un menor α -case en el más estable Al_2O_3 . No obstante, el aumento de la reactividad que provoca el precalentamiento de moldes resulta tener un efecto mucho más acusado en el ZrSiO_4 de menor estabilidad, lo que ha provocado que para este caso que el α -case haya aumentado $50\mu\text{m}$ más que para el Al_2O_3 .

	α -case		RL		DL	
ZSO25	350		50		300	
ZSO500	500	+40%	200	+300%	300	+0%
AO25	350		25		325	
AO500	450	+28%	100	+300%	350	+8%

Tabla 5-2. Espesor del RL y DL de cada muestra y el porcentaje de crecimiento provocado por la temperatura.

Según la teoría de difusividad estudiada en el apartado 2.3.2 del capítulo 2, la menor estabilidad del ZrSiO_4 debería dar lugar a una mayor difusión de elementos, pero a pesar de ello el DL analizado presenta las mismas $300\mu\text{m}$ de profundidad en todas las muestras. Este hecho parece ser un indicio más del efecto barrera que provocan frente a la difusión los productos resultantes de la reacción entre el titanio y el ZrSiO_4 , y que se encuentran presentes en la superficie de la muestra. La menor estabilidad del ZrSiO_4 da lugar a una degradación más severa, lo que puede llegar a provocar la formación de compuesto Ti-O y Ti-Si. Estos resultados están en línea con las conclusiones de trabajos previamente analizados como el de Choi *et al.* (2014). La presencia de estos compuestos en el RL de las muestras de ZrSiO_4 reduce la cinética de transporte de elementos, por lo que se obtiene un DL de menor espesor que el correspondiente a las muestras de Al_2O_3 . Desde otra perspectiva el RL que se obtiene en las muestras de Al_2O_3 es más fino y está generado por una reacción de menor severidad, por lo que el efecto barrera es de menor intensidad y por lo tanto se obtiene un DL más profundo. Estos resultados sugieren que los productos de reacción Ti_3Al y TiO_2 típicos de este tipo de refractario tienen un efecto barrera menos efectivo.

• **Análisis del RL en muestras a 25°C**

Se ha realizado un análisis en detalle de cada RL con el objetivo de caracterizar el efecto barrera e identificar la naturaleza de los productos involucrados. Las imágenes del SEM de las muestras obtenidas en molde no precalentado revelan un RL aparentemente homogéneo y bien adherido al sustrato de base (Figura 5-3a y d). No obstante, las mediciones indican que el tamaño del RL es dos veces mayor en el ZSO25 que en el AO25. Además, también se han encontrado un gran número de pequeños poros en el RL del ZSO25, generados por efecto de la descomposición del $ZrSiO_4$. Mediante el análisis por XRD ha sido posible identificar el ZrO_2 y el Ti_5Si_3 en el RL de la muestra ZSO25 (Figura 5-3c), así como Ti_5Si_3 y Ti_3Al en la AO25 (Figura 5-3f); lo que evidencia la descomposición de cada uno de los compuestos refractarios. Sin embargo, la presencia de Ti_5Si_3 en la muestra proveniente del Al_2O_3 , demuestra el efecto del SiO_2 empleado como aglomerante como unico reactivo posible para la formación de este producto. En este sentido, las zonas de alta concentración de silicio mostradas en el RL de cada muestra por el análisis EDX podrían relacionarse con la presencia de Ti_5Si_3 (Figura 5-3b y e). El hecho de que estas zonas sean mayores y de más intensidad en la ZSO25 soporta que la formación del Ti_5Si_3 es mucho más factible en el refractario de menor estabilidad $ZrSiO_4$, y por tanto el efecto barrera frente a la difusión puede ser más acusado.

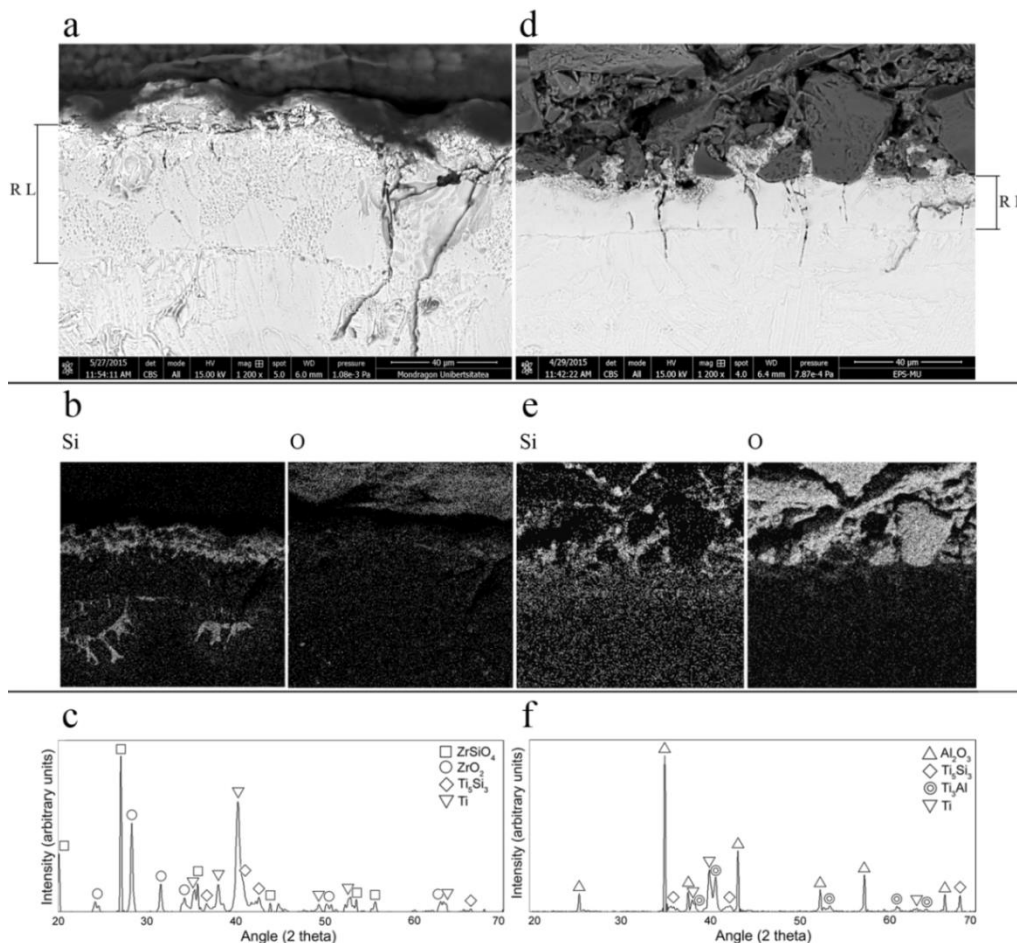


Figura 5-3. RL de las muestras obtenidas en molde no precalentado: a) ZSO25 SEM, b) ZSO25 EDX, c) ZSO25 XRD, d) AO25 SEM, e) AO25 EDX y f) AO25 XRD

Estos resultados están en acuerdo con los obtenidos por Sung *et al.* (2012) y Choi *et al.* (2014), en los que se destaca estos compuestos como elemento clave para la conseguir un efecto barrera eficaz frente a la difusión. Sorprendentemente, no se ha detectado ningún compuesto Ti_xO_y en ninguna de las muestras analizadas.

También debe tenerse en consideración la presencia de grietas en el RL de las muestras obtenidas en molde no precalentado, porque elementos libres como el oxígeno o el silicio pueden adentrarse más allá de la superficie fragilizando y endureciendo la aleación de base. De acuerdo a esto, se detectan importantes concentraciones de silicio en el DL de la muestra ZSO25 siguiendo la dirección de propagación de las grietas (Figura 5-3b). Debido a las limitaciones de la técnica de análisis XRD, no ha sido posible identificar los compuestos presentes en esta zona.

- **Análisis del RL en muestras a 500°C**

Comparando los resultados de las muestras ZSO500 y AO500 con sus correspondientes muestras obtenidas en molde a 25°C, se aprecia en ambas un importante crecimiento del RL. Espesor que llega a 200µm en la ZSO500 (Figura 5-4a) y a 100µm en la AO500 (Figura 5-4d). El efecto del precalentamiento es más acusado en el $ZrSiO_4$, además de que los pequeños poros anteriormente detectados en el RL han acumulado gas por efecto de una mayor difusión, aumentando su volumen. Tal y como previamente se ha concluido el efecto barrera frente a la difusión puede ser uno de los motivos que hayan dado lugar a este crecimiento de los poros, puesto que los productos de reacción podrían estar concentrados en la subcapa más interna del RL. Además, la presencia de estos poros implica que el RL mostrará una clara tendencia a fracturarse por esa zona durante la eliminación de la cáscara, dificultando el proceso de acabado. Sin embargo, el gap de aire presente en la AO500 se ha generado durante la preparación de la muestra por desprendimiento del material del RL.

El análisis XRD detecta la presencia de ZrO_2 y Ti_5Si_3 en la ZSO500 (Figura 5-4c), y Ti_3Al y Ti_5Si_3 en la AO500 (Figura 5-4f), lo que según los trabajos de Choi *et al.* (2014) y Sung *et al.* (2012) es indicativo del efecto barrera de difusión. A pesar de que el XRD no es una técnica que permita relacionar cada uno de estos compuestos con su correspondiente subcapa, las zonas de concentración de silicio mostradas mediante EDX en la más interna de las subcapas del RL del ZSO500 (Figura 5-4b) podrían relacionarse con el Ti_5Si_3 . Esto justifica no sólo el crecimiento de los poros, sino los distintos valores de dureza previamente analizados en el ZSO500, donde se anticipaba la presencia de subcapas de distinta composición formando el RL.

La elevada concentración de silicio y oxígeno en el RL de ambas muestras (Figura 5-4b y e) y la presencia de los productos de reacción necesarios confirman la intervención del efecto barrera en ambas muestras obtenidas en molde a 500°C. Sin embargo, es importante tener en consideración la influencia de los poros detectados, ya que la desconexión física de la intercara molde-metal podría igualmente reducir el transporte de elementos interfiriendo en el efecto barrera del RL.

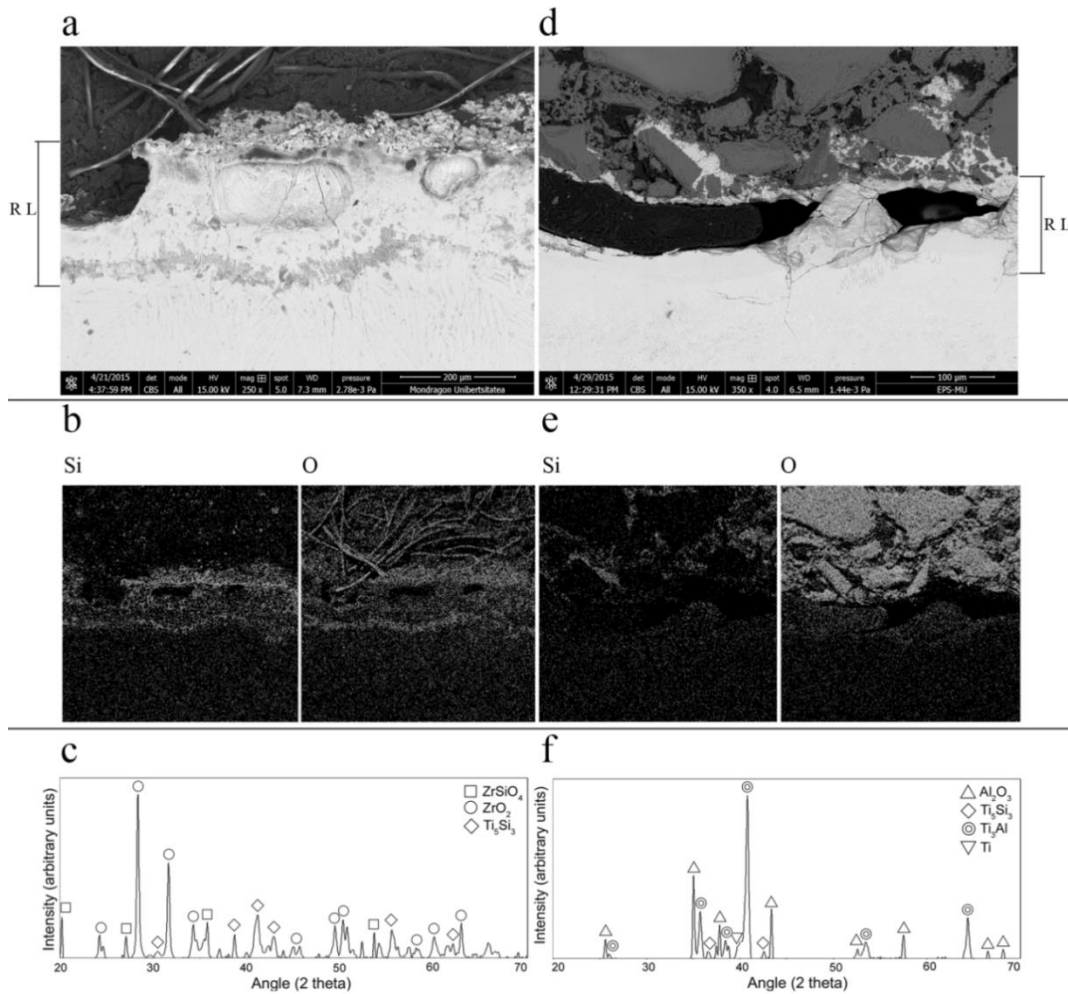


Figura 5-4. RL de las muestras obtenidas en molde precalentado a 500°C: a) ZSO500 SEM, b) ZSO500 EDX, c) ZSO500 XRD, d) AO500 SEM, e) AO500 EDX and f) AO500 XRD

5.1.2 Conclusión

Los resultados obtenidos del estudio realizado demuestran que el concepto de energía libre de Gibbs es el parámetro de referencia principal para predecir la interacción molde-metal. No obstante, este concepto no es suficiente, por lo que deben considerarse mecanismos adicionales con el fin de aumentar la precisión de los modelos de reacción. Uno de los mecanismos identificados es el efecto barrera frente a la difusión que provoca la presencia de ciertos productos de reacción durante la formación y evolución del α -case.

Tras un exhaustivo análisis del espesor y composición de la capa de reacción, se concluye que el Al_2O_3 es, en comparación con el ZrSiO_4 , el refractario menos reactivo en condiciones tanto de molde precalentado como no precalentado. Sin embargo, la capa de reacción que se forma en la superficie durante los primeros instantes de interacción molde-metal interfiere en el transporte de elementos libres que provienen del molde y como resultado la capa de difusión contigua presenta un espesor menor en el caso de las muestras obtenidas en el ZrSiO_4 de menor estabilidad.

El silicio y el oxígeno han quedado demostrados como elementos perjudiciales para el titanio, fragilizando la aleación y dando lugar a la formación de grietas. Pero por otra parte su presencia resulta indispensable para la generación de los productos de reacción de efecto barrera. Ahora bien, las grietas presentes en la capa de reacción actúan como vías menos restrictivas para el transporte de elementos, lo que permite la infiltración de elementos perjudiciales.

5.2 Mecanismos de reacción

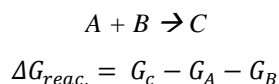
Según los resultados y conclusiones obtenidas en el apartado anterior queda confirmado el efecto barrera que ejercen ciertos compuestos de reacción frente a la difusión de elementos perjudiciales provenientes del cerámico. El objetivo del siguiente apartado será por tanto el de estudiar las reacciones que tienen lugar en la intercara molde-metal y que dan lugar a la formación de estos compuestos. Para ello se empleará el software FactSage[®], que permite simular la interacción molde-metal desde un punto de vista termodinámico analizando la espontaneidad de cada una de las posibles reacciones.

Al igual que cualquier otro software de simulación termodinámico FactSage[®] requiere de una base de datos, y la calidad de los resultados dependerá de la misma. En este caso, teniendo en cuenta la naturaleza de la reacción, se ha decidido emplear las siguientes bases de datos: SGSL (sustancias puras), GTLM (aleaciones ligeras), SGSL (intermetálicos) y FToxid (óxidos). Es importante tener presente que este software y sus bases de datos fueron en su día desarrollados para realizar cálculos termodinámicos para la industria del acero, por lo que los datos que figuran en la base de datos referentes al titanio y sus compuestos fueron introducidos considerándolos como elementos reductores (desoxidantes). Así que la precisión de los mismos para el fin que se desea podría no ser del todo adecuada. Además, los resultados que se obtienen de la simulación siempre son considerando un estado de equilibrio perfecto, algo que se aleja de la realidad. Por lo tanto, los resultados que se obtengan de este estudio deben analizarse con cierta cautela.

Según la teoría analizada en el capítulo 2, donde se empleaba el concepto de energía libre de Gibbs para analizar la estabilidad de los distintos óxidos, se empleará este mismo concepto para poder analizar la condición de espontaneidad (probabilidad) de una reacción (Ec. 5-1). Para ello se calcula la diferencia de energía libre entre el estado inicial y el final de la reacción y si se obtiene que $\Delta G < 0$ se entenderá que la reacción es espontánea, mientras que si $\Delta G > 0$ no lo será. Así, cuanto más negativa sea ΔG en una reacción más probabilidad existirá de que esa reacción se lleve a cabo.

Para una reacción :

Ec. 5-1



Es importante tener también en cuenta que la temperatura es un factor determinante, sobre todo para aplicaciones como la fundición de titanio donde tenemos metal a 1700°C, porque estas condiciones pueden provocar que un proceso sea espontáneo cuando a temperatura ambiente no lo es. Este efecto se pudo apreciar en el capítulo 2 (Ec. 2-4) donde un aumento de la temperatura hace que ΔG se vuelva más

positivo y por lo tanto las reacciones son menos estables. De todas formas no se tendrán en cuenta los efectos del precalentamiento del molde porque los 500°C que llegan a alcanzar los refractarios no son una temperatura tan elevada como para provocar cambios importantes en su estructura.

Sin embargo, aunque la temperatura a la que se precalientan los moldes no llegue a influir en los productos de reacción que se generen si interviene en la cinética de la reacción. Esto es, una mayor temperatura de la intercara hace que las reacciones ocurran a mayor velocidad, y como resultado se obtiene una mayor cantidad de productos de reacción para una misma unidad de tiempo. Este fenómeno es el que explica los resultados mostrados en el apartado 5.1, donde el espesor del RL que se obtiene para un mismo material de molde es mayor para la condición de molde precalentado; a pesar de que la naturaleza de los productos de reacción que se han generado son los mismos que en el caso del molde a 25°C.

- ***Ajuste de la proporción de reactivos***

Para un correcto análisis de las simulaciones a realizar debe tenerse en cuenta en todos los casos se empleará una misma proporción de reactivos 1 a 1, algo que no es cierto porque las proporciones de cada reactivo son distintas y van variando en función del tiempo a medida que se descomponen.

Sin embargo, definir la proporción adecuada para cada reactivo es una tarea difícil de llevar a cabo, porque requiere de un preciso análisis identificando y cuantificando los productos de reacción presentes en el α -case superficial. En base a estos datos sí es posible establecer mediante FactSage[®] un valor de proporción “alpha” (Herrero-Dorca 2012). No obstante, este ajuste de la reacción mediante el valor “alpha” es aplicable para una reacción en la que sólo intervengan dos reactivos y no tres o más, como son los casos estudiados. Además, tal y como se ha detectado en el apartado 5.1 el α -case está compuesto por un DL y un RL que a su vez pueden contemplar varias subcapas de distinta composición y que pueden también reaccionar entre ellas o con elementos libres que provienen del molde.

5.2.1 **Reacción ZrSiO₄-Ti**

- *Estabilidad del ZrSiO₄*

El análisis de la estabilidad del ZrSiO₄ muestra que este refractario sufre una descomposición espontánea a temperaturas por encima de los 1527°C que lo disocia en ZrO₂ y SiO₂, ver Figura 5-5. Por lo que cuando el titanio en estado líquido (1700°C) entra en el molde la reacción que en realidad se produce no es Ti-ZrSiO₄, sino Ti-ZrO₂ y Ti-SiO₂. Pero en vista a la rápida velocidad de enfriamiento de la aleación estas condiciones de temperatura sólo valen para un instante muy breve de tiempo, por lo que se considera que únicamente una pequeña parte del ZrSiO₄ es la que se encuentra disociada.

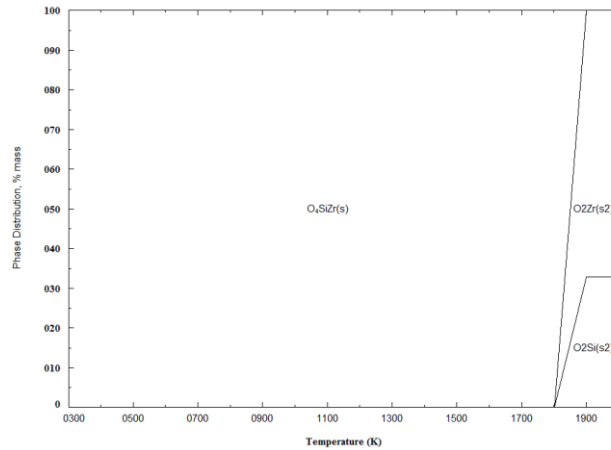


Figura 5-5. Descomposición del $ZrSiO_4$ en ZrO_2 y SiO_2 a temperaturas por encima de 1800K

- Reacción $ZrSiO_4$ -Ti

Como la estabilidad del ZrO_2 es mucho mayor que la del SiO_2 , este no tiende a reaccionar con el titanio líquido (2000K). Sin embargo, el SiO_2 sí que se descompone en su gran mayoría, formando el Ti_5Si_3 y el Ti_2O_3 , ver Figura 5-6. Cuando la temperatura desciende y alcanza el rango de 1800-1900K parte del SiO_2 reacciona con el ZrO_2 para formar el $ZrSiO_4$. La temperatura sigue descendiendo y a los 1400-1500K el ZrO_2 sufre un cambio de fase. En el rango de los 1100-1000K lo que ocurre es que el TiO es un óxido más estable que el Ti_2O_3 que se ha formado a alta temperatura, por lo que el Ti_2O_3 se transforma en TiO, y en ese proceso se liberan átomos libres de O. Como el TiO es ligeramente más estable que el Ti_5Si_3 parte de este reacciona con el O libre y se forma TiO por una parte y por otra el Si liberado se combina con el ZrO_2 para formar el $ZrSiO_4$.

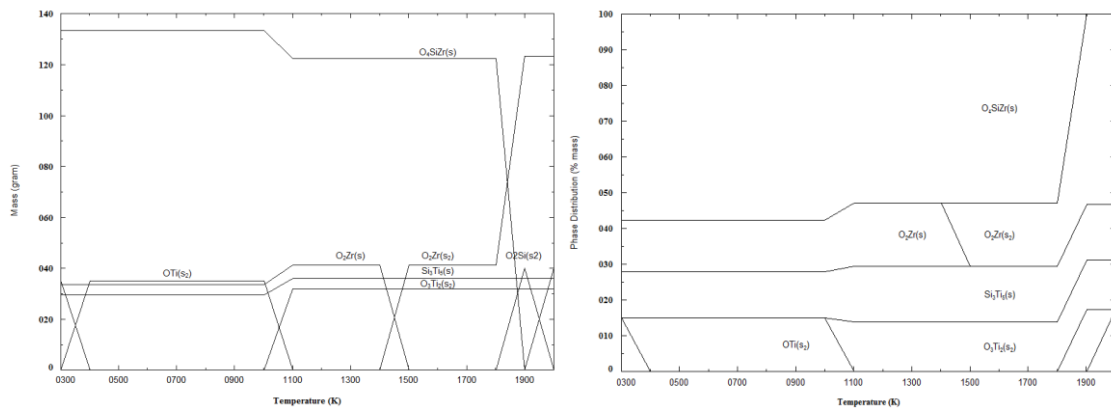


Figura 5-6. Reacción entre el titanio a 2000K y el $ZrSiO_4$ a 300K

Tras esto la temperatura desciende hasta los 300K ambientales sin ocurrir ninguna otra transformación, por lo que los productos de reacción resultantes son $ZrSiO_4$, ZrO_2 , Ti_5Si_3 y TiO.

Estos resultados concuerdan con el análisis realizado en el apartado 5.1 anterior, donde se observa que los productos identificados por XRD han sido $ZrSiO_4$, ZrO_2 y Ti_5Si_3 . No obstante, no se ha detectado presencia de TiO a pesar de que la simulación así lo predice. Esto puede deberse a que la concentración

de TiO en la superficie de las muestras estaba por debajo del umbral de detección de la técnica XRD empleada para el análisis, que debido a la gran fluorescencia del titanio puede ser inferior al 10%.

En la preparación industrial de cáscaras cerámicas para microfundición es necesario emplear un binder, que en este caso ha sido un SiO₂ por ser el más expandido a nivel industrial. Por tanto, a continuación se estudiará la interacción entre el titanio y el ZrSiO₄ y con presencia de SiO₂ como un reactivo más.

- *Reacción ZrSiO₄-SiO₂-Ti*

Lo que ocurre en este caso es que al haber un exceso de SiO₂, como este es termodinámicamente menos estable que el ZrSiO₄ el titanio únicamente reacciona con el SiO₂, ver Figura 5-7. En la reacción parte del SiO₂ se descompone para formar Ti₅Si₃ y Ti₂O₃ a alta temperatura al igual que ocurría en el caso anterior. Los productos de reacción Ti₅Si₃ y Ti₂O₃ se mantienen inalterados a medida que baja la temperatura hasta que en el rango de los 400-500K el Ti₅Si₃ se transforma en TiSi, proceso en el cual los átomos libres de titanio reaccionan con parte del SiO₂ para formar más Ti₂O₃.

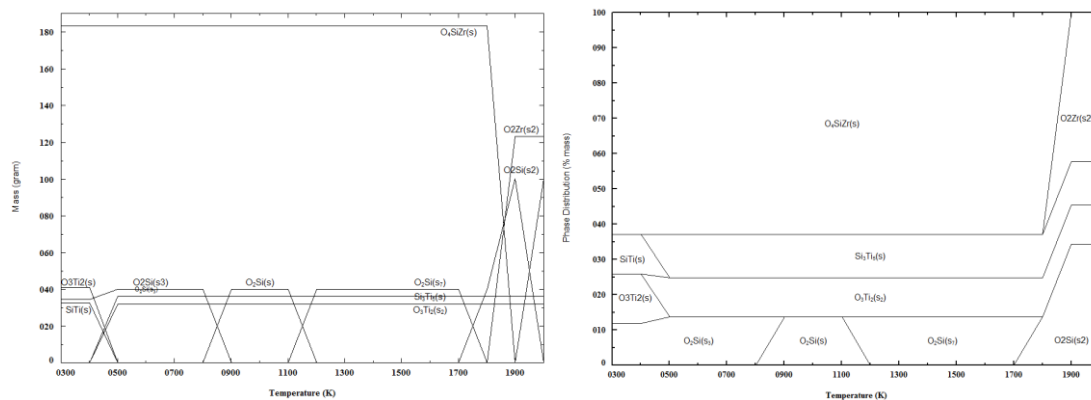


Figura 5-7. Reacción entre el titanio a 2000K y ZrSiO₄ y SiO₂ a 300K

Los resultados de esta reacción predicen los compuestos ZrSiO₄, TiSi, SiO₂ y Ti₂O₃ como los productos con mayor probabilidad, pero esto a excepción del ZrSiO₄ ninguno de los demás compuestos han sido detectados por XRD en la parte experimental, por lo que la reacción anterior parece reproducir la interacción molde-metal con mayor precisión que la actual, a pesar de que no contempla el efecto del binder.

5.2.2 Reacción Al₂O₃-Ti

- *Estabilidad del Al₂O₃*

A diferencia del caso anterior el Al₂O₃ es un compuesto refractario completamente estable en todo el rango de temperaturas de solidificación del titanio, ver Figura 5-8. Por lo tanto en este caso la reacción directa Al₂O₃-Ti debería simular de forma adecuada la intercara molde-metal.

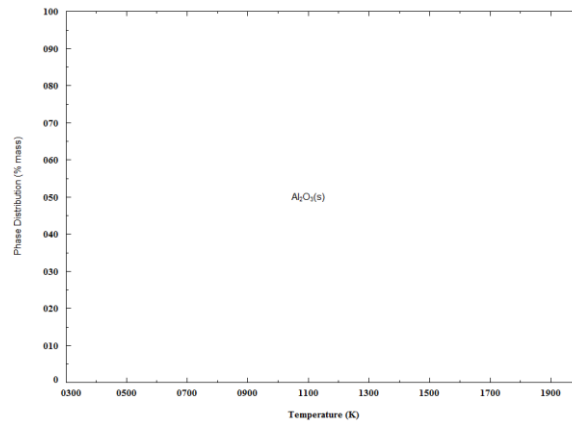


Figura 5-8. Estabilidad del Al_2O_3 en todo el rango de temperaturas del ensayo.

- Reacción Al_2O_3 -Ti

A pesar de que según los cálculos de la energía libre de la reacción el titanio no debería ser capaz de descomponer el Al_2O_3 , hay parte del cerámico que si reacciona con el titanio a 2000K, ver Figura 5-9. Este consigue descomponer parte del Al_2O_3 para formar TiAl y TiO, compuestos que se mantienen estables durante todo el proceso de enfriamiento. Las proporciones de cada uno de los compuestos se mantienen constantes a lo largo del tiempo, lo que indica que estos compuestos únicamente se generan a alta temperatura. Sí que el TiO sufre una transformación en el rango de temperaturas de 300-400K, pero esto no influye de forma alguna en la proporción de reactivos ya presentes.

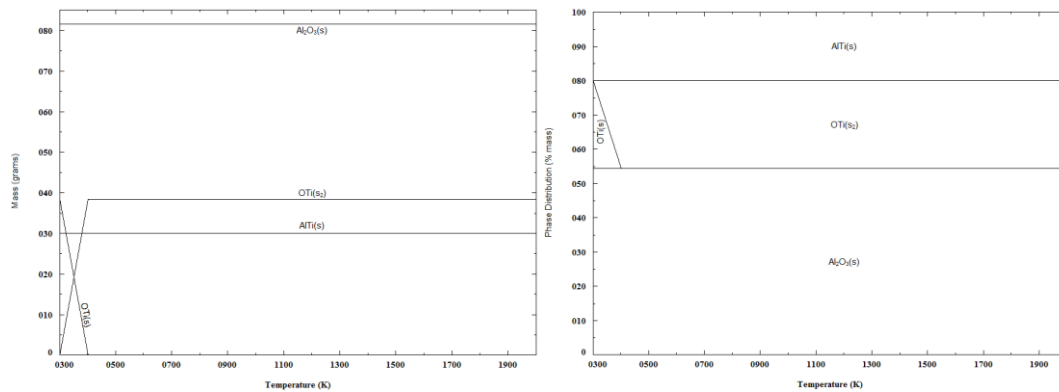


Figura 5-9. Reacción entre el titanio a 2000K y Al_2O_3 a 300K

Según la simulación los productos de reacción obtenidos deberían ser Al_2O_3 , TiAl y TiO, pero de acuerdo a los resultados obtenidos del análisis del RL de las muestras AO25 y AO500 (apartado 5.1) el Al_2O_3 , Ti_3Al y Ti_5Si_3 son los productos detectados. Coincide la presencia de Al_2O_3 , ya que es el compuesto principal del material del molde; pero el Ti_3Al no ha sido predicho por FactSage® y si el TiAl. Esto se debe al hecho de que el Ti_3Al no está contemplado en ninguna de las bases de datos empleadas por FactSage®, mientras que el TiAl si está presente. Así que se considera que la simulación concuerda en cierta manera con los resultados experimentales obtenidos.

Sin embargo, la simulación no predice la aparición de Ti_5Si_3 principalmente porque en la reacción no contempla el silicio como posible reactivo. Por lo tanto, en vista a la diferencia entre los resultados empíricos obtenidos y lo calculado por la simulación a continuación se procederá a incorporar el SiO_2 como un reactivo más, ya que es el aglomerante que se ha utilizado durante la preparación de la cáscara de Al_2O_3 .

- Reacción $Al_2O_3-SiO_2-Ti$

Al incorporar el SiO_2 del binder a la reacción, se observa cómo Al_2O_3 y SiO_2 reaccionan entre sí de forma espontánea para formar el aluminosilicato $Al_6O_{13}Si_2$. Este compuesto resulta ser más estable que el propio Al_2O_3 a temperaturas por encima de los 1200K. Además, el SiO_2 también se descompone por efecto del titanio y reacciona con para formar Ti_2O_3 y Ti_5Si_3 , al igual que ocurría en el caso del $ZrSiO_4$. A medida que desciende la temperatura y se alcanza el rango de 1100-1200K el $Al_6O_{13}Si_2$ cambia de fase transformándose en el Al_2O_5Si de mayor estabilidad (Figura 5-10).

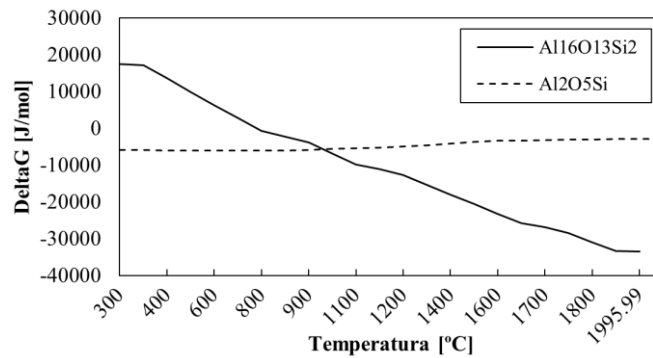


Figura 5-10. Evolución de la energía libre de los compuestos $Al_6O_{13}Si_2$ y Al_2O_5Si

En esa transición se genera un exceso de aluminio y oxígeno que dan lugar a la formación de Al_2O_3 . Luego, en el rango de 800-900K el Ti_2O_3 se transforma en TiO , liberando oxígeno que descompone parte del Ti_5Si_3 presente para formar más TiO , ver Figura 5-11. Por su parte, el silicio liberado de esa descomposición se combina con parte del Al_2O_3 para incrementar la proporción de Al_2O_5Si .

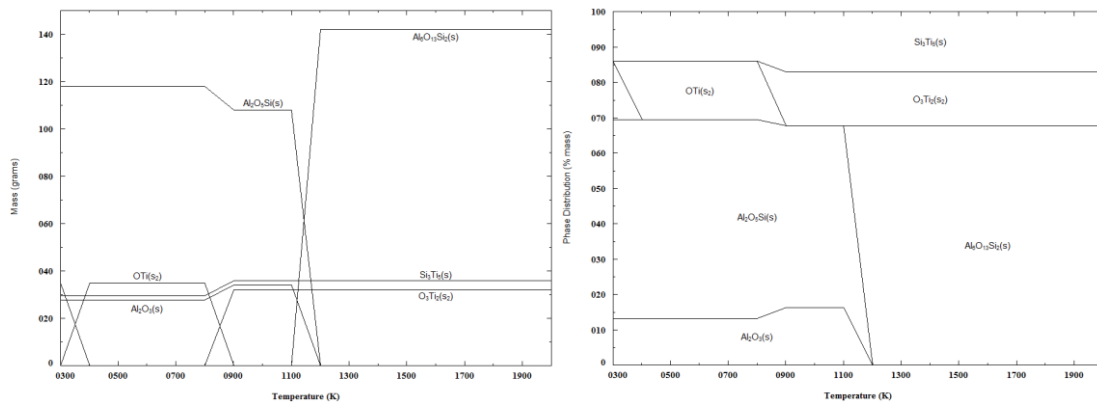


Figura 5-11. Reacción entre el titanio a 2000K y Al_2O_3 y SiO_2 a 300K

El resultado es que a temperatura ambiente se deberían encontrar presentes los productos de reacción $\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$, Al_2O_3 , TiO y Ti_5Si_3 ; siendo el primero de ellos el que cuenta con un mayor porcentaje en peso frente al resto. Tanto el Al_2O_3 como el Ti_5Si_3 coinciden con los resultados obtenidos en el análisis XRD de las muestras, lo que demuestra la influencia del SiO_2 del aglomerante. Por otra parte, el TiO que también se predecía en el caso del ZrSiO_4 sigue sin aparecer en los resultados del XRD; al igual que tampoco ha sido posible detectar el aluminosilicato $\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$. Posiblemente, el motivo principal se deba a que los picos de fluorescencia de estos compuestos se hayan podido solapar con los de otros compuestos con mayor intensidad como por ejemplo el Ti o el Al_2O_3 entre otros.

5.2.3 Conclusión

Los resultados demuestran que desarrollar un modelo de reacción molde-metal ajustado a la realidad de la fundición de aleaciones de titanio es una labor de una gran complejidad y que no puede ser llevado a cabo mediante el estudio aislado de distintas reacciones simplificadas. Además, aunque se consiguiesen reproducir los mismos subproductos de reacción, también sería necesario contemplar la influencia de los fenómenos termofísicos que alteran la composición y concentración química a medida que la reacción evoluciona en el tiempo. Lo que da lugar a la formación de las distintas subcapas dentro del propio RL interactuando entre sí.

No obstante, si se lograra un modelo de simulación satisfactorio este sería una herramienta de una gran versatilidad a la hora de estudiar la influencia de los distintos parámetros que influyen en la formación del α -case y proponer métodos de control eficaces.

5.3 Desarrollo de composiciones cerámicas con efecto barrera

** Los resultados y conclusiones presentados en este apartado han sido presentados en el Congreso Nacional de Materiales 2016 (Efecto de la incorporación de cargas metálicas en la estabilidad del ZrSiO_4 frente a la reacción con Ti-6Al-4V)*

En vista a los resultados obtenidos en los apartados anteriores, donde se confirma el efecto barrera que produce la presencia de ciertos productos de reacción, tales como Ti_5Si_3 o TiAl ; en el presente apartado se estudiará la adición de titanio en polvo como método para generar esos compuestos en el baño primario o “face coat”, ya que esta parte del molde es la que estará en contacto directo con el titanio. Por lo tanto se espera que una mayor estabilidad de esta primera capa aumente la estabilidad de los moldes frente a la reacción con el titanio líquido.

Con el objetivo de asegurar que la reacción molde-metal para cada una de las composiciones cerámicas se realice en las mismas condiciones se realizarán moldes cerámicos adaptados para albergar en su interior pequeñas muestras de cada una de las seis composiciones cerámicas. De esta forma en un único ensayo de fusión se obtendrán las distintas reacciones entre el titanio y cada una de las composiciones cerámicas.

5.3.1 Preparación de las muestras de baño primario con carga de titanio

Para la preparación de las muestras cerámicas con carga de titanio se va a partir de los dos tipos de cerámicos estudiados hasta el momento, el $ZrSiO_4$ y el Al_2O_3 . Las harinas provienen directamente del stock de harinas de la empresa ALFA S.L., adquiridas a la empresa REMET UK Ltd.

Los porcentajes de carga de titanio para cada muestra se han seleccionado tomando como referencia los resultados obtenidos en trabajos previos de otros autores (Sung 2012) (Choi 2014). El titanio en polvo empleado como carga ha sido adquirido a la empresa TLS_Technik Ltd. Es titanio puro comercial de calidad Gd_2 y con un tamaño de partículas medio de $45\mu m$.

En la Tabla 5-3 se identifica cada una de las muestras, su porcentaje de carga de titanio correspondiente y el número de muestras a obtener de cada una.

Muestra	Tipo de cerámico	Carga de Titanio [% peso]	Nº de muestras
ZSO-0T	$ZrSiO_4$	0	3
ZSO-10T	$ZrSiO_4$	10	3
ZSO-50T	$ZrSiO_4$	50	3
AO-0T	Al_2O_3	0	3
AO-10T	Al_2O_3	10	3
AO-50T	Al_2O_3	50	3

Tabla 5-3. Identificación de cada muestra y su % de carga de titanio correspondiente

El proceso de preparación de los distintos baños cerámicos se ha realizado a escala de laboratorio, intentando reproducir en la medida de lo posible las mismas condiciones y composición que para la producción en planta. El proceso a seguir para la obtención de las muestras cerámicas se explica a continuación:

- **Mezcla de la harina con el titanio en polvo**

El porcentaje de titanio en polvo que se quiere introducir en cada composición va en función de la carga cerámica del baño (Tabla 5-4), esto es, en función de la masa de harina que contenga en solución. Por lo tanto, previo a la mezcla de la harina con el aglomerante se realiza la mezcla entre la harina y el titanio en polvo para cada una de las composiciones distintas.

Muestra	Masa de harina [gr]	Masa de Ti [gr]
ZSO-0T	100	0
ZSO-10T	100	10
ZSO-50T	100	50
AO-0T	100	0
AO-10T	100	10
AO-50T	100	50

Tabla 5-4. Cantidades empleadas de cada componente

- **Obtención del baño primario**

Las proporciones de carga refractaria y aglomerante seleccionadas para la obtención del baño primario son las mismas que en planta, 55% en volumen de refractario y 45% en volumen de aglomerante. Además, como aglomerante se usa el mismo que en producción (LUDOX® SK), una solución acuosa de sílica coloidal que contiene un 25% de concentración en peso de SiO₂.

A continuación se realiza la mezcla de la carga refractaria y el aglomerante, vertiendo poco a poco la mezcla de harina y titanio en el aglomerante a la vez que este se agita. En todos los casos la mezcla se ha llevado a cabo con el aglomerante a una temperatura constante de 16°C.

Por último cada uno de los baños se vierte en tres contenedores cilíndricos adecuadamente identificados, que actuarán de molde, ver Figura 5-12. En estos recipientes se dejará que el agua se evapore hasta formar una pastilla cerámica “en verde” que pueda ser extraída del contenedor para su posterior quemado.

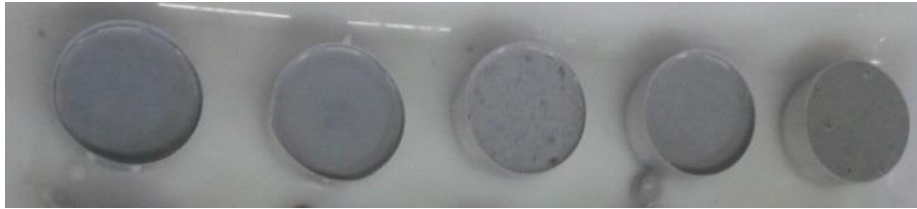


Figura 5-12. Baños cerámicos obtenidos

Tras el desmoldeo de las pastillas en verde se observa que la sección de la pastilla no es completamente homogénea, al parecer parte de las partículas de titanio en suspensión han decantado al fondo debido a una mayor densidad. Por lo tanto se decide que será la cara inferior de la pastilla la superficie a estudiar, aunque hay que tener en cuenta que por efecto de la decantación es posible que el porcentaje de carga metálica en esta cara difiera del porcentaje objetivo definido en un principio.

Llevado al entorno industrial de fabricación en serie de moldes para microfusión, este efecto de decantación de las partículas metálicas quedaría minimizado por el hecho de que las cubas en las que se realiza el baño primario están en continua agitación.

- **Quemado de las muestras cerámicas**

Las pastillas cerámicas “en verde” son introducidas en un horno convencional para realizar el ciclo de quemado, durante el cual las partículas cerámicas se sinterizan, aportando resistencia mecánica al cerámico para soportar la presión que ejerce el caldo durante la colada. Además, en aquellas composiciones que cuentan con titanio en polvo este reaccionará tanto con el cerámico de la misma forma que lo haría el titanio líquido en el contacto con la superficie del molde. De esta forma se consiguen generar en el propio cerámico los productos de reacción con efecto barrera previamente identificados.

El ciclo de quemado se realiza siguiendo las mismas etapas que en el proceso industrial.

- Etapa 1: Calentamiento controlado a 1000°C en 8h
- Etapa 2: Mantenimiento a 1000°C durante 2h
- Etapa 3: Enfriamiento libre en horno hasta los 250°C (18,5h)

Tras el quemado se observa que las pastillas cerámicas han sufrido un cambio de tonalidad, pasando de un tomo grisáceo a un tomo más claro, ver Figura 5-13. Es significativo que las pastillas que cuentan con carga de titanio han adquirido un tomo más amarillento, además de una mayor dureza.



Figura 5-13. Pastillas cerámicas obtenidas después del quemado

- **Identificación de compuestos por XRD**

A continuación se ha realizado un análisis XRD de cada una de las composiciones cerámicas obtenidas tras el quemado para identificar la composición de las mismas y detectar la presencia de los productos de reacción con efecto barrera.

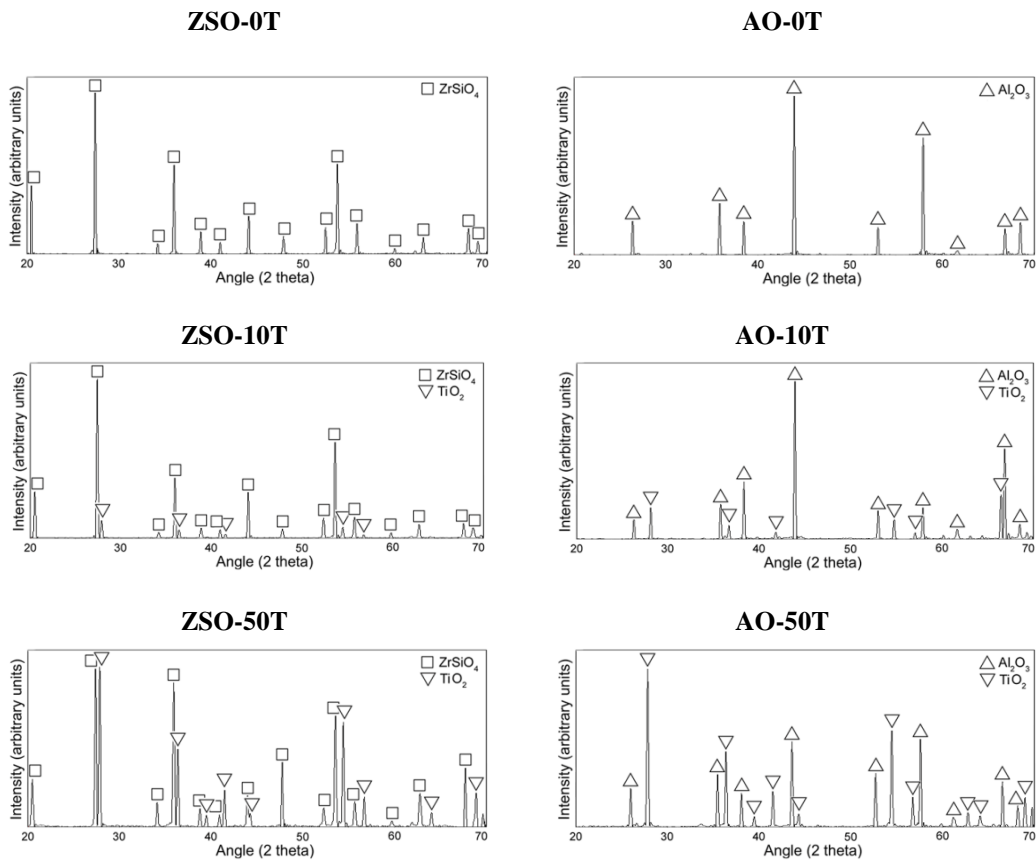


Tabla 5-5. Resultados del análisis XRD de cada una de las pastillas cerámicas.

Según los resultados obtenidos (Tabla 5-5) ninguna de las composiciones cerámicas contiene alguno de los dos compuestos Ti_3Al o Ti_5Si_3 deseados. Tanto el espectro de la muestra ZSO-0T como el de la AO-T muestran que el único compuesto presente es el refractario de base correspondiente, $ZrSiO_4$ y Al_2O_3 .

En lo que respecta a las muestras con carga de titanio el único compuesto adicional detectado a parte del refractario de base correspondiente a cada muestra ha sido el TiO_2 . Se observa además que los picos correspondientes al TiO_2 en las muestras cargadas con un 50% de titanio cuentan con una intensidad significativamente mayor que en las muestras cargadas con un 10%, lo que indica que la concentración de TiO_2 es mayor cuanto mayor es el porcentaje de carga.

El hecho de que en ninguna de las muestras se haya detectado la presencia del aglomerante SiO_2 , que según se calcula tiene una concentración de aproximadamente el 10% en peso, demuestra que aquellos compuestos con una baja concentración son difícilmente detectables por esta técnica. Por lo tanto, aunque en el espectro no se revele presencia alguna de Ti_3Al o Ti_5Si_3 no se descarta que puedan estar presentes en concentraciones por debajo del 10%. Concentración que según las conclusiones obtenidas por Sung *et al.* (2012) y Choi *et al.* (2014) podrían ser suficientes para provocar el efecto barrera de difusión.

5.3.2 Colada de Ti64 y obtención del α -case

Para maximizar la reacción molde-metal entre el titanio y cada una de las composiciones cerámicas, y poder así distinguir con mayor facilidad posibles diferencias en cuanto al α -case obtenido en superficie, se decide precalentar el molde a $500^\circ C$. Tal y como ya se ha podido observar en los apartados 2.3.3 y 5.1, una mayor temperatura del molde provoca una reacción molde-metal más severa, lo que se traduce en un mayor α -case.



Figura 5-14. Molde cerámico adaptado para albergar muestras de las distintas pastillas cerámicas

También se añade un termopar tipo K en contacto con una de las superficies cerámicas para monitorizar la temperatura real de la superficie cerámica justo en el instante de colada (Figura 5-14). Además, esto también permitirá observar la evolución que sigue la temperatura del caldo y relacionarlo con el comportamiento del metal durante la solidificación.

- **Colada de titanio**

Para la fusión, colada y enfriamiento de la carga de Ti-6Al-4V se sigue el mismo proceso descrito hasta el momento para el resto de ensayos. Tras extraer el molde de la instalación CCIM se realiza un cuidadoso desmoldeo (Figura 5-15) intentando mantener en todo momento unido el metal y el refractario, que en prácticamente todas las muestras han quedado adheridos. Por último se realiza la obtención de muestras referentes a cada una de las intercaras y se preparan adecuadamente para su respectivo análisis.

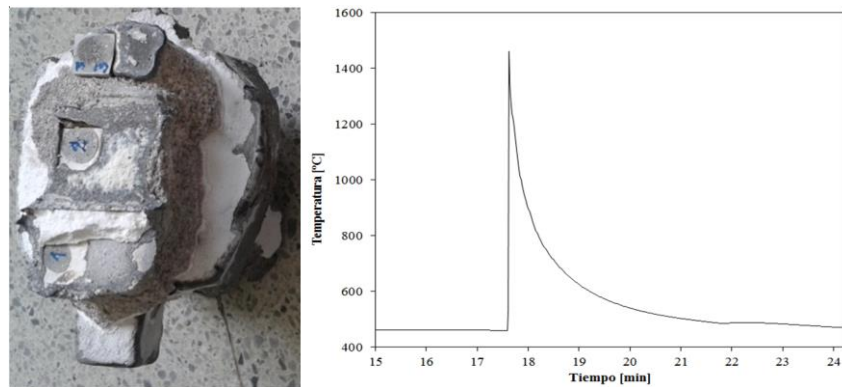


Figura 5-15. Resultado obtenido tras la colada y solidificación del titanio y evolución de la temperatura en la intercara durante la colada

Por lo demás, en el momento de la colada el termopar ha registrado una rampa de enfriamiento de 775°C/min durante los primeros 60 segundos de contacto entre el metal y el molde. Este ratio de enfriamiento va progresivamente reduciendo su velocidad hasta adquirir el comportamiento del molde, que con una mayor inercia térmica que el metal se enfría a una velocidad de 10.5°C/min.

5.3.3 Resultados

En este apartado se procede al análisis y caracterización del α -case, y por consiguiente de las respectivas subcapas RL y DL, obtenidas en la superficie de cada una de las muestras.

- **Análisis de la capa de reacción (RL)**

- *Composiciones de base $ZrSiO_4$*

En las imágenes de microscopio óptico de las muestras obtenidas en cerámico de base $ZrSiO_4$ (Figura 5-16) se puede observar que la reacción entre el titanio y el molde ha dado lugar a la formación de una capa superficial de productos de reacción adherida al titanio de base y de espesor similar para cada una de las tres composiciones, llegando a los 140µm de profundidad aproximada. Estas tres capas de reacción también presentan una morfología similar, con gran cantidad de irregularidades, poros y desprendimientos de material. En línea con lo visto hasta el momento es posible que estas porosidades sean debidas a la acumulación de elementos libres disueltos en el molde que difunden a través del RL.

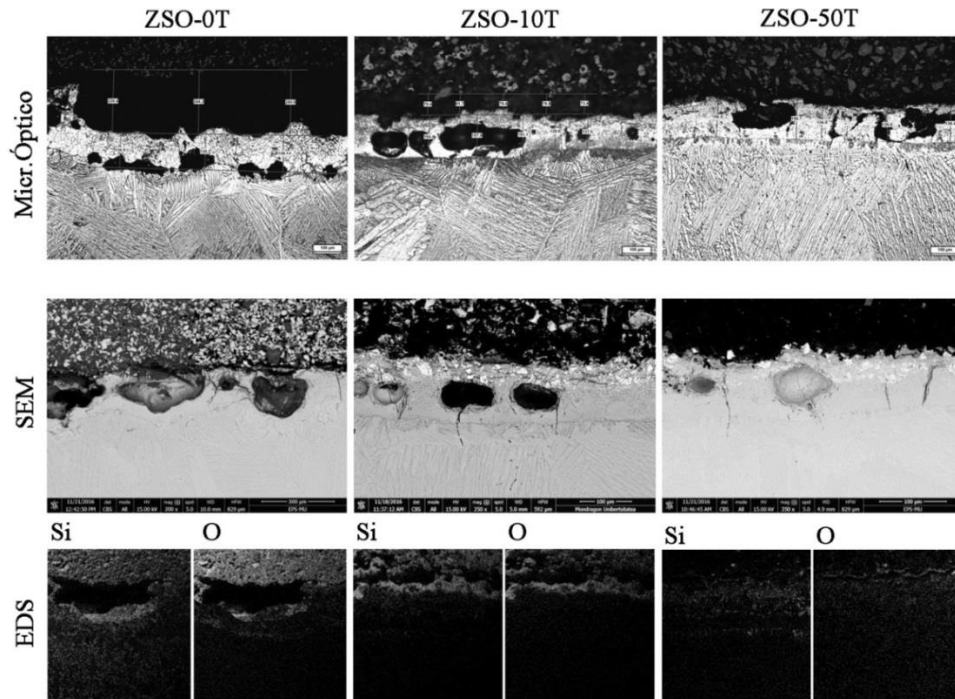


Figura 5-16. Análisis del RL de las muestras en base $ZrSiO_4$ mediante microscopio óptico, SEM y EDS

También se aprecia una importante falta de material entre la parte más externa del RL y la cara interior del cerámico. En un principio según su morfología cabe pensar que esta separación puede venir provocada por las diferencias de contracción térmica entre el metal y el molde, pero de ser así la distancia de separación debería ser similar en los tres casos, cuando no lo es. Esta separación entre el RL y el molde posiblemente provenga de la acumulación de gases debido a la reacción de descomposición del cerámico por parte del titanio líquido, porque es significativo que cuanto mayor es la supuesta estabilidad del cerámico menor es la distancia media ($243\mu\text{m}$ en la ZSO-0T, $78\mu\text{m}$ en la ZSO-10T y $0\mu\text{m}$ en la ZSO-50T). Así, demostrada la supuesta relación entre la distancia de separación en la intercara y la estabilidad del compuesto cerámico se considerará de aquí en adelante que esta separación también forma parte de la capa de reacción.

Un análisis en detalle mediante SEM ha permitido detectar la presencia esporádica de ciertas estructuras columnares que conectan la intercara cerámico-RL en las muestras ZSO-0T y ZSO-10T, validando el supuesto de que esta separación debe formar parte del propio RL. La presencia de estas estructuras columnares demuestra que la separación también puede haberse provocado por el desprendimiento de material reaccionado del RL, pudiendo ser los dos mecanismos de formación propuestos igualmente compatibles.

Las imágenes de EDS del RL de las muestras revelan además una importante concentración de silicio y oxígeno, elementos que anteriormente han sido verificados como perjudiciales para la aleación de base. Sin embargo, se observa que a medida que aumenta el porcentaje de carga de titanio en el cerámico la concentración de estos elementos en el RL de las muestras disminuye. Estos resultados, junto con las imágenes de microscopio soportan el efecto barrera de difusión que parece haberse conseguido en el cerámico al añadir titanio como carga metálica al $ZrSiO_4$.

- Composiciones de base Al_2O_3

Comparando el RL presente en las muestras obtenidas a partir del cerámico base Al_2O_3 con los correspondientes a las muestras de $ZrSiO_4$ la mayor diferencia es que para el primer caso la morfología es más compacta y sin poros (Figura 5-17). Aunque también presentan grietas, los productos de reacción parecen estar bien adheridos al titanio de base. Al igual que ocurría en las muestras anteriores se observa una separación entre el RL y el material del molde, pero en este caso de menor espesor. En línea con las conclusiones anteriores se entiende que es debido a una reacción molde-metal de menor severidad.

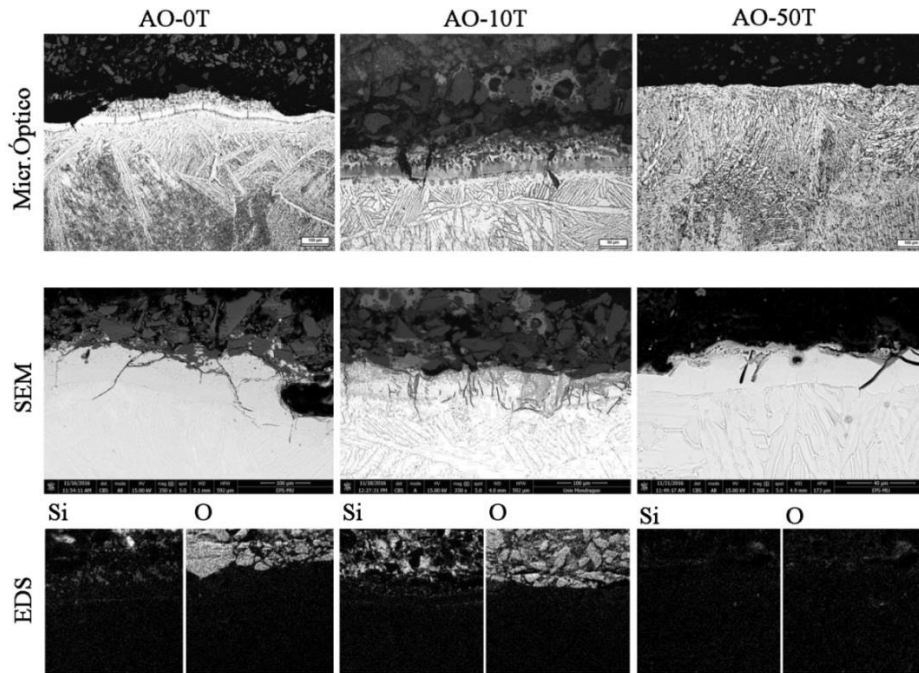


Figura 5-17. Análisis del RL de las muestras en base Al_2O_3 mediante microscopio óptico, SEM y EDS

Se puede observar que el espesor de la capa de reacción de la AO-10T se ha reducido frente al espesor original del RL de referencia de la AO-0T, probablemente causado por la presencia de los productos de reacción de efecto barrera en la composición del cerámico. En línea con estos resultados no se ha detectado presencia alguna de RL en la superficie de la AO-50T, únicamente alguna zona aislada con un RL de espesor inferior a $20\mu m$. Según indican estudios previos, este resultado obtenido en la AO-50T es debido a que el mayor porcentaje de carga de titanio ha dado lugar a una mayor estabilidad del refractario, evitando su descomposición y por lo tanto la formación del RL.

En lo que respecta a la difusión de silicio y oxígeno a través del RL las imágenes de EDS revelan una concentración de elementos mucho menor que para el caso de las muestras de base $ZrSiO_4$. Esta concentración menor viene justificada por la mayor estabilidad refractaria del Al_2O_3 en comparación con el $ZrSiO_4$. Además, en este caso el binder es el único componente del cerámico capaz de aportar silicio libre a la reacción. En línea con el comportamiento observado en las muestras de $ZrSiO_4$ en este caso el efecto barrera también queda validado, ya que la difusión decrece a medida que se usan porcentajes de carga mayores en el cerámico pero no de forma tan acusada como en el caso anterior.

- Resumen del análisis del RL

En la Tabla 5-6 que se presenta a continuación se recogen los distintos espesores de RL medidos.

	ZSO-0T	ZSO-10T	ZSO-50T	AO-0T	AO-10T	AO-50T
RL [μm]	381.8	226.5	144	147.02	66.3	0

Tabla 5-6. Espesor del RL correspondiente a cada muestra cerámica.

En conclusión los resultados parecen coincidir con la teoría analizada sobre la adición de titanio en polvo y el efecto barrera. Así, la muestra con mayor α -case es la ZSO-0T, y a medida que se aumenta el porcentaje de carga de titanio en el cerámico el espesor del α -case resultante se va reduciendo progresivamente. Esta misma tendencia se observa con las muestras obtenidas en alúmina, el α -case va igualmente descendiendo en espesor a medida que el porcentaje de carga en cerámico aumenta. Esto ocurre de forma que en la AO-50T la presencia de los productos de reacción en el propio cerámico consigue evitar casi por completo la formación del RL superficial.

Sin embargo, aunque los resultados del análisis del RL concuerdan con la bibliografía analizada, debe tenerse en cuenta que el α -case está formado tanto por el RL como por el DL. Por lo que a continuación se procederá a realizar el análisis del DL.

• **Análisis de la capa de difusión (DL)**

Según el análisis de microdureza del DL de las muestras de zircón se observa que los valores de dureza más elevados en la intercara entre el DL y el RL corresponden a la muestra sin carga metálica (ZSO-0T). Estos valores de dureza decrecen a medida que aumenta el porcentaje de carga de titanio en el resto de muestras (Figura 5-18a). La mayor dureza superficial de la muestra ZSO-0T estaría indicando una mayor concentración de fase α , lo que se relaciona con una mayor difusión de oxígeno a través del RL.

De acuerdo a los resultados obtenidos la ZSO-0T es la muestra que cuenta con mayor espesor en la capa de difusión (600 μm), mientras que 400 μm es el espesor correspondiente para las otras dos muestras de zircón.

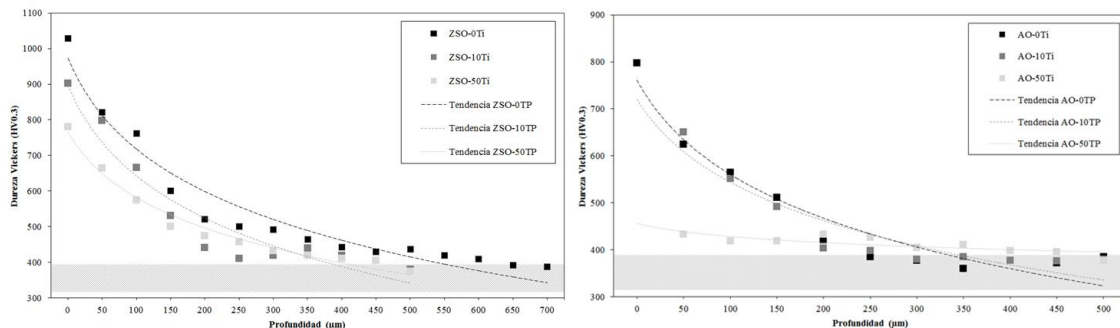


Figura 5-18. Perfil de microdurezas correspondiente al DL de cada muestra cerámica

En las muestras de alúmina AO-0T y AO-10T la evolución de los valores de dureza muestra un comportamiento casi idéntico, llegando en ambos casos a alcanzar un valor de dureza normal a las 300 μm de profundidad (Figura 5-18b). Sin embargo, los valores de dureza iniciales son considerablemente inferiores a los obtenidos en las muestras de zircón, lo que indicaría una menor difusión de oxígeno a través del RL. En lo que respecta a la muestra AO-50T la dureza inicial es considerablemente inferior (410HV) a las otras dos muestras, pero la tendencia decrece a un ritmo mucho más lento, alcanzando los 370HV a las 500 μm . Posiblemente el motivo de este resultado se deba a que la muestra AO-50T no presenta RL en superficie, de forma que el “efecto barrera” que el RL provoca no está presente y da lugar a una mayor difusión de oxígeno y por tanto un mayor DL.

• **Conclusión**

La Tabla 5-7 recoge los espesores del RL y DL correspondientes a cada una de las muestras obtenidas, que sumados dan como resultado el espesor del α -case. El análisis de estos datos correspondientes a las muestras de zircón revela que una adición del 10% de titanio en polvo al cerámico permite reducir el espesor del α -case en un 36.2% con respecto al cerámico convencional, mientras que aumentar el porcentaje de carga al 50% consigue reducirlo en un 44.6%. Es significativo que aumentar por cinco la cantidad de carga de titanio en el cerámico sólo tiene un efecto inferior al 10% en el control del α -case. Al parecer el efecto barrera es un fenómeno que se genera debido a una combinación de ciertos productos de reacción de naturaleza concreta y un límite de concentración de los mismos, por lo que debería ser estudiado con mayor profundidad.

	ZSO-0T	ZSO-10T	ZSO-50T	AO-0T	AO-10T	AO-50T
RL [μm]	381.8	226.5	144	147.2	66.3	0
DL [μm]	600	400	400	300	300	400
α -case [μm]	981.8	626.5	544	447.2	366.3	400
Variación		-36.2%	-44.6%		-18.1%	-10.5%

Tabla 5-7. Espesor del RL y DL correspondiente a cada muestra y % de variación con respecto a la muestra de referencia

En el caso de las muestras de alúmina el efecto de añadir titanio al cerámico también juega a favor de un menor α -case. Sin embargo, en este caso como la muestra AO-50T no presenta RL en superficie que interfiera en la difusión de oxígeno ha resultado tener un DL de mayor espesor que las muestras anteriores. Por lo tanto, según estos resultados parece ser que la presencia de un ligero RL en superficie es beneficioso a la hora de controlar el crecimiento del α -case.

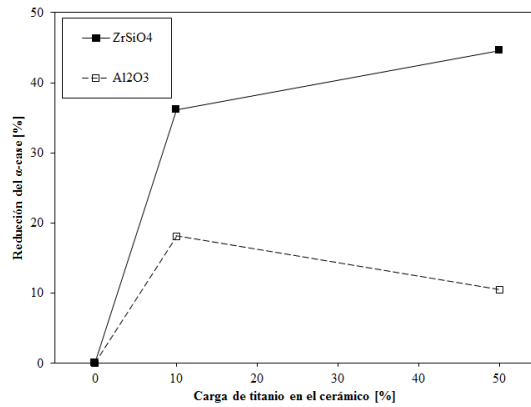


Figura 5-19. Comportamiento del efecto barrera provocado por los distintos porcentajes de carga de titanio en cada cerámico

Graficando el porcentaje de reducción de α -case para cada muestra se puede observar la evolución del efecto barrera. Así, para en el $ZrSiO_4$ un 10% de carga de titanio en el cerámico permite una importante reducción en el espesor del α -case. Aunque según parece cuanto mayor es el porcentaje de carga añadida menor es la efectividad que se consigue, lo que significa que habría que buscar un compromiso entre % de carga admisible (coste, propiedades del baño, etc.) y el espesor máximo del α -case. Sin embargo, el efecto barrera provocado en el Al_2O_3 muestra que un 10% de carga tiene efectos más significativos que el 50%. Por lo que para este tipo de cerámico lo más adecuado sería buscar el porcentaje de carga óptimo a fin de maximizar el efecto barrera y obtener así el menor α -case posible.

5.3.4 Utilización de cargas metálicas alternativas para el efecto barrera

* Los resultados y conclusiones presentados en este apartado han dado lugar al desarrollo de una nueva patente internacional PCT (Molde refractario y método de fabricación de un objeto de titanio) N°: PCT/ES2017/070412.

En el apartado anterior ha quedado demostrado que añadir titanio en polvo al cerámico permite generar durante el quemado los productos de reacción necesarios para provocar el efecto barrera, y así reducir el espesor del α -case. Sin embargo, el titanio en polvo es un producto relativamente caro (200 €/kg) y que presenta ciertos riesgos (combustión espontánea, etc.) durante su manipulación.

Sin embargo, el efecto barrera parte del concepto de que el molde tenga una composición química lo más parecida posible al propio RL del α -case. Esto da lugar a proponer otras posibles alternativas para conseguir tal efecto, como por ejemplo añadir las virutas del mecanizado de la superficie reaccionada. Estas virutas son en realidad el propio α -case, que ha sido eliminado de la superficie mediante técnicas de arranque de material para dar a la pieza final la calidad superficial requerida. Por lo que debidamente tratadas, estos desechos de mecanizado se presentan como la carga ideal para el molde a fin de conseguir el efecto barrera.

Partiendo de esta idea, en el siguiente apartado se analiza la efectividad de este tipo de carga frente al titanio en polvo. Sin embargo, en este caso no se parte de titanio líquido para obtener la reacción molde-metal, sino que se simulan las condiciones en la intercara mediante un equipo LaserFlash Linseis LFA 1000 para la medida de la conductividad/difusividad térmica en materiales. Para ello se pone en contacto Ti-6Al-4V con cada una de las composiciones cerámicas y se eleva la temperatura a 1000°C en condiciones de vacío (10^{-4} mbar). Aunque según sus características esta instalación es capaz de alcanzar una temperatura máxima de 1600°C no está específicamente diseñada para el fin propuesto, por lo que únicamente se aumenta la temperatura hasta los 1000°C. Teniendo en cuenta que la temperatura de transformación de fase de la aleación Ti-6Al-4V ocurre a los 980°C, mantener la temperatura de las muestras a 1000°C durante un tiempo aproximado de 2 horas permite que toda la microestructura se haya transformado a fase β , además de promover una mayor cinética de difusión de átomos libres de oxígeno que provienen del cerámico. Así, durante el enfriamiento la fase α queda estabilizada por efecto del oxígeno difundido a través de la intercara dando lugar al α -case superficial.

Aunque las condiciones de contacto no son las reales para una fundición, este ensayo de menor complejidad permite realizar una comparativa aproximada entre la estabilidad de las distintas composiciones cerámicas, ya que todas ellas han sido ensayadas al mismo tiempo y en las mismas condiciones. Este ensayo permite, por tanto, verificar la efectividad de la idea propuesta.

- **Preparación de los cerámicos**

En este caso todas las composiciones cerámicas han sido desarrolladas empleando $ZrSiO_4$ como cerámico de base. Como punto de partida se han tomado varias muestras de baño primario de $ZrSiO_4$ de la propia cuba donde se realiza el baño en serie de los moldes en las instalaciones de ALFA S.L. En el momento de la toma de muestras las propiedades del baño eran las que se presentan en la Tabla 5-8.

Densidad [kg/l]	1.8 - 1.9
pH	9.5
Temperatura [°C]	26

Tabla 5-8. Propiedades del baño primario

Como la carga de titanio en polvo no requiere ser previamente tratada se añade al baño directamente, tal y como se hizo en el apartado anterior. La viruta de mecanizado de Ti-6Al-4V que se emplea como carga es viruta generada por el fresado superficial de componentes finales, por lo que geométricamente es una viruta fina y de poco espesor, y además viene mezclada con taladrina. Al tratarse de un desecho, la calidad y limpieza de esta viruta no se considera adecuada, por lo que se requiere un tratamiento previo antes de poder ser introducida en el baño. Para ello, en primer lugar la viruta se criba para seleccionar únicamente las virutas de menor tamaño, asegurando así una buena dispersión en el baño. A continuación las virutas seleccionadas pasan por varios ciclos de lavado con agua y jabón y con acetona, eliminando cualquier resto de taladrina.

Los porcentajes de carga metálica obtenidos han sido del 15% y 40%.

Cada composición cerámica se vierte en moldes con la geometría adecuada donde solidifica tras 48 horas, obteniendo las pastillas en verde que luego deben ser quemadas. Se identifica cada pastilla con su composición cerámica correspondiente (Tabla 5-9).

Muestra	Tipo de carga	Carga metálica [% peso]
ZSO	-	0
ZSO-15TP	CP-Ti (en polvo)	15
ZSO-40TP	CP-Ti (en polvo)	40
ZSO-15TV	Viruta de Ti64	15
ZSO-40TV	Viruta de Ti64	40

Tabla 5-9. Pastillas cerámicas obtenidas

Tras el desmoldeo se observa que, al igual que en el apartado anterior, la sección de las pastillas con carga metálica no es homogénea. Por efecto de la gravedad parte de las partículas de mayor densidad han decantado al fondo. Por lo que en este caso será también la cara inferior de cada pastilla la superficie a estudiar.

Para el quemado se sigue el mismo ciclo que los moldes convencionales, y como resultado los cerámicos adquieren una resistencia considerable. Además, se observa que los cerámicos adquieren un tono más amarillento cuanto mayor es el porcentaje de carga metálica. También se aprecia que en las pastillas que contienen viruta la calidad superficial es ligeramente inferior (Figura 5-20) a la calidad superficial de la pastilla de referencia (ZSO), lo que daría lugar a piezas finales con un acabado superficial de peor calidad.



Figura 5-20. Muestras cerámicas obtenidas tras el quemado: ZSO, ZSO-15TP, ZSO-40TP, ZSO-15TV y ZSO-40TV

- **Metodología**

Tal y como ya se ha explicado, para en este caso se intentarán simular las condiciones de reacción en la intercara molde-metal realizando un calentamiento a 1000°C y en condiciones de vacío de las distintas superficies en contacto. Para ello primero se reduce el tamaño de las muestras cerámicas y metálicas para que todas ellas tengan cabida dentro del soporte, y a continuación se lijan y pulen las caras tanto cerámicas como metálicas que estarán en contacto. Por último se colocan en el soporte del difusómetro y se realiza el ciclo de calentamiento (Tabla 5-10).

Temperatura	Tiempo
25-1000°C	8 horas
1000°C (constante)	2 horas
1000-25°C	Libre (10 horas)

Tabla 5-10. Ciclo de calentamiento seguido en el difusómetro

Una vez terminado el ciclo de calentamiento se extraen las muestras. Tras la separación de la parte cerámica de la metálica se observa que todas las superficies en contacto han adquirido un color más oscuro como consecuencia de la reacción entre el titanio y el cerámico (Figura 5-21). Por lo tanto se realiza la debida preparación y análisis de la sección de cada una de las muestras de Ti-6Al-4V.

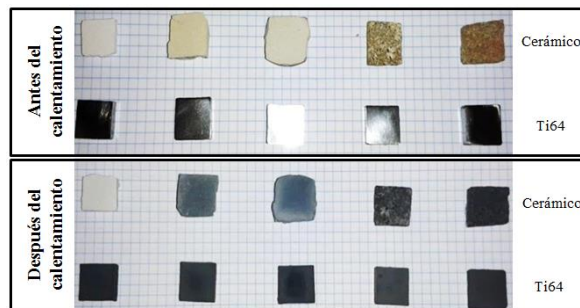


Figura 5-21. Evolución de las superficies en contacto tras el ciclo de calentamiento

- **Resultados**

En línea con lo visto hasta el momento en este capítulo el α -case típico de fundición está compuesto por el RL y el DL, aunque debido a las características del ensayo en este caso no ha ocurrido una descomposición directa del cerámico, por lo que no se detecta presencia del típico RL de fundición (Figura 5-22). Si es posible detectar una fina capa homogéneamente distribuida sobre la superficie de las muestras, que por su morfología y composición elemental (EDS) se trata de una capa de TiO_2 superficial. Todas las capas de óxido analizadas presentan un espesor medio que ronda las 6 μm de profundidad; menos en el caso de la ZSO-15TV, que es la única muestra que no presenta dicha capa de óxido en superficie. Si es claramente identificable el DL que ha ocurrido debido a la difusión de oxígeno libre disuelto en el cerámico y que ha estabilizado la fase α del titanio. Pero para poder medir y comparar los distintos espesores de cada DL es necesario recurrir al análisis del perfil de microdurezas.

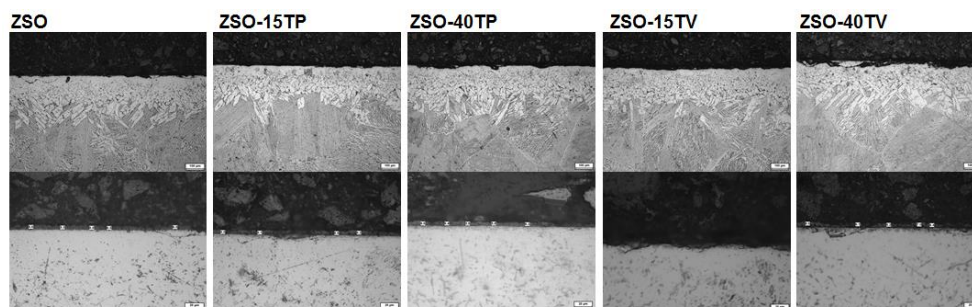


Figura 5-22. α -case y capa de óxido superficial obtenidos en la superficie de las muestras metálicas

Según el análisis del perfil de microdurezas (Figura 5-23) la muestra de referencia ZSO, que no contiene carga metálica, presenta un DL de 400 μm de profundidad. Partiendo de este valor de referencia en las muestras ZSO-15TP y ZSO-40TP que contienen titanio en polvo el DL analizado alcanza en ambos casos un espesor aproximado de 300 μm , lo que representa un 25% de reducción del DL con respecto a la muestra ZSO original. Es importante destacar que aunque con valores muy dispersos, en este caso no se aprecia diferencia significativa entre un 15% y un 40% de carga metálica en el cerámico.

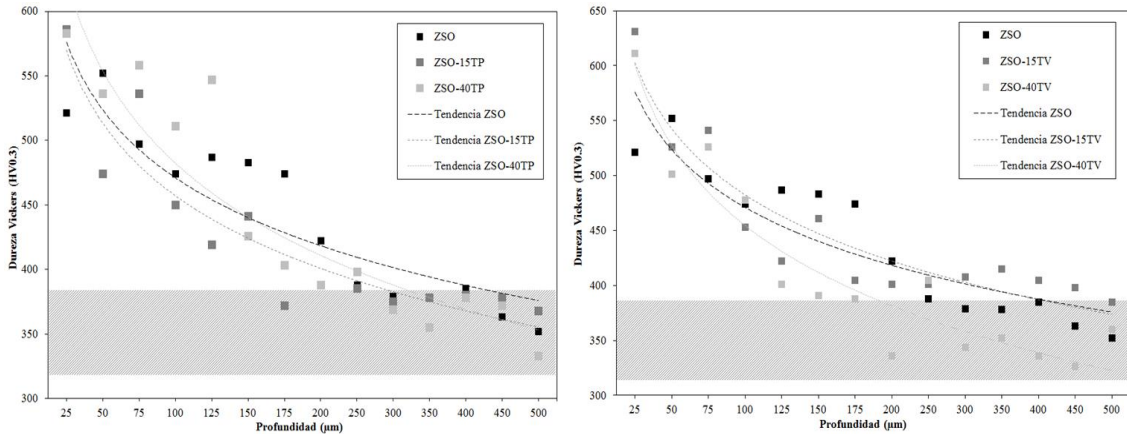


Figura 5-23. Perfil de microdurezas correspondiente al DL de cada muestra cerámica

Sin embargo, en lo que respecta a la muestra ZSO-15TV el perfil de microdurezas revela un DL de espesor similar al de la muestra ZSO, alcanzado un valor de dureza normal a las 400 μm . En línea con los resultados obtenidos en el apartado 5.3.3, este resultado viene justificado por el hecho de que es el único caso que no presenta una capa de óxido en superficie que pueda actuar como barrera frente a la difusión de oxígeno. Por otra parte, la muestra ZSO-40TV presenta un DL de 200 μm , lo que representa un 50% menos que el DL de la muestra ZSO y un 25% menos que las muestras ZSO-15TP y ZSO-40TP.

• **Conclusión**

Los resultados obtenidos demuestran la efectividad de introducir el α -case desechado durante el mecanizado de Ti-6Al-4V como carga alternativa para frenar la difusión de oxígeno libre proveniente del molde y conseguir así reducir el espesor del DL (Tabla 5-11). Además, la eficacia de la viruta generando el efecto barrera puede llegar a ser incluso mayor que empleando titanio en polvo; aunque para que el efecto barrera ocurra al parecer siempre debe haber presente una capa de óxido en superficie. Por lo tanto, este tipo de carga no sólo puede ser más efectiva, sino que también más barata, ecológica y fácil de manipular; aunque para ello debe ser debidamente tratada antes de incorporarla al baño cerámico.

	ZSO	ZSO-15TP	ZSO-40TP	ZSO-15TV	ZSO-40TV
óxido [μm]	6.2	6.3	6.2	-	6.5
α -case [μm]	400	300	300	400	200
Variación	-	-25%	-25%	0%	-50%

Tabla 5-11. Espesor del α -case correspondiente a cada muestra y % de variación con respecto a la referencia

Sin embargo, hay que tener en cuenta que estos resultados han sido obtenidos mediante un ensayo simplificado, y aún queda por estudiar aspectos importantes como la efectividad en condiciones reales o la relación entre el porcentaje de carga y el efecto barrera provocados entre otros. Por lo tanto, sería recomendable realizar un análisis de la eficacia de estos nuevos compuestos cerámicos en condiciones reales con titanio líquido para verificar la validez de este nuevo tipo de carga metálica.

5.4 Conclusiones

La reacción molde-metal que da lugar a la formación del α -case es un fenómeno de una gran complejidad en el que intervienen conceptos tanto químicos como termodinámicos. La gran mayoría de estos conceptos vienen definidos por parámetros de proceso difíciles de medir o controlar en la industria de la fundición, tales como la temperatura de la intercara molde-metal, la concentración de oxígeno libre en el molde, naturaleza de los productos de reacción, etc. En línea con gran parte de los trabajos realizados en este ámbito, la estrategia habitual pasa por realizar un análisis simplificado de los parámetros de mayor relevancia (estabilidad del refractario, temperatura del molde, etc.), pero los resultados demuestran la conexión existente entre ellos. Así, para entender de forma adecuada la interacción molde-metal y proponer métodos de control del α -case eficaces es necesario contemplar también esta interacción entre parámetros.

Partiendo del estudio de la estabilidad química de los refractarios y la influencia de parámetros adicionales como la temperatura del molde, los resultados obtenidos en el presente capítulo han permitido identificar un “efecto barrera” por parte de ciertos productos de reacción frente a la difusión de elementos perjudiciales que provienen del molde. Así, ha quedado científicamente demostrado que aunque la energía libre de Gibbs sigue siendo el parámetro de referencia para predecir la interacción molde-metal, es necesario considerar la influencia de mecanismos adicionales. La presencia de productos de reacción en el RL tales como el Ti_5Si_3 o el Ti_3Al interfiere en el transporte de átomos, lo que da lugar a un DL de menor espesor y en consecuencia un α -case menor de lo que la teoría predice.

En base a estos resultados ha sido posible desarrollar y ensayar experimentalmente composiciones cerámicas alternativas de base $ZrSiO_4$ y Al_2O_3 en las que se ha conseguido provocar la aparición de estos compuestos de “efecto barrera” mediante el uso de cargas metálicas de distinta naturaleza y composición, consiguiendo una reducción significativa en el espesor del α -case y demostrando la eficacia del concepto desarrollado. Sin embargo, aunque este concepto se presenta como una alternativa viable al empleo de refractarios de mayor estabilidad, en lo que respecta al desarrollo de un modelo de reacción más preciso y realista, el efecto barrera provocado por la presencia de ciertos productos de reacción añade una variable adicional a la ecuación. Por lo tanto, aunque esto refuerza aún más si cabe la complejidad que implica el definir un modelo de reacción molde-metal de precisión, las ventajas tanto tecnológicas como científicas que ello implicaría hacen que esta sea una vía de estudio con un gran potencial que debe ser desarrollada.

*Todo ocurre por algún motivo,
otra cosa es que seamos capaces
de llegar a entenderlo.*

- Yo mismo -

Capítulo 6

Conclusiones y líneas futuras

Este capítulo contempla en primer lugar las conclusiones principales derivadas del trabajo desarrollado. En segundo lugar se exponen algunas posibles ideas o líneas de trabajo a futuro con las que se considera sería interesante seguir trabajando. Por último se listan las publicaciones realizadas.

6.1 Conclusiones generales

Tras el trabajo realizado ha quedado demostrada la dificultad que implica la obtención de componentes de titanio libres de defectos mediante fundición, ya que a los defectos típicos de cualquier otra fundición deben sumarse los originados por su baja colabilidad y extrema reactividad, que entre otros dan lugar a la formación del perjudicial α -case en superficie. Todo ello conlleva que sean necesarias tecnologías de fusión específicas que contrarresten esta elevada reactividad y que sean además compatibles con los métodos de moldeo y materiales necesarios.

Como resultado del análisis llevado a cabo sobre la tecnología de fusión CCIM, este se ha revelado como método idóneo para la fusión de aleaciones de titanio realizando el calentamiento por inducción y en atmósfera inerte, lo que minimiza la contaminación de la carga por la formación de óxidos o inclusiones. Sin embargo, también se ha podido observar que a pesar de sus ventajas en la fusión CCIM intervienen un gran número de distintos parámetros que hacen del CCIM una tecnología compleja y difícil de manejar. Por lo tanto la adecuada caracterización y control de cada uno de estos parámetros se ha revelado como una de las claves para conseguir una fusión segura y eficiente.

Así las conclusiones principales derivadas de la fusión CCIM son:

- Para que la fusión se lleve a cabo en condiciones estables y seguras es de vital importancia contar con un sistema de monitorización en tiempo real capaz de controlar la evolución de parámetros clave, como son la temperatura de la carga o del agua que refrigera tanto el crisol y como la bobina. Gracias a ello es posible realizar un análisis calorimétrico del proceso, un método de análisis eficaz y versátil que permite monitorizar la distribución de potencia y cuantificar las pérdidas, lo que da lugar a identificar la influencia de los distintos componentes del CCIM y ajustar los parámetros a fin de lograr una mayor eficiencia energética.
- Ha quedado demostrado que el calentamiento por inducción a elevadas frecuencias presenta una fuerte heterogeneidad en cuanto a la distribución de temperaturas dentro de la carga y que en caso de realizarse de forma descontrolada conlleva una serie de importantes consecuencias que impiden la fusión de la carga. Por lo tanto, para poder entender y controlar adecuadamente el calentamiento y fusión es necesario emplear técnicas específicas y bien calibradas que permitan predecir la evolución en cada una de las distintas zonas de la carga.

- A pesar de que son pocos los estudios centrados en analizar la influencia de la bobina en el proceso de fusión CCIM, en este trabajo ha quedado demostrado que el efecto de este subconjunto en la eficiencia del proceso de fusión puede llegar a ser igual o incluso mayor que la del propio crisol. Así que para que la fusión alcance su máxima eficiencia se debe asegurar que la bobina trabaje en unas condiciones óptimas.
- El perfil de potencia empleado presenta una gran relevancia en cuanto al proceso de calentamiento de la carga y la correcta fusión de la misma, ya que perfiles de potencia muy agresivos pueden dar lugar a importantes consecuencias que impidan llegar a obtener titanio líquido. Por lo tanto, ajustar la potencia aplicada en función de las condiciones de la carga en cada instante es una de las claves del proceso CCIM necesarias para conseguir la máxima eficiencia, un mayor sobrecalentamiento y reducir el tiempo de ciclo.

Del trabajo realizado en cuanto al moldeo a la cera perdida se concluye que este es un proceso de fabricación por fundición altamente eficiente e ideal para la obtención de componentes de alto valor añadido, porque permite obtener piezas con una gran tolerancia dimensional, un acabado superficial de gran calidad y con un mínimo de desperdicio. Sin embargo, obtener piezas de titanio libres de defectos a partir de este método de moldeo requiere el empleo de métodos y materiales específicos a fin de compensar la mala colabilidad y elevada reactividad de este tipo de aleaciones.

Las conclusiones que se extraen del siguiente apartado son:

- Las herramientas de simulación son una forma rápida y barata de analizar la influencia de distintas geometrías de molde y condiciones de colada. Por ello, representan una gran ventaja a la hora de predecir posibles defectos en la pieza final y estudiar el efecto de distintas estrategias o métodos para eliminarlos. No obstante, para que los resultados predichos por las simulaciones sean veraces es necesario que tanto los materiales de partida como las condiciones de colada sean adecuadamente caracterizados.
- La mala colabilidad que presentan las aleaciones de titanio, junto con el bajo nivel de sobrecalentamiento característico de la fusión CCIM, hace que conseguir llenar por completo moldes con geometrías complejas y de pared delgada sea un objetivo complicado. Por ello aumentar la temperatura de precalentamiento del molde antes de realizar la colada es una de las estrategias más habituales. Esto además, también ayuda a conseguir una distribución y morfología de la porosidad más favorable, así como a evitar la formación de grietas en la superficie de la pieza final. Sin embargo, la mayor temperatura del molde incrementa la severidad de la reacción molde-metal, lo que provoca un importante aumento en el espesor del α -case que debe ser contrarrestado empleando métodos o materiales alternativos.

Por último, en lo que respecta a la reacción molde-metal que da lugar a la formación del α -case se concluye que la gran mayoría de los conceptos químicos y termodinámicos que intervienen vienen influenciados por distintos parámetros, lo que aumenta significativamente la complejidad global de la interacción. Por ello es necesario simplificar, realizando un análisis de los parámetros de mayor relevancia y estudiando las distintas reacciones de forma independiente. Aún y así los resultados demuestran la relación existente entre los distintos fenómenos, que dificulta el desarrollo de un modelo con la precisión suficiente; por lo que para entender de forma adecuada la interacción molde-metal y proponer métodos de control del α -case eficaces es necesario contemplar también esta interacción.

Las conclusiones derivadas de este último apartado son:

- A pesar de que son múltiples los parámetros que intervienen en la reacción molde-metal, y por tanto en la formación del propio α -case, ha quedado científicamente demostrado que la estabilidad del refractario del molde (energía libre de Gibbs) es claramente el parámetro con mayor relevancia. Por lo tanto, emplear refractarios de muy alta estabilidad es la opción más eficaz para controlar la reacción molde-metal y reducir el espesor del α -case en superficie. Sin embargo, su empleo no consigue evitar parte de la reacción molde-metal, por lo que se sigue formando en la superficie un α -case de pequeño espesor que debe ser eliminado.
- Considerando la influencia de mecanismos adicionales a la estabilidad del refractario, los resultados obtenidos han permitido identificar y definir un “efecto barrera” provocado por parte de ciertos productos de reacción frente a la difusión de elementos perjudiciales que provienen del molde. Según se ha podido comprobar, la presencia de productos de reacción en la capa de reacción, tales como el Ti_5Si_3 o el Ti_3Al , interfiere en el transporte de átomos, lo que da lugar a una capa de difusión de menor espesor y en consecuencia un menor α -case.
- Desarrollar un modelo de reacción capaz de simular con precisión todas las interacciones que se generan en la intercara implica una gran complejidad, a la que debe sumarse además la influencia de factores externos adicionales como la temperatura del molde. Por lo tanto, llevarlo a cabo mediante el estudio separado de reacciones simplificadas permite identificar la acción de fenómenos adicionales, como el “efecto barrera”, que deben contemplarse en el modelo global.
- Según el concepto “efecto barrera” definido en este capítulo, es posible desarrollar composiciones cerámicas alternativas en base $ZrSiO_4$ y Al_2O_3 que permitan reducir significativamente el espesor del α -case mediante la adición de ciertos compuestos específicos. Añadiendo carga metálica al baño cerámico durante la preparación de los moldes, se consiguen generar durante el quemado los compuestos específicos que intervienen en la interacción molde-metal durante la formación del α -case, reduciendo la cinética de transporte de elementos perjudiciales y controlando la reacción. Esto se presenta como una nueva vía para el desarrollo de compuestos cerámicos más baratos y eficientes para la obtención de componentes de titanio fundido de menor valor añadido.

6.2 Líneas futuras

El presente trabajo de investigación ha servido para aportar una nueva visión sobre la fundición de aleaciones de titanio. Sin embargo, es recomendable continuar el trabajo de investigación con el objetivo de responder de forma integral las cuestiones planteadas. El interés de este desarrollo científico no sólo pasa por conseguir una mejor comprensión del proceso de fusión y moldeo, sino que también permitiría el desarrollo de futuras mejoras tecnológicas que den lugar a un proceso más seguro, rentable y eficiente.

Las líneas de trabajo propuestas para la parte de fusión CCIM son las siguientes:

- Acoplar sistemas de captación adicionales que permitan monitorizar la evolución de parámetros que según la bibliografía también pueden influir en el proceso de fusión (presión de vacío, presión del agua de refrigeración, etc.).
- Acoplar a la instalación CCIM un sistema de medición de la temperatura de la carga mediante termopar de inmersión que permita analizar en condiciones reales de fusión la temperatura del caldo, además de poder así realizar una calibración más precisa de la medición obtenida mediante pirómetro.
- Instalar un segundo equipo de refrigeración para permitir condiciones de refrigeración independientes para el subconjunto crisol y el subconjunto bobina, ya que según los resultados para que cada uno de estos subconjuntos sea capaz de trabajar en condiciones de máxima eficiencia son necesarias condiciones de refrigeración diferentes.
- Implantar un sistema de automatización del perfil de potencia para la instalación CCIM en base a la estrategia de calentamiento propuesta, que permita ajustar en lazo cerrado la potencia aplicada para optimizar el calentamiento de la carga y maximizar la eficiencia del proceso.
- Desarrollar un modelo de simulación multifísico de precisión para la instalación CCIM de MU validado según los datos obtenidos en la presente investigación. Este modelo permitiría estudiar de forma rápida y sencilla la eficacia de posibles modificaciones difíciles de llevar a cabo en condiciones reales (variar la frecuencia del generador, añadir una bobina DC adicional, estudiar la eficacia de diseños de crisol y bobina alternativos, definir el ratio H/D óptimo para la carga, establecer las condiciones de fusión más adecuadas para otras aleaciones o materiales, ...).

Las líneas de trabajo referentes a la parte de microfusión de componentes de alto valor añadido son:

- Según las conclusiones extraídas tras las simulaciones para que la precisión de las mismas pueda ser maximizada es imprescindible contar con una base de datos de gran calidad, así como también es crucial tener bien definidas las condiciones de colada. Por lo tanto, caracterizar con precisión tanto las propiedades de los materiales cerámicos y metálicos como las condiciones

reales en las que se llevará a cabo la colada y solidificación es una tarea que presenta un interés tecnológico importante.

- La presencia de defectos internos tales como poros o inclusiones en las piezas finales depende en gran parte de cómo se realiza el llenado del molde, en condiciones de flujo turbulento o no. Sin embargo, la mayor parte de las herramientas de simulación emplean modelos de flujo laminar, porque los modelos de turbulencia suponen un coste computacional mucho más elevado. Por lo que desarrollar un modelo que contemple el efecto de la turbulencia ($k-\epsilon$, $k-\omega$, RNG o LES) no sólo daría lugar a una mayor capacidad de predicción de defectos internos, sino que también serviría para estudiar acciones correctoras mucho más eficaces.
- Está comprobado que la colada centrífuga aporta importantes ventajas mejorando el llenado de moldes de pared delgada para aleaciones con mala colabilidad, como es el caso del titanio, y afinando el tamaño de grano. Como la instalación de MU cuenta con un sistema de colada centrífuga, se propone el repetir el proceso seguido durante el capítulo 4 para la fabricación de un álabe de turbina, pero enfocado a la colada centrífuga. Los resultados obtenidos en cuanto a defectos internos, microestructura, etc. podrían ser comparados con los obtenidos en esta investigación y tendrían un gran valor tecnológico.

Las líneas futuras propuestas para la parte de control de la reactividad molde-metal son las siguientes:

- Tal y como se ha podido observar desarrollar un modelo que contemple con precisión la interacción molde-metal y abarcando todos los parámetros que entran en juego de forma simultánea es una tarea extremadamente compleja. Sin embargo, alcanzar tal objetivo permitiría desarrollar una herramienta con una gran repercusión tanto científica como tecnológica. Por lo tanto, en vista al potencial de los posibles resultados se propone seguir desarrollando modelos simplistas que aunque no sean capaces de explicar de forma precisa la interacción completa si colaboran en caracterizar fenómenos independientes que más tarde puedan formar parte de un modelo más amplio y preciso.
- El efecto barrera de difusión provocado por ciertos de los productos de reacción presentes en el α -case ha quedado demostrado. Al parecer este efecto barrera es un fenómeno que se genera debido a una combinación de ciertos productos de reacción de naturaleza concreta y un límite de concentración de los mismos. Sin embargo, a pesar del trabajo realizado y de las conclusiones obtenidas este fenómeno ha de ser estudiado con mayor profundidad.
- La naturaleza del propio “efecto barrera” hace que este también pueda darse en mayor o menor medida por la descomposición de cerámicos de mayor estabilidad termodinámica. Así que detectar la presencia de este efecto barrera en otras posibles composiciones cerámicas surge como una tarea pendiente de ser realizada debido a las importantes consecuencias que esto puede llegar a tener en cuanto al desarrollo de compuestos cerámicos de mayor estabilidad.

- A quedado demostrada la eficacia de introducir cargas metálicas en el molde cerámico como método para controlar la interacción molde-metal y reducir el espesor del α -case en superficie. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estos resultados han sido obtenidos mediante ensayos simplificados. Por lo tanto, es recomendable realizar un análisis de la estabilidad de estos nuevos compuestos cerámicos en condiciones reales para verificar la efectividad real de este nuevo tipo de compuesto cerámico. Además, también se propone identificar cual es el porcentaje de carga óptimo.
- En base a los resultados de la presente investigación ha sido posible desarrollar un innovador concepto para moldes convencionales con efecto barrera para la fundición de titanio. Sin embargo, al tratarse de un resultado nuevo y reciente aún quedan por analizar en detalle aspectos como el potencial real del concepto; estudiando su aplicabilidad a otros materiales o sectores distintos a la fundición de titanio.

6.3 Publicaciones

En el marco de la presente tesis se han realizado las siguientes contribuciones científicas:

6.3.1 Revistas

- Chamorro, X.; Herrero-Dorca, N.; Azpilgain, Z.; “Cold Crucible Induction Melting power distribution analysis and efficiency optimization for the Ti-6Al-4V melting”, *Materials and Manufacturing Processes* (ID LMMP-2017-0400) - (En revisión)
- Chamorro, X.; Herrero-Dorca, N.; Rodriguez, P.P.; Andres, U.; Azpilgain, Z.; “ α -case formation in Ti-6Al-4V investment casting using $ZrSiO_4$ and Al_2O_3 moulds”, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 243, pp. 75-81, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.12.007>

6.3.2 Congresos

- Chamorro, X.; Herrero-Dorca, N.; Azpilgain, Z.; “Efecto de la incorporación de cargas metálicas en la estabilidad del $ZrSiO_4$ frente a la reacción con Ti-6Al-4V”, *Proceedings of the XIV Congreso Nacional de Materiales*, Gijón (España), 9 de Junio del 2016. (Presentación Oral)
- Chamorro, X.; Herrero-Dorca, N.; Azpilgain, Z.; “Reciclabilidad de Ti-6Al-4V proveniente de desechos de mecanizado”, *Proceedings of the XIV Congreso Nacional de Materiales*, Gijón (España), 8 de Junio del 2016. (Presentación Oral)

- Chamorro, X.; Herrero-Dorca, N.; Rodriguez, P.P.; Andres, U.; Azpilgain, Z.; “Ti-6Al-4V turbine blade investment casting melted in cold crucible induction melting”, *Proceedings of the 71st World Foundry Congress*, Bilbao (España), 20 de Mayo del 2014. (Presentación Oral) ISBN-13: 9788461700875
- Chamorro, X.; Herrero-Dorca, N.; Quintana, I.; Azpilgain, Z.; “Ceramics as mould materials for Ti-6Al-4V alloy casting melted via cold crucible induction melting”, *EUROMAT*, Sevilla (España), 13 de Septiembre del 2013. (Presentación Oral)

6.3.3 Patentes

- Mondragón Goi Eskola Politeknikoa, S.Coop., Guipuzkoa, España. “Molde refractario y método de fabricación de un objeto de titanio”, Chamorro, X.; Herrero-Dorca, N.; Azpilgain, Z. 8 de Junio, 2017. Nº: PCT/ES2017/070412

6.4 **Proyectos de I+D**

La investigación realizada ha dado lugar a desarrollo de los siguientes proyectos de I+D:

- reTiAl – Optimización de la fusión CCIM y control del α -case en la microfusión de nuevas aleaciones Titanio-Aluminio. DIPUTACIÓN (2017)
- MODCAST - Modelización integral del proceso de fundición de aleaciones de titanio para el sector aeronáutico. ELKARTEK (2015)
- AEROTiAl – Manufacturing of γ -titanium aluminide intermetallic components for aeronautic applications. MANUNET - ERA-NET (2014)
- ESTRATEUS_Tifund – Desarrollo de la tecnología de fundición de aleaciones de titanio para la fabricación de componentes aeronáuticos de alto valor añadido. ETORTEK (2014)
- TITAFLIGHT – Proceso de fabricación de piezas de aleaciones de titanio de alto valor añadido mediante Induction Skull Melting para el sector aeronáutico. ETORGAI – UE (2013)
- SIMCAST – Simulación del proceso Induction Skull Melting para la obtención de componentes aeronáuticos de titanio. GAITEK (2013)
- TITAERO – Aplicaciones avanzadas en aleaciones de titanio para componentes estructurales eficientes y de alto valor añadido del sector aeronáutico. GAITEK (2012)

Referencias

- (ASM 2005) ASM International Handbook. (2005). *ASM handbook* Asm International.
- (Baake 2003) Baake, E., Nacke, B., Bernier, F., Vogt, M., Muhlbauer, A., & Blum, M. (2003). Experimental and numerical investigations of the temperature field and melt flow in the induction furnace with cold crucible. *COMPEL - the International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering*, 22(1), 88-97. doi:10.1108/03321640310452196
- (Barbosa 2001) Barbosa, J., Ribeiro, C. S., & Monteiro, A. C. (2001). Controlled residual surface contamination of gamma-TiAl, induction melted in ceramic crucibles. Paper presented at the Munich, Germany. 100-108.
- (Barroso 2014) Barroso, S., & Ibañez, J. (2014). Introducción al conocimiento de materiales UNED. Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- (Bojarevics 2004a) Bojarevics, V., Harding, R. A., Pericleous, K., & Wickins, M. (2004). The development and experimental validation of a numerical model of an induction skull melting furnace. *Metallurgical and Materials Transactions B (Process Metallurgy and Materials Processing Science)*, 35B(4), 785-803. doi:10.1007/s11663-004-0019-3
- (Borajervics 2004b) Bojarevics, V., & Pericleous, K. (2004). Modelling induction skull melting design modifications. Paper presented at the 2003 International Symposium on Liquid Metals, 39(24) 7245-51. doi:10.1023/B:JMISC.0000048738.06025.9b
- (Cambridge 2010) University of Cambridge - DoITPoMS. (2010). Diffusion. Retrieved from <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/diffusion/index.php>
- (Campbell 2003) Campbell, J. (2003). *Castings*. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- (Campbell 2004) Campbell, J. (2004). *Castings practice: The ten rules of castings*. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- (Cingi 2006) Cingi, C. (2006). *Mold-metal reactions in magnesium investment casting*. Helsinki: Helsinki University of Technology.
- (Cotton 2006) Cotton, J. D., Clark, L. P., & Phelps, H. R. (2006). Titanium investment casting defects: A metallographic overview. *Jom*, 58(6), 13-16. doi:10.1007/s11837-006-0172-z
- (Cruz 2005) Cruz, R. V. B., Sayeg, I. J., Mutarelli, P. S., & Pinedo, C. E. (2005). Effect of the ceramic mould composition on the surface quality of as-cast titanium alloy. *Journal of Materials Science*, 40(22), 6041-3. doi:10.1007/s10853-005-4556-1
- (Chamorro 2017) Chamorro, X., Herrero-Dorca, N., Rodriguez, P. P., Andres, U., & Azpilgain, Z. (2017). -Case formation in ti-6Al-4V investment casting using ZrSiO4 and Al2O3 moulds. *Journal of Materials Processing Technology*, 243, 75-81. doi:10.1016/j.jmatprotec.2016.12.007
- (Chamorro 2014) Chamorro, X., Herrero-Dorca, N., Quintana, I., Rodriguez, P. P., Andres, U., Leunda, J., . . . Azpilgain, Z. (2014). Ti-6Al-4V turbine blade investment casting melted in cold crucible induction melting. Paper presented at the 71st World Foundry Congress: Advanced Sustainable Foundry, WFC 2014, may 19, 2014 - may 21, ASK Chemicals; Aurrenak; et al.; Foseco; Loramendi; Santander.

- (Changyun 2009) Changyun, L., Hongbao, C., Kuangfei, W., Guofa, M., Shiping, W., Jingjie, G., & Hengzhi, F. (2009). Effect of centrifugal field on casting characteristic of titanium alloy. *Rare Metal Materials and Engineering*, 38(5), 803-6.
- (Choi 2014) Choi, B. J., Lee, S., & Kim, Y. J. (2014). Alpha-case reduction mechanism of titanium powder-added investment molds for titanium casting. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23(4), 1415-23. doi:10.1007/s11665-013-0859-6
- (Dumont 2009) Dumont, M., Ernst, R., Garnier, C., & Petitpas, P. (19-23 oct 2009). Recent progresses in optimizing inductive cold crucible processes. Dresden (Germany). 6th Int. Conf. on Electromagnetic Processing of Materials, EPM.
- (Ernst 2005) Ernst, R. (2005). 3D electromagnetic modelling of a cold crucible for induction electro-processing of materials. EPM-MADYLAM Laboratory, CNRS,
- (Flemings 1974) Flemings, M. C. (1974). The solidification of castings. *Scientific American*, 231(6), 88-95.
- (Frueh 1997) Frueh, C., Poirier, D. R., & Maguire, M. C. (1997). Effect of silica-containing binders on the titanium/face coat reaction. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 28(5), 919-926.
- (Fu 2008) Fu, P. X., & Kang, X. H. (2008). Centrifugal casting of TiAl exhaust valves. *Intermetallics*, 16(2), 130-8. doi:10.1016/j.intermet.2007.08.007
- (Gomes 2011) Gomes, F., Puga, H., Barbosa, J., & Ribeiro, C. S. (2011). Effect of melting pressure and superheating on chemical composition and contamination of yttria-coated ceramic crucible induction melted titanium alloys. *Journal of Materials Science*, 46(14), 4922-36. doi:10.1007/s10853-011-5405-z
- (Gross 1999) Gross, C., Assmus, W., Muiznieks, A., Raming, G., Muhlbauer, A., & Stenzel, C. (1999). Power consumption of skull melting. part I. analytical aspects and experiments. *Crystal Research and Technology*, 34(3), 319-28. doi:10.1002/(SICI)1521-4079(199903)34:3<319::AID-CRAT319>3.0.CO;2-M
- (Guleryuz 2009) Guleryuz, H., & Cimenoglu, H. (2009). Oxidation of ti-6Al-4V alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 472(1-2), 241-246. doi:10.1016/j.jallcom.2008.04.024
- (Guo 2000) Guo, J., Liu, Y.; Su, Y., Ding, H., & Jia, J. (2000). Skull formation and change during ISM process of Ti-15-3. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 10(1), 14-18. issn:10036326
- (Gurrappa 2001) Gurrappa, I., & Gogia, A. K. (2001). High performance coatings for titanium alloys to protect against oxidation. *Surface & Coatings Technology*, 139(2-3), 216-216-221.
- (Harding 2011) Harding, R. A., & Wickins, M. (2011). Development of a turbulence-free casting technique for titanium aluminides. *Intermetallics*, 19(6), 805-13. doi:10.1016/j.intermet.2010.11.022
- (Harding 2006) Harding, R. A. (2006). Towards more reliable investment castings. *International Journal of Cast Metals Research*, 19(5), 289-301. doi:10.1179/136404606X153885
- (Harding 2005) Harding, R. A., Wickins, M., Keough, G., Roberts, R. J., Pericleous, K., & Bojarevics, V. (2005). The use of combined DC and AC fields to increase superheat in an induction skull melting furnace. Paper presented at the LMPC

2005 - 2005 International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting, September 18, 2005 - September 21, , 2005 201-210.

- (Harding 2003) Harding, R. A., & Wickins, M. (2003). Temperature measurements during induction skull melting of titanium aluminide. *Materials Science and Technology*, 19(9), 1235-46. doi:10.1179/026708303225005944
- (Harding 2001) Harding, R. A., Wickins, M., & Li, Y. G. (2001). Progress towards the production of high quality -TiAl castings. Paper presented at the 3rd International Symposium on Structural Intermetallics (ISSI 2001), 181-189.
- (Hero 1993) Hero, H., Syverud, M., & Waarli, M. (1993). Porosity and mould filling of titanium castings. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 4(3), 296-299.
- (Herrero-Dorca 2012) Herrero-Dorca, N., Arruebarrena, G., & Hurtado, I. (July 2012). Influence of alternative mould materials and inhibitors on mould-metal reactions in magnesium investment casting
- (Hung 2003) Hung, C. C., Hou, G. L., Tsai, C. C., & Huang, C. C. (2003). Effect of zirconia-modified magnesia investment on the casting of pure titanium. *The Kaohsiung Journal of Medical Sciences*, 19(3), 121-125.
- (Hung 2004) Hung, C. C., Hou, G. L., Tsai, C. C., & Huang, C. C. (2004). Pure titanium casting into zirconia-modified magnesia-based investment molds. *Dental Materials*, 20(9), 846-851.
- (Ida 1982) Ida, K., Togaya, T., Tsutsumi, S., & Takeuchi, M. (1982). Effect of magnesia investments in the dental casting of pure titanium or titanium alloys. *Dental Materials Journal*, 1(1), 8-21.
- (Iiyama 2009) Iiyama, K., Doi, H., & Hanawa, T. (2009). Effect of mold temperature on the mechanical durability of titanium casting clasp model . *Dental Materials Journal*, 28(5), 610-619.
- (Iwai 1995) Iwai, K., & Asai, S. (1995). Effect of design parameters on the magnetic field distribution around a cold crucible and the heat generation rate in it. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 3(4), 473-484. doi:10.1088/0965-0393/3/4/004
- (Jia 2006) Jia, Q., Cui, Y. Y., & Yang, R. (2006). A study of two refractories as mould materials for investment casting TiAl based alloys. *Journal of Materials Science*, 41(10), 3045-9. doi:10.1007/s10853-006-6785-3
- (Jones 2003) Jones, S., & Yuan, C. (2003). Advances in shell moulding for investment casting. Paper presented at the Research and Development in Net-Shape Manufacturing, , 135 258-65. doi:10.1016/S0924-0136(02)00907-X
- (Jones 1995) Jones, P. E., Porter, W. J., Keller, M. M., & Eylon, D. (1995). Microstructure/property studies supporting development of low cost processes for TiAl automotive valves. Paper presented at the Proceedings of the 1994 MRS Fall Meeting, November 28, 1994 - November 30, , 364(2) 769-774.
- (Jost 1960) Jost, W. (1960). *Diffusion in solids, liquids, gases*. New York: Academic press. doi: 10.1002/bbpc.19540580416
- (Kang 1992) Kang, S., & Selverian, J. H. (1992). Interactions between ti and alumina-based ceramics. *Journal of Materials Science*, 27(16), 4536-44. doi:10.1007/BF00541591

- (Kikuchi 2001) Kikuchi, H., Onouchi, M., Hsu, H. C., Kurotani, T., & Nishiyama, M. (2001). Titanium casting: The surface reaction layer of castings obtained using ultra low temperature molds. *Journal of Oal Science*, 43(1), 27-33.
- (Kim 2002) Kim, M. G., Kim, S. K., & Kim, Y. J. (2002). Effect of mold material and binder on metal-mold interfacial reaction for investment castings of titanium alloys. *Materials Transactions*, 43(4), 745-750.
- (Kofstad 1966) Kofstad, J. P. (1966). High temperature oxidation of metals. *Materials and Corrosion*, 18(10), 956-957. doi:10.1002/maco.19670181017
- (Koike 2011) Koike, M., Krysiak, A., Chan, K. S., Guo, L., & Okabe, T. (2011). Effect of centrifugal rotational speed on wedge castability of titanium. *Journal of Materials Processing Technology*, 211(4), 560-565. doi:10.1016/j.jmatprotec.2010.10.022
- (Kuang 2000) Kuang, J. P., Harding, R. A., & Cambell, J. (2000). Examination of defects in gamma titanium aluminide investment casting. *International Journal of Cast Metals Research*, 13(3), 125-134. doi:http://dx.doi.org/10.1080/13640461.2000.11819395
- (Lee 2013) Lee, J. W., San, K., Hwang, W. S., Lee, B. P., Kim, M. Y., Kim, Y. J., & Hyun, S. K. (2013). Improved corrosion resistance and thinner alpha-case layer on titanium casting using Al₂O₃-5Ti as investment material. *Materials Transactions*, 54(8), 1308-12. doi:10.2320/matertrans.ME201310
- (Leyens 2003) Leyens, C., & Peters, M. (2003). *Titanium and titanium alloys* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. doi:10.1002/3527602119
- (Leyens 1997) Leyens, C., Peters, M., & Kaysser, W. A. (1997). Intermetallic ti-al coatings for protection of titanium alloys: Oxidation and mechanical behavior. Paper presented at the 24th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, , 94-95(1-3) 34-40. doi:10.1016/S0257-8972(97)00472-6
- (Li 2008) Li, C. Y., Wu, S. P., Guo, J. J., Su, Y. Q., & Fu, H. Z. (2008). Castability of thin walled titanium alloy castings in vertical centrifugal field. *Materials Science and Technology*, 24(10), 1209-1213. doi:10.1179/174328407X161349
- (Lin 1999) Lin, K. F., & Lin, C. C. (1999). Interfacial reactions between ti-6Al-4V alloy and zirconia mold during casting. *Journal of Materials Science*, 34(23), 5899-5906.
- (Lütjering 2003) Lütjering, G., & Williams, J. C. (2003). *Titanium* Springer.
- (Mi 2004) Mi, J., Harding, R. A., & Campbell, J. (2004). Effects of the entrained surface film on the reliability of castings. *Metallurgical and Materials Transactions A (Physical Metallurgy and Materials Science)*, 35A(9), 2893-902. doi:10.1007/s11661-004-0237-y
- (Michaels 2013) Michaels, D. (17 June 2013,). *New materials for airplanes*. The Wall Street Journal – Europe Edition.
- (Miyakawa 1989) Miyakawa, O., Watanabe, K., Okawa, S., Nakano, S., Kobayashi, M., & Shiokawa, N. (1989). Layered structure of cast titanium surface. *Dental Materials Journal*, 8(2), 175-185.
- (Myoung-Gyun 2002) Myoung-Gyun Kim, Kim, S. K., & Young-Jig Kim. (2002). Effect of mold material and binder on metal-mold interfacial reaction for investment castings of titanium alloys. *Materials Transactions*, 43(4), 745-50. doi:10.2320/matertrans.43.745

- (Oda 1996) Oda, Y., Kudoh, Y., Kawada, E., Yoshinari, M., & Hasegawa, K. (1996). Surface reaction between titanium castings and investments. *The Bulletin of Tokio Dental College*, 37(3), 129-136.
- (Ohkubo 2006) Ohkubo, C., Hosoi, T., Ford, J. P., & Watanabe, I. (2006). Effect of surface reaction layer on grindability of cast titanium alloys. *Dental Materials*, 22(3), 268-274. doi:10.1016/j.dental.2005.04.020
- (Oliveira 2006) Oliveira, P. C. G., Adabo, G. L., Ribeiro, R. F., & Rocha, S. S. (2006). The effect of mold temperature on castability of CP ti and ti-6Al-4V castings into phosphate bonded investment materials. *Dental Materials*, 22(12), 1098-1102. doi:10.1016/j.dental.2005.09.004
- (Pattnaik 2012) Pattnaik, S., Karunakar, D. B., & Jha, P. K. (2012). Developments in investment casting process - A review. *Journal of Materials Processing Technology*, 212(11), 2332-48. doi:10.1016/j.jmatprotec.2012.06.003
- (Pericleous 2006) Pericleous, K., Bojarevics, V., Djambazov, G., Harding, R. A., & Wickins, M. (2006). Experimental and numerical study of the cold crucible melting process. *Applied Mathematical Modelling*, 30(11), 1262-80. doi:10.1016/j.apm.2006.03.003
- (Ping 2006) Ping, W. S., Rong, L. D., Jie, G. J., Yun, L. C., Qing, S. Y., & Zhi, F. H. (2006). Numerical simulation of microstructure evolution of ti-6Al-4V alloy in vertical centrifugal casting. *Materials Science and Engineering A*, 426(1-2), 240-249. doi:10.1016/j.msea.2006.04.014
- (Quintana 2013) Quintana, I., Azpilgain, Z., & Pardo, D. (10 December 2013). Numerical modelling of cold crucible induction melting (CCIM) process and fabrication of high value added components of titanium and its alloys
- (Recina 2000) Recina, V., & Karlsson, B. (2000). High temperature low cycle fatigue properties of ti-48Al-2Cr-2Nb gamma titanium aluminides cast in different dimensions. *Scripta Materialia*, 43(7), 609-15. doi:10.1016/S1359-6462(00)00448-6
- (Renjie 2010) Renjie, C., Ming, G., Hu, Z., & Shengkai, G. (2010). Interactions between TiAl alloys and yttria refractory material in casting process. *Journal of Materials Processing Technology*, 210(9), 1190-1196. doi:10.1016/j.jmatprotec.2010.03.003
- (Sefer 2014) Sefer, B. (2014). Oxidation and Alpha-Case phenomena in titanium alloys used in aerospace industry: Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V.
- (Shamasundar 2004) Shamasundar, S., Ramachandran, M. D., Shrinivasan, M. N., & Manjunatha, T. (2004). Computer simulation and analysis of investment casting process. *Prosim-Aftc*,
- (Spitans 2013) Spitans, S., Jakovics, A., Baake, E., & Nacke, B. (2013). Numerical modeling of free surface dynamics of melt in an alternate electromagnetic field: Part I. implementation and verification of model. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 44(3), 593-605. doi:10.1007/s11663-013-9809-9
- (Spitans 2010) Spitans, S., Jakovics, A., Baake, E., & Nacke, B. (2010). Numerical modelling of free surface dynamics of melt in induction crucible furnace. *Magnetohydrodynamics*, 46(4), 317-328.
- (Su 2009) Su, Y. Q., Ye, X. C., Guo, J. J., Luo, L. S., Wang, L., & Fu, H. Z. (2009). Permanent mold suction casting for TiAl based alloys. Paper presented at the 2nd International Conference on Multi-Functional Materials and Structures,

MFMS-2009, October 9, 2009 - October 12, , 79-82 1651-1654.
doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.79-82.1651

- (Sung 2012) Sung, S. Y., & Kim, Y. J. (2012). In Dr. A.K.M. Nurul Amin (Ed.), Formation of alpha case mechanism on titanium investment cast parts InTech. doi:10.1016/j.msea.2005.05.092
- (Sung 2006) Sung, S. Y., & Kim, Y. J. (2006). Net-shape forming of TiAl automotive parts for fuel efficiency. Materials Science Forum, 510-511, 294-7. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.510-511.294
- (Sung 2005) Sung, S. Y., & Kim, Y. J. (2005). Alpha-case formation mechanism on titanium investment castings. Materials Science & Engineering A (Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing), 405(1-2), 173-7. doi:10.1016/j.msea.2005.05.092
- (Suzuki 1997) Suzuki, K., Nishikawa, K., & Watakabe, S. (1997). Stability of yttria for titanium alloy precision casting mold. Materials Transactions, JIM, 38(1), 54-62.
- (Takahashi 2009) Takahashi, M., Kikuchi, M., & Okuno, O. (2009). Grindability of dental cast ti-zr alloys. Materials Transactions, 50(4), 859-63. doi:10.2320/matertrans.MRA2008403
- (Takahashi 1994) Takahashi, H., Miyazaki, T., & Kawawa, T. (1994). Accuracy of titanium cast crowns obtained from calcia base mold. Clinical Materials, 16(3), 155-160.
- (Umbrashko 2005) Umbrashko, A., Baake, E., Nacke, B., & Jakovics, A. (2005). Experimental investigations and numerical modelling of the melting process in the cold crucible. COMPEL - the International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering, 24(1), 314-323. doi:10.1108/03321640510571336
- (Unnam 1986) Unnam, J., Shenoy, R., & Clark, R. (1986). Oxidation of commercial purity titanium. Oxidation of Metals, 26(3-4), 231-252.
- (Xu 2007) Xu, D., Hongliang, M., & Guo, J. (2007). Numerical simulation for mold-filling and coupled heat transfer processes of titanium shaped castings under centrifugal forces. Paper presented at the Materials Processing Under the Influence of External Fields, February 25, 2007 - March 1, 151-158.
- (Yu 2010) Yu, G., Li, N., Li, Y., & Wang, Y. (2010). Study on surface reaction layer of titanium cast with Al₂O₃-based investment materials. Paper presented at the 2009 International Conference on Manufacturing Science and Engineering, ICMSE 2009, December 26, 2009 - December 28, , 97-101 1029-1032. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.97-101.1029
- (Zagorski 2007) Zagorski, R. (2007). Computational modeling of structure of metal matrix composite in centrifugal casting process. Paper presented at the 10th ESAFORM Conference on Material Forming, , 907(1) 1086-91. doi:10.1063/1.2729659
- (Zanner 2005) Zanner, F., Williamson, R., & Erdmann, R. (2005). On the origin of defects in VAR ingots. Paper presented at the LMPC 2005 - 2005 International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting, September 18, 2005 - September 21, , 2005 13-27.
- (Zinelis 2000) Zinelis, S. (2000). Effect of pressure of helium, argon, krypton, and xenon on the porosity, microstructure, and mechanical properties of commercially pure titanium castings. The Journal of Prosthetic Dentistry, 84(5), 575-582. doi:10.1067/mpr.2000.109479

(Ziqi 2014)

Ziqi, G., Lihua, C., Feng, Z., Ziyong, C., & Zuoren, N. (2014). Effect of casting conditions on layer porosity and entrained bubbles in gravity-filled TiAlNb castings. *Rare Metal Materials and Engineering*, 45(10), 2485-2491. doi:[https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(17\)30020-6](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(17)30020-6)

