



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“ANÁLISIS TÉRMICO DE HIERROS NODULARES ALEADOS CON  
CROMO Y RELACIÓN CON CARBUROS PRECIPITADOS”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA**

**ALVARO JOSÉ MAYORGA VERGARA**



**MÉXICO, D.F.**

**AÑO 2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: I.Q.M Eusebio Cándido Atlatenco Tlapanco

**VOCAL:** Profesor: Dr. José Alejandro García Hinojosa

**SECRETARIO:** Profesor: Dr. Carlos González Rivera

**1er. SUPLENTE:** Profesor: M en I. Adrián Manuel Amaro Villeda

**2° SUPLENTE:** Profesor: M en I. Agustín Gerardo Ruiz Tamayo

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**FACULTAD DE QUÍMICA UNAM, EDIFICIO “D”, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA, LABORATORIO DE INGENIERÍA DE LA FUNDICIÓN.**

**ASESOR DEL TEMA:** Dr. José Alejandro García Hinojosa

**SUPERVISOR TÉCNICO:** M en I. Agustín Gerardo Ruiz Tamayo

**SUSTENTANTE:** Alvaro José Mayorga Vergara

## Contenido

<b>RESUMEN</b> .....	5
<b>OBJETIVOS</b> .....	5
<b>HIPÓTESIS</b> .....	6
<b>CAPÍTULO I “ANTECEDENTES”</b> .....	8
1.1 Hierro nodular .....	8
1.1.1 Características del hierro nodular .....	8
1.1.2 Hierro nodular con adiciones de magnesio .....	10
1.1.3 Fabricación (Nodularización e Inoculación) .....	11
1.1.4 Formación de carburos en un hierro nodular .....	12
1.2 Hierro CADI .....	12
1.2.1 Características del hierro CADI .....	12
<b>CAPÍTULO 2 “FUNDAMENTOS TEÓRICOS”</b> .....	16
2.1 Efecto de los elementos aleantes .....	16
2.1.1 El Cromo .....	20
2.1.2 Clasificación de las fundiciones aleadas .....	22
2.1.3 Formación de Carburos, Factor Cinético y Termodinámico .....	22
2.2 Efecto de los elementos aleantes y del Silicio en las temperaturas eutécticas estables y metaestables .....	23
2.2.1 Efecto del Silicio .....	23
2.2.2 Efecto de un tercer elemento (Fe-Cg-Si-X) .....	25
2.2.3 Ecuaciones Termodinámicas para la determinación de las temperaturas eutécticas estables y metaestables con la influencia de los elementos de aleantes .....	27
2.3 Análisis Térmico y Velocidad de enfriamiento .....	28
<b>CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	31
3.1 Condiciones de fabricación del hierro nodular grado 120-90-02 aleado con 1.5, 2 y 2.5 % de cromo .....	31
3.2 Fabricación de moldes tipo “Y” .....	33
3.3 Técnica de Fusión .....	35
3.4 Análisis térmico .....	36
3.5 Análisis Metalográfico .....	37
<b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	42
4.1 Análisis Metalográfico .....	42

4.1.1 Carbón equivalente.....	42
4.1.2 Composiciones Químicas Experimentales .....	43
4.1.3 Evaluación microestructural .....	45
4.1.5 Cuantificación de carburos .....	54
4.2 Análisis Térmico .....	60
4.2.1 Efecto del Cromo en el cálculo de temperaturas eutécticas estables (TEE) y metaestables (TEM), y en los parámetros de solidificación eutéctica .....	60
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES .....	73
BIBLIOGRAFÍA.....	75
ANEXOS .....	78

## RESUMEN

La fabricación de hierros nodulares con carburos que hasta hace algunos años era indeseable, está tomado un cambio de dirección muy importante debido al desarrollo de los hierros CADI (Carbide Austempered Ductile Iron), los cuales debido a la presencia de carburos tienen excelentes propiedades de resistencia al desgaste y a la abrasión con una aceptable tenacidad. La primera etapa en la fabricación de los hierros CADI es la fabricación de hierros nodulares con carburos estables en condiciones de colada, para posteriormente ser sometidos a tratamiento térmico de austemperizado y lograr la mínima cantidad de carburos disueltos o al menos mantener una fracción residual controlada. Considerando lo anterior en esta tesis se estudió mediante técnicas de análisis térmico (curvas de enfriamiento) el efecto que tienen concentraciones de cromo entre 0 y 2.5 % sobre la formación de carburos durante la solidificación. Los hierros nodulares fueron fabricados en horno de inducción y se colaron en una pieza tipo bloque "Y", a las que se colocaron termopares unidos a un adquisidor de datos y conectados a una computadora, para obtener las correspondientes curvas de enfriamiento. Las curvas fueron analizadas para que en base a la magnitud del subenfriamiento experimental relacionado con los diagramas metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C y estable Fe-C<sub>g</sub> determinar la fracción de carburos precipitados. Lo anterior puede ser aplicado como un método de control de calidad para la fabricación de hierros nodulares con carburos para ser utilizados como materia prima para la obtención de hierros CADI. Las piezas experimentales fueron evaluadas cuantitativamente por metalografía para determinar la fracción de carburos presentes.

## OBJETIVOS

- Establecer el efecto de los diferentes niveles de cromo y la velocidad de enfriamiento local sobre la microestructura de un hierro nodular, en particular la cantidad de carburos formados, empleando técnicas de cuantificación metalográfica.
- Establecer el efecto del contenido de cromo sobre el intervalo que existe entre la temperatura eutéctica estable y metaestable en un hierro nodular 120-90-02.

- Evaluar el efecto que presenta el contenido de cromo sobre los parámetros de solidificación eutéctica en la curva de enfriamiento asociados con la cantidad de carburos formados.

## **HIPÓTESIS**

El incremento en el contenido de cromo en un hierro nodular reducirá el intervalo entre la temperatura eutéctica estable y metaestable provocando una mayor cantidad de carburos precipitados.

# CAPÍTULO 1

## “ANTECEDENTES”

## **CAPÍTULO I “ANTECEDENTES”**

### **1.1 Hierro nodular**

En el año de 1948, Morrogh y Williams dieron a conocer sus trabajos sobre la obtención de fundición con grafito esferoidal que fabricaban directamente en bruto. La principal característica del proceso consistía en añadir ciertas cantidades de cerio a la fundición cuando se encontraba en estado líquido. Si después del cerio se le añadía, además, al baño de fundición una aleación grafitizante como el FeSi (ferro -silicio) o el silicio-calcio, la proporción de carbón grafito que aparece en forma esferoidal aumentaba.

Las investigaciones de Gaguerin, Millis, y Pilliny en 1949, condujeron a la fabricación de fundición con grafito esferoidal por medio de la adición de magnesio, siendo este un proceso patentado por la “International Nickel Company” en EUA y por la “Mond Nickel Company” en Europa. En estas patentes se señala que debe quedar por lo menos 0.040 % de magnesio en la fundición para conseguir que todo el grafito sea esferoidal, y para obtener a la vez la mejor combinación de características mecánicas.

Como la fabricación de la fundición esferoidal con magnesio no exige una composición química tan exacta y no es necesario que la fundición sea hipereutéctica, ni las limitaciones de silicio ni de fósforo son tan precisas, se comprende que en la actualidad sea mucho más empleado el magnesio que el cerio para producir fundiciones con grafito esferoidal.[3]

#### **1.1.1 Características del hierro nodular**

Este hierro también conocido como hierro dúctil, hierro grafito esferoidal o hierro esferulítico, es un hierro colado o fundido en el que el grafito está presente como pequeñas bolas o esferoides. Las esferoides compactas interrumpen la continuidad de la matriz mucho menos que las hojuelas de grafito, lo cual da como resultado mayor resistencia y tenacidad, comparada con una estructura semejante a la del hierro gris [13]

El alto carbono y silicio contenido en el hierro nodular retiene las ventajas del proceso de colada y la excelente maquinabilidad del hierro gris. El hierro nodular tiene un alto módulo de elasticidad con una relación esfuerzo- deformación lineal y buen rango de límite elástico por eso también es llamado hierro dúctil. [12]

La mayor parte de las clasificaciones de las fundiciones dúctiles se basan en sus propiedades. Así, el sistema utilizado por ASTM (Ver Tabla 1.1) introduce siglas y valores que indican la resistencia a la tracción y el límite elástico (en ksi ó MPa) y el alargamiento en %.

Generalmente no hay mucha diferencia en análisis de los valores de composición química entre las diferentes clases excepto algunos ajustes para poder obtener la matriz deseada en la microestructura. [12] Así, los grados 80-60-03 se utilizan ampliamente en aquellas situaciones que no requieran una elevada ductilidad; los grados 65-45-12 y 60-40-18, se aplican cuando se requiera elevada ductilidad y resistencia al impacto; los grados 60-40-12 y 70-50-05 se utilizan en aplicaciones especiales. [14]

Tabla 1.1. Propiedades mecánicas de cada una de las clases de hierros nodulares ASTM A 536 [1]

Clase	Dureza (HB)	$\sigma$ tensión (MPa)	$\sigma$ tensión (Ksi)	$\sigma$ cedencia (MPa)	$\sigma$ cedencia (Ksi)	Elongación %	Módulo de Young (GPa)	Aplicaciones
60-40-18	167	414	60	276	40	18	169	Partes de contenedores de presión
65-45-12	167	448	65	310	45	12	168	Componentes de máquinas sujetas a cargas de fatiga
80-55-06	192	552	80	379	55	6	168	Cigüeñales, engranes, rodillos
100-70-03	---	689	100	483	70	3	---	Engranes de alta resistencia y dureza y componentes mecánicos
120-90-02	331	827	120	621	90	2	164	Piñones, engranes, rodillos

### **1.1.2 Hierro nodular con adiciones de magnesio.**

Con este método se pueden emplear fundiciones de composición bastante diversas, los mejores resultados se obtienen con porcentajes de carbono y de silicio algo superiores a los que generalmente se suelen emplear para las fundiciones ordinarias teniendo así carbonos equivalentes de 4.4-4.7%, recomendándose los valores más altos para piezas delgadas y los valores bajos para las piezas gruesas.

La adición de magnesio que por sus propiedades actúa como enérgico desoxidante, desulfurante y estabilizador de carburos, altera el normal mecanismo de solidificación, provocando la precipitación del grafito en forma nodular. Estas fundiciones suelen tener microestructuras constituidas por esferoides de grafito rodeados por aureolas de ferrita sobre un fondo ó matriz perlítica.

Al ser estudiado el proceso se observó que el magnesio al ser adicionado al baño metálico, se combina rápidamente con el azufre si este se halla en cantidades importantes en la fundición. Por lo tanto conviene que el contenido de azufre en la fundición en el momento de adicionar el magnesio sea inferior a 0.02% para que la acción del magnesio sea eficaz y no se emplee una gran parte del magnesio para desulfurar la fundición.

Para obtener grafito esferoidal además de magnesio en la forma y cantidad conveniente es necesario añadir un elemento inoculante a la fundición. El magnesio que en este proceso se considera como el agente que promueve la esferoidización en realidad si fuera el único elemento que se adicionara al baño daría la formación de una fundición blanca, siendo el magnesio un elemento que blanquea la fundición. Se entiende que su acción combinada con la de un inoculante (FeSi) es la que verdaderamente produce mayor cantidad de carbón grafito libre y la esferoidización.

El magnesio no es añadido en forma metálica al baño de fundición, porque da lugar a una reacción violenta con desprendimiento de humos, proyecciones de metal y pérdida importante de magnesio.

Normalmente el magnesio se añade en forma de aleaciones Ni-Mg con 15% de magnesio y a veces Cu-Mg con 15-25% de magnesio o con FeSiMg (noduloy) con diferentes cantidades de % de Mg. En ocasiones también se emplean aleaciones cuaternarias Hierro-Silicio-Cobre-Mg ó Hierro-Silicio-Níquel-Mg, empleando estas dos últimas aleaciones no suele ser necesaria la adición posterior de FeSi u otro inoculante. [3]

### **1.1.3 Fabricación (Nodularización e Inoculación)**

Para la fabricación de hierro nodular, se necesitan como materias primas diferentes tipos de chatarra, esto depende del tipo de hierro a realizar; para ello también se emplean los retornos de las piezas ya fundidas. Se lleva a cabo un balance de carga en base a la composición química que se requiere obtener en el proceso, con ello se ajusta este balance con ferroaleaciones, ya sean de silicio, manganeso, magnesio, molibdeno, cromo, etc. También se emplea para el ajuste del carbón el recarburante o grafito en escamas.

Posterior a la técnica de fusión (que es la forma en cargar al horno todas las materias a fundir para formar hierro), se lleva a cabo una desulfuración, ya que como se sabe, para formar los nódulos de grafito se necesita agregar un elemento nodularizante que por lo general es el FeSiMg, sin embargo este magnesio es muy afín al azufre en solución para formar sulfuro de magnesio, por lo tanto si hay mucho azufre, la nodularización será de muy baja calidad; para evitar lo anterior hay que controlar los niveles de azufre antes de agregar el magnesio al metal fundido.

Posterior a ello se lleva a cabo la nodularización; esta se lleva a cabo por diferentes procesos como lo son el método de la olla abierta, método sándwich, método tundish y nodularización en el molde.

Después de la nodularización se prosigue con la inoculación, esta se lleva a cabo con la finalidad de obtener una estructura homogénea y uniforme en toda la pieza, ya que genera centros de nucleación dentro del metal fundido, esto para que crezcan los nódulos de forma semejante; existen para esto también diferentes técnicas, entre las que destacan la inoculación en la olla (inoculación temprana) y

en el molde (post-inoculación) con FeSi; si las anteriores se llevan a cabo a la par se pueden generar mejores resultados.

Finalmente después de todos los pasos anteriores se vacía el metal fundido sobre los moldes y se obtienen piezas finales deseadas. [14]

#### **1.1.4 Formación de carburos en un hierro nodular**

Como se mencionó en párrafos anteriores, el hierro dúctil se obtiene a partir del hierro líquido bajo en azufre (0.015% max) y ser tratado con magnesio y/o tierras raras para obtener grafito esferoidal. El control de la matriz se realiza mediante diversos métodos, como son la adición de elementos aleantes y la velocidad de enfriamiento. Para el caso de la formación de carburos ambos métodos aplican, siendo de mayor efecto la adición de estabilizadores de carburos o elementos blanqueadores como lo son el cromo, molibdeno, titanio, vanadio, el propio manganeso entre otros. El efecto de los elementos formadores de carburos y la velocidad de enfriamiento se explicarán con detalle en el siguiente capítulo de esta tesis.

En forma general para el caso de la velocidad de enfriamiento, cuando esta es lo suficientemente alta puede originar carburos incluso sin la presencia de elementos formadores de carburos, estos generalmente se presentan en piezas delgadas, y puede disminuir la fracción presente en la parte central de la pieza cuando esta es de sección más gruesa [14]

### **1.2 Hierro CADI**

#### **1.2.1 Características del hierro CADI**

Una de las últimas etapas de evolución de los hierros nodulares son los hierros CADI, en el que sus propiedades de alta resistencia al desgaste combinadas con la tenacidad de la matriz, lo hacen un material muy competitivo contra aceros aleados con tratamiento térmico de temple-revenido. Una característica fundamental antes

de la fabricación del hierro CADI, es la obtención del hierro nodular con carburos (SCNI Stable Carbide Nodular Iron) que tengan fracciones controladas de carburos en la matriz y con la suficiente estabilidad para no disolverse durante el tratamiento de austemperizado.

El hierro nodular austemperizado con carburos ó hierro CADI tendrá una microestructura que consiste de una fracción dada de carburos dentro de la matriz ausferrítica

La presencia de carburos promueve el aumento de la dureza y resistencia a la abrasión, aunque se espera una disminución de la resistencia al impacto y la ductilidad.

Los métodos más comunes para producir un hierro con carburos son: (a) uso de elementos estabilizadores de carburos, tales como cromo, molibdeno, vanadio o titanio, entre otros y (b) ajustar la cantidad de elementos grafitizantes (C, Si) y/o aumentarse el grado de subenfriamiento, a fin de promover la formación de cantidades variables de carburos ledeburíticos.

El grado de disolución de los carburos durante el tratamiento térmico dependerá de sus características (composición química y morfología) y de los parámetros de tratamiento térmico. Se ha demostrado que los carburos ledeburíticos producidos, tanto por el control del carbono equivalente, como por una elevada velocidad de enfriamiento (carburos no aleados), son menos estables y por lo tanto se disuelven más fácilmente que los carburos aleados. El efecto de los elementos estabilizadores de carburos es reducir el intervalo de temperatura entre los eutécticos estable y metaestable, lo que promueve la solidificación en una competencia entre el diagrama estable Fe-Cg y el diagrama metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C. Asimismo, cuanto menor sea la velocidad de enfriamiento el efecto de la microsegregación será mayor y dará lugar al enriquecimiento en elementos formadores de carburos en las últimas regiones en solidificar (zonas LTF "Last To Freeze") y por tanto, a la formación de carburos muy aleados. El tamaño y morfología varía desde formas ledeburíticas a placas delgadas, según las características de la aleación, el tamaño de pieza y las condiciones del proceso de fabricación.

En la segunda etapa, el objetivo del austemperizado es producir una microestructura de ferrita acicular ( $\alpha_{ac}$ ) y austenita estable de alto contenido de carbono ( $\gamma_S$ ), esta mezcla es llamada ausferrita. Hay tres etapas en el ciclo de tratamiento térmico de austemperizado: 1) austenización, 2) enfriamiento súbito a la temperatura isotérmica y 3) tiempo de permanencia a la temperatura de austemperizado. [10]

# CAPÍTULO 2

## “FUNDAMENTOS TEÓRICOS”

## CAPÍTULO 2 “FUNDAMENTOS TEÓRICOS”

### 2.1 Efecto de los elementos aleantes

Los elementos aleantes pueden ser añadidos en los hierros colados para modificar algunas propiedades mecánicas, su influencia de estos elementos están relacionadas con el potencial de grafitización y la estructura y propiedades de la matriz, por lo que en la Figura 2.1 se muestra el efecto de algunos elementos aleantes.

Elementos con alto poder de grafitización son: *C, Si*.

Elementos con bajo poder de grafitización son: *Al, Ni, Co, Cu*.

Elementos antigrafitizantes o blanqueadores son: *S, V, Cr, Sn, Mo, Mn*.

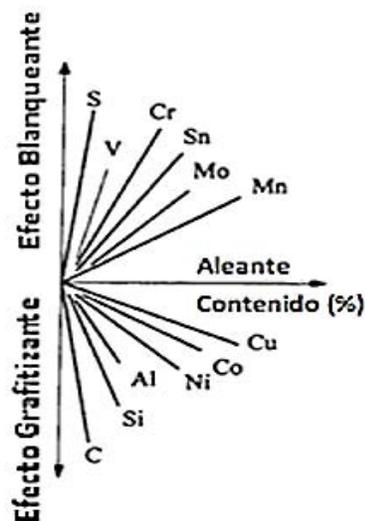


Figura 2.1. Efecto de los elementos de aleación sobre la grafitización y el blanqueamiento en los hierros colados. [1]

Los elementos de aleantes se agrupan en tres categorías en base a su efecto:

*Silicio y Aluminio*: Incrementan el potencial de grafitización para ambas transformaciones eutéctica y eutectoide e incrementa el número de partículas de grafito. Forman soluciones sólidas en la matriz por que incrementan la relación de ferrita/perlita, pero bajan la resistencia y la dureza.

*Níquel, Cobre y Estaño:* incrementan el potencial de grafitización durante la transformación eutéctica pero decrece durante la transformación eutectoide elevando así la relación de perlita/ferrita y este segundo efecto es debido a que se retrasa la difusión de carbono. Estos elementos forman solución sólida en la matriz por que incrementan la cantidad de perlita y aumentan la dureza y la resistencia.

*Cromo, Molibdeno, Vanadio y Tungsteno:* decrecen el potencial de grafitización en ambas transformaciones incrementando la cantidad de carburos y perlita. Estos se concentran en principio en la formación de carburos del tipo  $(FeX)_nC$ - pero también de la solución sólida de  $\alpha$ . Mientras la formación de carburo no ocurre, estos elementos incrementan la dureza y la resistencia; por encima de cierto nivel de estos elementos se determinará la estructura de solidificación con  $Cg$  y  $Fe_3C$  (estructura moteada) la cual tendrá baja resistencia pero alta dureza. Las composiciones químicas típicas de estos elementos se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composiciones químicas típicas de los hierros nodulares y grises. [1]

<b>Tipo/Elemento</b>	<b>%C</b>	<b>%Si</b>	<b>%Mn</b>	<b>%Cu</b>	<b>%Cr</b>	<b>%Ni</b>	<b>%Mo</b>	<b>%P</b>	<b>%S</b>	<b>%Mg</b>
<b>Hierro Gris</b>	3.25- 3.5	1.8- 2.3	0.5- 0.9	0.15- 0.4	0.05- 0.45	0.05- 0.20	0.05- 0.10	0.12 max	0.15 max	-----
<b>Hierro Nodular</b>	3.6- 3.8	1.8- 2.8	0.15- 1.0	0.15- 1.0	0.03- 0.07	0.05- 0.20	0.01- 0.10	0.03 max	0.02 max	0.03- 0.06

El hierro nodular puede ser aleado con pequeñas cantidades de níquel, molibdeno o cobre para mejorar su resistencia y su templabilidad. La adición de molibdeno es hecha con precaución debido a la tendencia de segregación intercelular. Grandes cantidades de Silicio, Cromo, Níquel y Cobre se pueden añadir para mejorar la resistencia a la corrosión, abrasión, o para aplicaciones a altas temperaturas.

En general solo pequeñas cantidades de elementos aleantes son necesarias para aumentar el blanqueado, la dureza y la resistencia. Los efectos típicos del blanqueado se dan comúnmente en los hierros aleados con bajas cantidades de elementos de aleación como se muestra en la Figura 2.2. Grandes cantidades de

estos elementos son necesarios para proveer resistencia a la abrasión, a la corrosión y las buenas propiedades a altas temperaturas.

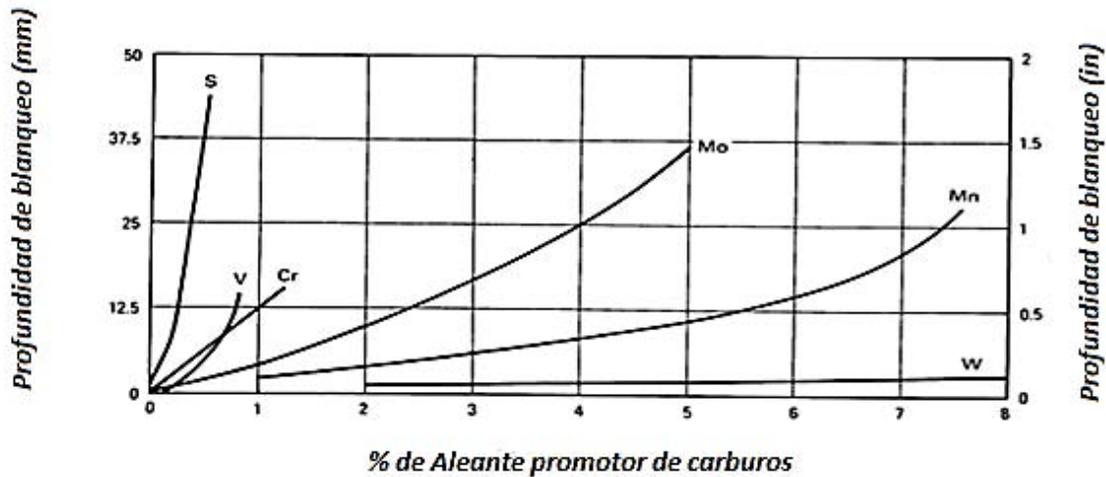


Figura 2.2. Gráfica del % de aleante promotor de carburos vs profundidad de blanqueo en mm ó in. [1]

En los hierros de bajos contenidos de elementos aleantes la tendencia al blanqueo depende del carbón equivalente, es decir, del balance entre el carbono y el silicio, además de la inoculación. [1]

Los elementos aleantes modifican también como en los aceros, la situación de los puntos críticos y además ejercen una acción muy importante y compleja sobre la grafitización.

En la Tabla 2.2 se señala la influencia que los diversos elementos aleados ejercen sobre la formación del grafito y de los carburos y sobre las características de la matriz, y en la tabla 2.3 se señala la influencia que tiene sobre los puntos críticos.

Elementos como el Cr, Mn y Mo son formadores de carburos, por lo que son elementos que tienden a formar fundición blanca en vez de gris o nodular y dificultan la grafitización.

También es interesante señalar la acción que esos elementos ejercen sobre la estabilidad del hierro gamma ( $\gamma$ ) ó de la austenita y sobre el hierro alfa ( $\alpha$ ) ó ferrita. El níquel, el manganeso y el cobre aumentan la estabilidad de la austenita y

favorecen la formación de una matriz perlítica. El silicio, el aluminio, y también el molibdeno (este en muy pequeña proporción) aumentan la estabilidad de la ferrita y favorecen la formación de fundiciones o hierros de matriz ferrítica.

En la segunda columna de la Tabla 2.2, se dan a título de orientación los coeficientes relativos del poder grafitizante de diversos elementos que señalan el valor de su influencia comparada con la del silicio.

Tabla 2.2. Influencia de los elementos de aleación en los constituyentes de las fundiciones. [3]

<b>Elemento</b>	<b>Grafitización y coeficientes de grafitización</b>	<b>Efecto sobre los carburos a alta Temperatura</b>	<b>Efecto en la estructura de grafito</b>	<b>Efecto en el carbono combinado de la perlita</b>	<b>Efecto que produce en la matriz</b>
<b>C</b>	Favorece	Decrece estabilidad	Engruesa	Decrece fuertemente	Ablanda y favorece la formación de ferrita
<b>Si</b>	Favorece +1	Decrece estabilidad	Engruesa	Decrece fuertemente	Ablanda y favorece la formación de ferrita
<b>Al</b>	Favorece +0.5	Decrece estabilidad	Engruesa	Decrece fuertemente	Ablanda y favorece la formación de ferrita
<b>Ti</b>	Favorece +0.4	Decrece estabilidad	Afina fuertemente	Decrece	Ablanda y favorece la formación de ferrita
<b>Ni</b>	Favorece +0.35	Decrece ligeramente estabilidad	Afina ligeramente	Decrece y estabiliza la perlita	Afina la perlita y da dureza
<b>Cu</b>	Favorece +0.20	Indiferente	Indiferente	Decrece ligeramente	Da dureza
<b>Mn</b>	Se opone -0.25	Estabiliza	Afina ligeramente	Aumenta	Afina la perlita y da dureza
<b>Mo</b>	Se opone -0.30	Indiferente	Afina fuertemente	Aumenta	Afina la perlita y da dureza
<b>Cr</b>	Se opone -1	Estabiliza fuertemente	Afina ligeramente	Aumenta	Afina la perlita y da dureza
<b>V</b>	Se opone -2.5	Estabiliza fuertemente	Afina	Aumenta	Afina la perlita y da dureza

Tabla 2.3. Influencia de los elementos de aleación en la situación de los puntos críticos del diagrama Fe-Cg. [3]

<i>Modificación que se produce</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Al</i>	<i>Mo</i>
<b>Desplazamiento del punto eutéctico</b>	Hacia la derecha	Hacia la derecha	Hacia la izquierda	Hacia la izquierda	---	---
<b>Desplazamiento de la T° eutectoide</b>	Hacia arriba	Hacia abajo	Hacia abajo	Hacia abajo	Hacia arriba	
<b>Templabilidad</b>		Aumenta		Aumenta	Reduce	Aumenta
<b>Desplazamiento del punto eutectoide</b>	Hacia la izquierda					

### 2.1.1 El Cromo

Es un elemento alfégeno, que forma aleaciones sustitucionales en el hierro alfa ( $\alpha$ ) y aumenta la temperatura  $A_3$ , por lo que eleva la temperatura de austenización al incrementar su contenido, disminuye la región gamma ( $\gamma$ ), por lo que la solubilidad de carbono es menor.

El cromo generalmente se presenta en cantidades inferiores a 0.10% como un elemento residual en los materiales de carga. Es a menudo añadido para mejorar la dureza y la resistencia del hierro nodular, y para ello, el nivel de cromo se adiciona entre 0.20 y 0.35%, más allá de este rango, es necesario añadir un grafitizante para evitar la formación de carburos.

Al igual que el manganeso y molibdeno, este segrega en los límites de las celdas eutécticas, y promueve la formación de carburos ( $Fe_3C$ ) en el eutéctico y eutectoide.

En un hierro colado, cuando una cantidad de cromo es combinada con manganeso, se presenta perlita en el carburo, por lo cual la austenización requiere de un mayor tiempo. Carburo o cementita usualmente se refiere a  $Fe_3C$ . En los hierros, los carburos (por ejemplo carburos de cromo) forman una fase con la cementita y reemplaza los átomos de hierro en la estructura cristalina, es decir forman  $(Fe, Mn, Cr, V, Ti)_3C$ . Estos carburos formados tienen un enlace atómico muy fuerte con los

átomos de carbono. A contenidos mayores a 1% promueve la formación de carburos muy estables difíciles de disolver.

Las tres mayores características del cromo en los hierros colados son:

- Forma carburos aleados
- Aumenta la resistencia a la corrosión
- Estabiliza la estructura en aplicaciones a altas temperaturas

En porcentajes bajos, por lo general no mayor a 3% de cromo, éste tiene poco o ningún efecto sobre la templabilidad, principalmente por que la mayor parte del cromo está ligado a carburos del tipo  $M_3C$ . Sin embargo el cromo hace influir la finura y dureza de la perlita, y tiende a aumentar la cantidad de la dureza de los carburos. En consecuencia a menudo se agrega cromo al hierro gris o nodular para que los requisitos de resistencia se puedan cumplir, sobre todo en las secciones pesadas. Además, porcentajes relativamente bajos de cromo se utiliza para mejorar la dureza y la resistencia a la abrasión.

Cuando el contenido de cromo en el hierro es mayor que a 10% se forman carburos del tipo  $M_7C_3$  en lugar del tipo  $M_3C$  que predomina en el contenido inferior de cromo. En contenidos de cromo inferiores el carburo  $M_3C$  forma la matriz. Debido a las características de solidificación, el hierro eutéctico contiene carburos  $M_7C_3$  que son más fuertes y resistentes que los hierros que contienen carburos  $M_3C$ . [1]

Los hierros colados resistentes a la abrasión son específicamente aleados con cromo para producir grandes cantidades de carburo, por ejemplo, los hierros blancos Ni-Hard. Uno de los beneficios del cromo es que causa carburos en lugar de grafito que es la fase estable rica en carbono en la fase eutéctica. Grandes cantidades de cromo de 10% o más se convierte estable el carburo  $M_7C_3$  en la fase rica en carbono de la reacción eutéctica.

Para el desarrollo de resistencia al efecto de reblandecimiento por el calor y la protección contra la oxidación, el cromo es el elemento más eficaz. Estabiliza el carburo de hierro y por lo tanto previene la descomposición de carburo a

temperaturas elevadas; 1% de Cr da una protección adecuada frente a la oxidación hasta aproximadamente 760°C en muchas aplicaciones, para temperaturas por encima de 760° los contenidos de Cr de hasta 5.5% es encontrado en hierros nodulares austeníticos para aumentar la resistencia a la oxidación.

### **2.1.2 Clasificación de las fundiciones aleadas.**

Las fundiciones de baja y media aleación, que se caracterizan por tener pequeñas cantidades de Ni, Cr, Mo y Cu, en (porcentajes inferiores a 5%), son fundiciones de alta resistencia a la tracción, muy superior a la de las fundiciones ordinarias. También pertenecen a este grupo de fundiciones de baja aleación las fundiciones con 1 a 2 % de Cr resistentes al calor y las fundiciones martensíticas muy resistentes al desgaste, y las fundiciones de alta aleación que agrupan todas las demás clases. En esta familia se suelen agrupar las fundiciones muy resistentes al desgaste, al calor y a la corrosión y cuya microestructura suele ser austenítica o ferrítica, las cuales corresponden generalmente a los hierros blancos aleados (Ni-Hard). [3]

### **2.1.3 Formación de Carburos, Factor Cinético y Termodinámico**

Existen dos factores que favorecen la formación de carburos en las fundiciones de hierro: el cinético y el termodinámico. El factor cinético está referido al hecho que una alta velocidad de enfriamiento tiende a producir fundición blanca (con carburos ledeburíticos), mientras que el enfriamiento lento favorece la formación de grafito. El factor termodinámico está relacionado con la variación de composición química originada por la microsegregación que ocurre durante la solidificación. Los elementos grafitizantes (Si, Ni, Cu) varían las temperaturas del eutéctico estable y metaestable, reduciendo la posibilidad de formación de carburos ledeburíticos, estos elementos segregan hacia el interior de las celdas eutécticas, por lo que su contenido es menor en las zonas intercelulares. En cambio los elementos formadores de carburos (Cr, Mo, Mn, V, Ti, etc.), que disminuyen la diferencia de temperatura entre el eutéctico estable y el metaestable, segregan hacia las zonas

intercelulares, pudiendo llegar a formar carburos intercelulares aleados y/o ledeburita. Para evitar éste fenómeno, es recomendable no solo reducir los niveles de elementos formadores de carburos, sino además dispersar al máximo la microsegregación aumentando la velocidad de solidificación y acortando a la vez las distancias de difusión mediante la reducción en el espaciado entre nódulos de grafito asociado al incremento del conteo nodular. Ambos efectos se presentan cuando se produce fundición esferoidal de espesor delgado. [8]

## **2.2 Efecto de los elementos aleantes y del Silicio en las temperaturas eutécticas estables y metaestables.**

Los elementos aleantes, especialmente los que son promotores de carburos, provocan que las líneas de transformación tanto eutéctica como eutectoide, no sea una sola temperatura, sino que sea en un rango de temperaturas. Es decir generan un campo de temperaturas de transformación eutéctica y eutectoide. Como se puede notar en la Figura 2.3, al aumentar la cantidad de silicio se produce un cambio notable en las temperaturas eutécticas de los diagramas estable y metaestable.

### **2.2.1 Efecto del Silicio.**

Con el incremento del Silicio, la temperatura de equilibrio es elevada y la temperatura metaestable decrece, como en la figura 2.3. El Silicio eleva marcadamente la temperatura eutectoide lo cual es significativamente beneficioso para la formación de ferrita [7] [4]

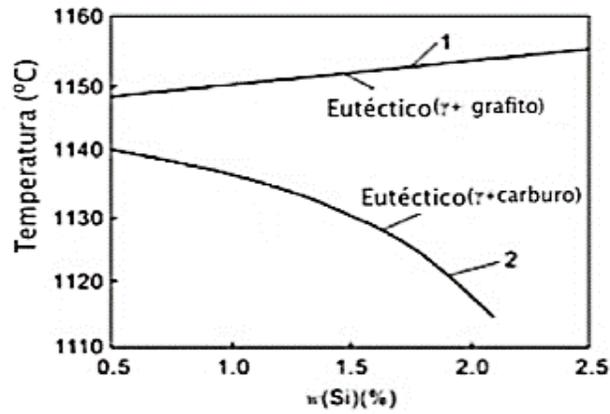


Figura 2.3. Influencia del Si en la temperatura eutética. 1. Temperatura estable del sistema al equilibrio ( $\gamma$ +grafito), 2. Temperatura metaestable del sistema ( $\gamma$ +carburo). [8]

La figura 2.4 muestra el efecto del contenido de silicio en el sistema Fe-C-Si en las líneas de transformación eutética y eutectoide, se observa que estas temperaturas incrementan al aumentar la cantidad de este elemento.

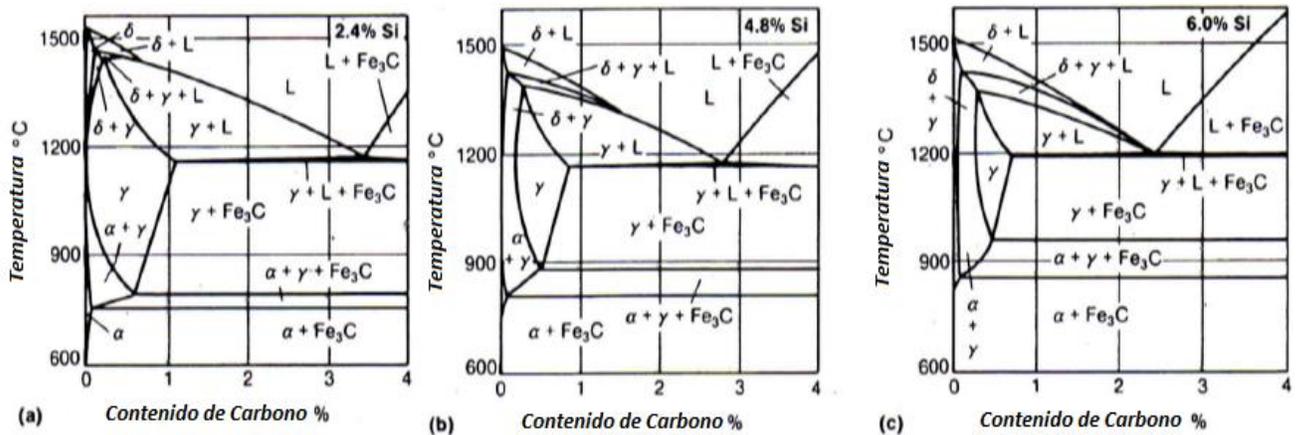


Figura 2.4. Efecto del contenido de Silicio en las líneas de solubilidad y temperaturas de equilibrio del sistema Fe-Cg. [2]

## 2.2.2 Efecto de un tercer elemento (Fe-Cg-Si-X)

En el caso de la influencia de un tercer elemento en el intervalo eutéctico estable (TEE)-metaestable (TEM) los elementos que incrementan el intervalo promueven la formación de grafito mientras que los que decrecen el intervalo promueven la formación de carburos. Basada en su influencia específica en el intervalo (TEE-TEM), un tercer elemento puede ser clasificado en los siguientes cuatro grupos.

- Fuertes grafitizadores que incrementa TEE y decrece TEM como el Si, Al, Ni, Cu (a)
- Débiles grafitizadores que decrece ambas TEE y TEM pero incrementa el intervalo general (TEE-TEM) como P y As (b)
- Fuertes estabilizadores de carburos que decrece TEE pero incrementa TEM como Cr, V y Mn (c)
- Débiles estabilizadores de carburos que decrecen ambas TEE y TEM, como Mo y W (d)

La Figura 2.5 muestra los cuatro casos citados.

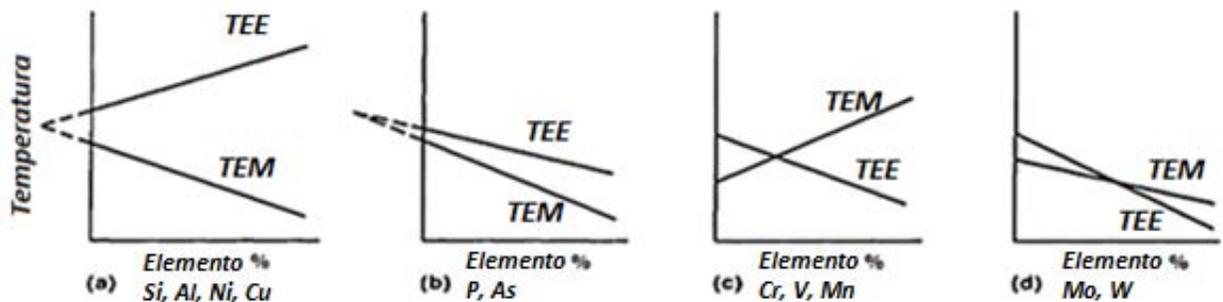


Figura 2.5. Clasificación de la influencia de un tercer elemento en el sistema Fe-Cg-Si-X en donde se promueve la tendencia a la formación grafito/carburos y la influencia en las temperaturas TEE y TEM. [2]

La Figura 2.6 muestra la influencia del % Cr, Si y V en las temperaturas eutécticas estable y metaestable.

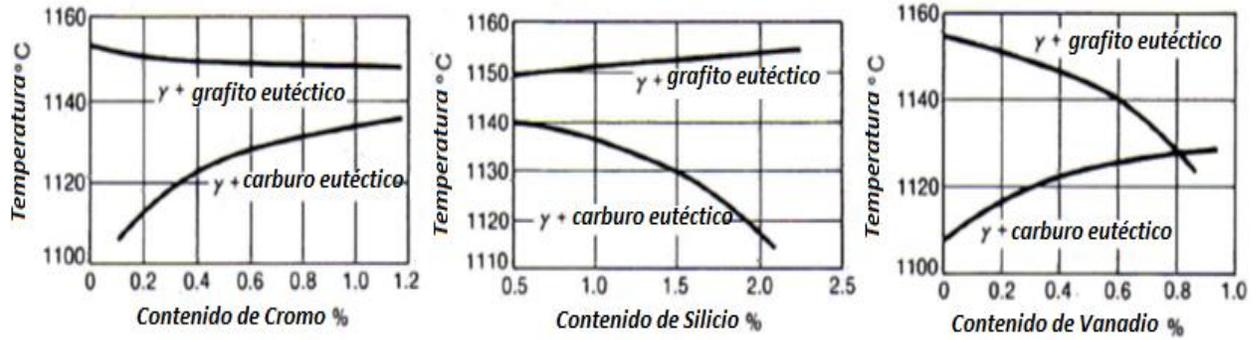


Figura 2.6. Influencia del %Cr, %Si y %V en las temperaturas eut\acute{e}cticas. [2]

Los elementos de aleaci3n provocan que las temperaturas de transformaci3n eut\acute{e}ctica en los diagramas de fase estable y metaestable ocurran a una temperatura m\acute{a}s alta o m\acute{a}s baja dependiendo el caso, este efecto se muestra en la Figura 2.7. [1]

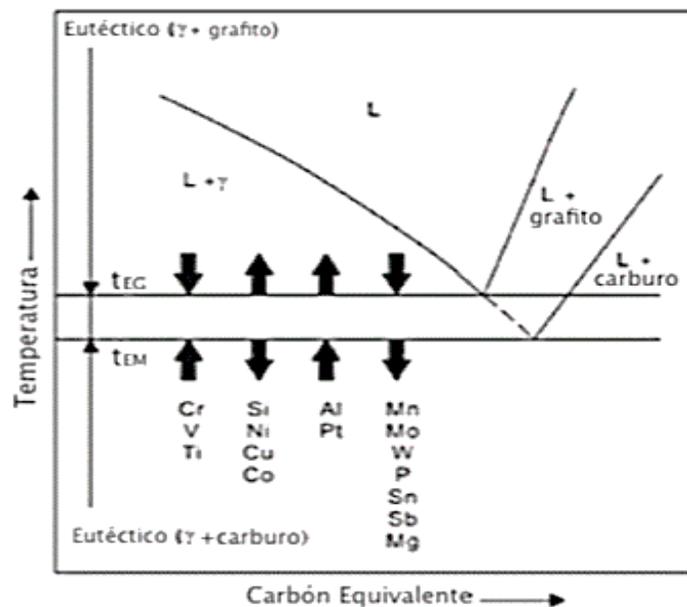


Figura 2.7. Efecto de los elementos de aleaci3n en la temperatura eut\acute{e}ctica estable y metaestable. [8]

### 2.2.3 Ecuaciones Termodinámicas para la determinación de las temperaturas eutécticas estables y metaestables con la influencia de los elementos de aleantes.

Las temperaturas de transformación eutéctica en los sistemas Fe-Cg y Fe-Fe<sub>3</sub>C para varios aleantes pueden ser calculadas usando las siguientes ecuaciones y la siguiente tabla.

$$TEE(\gamma + Cg) = 1154 + \%Si * fSi + \%Mn * fMn + \%Cr * fCr + \%Cu * fCu + \%Al * fAl \quad \text{Ec. (1)}$$

$$TEM(\gamma + Fe_3C) = 1148 + \%Si * fSi + \%Mn * fMn + \%Cr * fCr + \%Cu * fCu + \%Al * fAl \quad \text{Ec. (2)}$$

Tabla 2.4. Coeficientes de equilibrio de partición que determinan la influencia de un tercer elemento X sobre las temperaturas eutécticas en el sistema Fe-Cg-Si-X. [5]

Coeficiente del elemento	Valor Metaestable (TEM)	Valor Estable (TEE)
<i>fSi</i>	-10, 20	4
<i>fCu</i>	-2.3	5
<i>fAl</i>	-15	8
<i>fCr</i>	7	-
<i>fMn</i>	3	-2
<i>fNi</i>	-6	4
<i>fV</i>	6-8	-
<i>fP</i>	-37	-30

Donde la *TEE* y la *TEM* son las temperaturas de transformación (°C) en los sistemas estable Fe-Cg y metaestable Fe-Fe<sub>3</sub>C después de considerar el efecto de los elementos aleantes respectivamente; % X es la composición química del elemento en el hierro y *fX*= los coeficientes de equilibrio de partición que son relacionados con las variaciones de las temperaturas eutécticas en los sistemas Fe-Cg y Fe-Fe<sub>3</sub>C de acuerdo al porcentaje en peso de los elementos respectivamente.

1154°C es la temperatura de la transformación eutéctica del sistema estable y 1148°C es la temperatura de la transformación eutéctica del sistema metaestable cuando no está aleado con ningún elemento. [5]

### 2.3 Análisis Térmico y Velocidad de enfriamiento.

La velocidad de enfriamiento como la composición química pueden influir significativamente en la microestructura de colada y por lo tanto las propiedades mecánicas. La velocidad de enfriamiento está en función del tamaño de la sección.

Al incrementar la velocidad de enfriamiento, se refinará el tamaño de grafito (por ejemplo en un hierro nodular, el tamaño de nódulo se presentará muy pequeño) y es posible que en la microestructura se llegue a formar una matriz perlítica y con carburos ledeburíticos, esto tendrá como consecuencia un incremento en la dureza y una disminución en el porcentaje de elongación.

Por lo tanto la composición química deberá ajustarse correctamente de tal manera que proporcione el potencial de grafitización necesario para una velocidad de enfriamiento dada. Para una cierta composición química mientras el espesor de la pieza aumente, el grafito se engruesa y la proporción de perlita/ferrita disminuirá lo que se refleja en menor resistencia y dureza.

Los carburos formados por enfriamiento rápido se producen durante las primeras etapas de solidificación, cuando ocurren en condiciones de metaestabilidad. Los hierros más susceptibles de producir carburos por enfriamiento rápido son los hierros que tienen bajo carbón equivalente, o son las que presenta valores bajos de índice de saturación de carbono y aquellas en que las condiciones de nucleación no sean las adecuadas.

En la Figura 2.8 se muestran las curvas de enfriamiento obtenidas para un hierro gris, un hierro moteado y un hierro blanco. Cuando el subenfriamiento y el final de la solidificación se produce por debajo de la temperatura eutéctica estable y por arriba de la temperatura eutéctica metaestable se forma un hierro gris (b). Cuando el subenfriamiento se da por debajo de la temperatura eutéctica metaestable pero el final de la solidificación se lleva a cabo por arriba de la temperatura metaestable y debajo de la estable, se obtiene un hierro moteado (c) y (d) y cuando el subenfriamiento como el final de la solidificación están por debajo de la temperatura eutéctica metaestable se forma un hierro blanco (e) de esta manera se puede explicar porque las velocidades de enfriamiento siguen el diagrama Fe-Fe<sub>3</sub>C. [7] [4]



# CAPÍTULO 3

## “DESARROLLO EXPERIMENTAL”

## CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe con detalle todo el desarrollo experimental realizado para esta tesis.

### 3.1 Condiciones de fabricación del hierro nodular grado 120-90-02 aleado con 1.5, 2 y 2.5 % de cromo

La Tabla 3.1 muestra la composición química por norma ASTM de un hierro nodular 120-90-02.

**Tabla 3.1. Composición química del H.N 120-90-02.**

<b>%C</b>	<b>%Si</b>	<b>%Mn</b>	<b>%P</b>	<b>%S</b>	<b>%Cr</b>	<b>%Ni</b>	<b>%Cu</b>	<b>%Mg</b>
3.5-3.8	2.2-2.7	0.6 máx.	0.05 máx.	0.015 máx.	1.5, 2.0 y 2.5	----	0.2-0.5	0.045

Para la fabricación del hierro aleado con cromo se tomaron las siguientes condiciones.

- **Carga total a fundir en el horno de inducción sin núcleo:** 50 kg. *\*Se hizo el balance utilizando como elemento crítico el azufre, el cual se manejó de acuerdo a la especificación (0.015% máx.)*
- **Capacidad de olla de colada:** 20.2 kg.
- **Nivel de inoculación total:** 0.25 % base Silicio.
- **Métodos de inoculación: Temprana y tardía.**
  - ❖ **Inoculación temprana:** 0.15% base silicio. *\*Para calcular la cantidad de inoculante se tomó como base de cálculo el metal demandado por la olla de colada.*

- ❖ Inoculación tardía o post inoculación: 0.1% base silicio. *\*Para calcular la cantidad de inoculante se tomó como base de cálculo el metal demandado por la pieza, considerando que se efectuará una Post-inoculación.*
- **Nivel de nodularización (%Mg residual):** 0.045%. *\*Para calcular la cantidad de nodulizante la base de cálculo es la capacidad de la olla de colada.*
- **Método de nodularización:** Sándwich. *\*(Se consideró la eficiencia del magnesio residual del 40%).*

Las materias primas primarias y secundarias (de ajuste) y ferroaleaciones para los tratamientos al metal líquido fueron las siguientes:

- **Materias primas primarias (chatarras), para el balance de carga:**

En la Tabla 3.2 y 3.3 se presenta la composición química de la chatarra 1 y 2 usadas en la fusión.

Tabla 3.2. Composición química del hierro colado (chatarra 1).

<b>%C</b>	<b>%Si</b>	<b>%Mn</b>	<b>%P</b>	<b>%S</b>	<b>%Cr</b>	<b>%Cu</b>	<b>%Mo</b>	<b>%Mg</b>
3.7	1.95	0.41	0.012	0.019	0.536	0.17	<0.05	----

Tabla 3.3. Composición química del acero bajo carbono (chatarra 2).

<b>%C</b>	<b>%Si</b>	<b>%Mn</b>	<b>%P</b>	<b>%S</b>	<b>%Cr</b>	<b>%Mo</b>	<b>%Ni</b>	<b>%Al</b>	<b>%Co</b>
0.095	0.05	0.36	0.006	0.01	0.014	0.03	0.02	0.06	0.006
<b>%Cu</b>	<b>%Nb</b>	<b>%Ti</b>	<b>%V</b>	<b>%Pb</b>	<b>%Fe</b>				
0.03	----	0.003	-----	0.005	balance				

- **Materias primas secundarias o de ajuste:**

A continuación se muestra los materiales de ajuste y ferroaleaciones.

- ❖ Recarburante (99.8 %C, 0.008 %S, 0.1 % de cenizas).
- ❖ Cobre (100% Cu).
- ❖ FeCr (65 %Cr) y FeMn (75 %Mn).
- ❖ FeSi (75%) *\*Este FeSi también se empleó como inoculante.*
- ❖ FeSiMg (45.43 %Si y 6.42 %Mg) *\* Noduloy*

### 3.2 Fabricación de moldes tipo “Y”

Se diseñó y fabricó la caja de moldeo y el modelo del bloque tipo “Y” a base de madera para la fabricación de los moldes de arena. En la Figura 3.1 se muestran las cajas y el modelo, en la Figura 3.2 se muestra las dimensiones correspondientes del bloque tipo “Y”.



Figura 3.1. Caja de moldeo y modelo de bloque “Y”

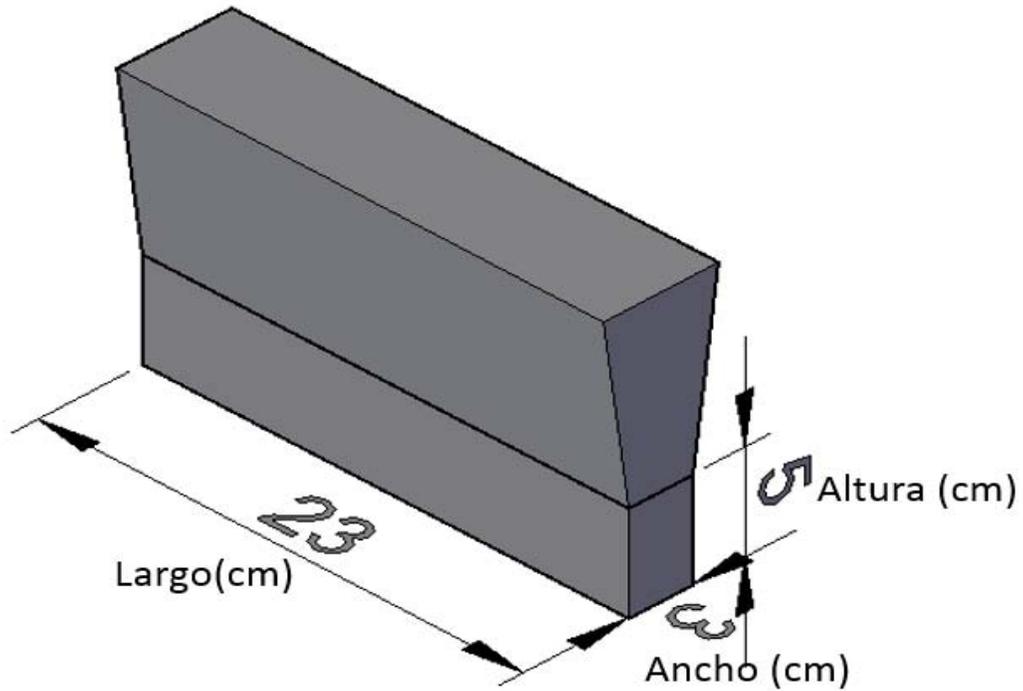


Fig. 3.2 Dimensiones del bloque "Y" utilizado

Posteriormente los moldes se elaboraron de arena con silicato- $\text{CO}_2$ .

Antes de endurecer con  $\text{CO}_2$  se perforaron dos orificios en el molde con la finalidad de introducir ahí los termopares para el análisis térmico, uno en la posición de la sección intercara metal/molde (a 1 cm) y el otro en la posición de la sección central del bloque a la altura del centro geométrico del bloque en ambos casos, en la Figura 3.3 se muestra el esquema.

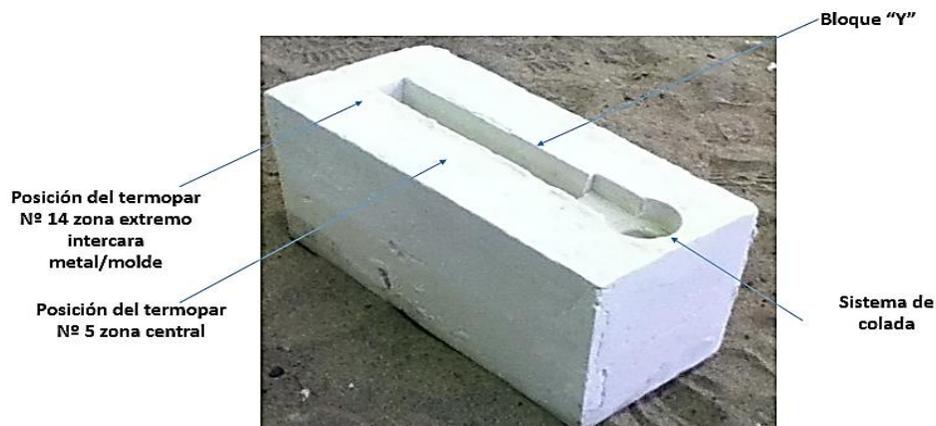


Figura 3.3. Molde de silicato  $\text{CO}_2$

### 3.3 Técnica de Fusión

Para la obtención del hierro nodular aleado con cromo se utilizó el horno de inducción eléctrico sin núcleo con capacidad de 100 Kg mostrado en la Figura 3.4



Figura 3.4. Horno de inducción.

Antes de la fusión se realizó el balance de carga de acuerdo a las condiciones de fabricación antes mencionadas en la sección 3.1 en lo que conlleva al cálculo de cantidad de chatarras introducidas, de materiales de ajuste y de materiales para el tratamiento al metal líquido.

Los pasos a seguidos en la Técnica de Fusión fueron (Ver Figura 3.5):

1. *Balance de carga*
2. *Acondicionamiento de la chatarra*
3. *Acondicionamiento del horno*
4. *Secuencia de carga*
5. *Escoriar y checar la composición química preliminar*
6. *Ajuste de carga con ferroaleaciones*
7. *Alcanzar temperatura de trabajo*
8. *Escoriar y tratamiento al metal líquido (inoculación y nodularización)*
9. *Composición química final*
10. *Checar temperatura de colada y vaciado a la olla*
11. *Escoriar, vaciado a moldes y post-inoculación*
12. *Desmolde, cepillado y limpieza de la pieza*



Figura 3.5. Técnica de fusión (vaciado a la olla y a moldes)

### 3.4 Análisis térmico

Anteriormente al proceso de la técnica de fusión se instaló el equipo de adquisición de análisis térmico que consistió en ubicar los termopares tipo K en los orificios realizados previamente en cada molde y así conectarlos en cada canal del adquisidor de datos para el registro de la información de análisis térmico a la computadora. Posteriormente del vaciado del metal líquido a moldes este adquisidor se activó para que captara la solidificación y enfriamiento del metal registrando los datos de temperatura contra tiempo (Ver Figura 3.6).



Figura 3.6. Sistema de adquisición conectado a moldes y vista superior del molde con el metal solidificado.

Una vez obtenidos los registros de datos por el sistema de adquisición se procedió a realizar las curvas de análisis térmico en una hoja de Excel, para la determinación y análisis de las temperaturas eutécticas estables y metaestables y su respecto desplazamiento con el incremento de cromo en el hierro nodular. Adicionalmente se obtuvo la curva correspondiente para el hierro sin cromo.

### 3.5 Análisis Metalográfico

Se cortó el sistema de colada y la zona del alimentador ó mazarota para dejar la región rectangular inferior del bloque como se muestra en las Figuras 3.7



Figura 3.7. Bloque “Y” antes del corte (imagen izq.) y después del corte (imagen der.)

Ya obtenido el bloque rectangular se procedió a cortar dos secciones ubicadas justamente en las zonas de posición de los termopares por cada bloque y para cada nivel de cromo como se muestra en la Figura 3.8.

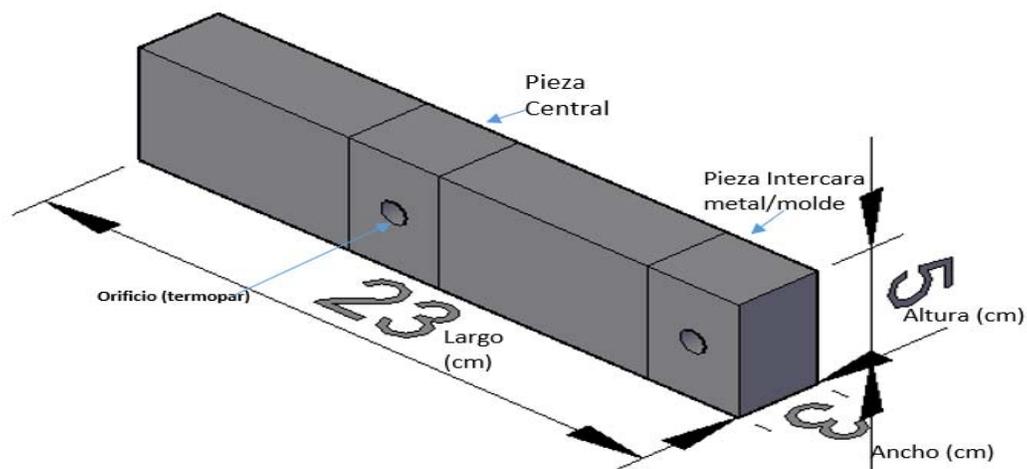


Figura 3.8. Esquema del corte de las secciones en las zonas del termopar que fueron evaluadas.

Una vez cortadas las secciones de trabajo se comienza con la preparación metalografica de estas (Ver Figura 3.9).



Figura 3.9. Secciones de trabajo (2 secciones por cada nivel de cromo).

**Los pasos a seguir de la preparación metalográfica de cada sección o piezas fueron:**

1. Desbaste grueso y fino
2. Pulido con alúmina de 0.3 micras en paño fino y secado
3. Evaluación de las piezas para evaluar el tamaño de nódulo, densidad de nódulos, % de nodularidad a 100X de aumentos de acuerdo a los patrones AFS
4. Ataque químico con nital 3 para revelar la matriz e identificar las fases y microconstituyentes

**Toma de imágenes para evaluación de los patrones y atacadas químicamente:**

1. Todas las imágenes tomadas en esta tesis fueron capturadas mediante el software Infinty Analyze
2. Después de evaluar las imágenes sin ataque químico, se tomaron imágenes a 100x en cada pieza o sección de los bloques rectangulares en las zonas centrales y en la zona de la frontera a la altura del termopar para observar la diferencia microestructural de estas zonas
3. Para el ataque químico se procedió a tomar fotos a 200X haciendo barridos en las mismas zonas de cada pieza o sección como lo muestra la Figura 3.10.

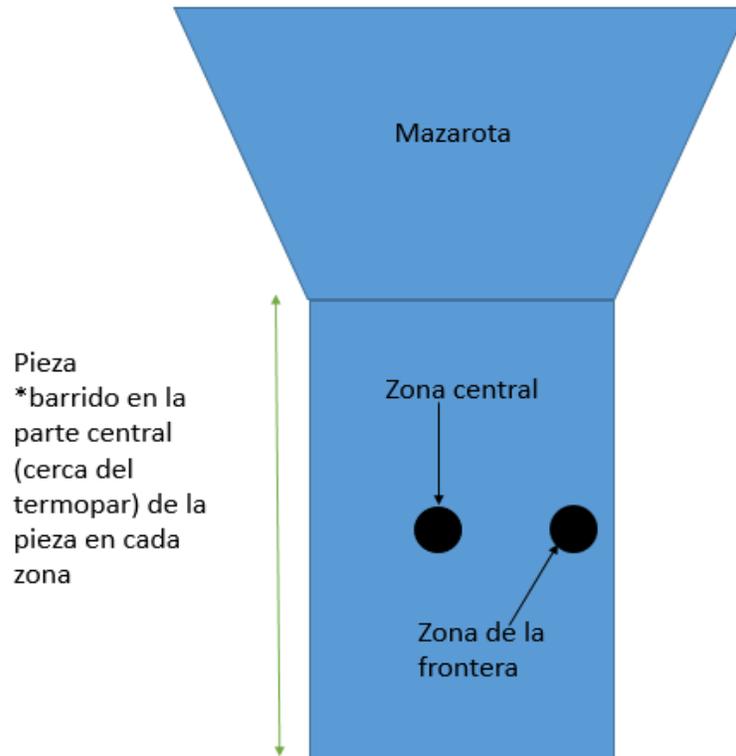
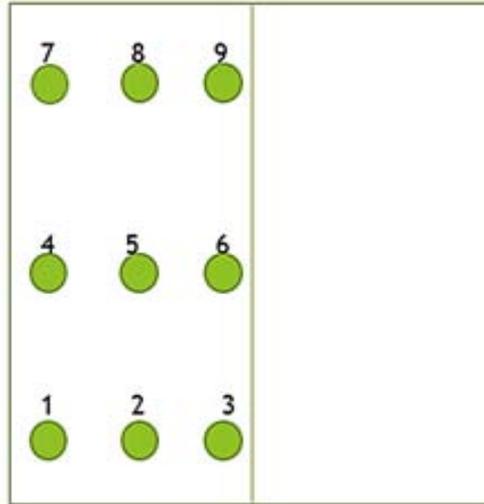


Figura 3.10. Barrido de zonas para la toma de imágenes para las piezas atacadas.

#### **Toma de imágenes y cuantificación de carburos:**

1. Para la cuantificación de carburos fue necesario remover el ataque químico inicial y realizar de nuevo un pulido fino
2. Se preparó el reactivo químico ( 10 mL de  $\text{HNO}_3$  conc., 4 mL de  $\text{HF}_{\text{conc.}}$ , 87 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ ) para obscurecer la matriz de la pieza o sección
3. Se sumergió la superficie pulida durante 3 segundos en el reactivo
4. Se enjuago con agua y posteriormente se secó la muestra
5. Se procedió a tomar imágenes a 100X
6. Se tomaron imágenes en las posiciones de acuerdo a la Figura 3.11
7. Ya obtenidas todas las imágenes se analizaron mediante el software Image Pro Plus para la cuantificación de carburos

Zonas de conteo de carburos en piezas centrales e intercara metal/molde



Barrido de la mitad de la pieza para el análisis del conteo de carburos

Figura 3.11. Posiciones de toma de imágenes para la cuantificación de carburos

# CAPÍTULO 4

## “Resultados y Discusión”

## CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio de este trabajo fue realizado con el fin de encontrar la relación del efecto que presenta el cromo sobre la temperatura eutéctica y su relación con la fracción de carburos precipitados.

### 4.1 Análisis Metalográfico

#### 4.1.1 Carbón equivalente

La composición química del hierro nodular experimental sin cromo grado 120-90-02 fue 3.62 %C, 2.45 %Si, 0.59 %Mn, 0.34 %Cu, 0.13 %Cr, 0.013 %P, 0.02 %S y 0.045 %Mg.

$$CE = C_{total} + \frac{1}{3}(\%Si + \%P) = 4.44$$

Al calcular el valor de carbón equivalente (C.E) para el hierro nodular experimental sin cromo se obtuvo el valor de 4.44 % que corresponde a un hierro nodular ligeramente hipereutéctico. El ser hipereutéctico favorece la formación de carbón grafito (Cg) en el comienzo de la solidificación, la primer zona ubicada en el diagrama de fases Fe-Cg es la de Líquido + Cg en donde inicia la formación de Cg primario como se muestra en la Figura. 4.1.

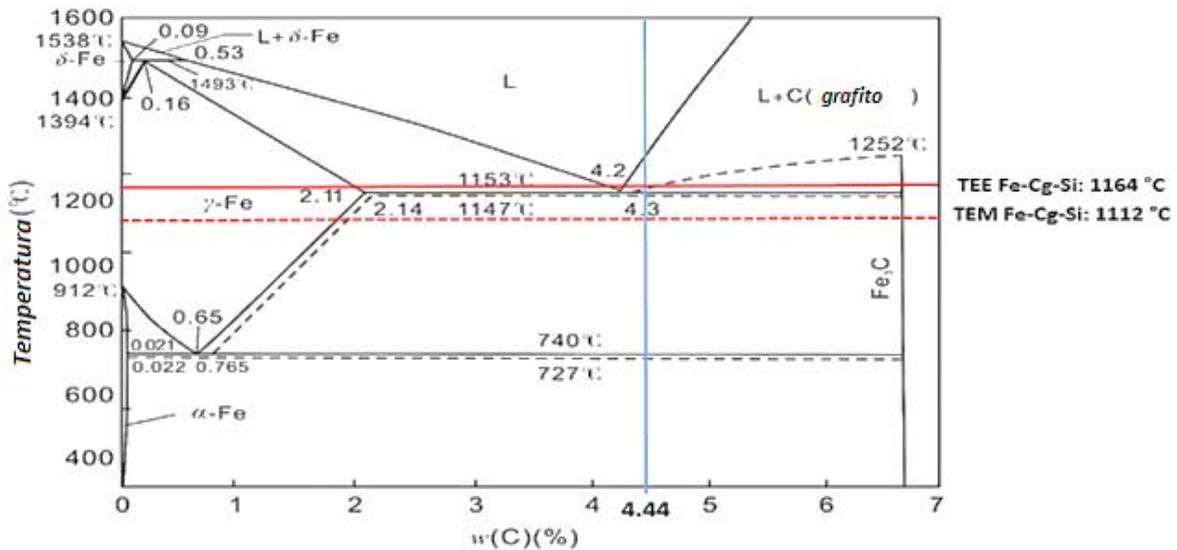


Figura 4.1. Diagrama Fe-Cg que describe la solidificación del H.N hipereutéctico contemplando el efecto del Silicio en la temperatura eutéctica estable TEE (línea continua) y metaestable TEM (línea punteada)

Las cantidades de Cg y Silicio deben ser controladas para evitar grafito flotado, alta tendencia al blanqueado y una contracción excesiva, por lo cual para cada tamaño de espesor en piezas hay un carbón equivalente C.E requerido. Debido a que el bloque “Y” tiene 3 cm de espesor, se tiene un C.E de 4.4, valor que ayuda a contrarrestar la pérdida de Cg y Silicio durante la fusión, y debido al tamaño del espesor evitar que el efecto de la velocidad de enfriamiento pueda repercutir en un blanqueamiento en la microestructura.

#### 4.1.2 Composiciones Químicas Experimentales

En las tablas siguientes (Ver. 4.1 a 4.4) se muestran las composiciones químicas experimentales de los hierros nodulares fabricados; cabe mencionar que en la tabla 4.1 se presenta la composición del hierro nodular sin cromo (grado 120-90-02) que fue fabricado para la tesis en proceso de Marco Quintana proporcionando sus datos de composición y las correspondientes curvas de análisis térmico para la muestra de referencia y de esta manera hacer las comparaciones necesarias con los hierros nodulares aleados con cromo.

Las composiciones químicas se obtuvieron mediante espectrometría de emisión atómica con el equipo marca Spectrolab y se presentan en las tablas de la 4.1 a 4.4.

Tabla 4.1. Composición química del hierro nodular sin alear (de referencia)

% C	% Si	%Mn	% Cr	% Cu	% Ni	% Al	% P	% S	% Mg	<b>C.E</b>
<b>3.620</b>	2.453	0.595	<b>0.1347</b>	0.3377	0.0418	0.0119	0.0129	0.0119	0.0449	<b><u>4.44</u></b>

Tabla 4.2. Composición química del hierro nodular con 1.5% Cr

% C	% Si	%Mn	% Cr	% Cu	% Ni	% Al	% P	% S	% Mg	<b>C.E</b>
<b>3.761</b>	2.485	0.601	<b>1.343</b>	0.3348	0.0416	0.0155	0.0159	0.0208	0.0902	<b><u>4.59</u></b>

Tabla 4.3. Composición química del hierro nodular con 2.0% Cr

% C	% Si	%Mn	% Cr	% Cu	% Ni	% Al	% P	% S	% Mg	<b>C.E</b>
<b>3.824</b>	2.303	0.629	<b>1.951</b>	0.3451	0.0262	0.014	0.0164	0.0185	0.0615	<b><u>4.59</u></b>

Tabla 4.4. Composición química del hierro nodular con 2.5% Cr

% C	% Si	%Mn	% Cr	% Cu	% Ni	% Al	% P	% S	% Mg	<b>C.E</b>
<b>3.783</b>	2.341	0.597	<b>2.485</b>	0.3065	0.0411	0.0158	0.0173	0.0255	0.0864	<b><u>4.57</u></b>

En la composición del hierro nodular sin cromo se observó que todos los elementos están en los rangos especificados de acuerdo a la norma excepto el cromo que de acuerdo a lo máximo permitido es de 0.10% máximo, ver tabla 4.1. Debido a que esta diferencia es poco significativa no tiene efecto en la microestructura.

En las composiciones químicas de los tres hierros aleados se observó que el nivel de magnesio residual está por encima de lo estipulado (Tablas 4.2-4.4), debido a que el cálculo de FeSiMg (Noduloy) se realizó para un nivel de 0.045% de Mg residual por el método del sándwich con una eficiencia del 40% considerando la reactividad de este elemento y su actuación como desoxidante y desulfurante. Para el nivel de 1.5% de cromo el Mg residual fue de 0.09% lo cual está fuera del intervalo que es de 0.03% a 0.08 % de Mg residual intervalo que evita que tenga un efecto en la microestructura, por lo que la eficiencia del método fue mayor al 40% para el hierro aleado con 1.5 % de cromo. En los todos los niveles se consideró el mismo cálculo de nóduloy dando así concentraciones mayores al residual pero dentro del intervalo para 2 y 2.5 % de cromo, lo cual esto conlleva a que la nodularidad está relacionada totalmente con los niveles de magnesio, por lo que en figuras (4.2 a 4.7) se determinó que la nodularidad está entre el 90-100%, obteniendo nódulos con morfología muy esférica característicos del hierro dúctil considerando también la importancia de la inoculación para asegurar una adecuada nodularidad y cantidad de nódulos. Otro aspecto a considerar es que niveles altos de magnesio provocan nódulos de Cg explotado debido a la saturación de este mismo con Cg. El nivel de

magnesio también juega parte importante debido que después de excederse del nivel estipulado este tiende a tener un efecto blanqueador como fuerte elemento promotor de carburos ledeburíticos que para esta presente tesis el efecto de la aparición de carburos juega un papel importante tanto en la microestructura como en el efecto de los elementos aleantes en las líneas de transformación.

#### 4.1.3 Evaluación microestructural

##### 4.1.3.1 Evaluación de grafito

La evaluación de la parte de microestructura fue mediante la comparación con patrones AFS y Norma ASTM 247-67 (anexo III) con las imágenes tomadas sin ataque a 100X en la que se evaluaron en las dos zonas (central y frontera) de cada pieza o sección. En las figuras 4.1 a 4.7 se muestran las imágenes para las tres aleaciones con cromo mostrando la presencia de Cg en forma de nodulos o esferoides de color negro sobre una matriz sin ataque.

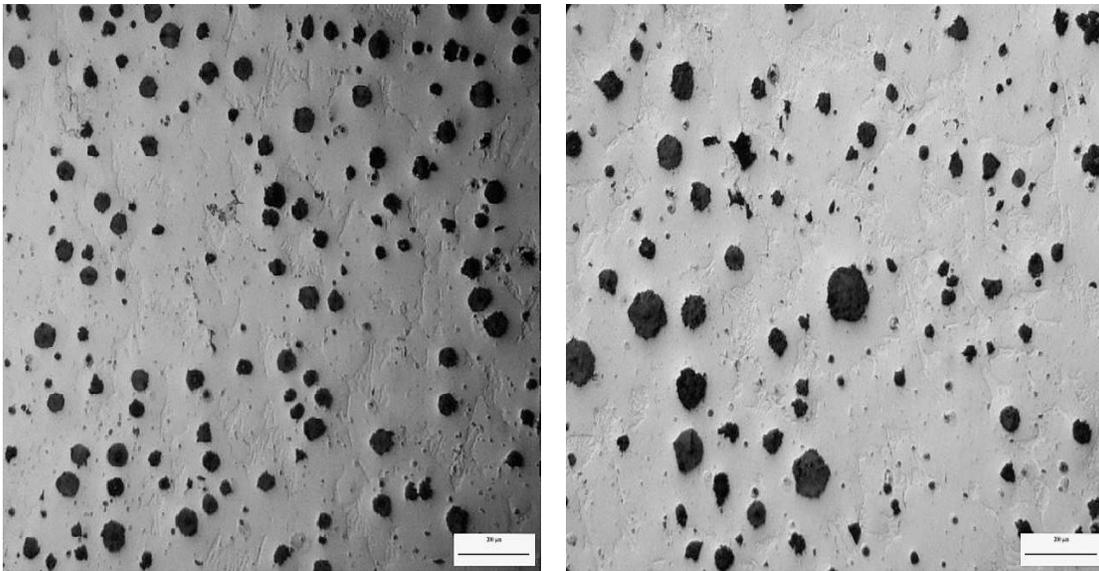


Figura 4.2. Pieza central para la aleación con 1.5 % de Cr, zona de la frontera (Imagen Izq.) y la zona central (Imagen Der.) a 100X, (escala 200 µm)

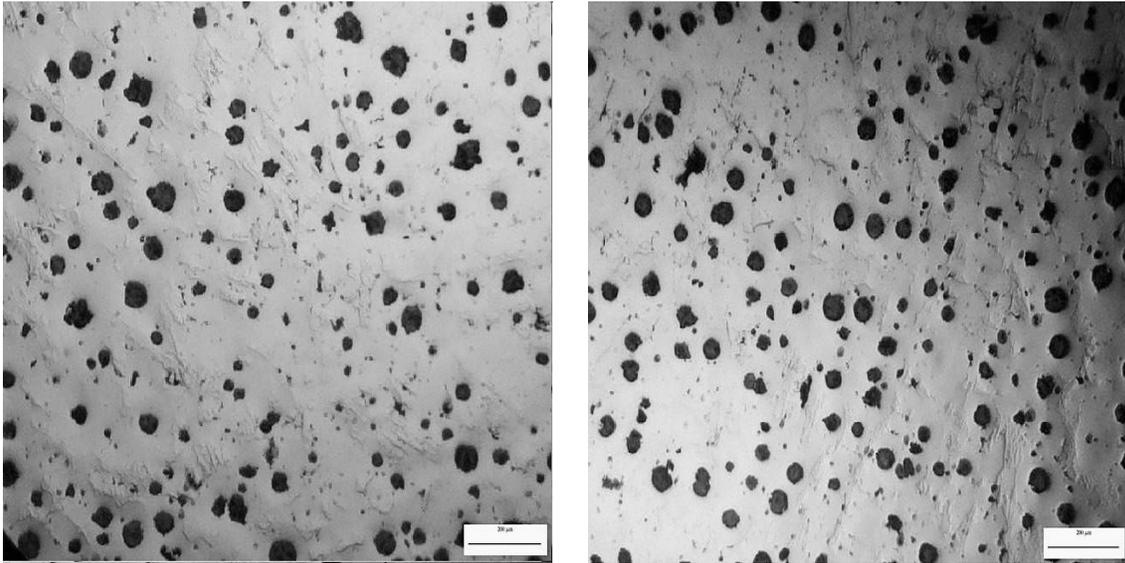


Figura 4.3. Pieza intercara metal/molde para la aleación con 1.5 % de Cr, zona de la frontera (Imagen Izq.) y la zona central (Imagen Der.) a 100X, (escala 200  $\mu\text{m}$ )

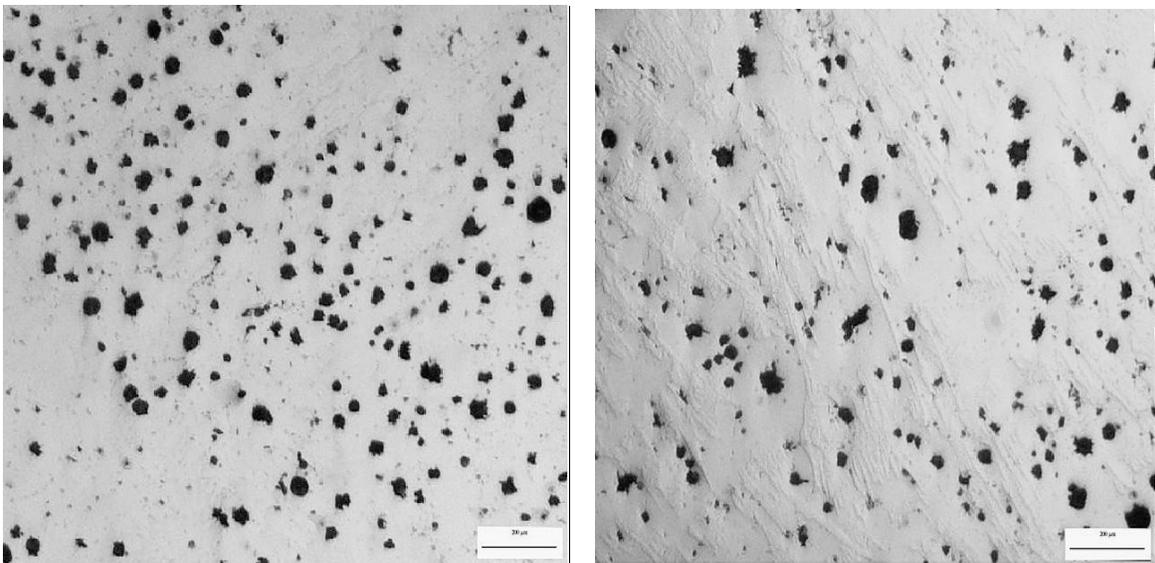


Figura 4.4. Pieza central para la aleación con 2.0 % de Cr, zona de la frontera (Imagen Izq.) y la zona central (Imagen Der.) a 100X, (escala 200  $\mu\text{m}$ )

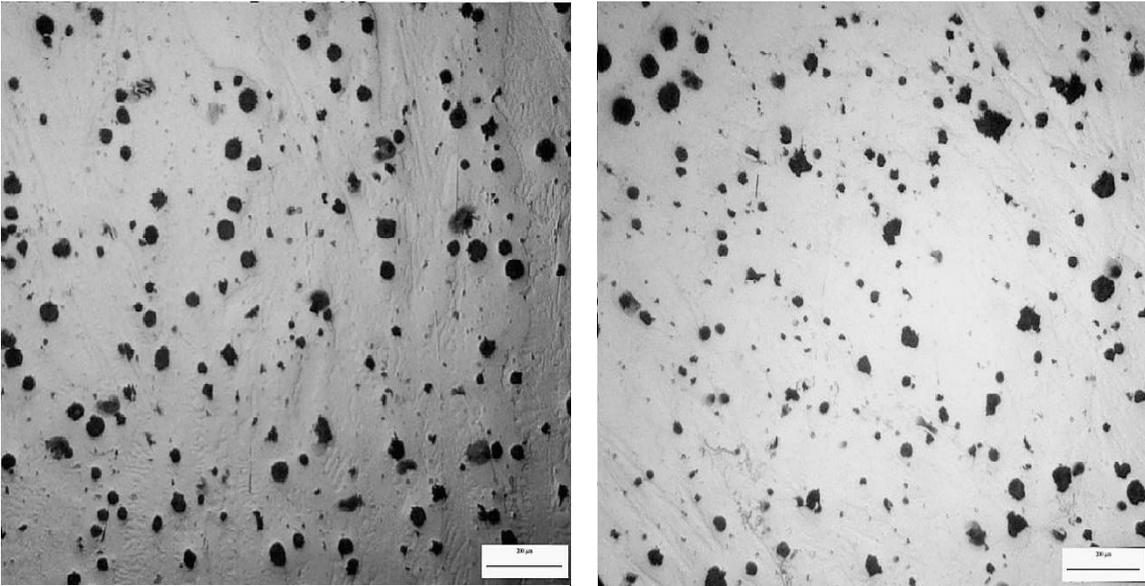


Figura 4.5. Pieza intercara metal/molde para la aleación con 2.0 % de Cr, zona de la frontera (Imagen Izq.) y la zona central (Imagen Der.) a 100X, (escala 200  $\mu\text{m}$ )

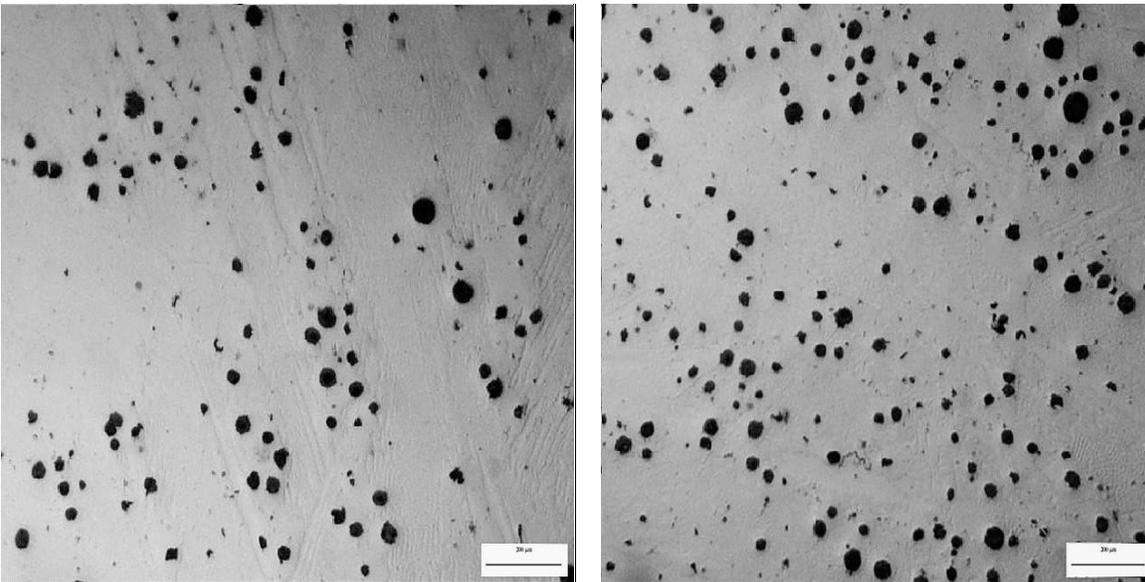


Figura 4.6. Pieza central para la aleación con 2.5 % de Cr, zona de la frontera (Imagen Izq.) y la zona central (Imagen Der.) a 100X, (escala 200  $\mu\text{m}$ )

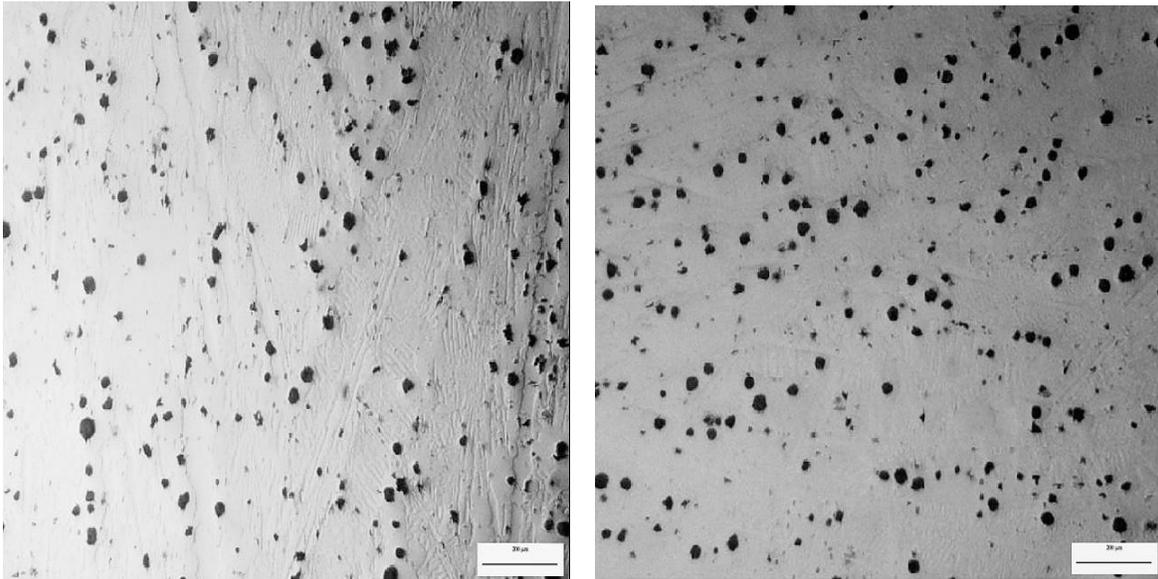


Figura 4.7. Pieza intercara metal/molde para la aleación con 2.5 % de Cr, zona de la frontera (Imagen Izq.) y la zona central (Imagen Der.) a 100X, (escala 200 µm)

Todas las imágenes de la evaluación microestructural reflejaron que el nivel y el procedimiento de inoculación fue correcto ya que en todo el barrido de las piezas se presentó Cg en forma de nódulo debido a que el efecto del inoculante es promover y generar centros de nucleación para inducir a la grafitización, por lo que la densidad o la cantidad de nódulos se vio reflejada en comparación con los patrones entre 100 y 150 nódulos/mm<sup>2</sup> como se muestran en la tablas 4.5 y 4.6, en tanto que también se considera que el efecto de los elementos antigrafitizantes (promotores de carburos) disminuyen este potencial de grafitización perjudicando la cantidad de Cg, o bien degenerando la morfología del nódulo (carburos aleados en zonas intercelulares tocando el Cg).

Un factor a tomar en cuenta es la posición de la pieza o sección respecto al bloque (pieza intercara metal/molde y central) y la posición en la que se evalúa microestructuralmente (zona de la frontera o extremo, zona del termopar o central) ya que en las imágenes presentadas, el tamaño del nódulo varía muy ligeramente respecto a dichas posiciones en las que hay nódulos un cuanto más grandes que otros. Un ejemplo se puede observar en el nivel de 1.5% de cromo (Ver Figuras. 4.2 y 4.3) en las piezas intercara metal/molde ya que unos cuantos nódulos son más

pequeños comparados con los de las piezas centrales, y en estas en la zona central el tamaño es ligeramente mayor que en la zona cercana a la frontera obteniendo un tamaño entre 5 y 6. Esto se debido a que en las zonas cercanas al molde las velocidades de enfriamiento son más rápidas debido a la mayor extracción de calor, haciendo que el Cg tome un tamaño un poco menor en las piezas o secciones del extremo intercara metal/molde, dando así una diferencia ligera en tamaños que se refleja en las imágenes anteriores. Aun así con algunos nódulos más pequeños que otros en la sección antes dicha, el tamaño de nódulo mayoritario pertenece al tamaño 6 en común con los tres niveles de cromo como se presenta en las tablas 4.5 y 4.6.

Tabla 4.5. Evaluación de grafito en la sección extrema intercara metal/molde

<i>Nivel de Cromo y Zona/ Patrones</i>	<i>% de Nodularidad</i>	<i>Densidad de nódulos</i>	<i>Tamaño de nódulo</i>	<i>Tipo de forma de grafito (ASTM A247)</i>
<b>1.5 % de Cr Zona frontera</b>	<b>Entre 90-100%</b>	<b>Entre 100-150 nódulos/mm<sup>2</sup></b>	<b>Tamaño entre 5 y 6 Domina el 6</b>	<b>I</b>
<b>2.0 % de Cr Zona frontera</b>	<b>Entre 90-100%</b>	<b>Entre 100-150 nódulos/mm<sup>2</sup></b>	<b>Tamaño entre 5 y 6 Domina el 6</b>	<b>I</b>
<b>2.5 % de Cr Zona frontera</b>	<b>Entre 90-100%</b>	<b>Entre 100-150 nódulos/mm<sup>2</sup></b>	<b>Tamaño entre 5 y 6 Domina el 6</b>	<b>I</b>
<b>1.5 % de Cr Zona central</b>	<b>Entre 90-100%</b>	<b>Entre 100-150 nódulos/mm<sup>2</sup></b>	<b>Tamaño entre 5 y 6 Domina el 6</b>	<b>I</b>
<b>2.0 % de Cr Zona central</b>	<b>Entre 90-100%</b>	<b>Entre 100-150 nódulos/mm<sup>2</sup></b>	<b>Tamaño entre 5 y 6 Domina el 6</b>	<b>I</b>
<b>2.5 % de Cr Zona central</b>	<b>Entre 90-100%</b>	<b>Entre 100-150 nódulos/mm<sup>2</sup></b>	<b>Tamaño entre 5 y 6 Domina el 6</b>	<b>I</b>

Tabla 4.6. Evaluación de grafito en la sección central

<i>Nivel de Cromo y Zona/ Patrones</i>	<i>% de Nodularidad</i>	<i>Densidad de nódulos</i>	<i>Tamaño de nódulo</i>	<i>Tipo de forma de grafito (ASTM A247)</i>
<i>1.5 % de Cr Zona frontera</i>	<b>Entre 90-100%</b>	<b>Entre 100-150 nódulos/mm<sup>2</sup></b>	<b>Tamaño entre 5 y 6 Domina el 6</b>	<b>I</b>
<i>2.0 % de Cr Zona frontera</i>	<b>Entre 90-100%</b>	<b>Entre 100-150 nódulos/mm<sup>2</sup></b>	<b>Tamaño entre 5 y 6 Domina el 6</b>	<b>I</b>
<i>2.5 % de Cr Zona frontera</i>	<b>Entre 90-100%</b>	<b>Entre 100-150 nódulos/mm<sup>2</sup></b>	<b>Tamaño entre 5 y 6 Domina el 6</b>	<b>I</b>
<i>1.5 % de Cr Zona central</i>	<b>Entre 90-100%</b>	<b>Entre 50-100 nódulos/mm<sup>2</sup></b>	<b>Tamaño entre 5 y 6 Domina el 5</b>	<b>I</b>
<i>2.0 % de Cr Zona central</i>	<b>Entre 85-90%</b>	<b>Entre 100-150 nódulos/mm<sup>2</sup></b>	<b>Tamaño entre 5 y 6 Domina el 6</b>	<b>I</b>
<i>2.5 % de Cr Zona central</i>	<b>Entre 90-100%</b>	<b>Entre 100-150 nódulos/mm<sup>2</sup></b>	<b>Tamaño entre 5 y 6 Domina el 6</b>	<b>I</b>

#### 4.1.3.2 Evaluación de la matriz y de la fracción de carburos precipitados

Para identificar y evaluar la fracción de carburos formada se tomaron imágenes a 200X, revelando la matriz con nital 3, en las zonas indicadas en la figura 3.10.

Las tablas 4.7 y 4.8 muestran las imágenes correspondientes de la microestructura para los tres niveles de cromo mostrando los carburos aleados como placas con terminaciones aciculares de color blanco y los carburos ledeburíticos mediante oscuras islas de perlita rodeados de cementita también blanca sobre una matriz totalmente perlítica con nodulos de Cg.

Tabla 4.7. Microestructuras de las piezas intercara metal/molde para los tres niveles de cromo (escala 100  $\mu\text{m}$ ).

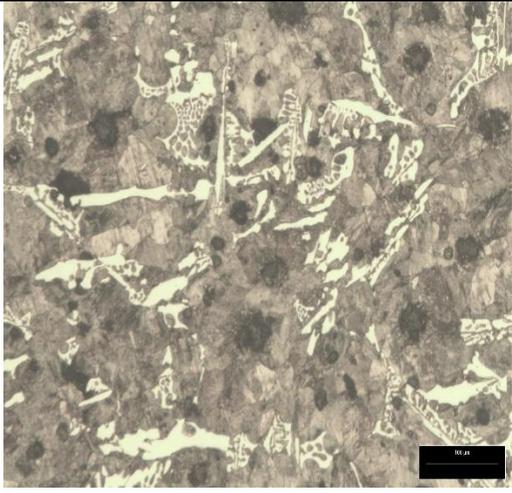
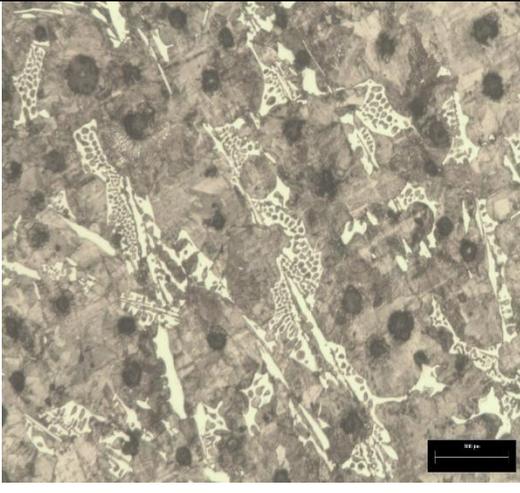
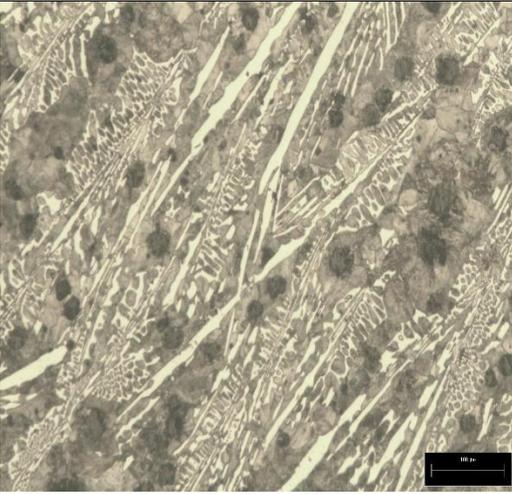
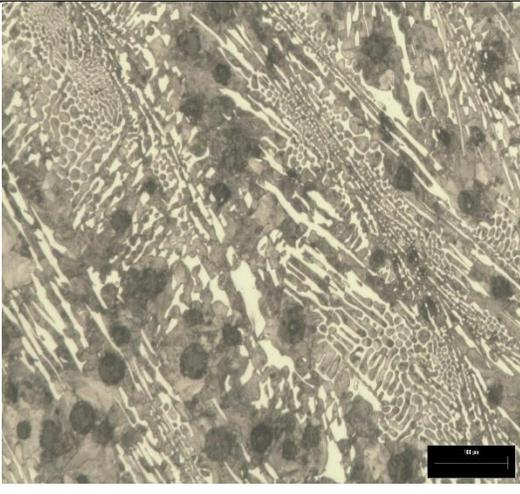
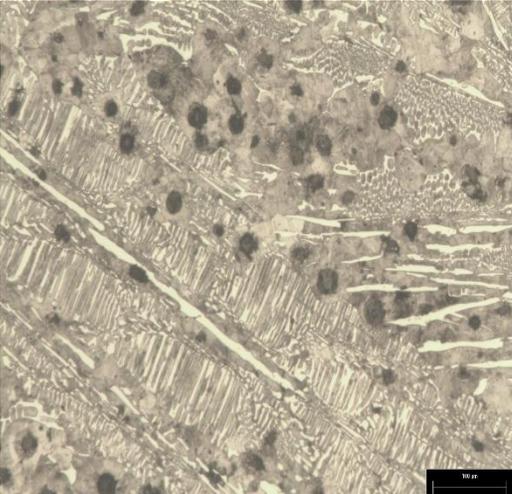
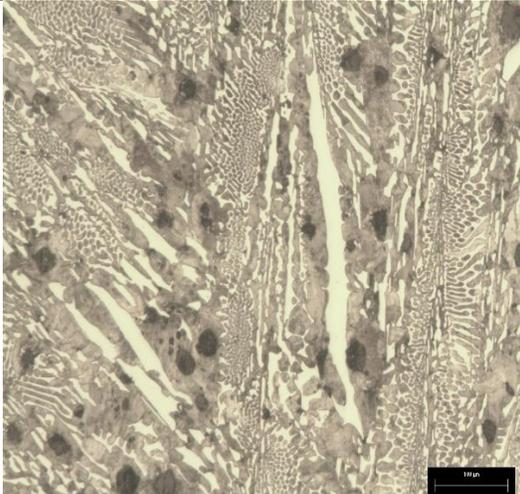
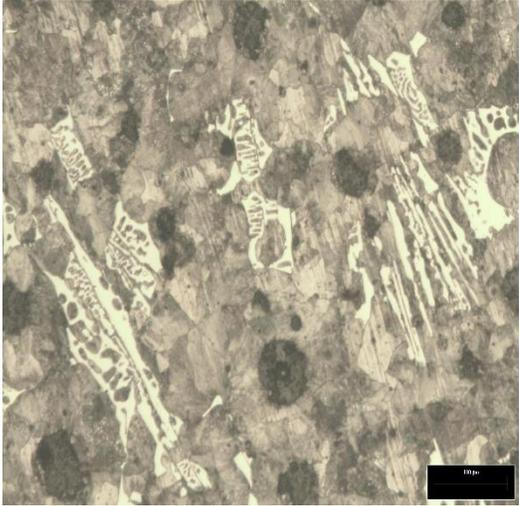
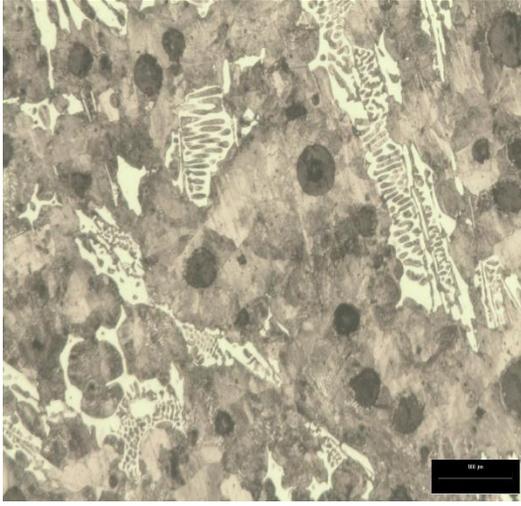
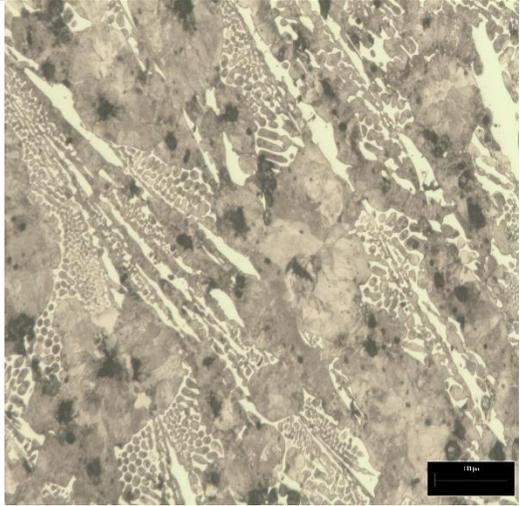
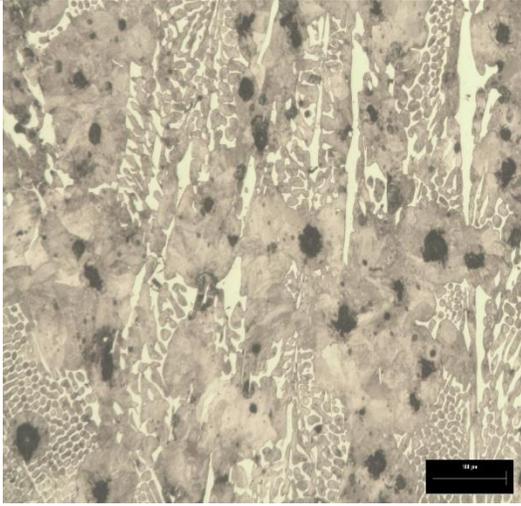
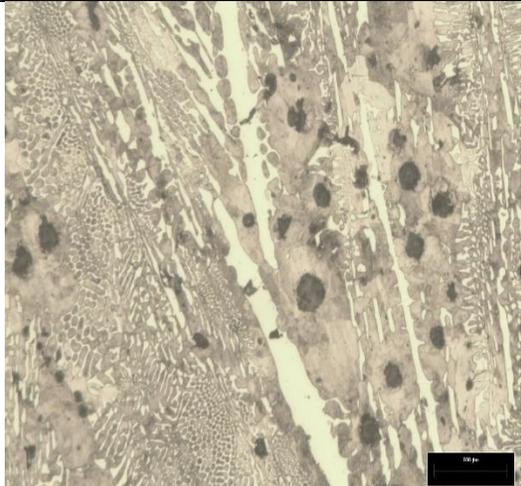
%Cr	<i>Zona Central</i>	<i>Zona de la frontera</i>
<b>1.5</b>		
<b>2.0</b>		
<b>2.5</b>		

Tabla 4.8. Microestructuras de las piezas centrales para los tres niveles de cromo (escala 100  $\mu\text{m}$ ).

% Cr	<i>Zona Central</i>	<i>Zona de la frontera</i>
1.5		
2.0		
2.5		

En lo referente a las microestructuras atacadas químicamente del nivel de 1.5 % de cromo en las dos posiciones de las piezas se muestra claramente el efecto del cromo en la microestructura.

A este nivel de 1.5 % de cromo se genera una gran cantidad de carburos, la cantidad de estos es influenciada también por la posición de la pieza o sección del bloque y de las diferentes zonas de la pieza. En las zonas y secciones cercanas a las paredes del molde se induce mayormente la formación de carburos de morfología ledeburítica como lo muestran las imágenes de las tablas 4.7 y 4.8.

Los carburos en la microestructura son carburos ledeburíticos debido a la gran cantidad de islas de perlita rodeados de cementita característica de esta, siendo mayor la cantidad de estos carburos en los extremos. Por otro lado de acuerdo a [1], los carburos del tipo aleado que en este caso el cromo genera son del tipo ( $Me_3C$ ) es decir  $Cr_3C$ , generalmente este tipo se forma a bajos niveles de cromo. Respecto a las imágenes estos carburos de cromo tienden a concentrarse más en el centro debido principalmente al efecto de la segregación, aunque también con una cantidad notable de carburos ledeburíticos en la matriz. Cabe reiterar que los elementos antigranitizantes en el hierro generan el blanqueamiento de la pieza formando este tipo de carburos como los ledeburíticos debido a que estabilizan a la cementita, en tanto los de cromo y otros elementos como el vanadio y el molibdeno la morfología que generan son placas largas finas con terminaciones aciculares de color blanco típicas de concentradores de esfuerzos que son características de este tipo de elementos. Estos carburos segregan y crecen sobre los límites de las celdas eutécticas de forma que no suelen tocar los nódulos, estos carburos se vuelven más estables y difíciles de disolver a altas temperaturas mientras que los carburos ledeburíticos son menos estables y se disuelven más fácilmente.

La concentración de 2.0 % de cromo hace notorio el incremento en la formación de carburos. La cantidad de carburos casi es duplicada respecto al nivel de 1.5 % de cromo, los carburos ledeburíticos se vuelven más pronunciados al igual que los de cromo. Los nódulos tienden a estar ligeramente irregulares en su morfología y tamaño debido a la velocidad de enfriamiento en las zonas cercanas a la frontera y por el efecto del blanqueamiento con el aumento de cromo, ya que como antes

mencionado también dichos nódulos son ligeramente irregulares por la cercanía y roce de los carburos aleados. La tendencia es similar que en el nivel anterior en donde la concentración carburos de cromo tanto ledeburíticos dependen de la zona de la pieza.

En el nivel de 2.5 % de cromo la tendencia al blanqueado es más notoria, la cantidad de carburos es casi tres veces mayor que el nivel de 1.5 % de cromo. A partir del 2 % de cromo en las piezas ó secciones se refleja superficialmente el incremento en la concentración de cromo mostrándose a simple vista de manera macroscópica los carburos aleados como estrías, es decir el carburo formado tiende a ser más largo y ancho conforme el contenido de cromo aumenta. La ledeburita transformada está en grandes cantidades con diferentes morfologías de islas de perlita rodeados de la cementita producida, generando estas islas con tendencias similares, es decir que en una cierta zona la ledeburita transformada tiene una tendencia en tamaño y orientación.

#### 4.1.5 Cuantificación de carburos

De acuerdo a la sección 3.5 del desarrollo experimental se realizó el conteo de carburos. En la Figura 3.11 se explica el barrido hecho en la superficie de las piezas o secciones para la toma de imágenes.

La tabla 4.9 presenta el % de carburos promedio en las dos secciones para los tres contenidos de cromo y la Figura 4.8 representa gráficamente el % de carburos precipitados vs el % de cromo de acuerdo a la sección.

Tabla 4.9. Porcentaje promedio del conteo de carburos en las dos secciones para cada nivel de Cromo.

<i>Nivel de cromo/ Sección o Pieza</i>	<i>Sección intercara metal/molde (promedio general)</i>	<i>Sección Central (promedio general)</i>	<i>Diferencia entre secciones</i>	<i>Promedio entre las dos</i>
<b>1.5% de Cr</b>	<b>9.07% de carburos</b>	<b>7.3% de carburos</b>	<b>1.77</b>	<b>8.19 %</b>
<b>2.0% de Cr</b>	<b>20.95% de carburos</b>	<b>16.86% de carburos</b>	<b>4.09</b>	<b>18.9 %</b>
<b>2.5% de Cr</b>	<b>27.43% de carburos</b>	<b>23.07% de carburos</b>	<b>4.36</b>	<b>25.3 %</b>

### % de Carburos precipitados vs % de Cromo

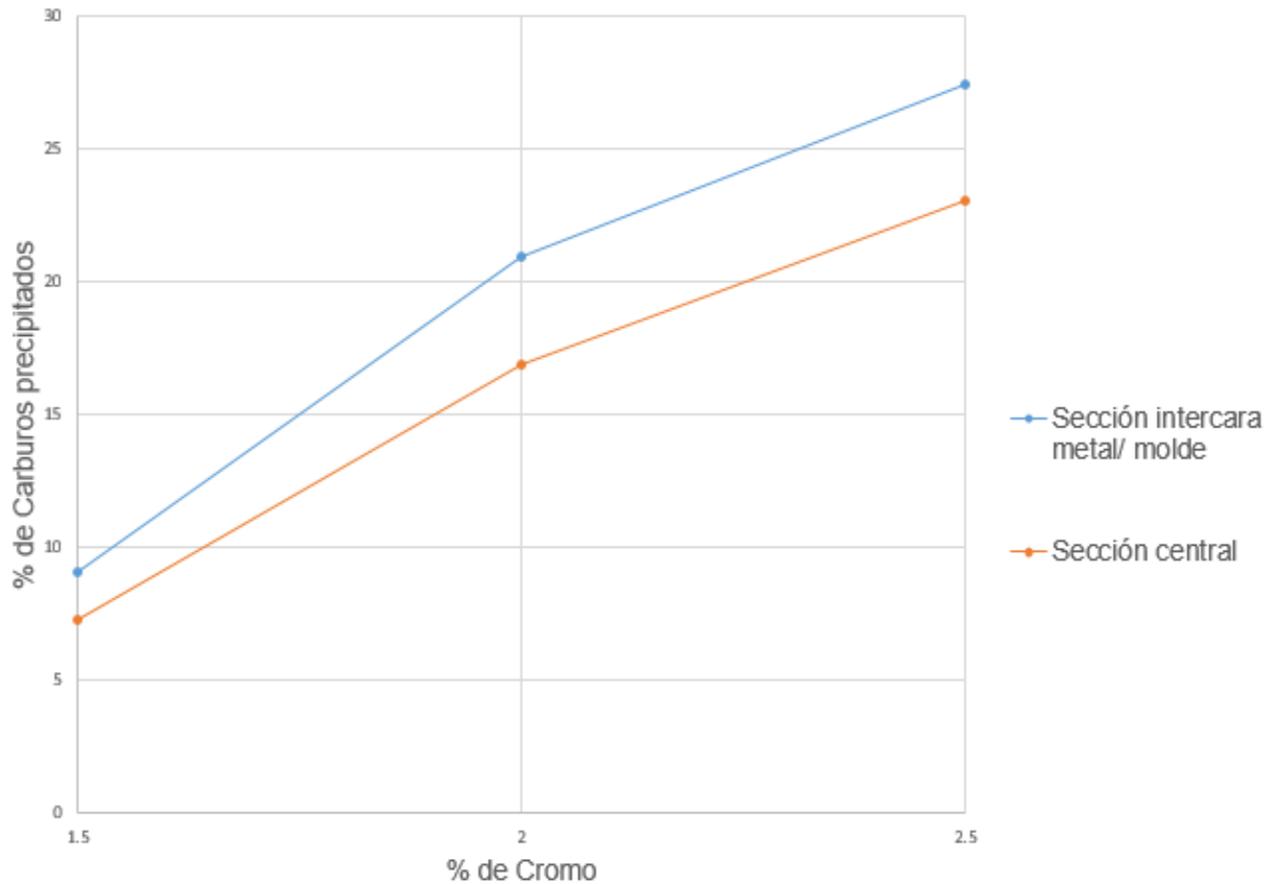


Figura 4.8. Representación gráfica del % de carburos precipitados vs % de cromo.

En las tablas 4.10 a 4.12 se muestran las microestructuras obscurecidas para la cuantificación de carburos por cada nivel de cromo. La matriz es totalmente negra y los carburos son revelados de color blanco.

Tabla 4.10. Microestructuras obscurecidas para la cuantificación de carburos de la pieza intercara metal/molde (Imagen izq.) y central (Imagen Der.) para el nivel de 1.5% de Cr (escala 100  $\mu\text{m}$ ).

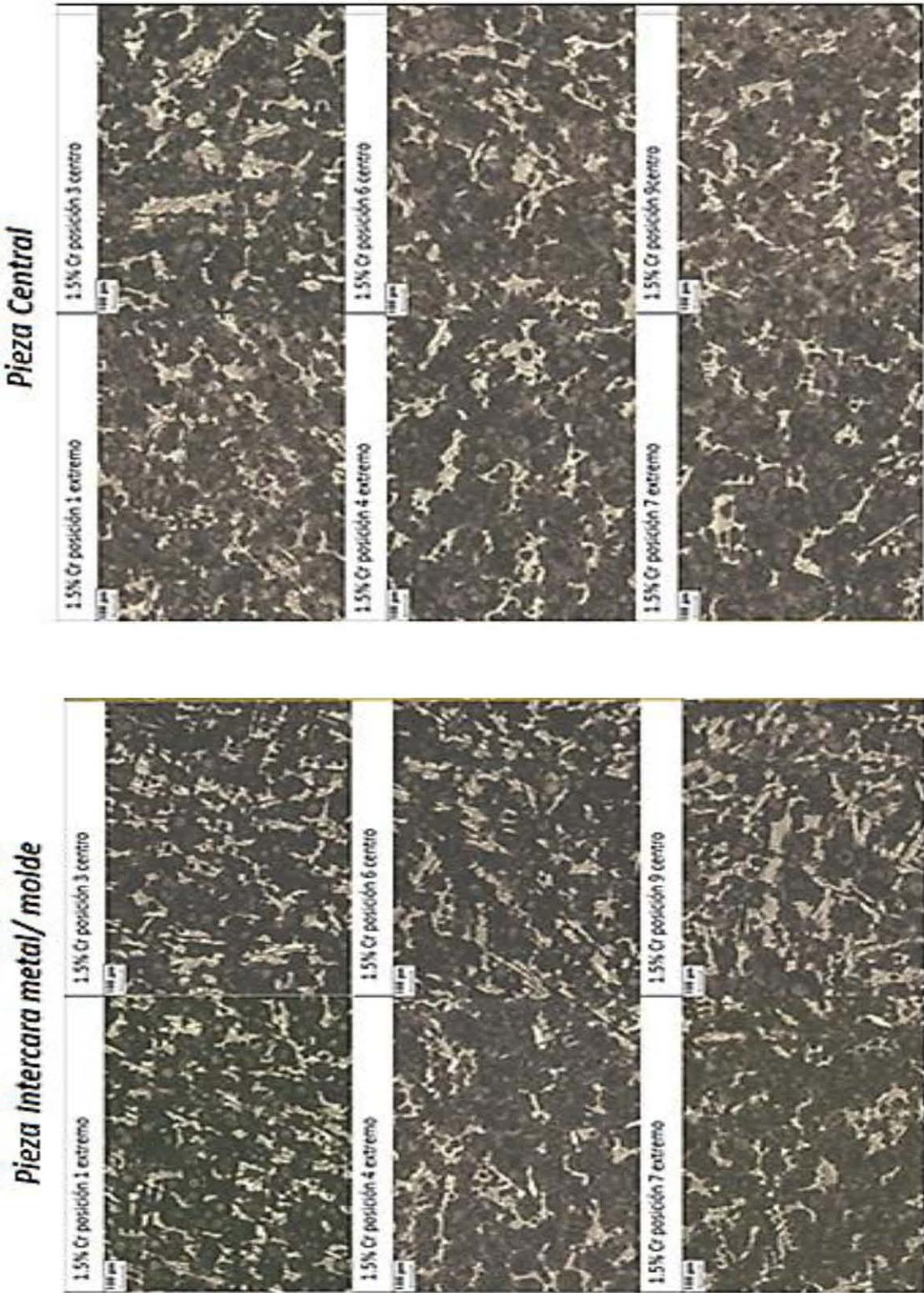


Tabla 4.11. Microestructuras oscurecidas para la cuantificación de carburos de la pieza intercara metal/molde (Imagen Izq.) y central (Imagen Der.) para el nivel de 2.0% de Cr (escala 100  $\mu\text{m}$ ).

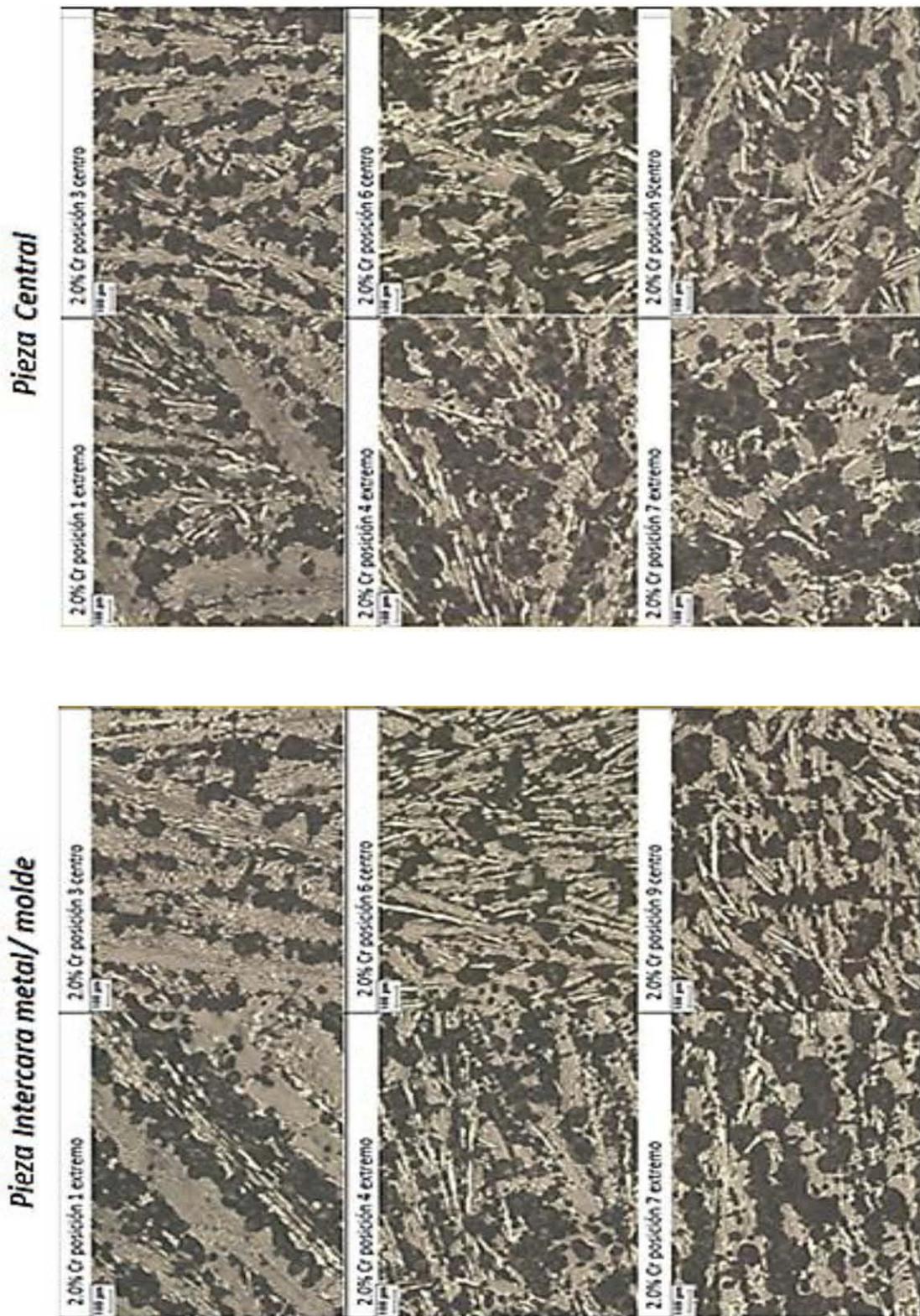
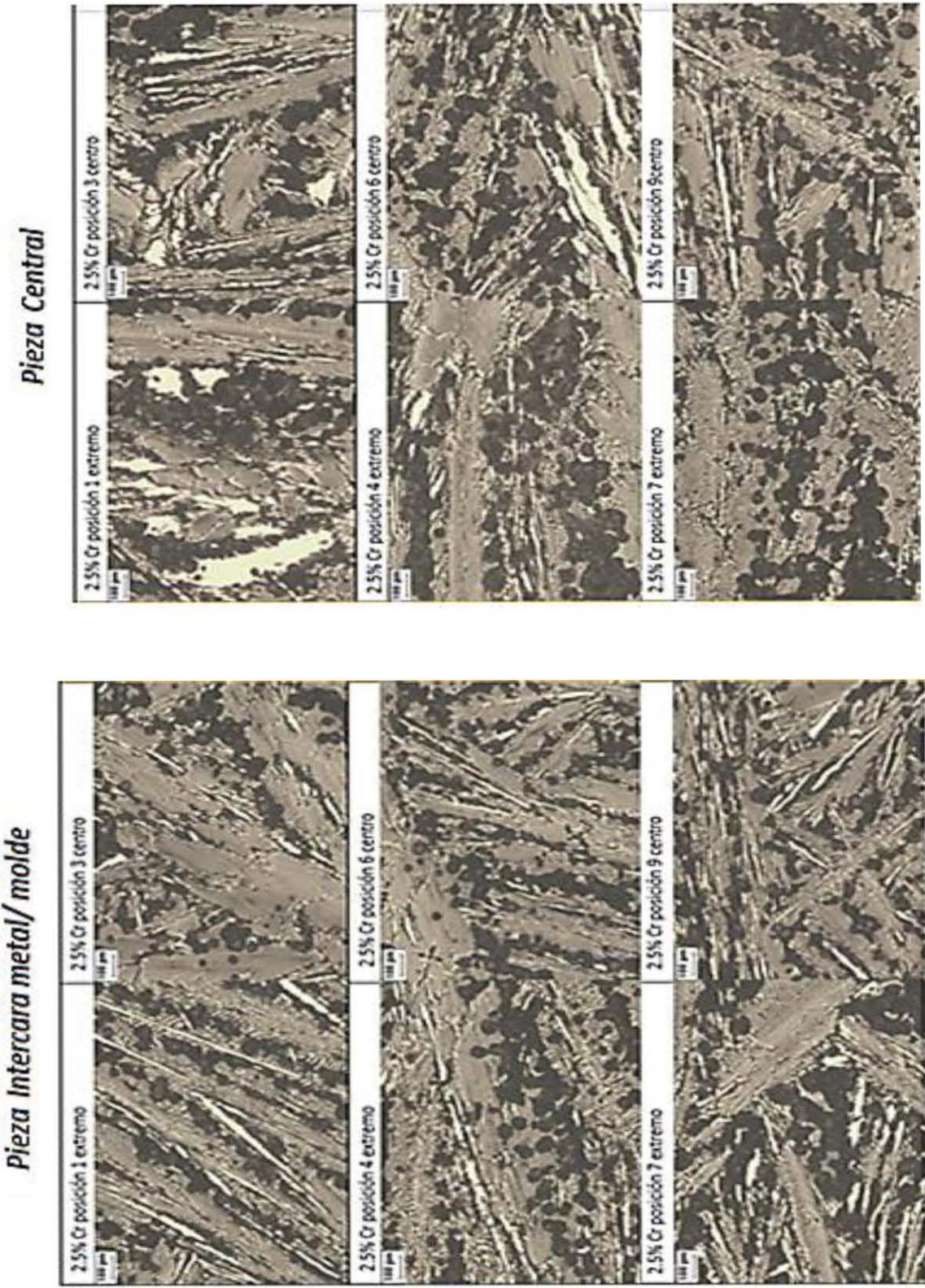


Tabla 4.12. Microestructuras oscurecidas para la cuantificación de carburos de la pieza intercara metal/molde (Imagen Izq.) y central (Imagen Der.) para el nivel de 2.5% de Cr (escala 100  $\mu\text{m}$ ).



En los resultados obtenidos para cada nivel estudiado de cromo además del aumento de este elemento, la posición de origen de la pieza es un factor que influye en la cantidad de carburos generados (Ver tabla 4.9). Se observó que las piezas o secciones aledañas a la intercara metal/molde presentan mayor cantidad de carburos en comparación a las centrales como se muestran los resultados en las tablas 4.9 a 4.12, debido a que la rapidez de extracción de calor es mayor en esa posición que en el centro del bloque.

El efecto del cromo es generar tanto carburos aleados como ledeburíticos. La segregación de los elementos aleantes durante la solidificación incrementa la formación de carburos en la frontera de las celdas eutécticas, estos carburos son enriquecidos durante la solidificación. El líquido rico en cromo incrementará la temperatura eutéctica metaestable mientras que la distribución pobre de grafitizantes como silicio, cobre y níquel en el líquido remanente decrecerá la temperatura eutéctica estable generándose así los carburos y esto porque en el líquido residual al final de la solidificación hay un volumen pequeño pero extremadamente fuerte en segregación.

Es notable el aumento en la cantidad de carburos respecto al aumento de cromo, desde el punto de vista de análisis térmico y diagramas de fases este aumento está relacionado con el efecto de la velocidad de enfriamiento y el efecto de los elementos aleantes en las temperaturas eutécticas estable y metaestable. Lo anterior se debe a la reducción del intervalo entre estas dos temperaturas provocando que el subenfriamiento y el fin de la solidificación generado en la curva se ubique fuera del intervalo entre la temperatura eutéctica estable y metaestable y así comience la precipitación de estos carburos. En la zona del subenfriamiento se genera la ledeburita transformada y en la zona extrema de la recalcencia después del máximo punto cerca del fin de la solidificación se formarán y segregaran los carburos aleados.

## 4.2 Análisis Térmico

### 4.2.1 Efecto del Cromo en el cálculo de temperaturas eutécticas estables (TEE) y metaestables (TEM), y en los parámetros de solidificación eutéctica

De acuerdo a *Sheikholeslami M., Boutorabi [5]* el cálculo de las temperaturas eutécticas estables y metaestables teóricas calculadas de acuerdo a la composición química se enlistan en la tabla 4.13; las ecuaciones (1 y 2) y los coeficientes de partición con los cuales se calculan estas temperaturas fueron mencionados en el capítulo 2 (Ver tabla 2.4)

Los valores calculados fueron únicamente las temperaturas eutécticas estables y metaestables calculadas ( $TEEc$  y  $TEMc$ ) mediante las ecuaciones teóricas.

Para la determinación de los parámetros de solidificación se usaron las curvas experimentales (Ver Figuras 4.9 a 4.16) y los valores son reportados en la tabla 4.13.

- La  $TE(Exp)$  (*Temperatura Eutéctica Experimental*, ( $TE(Exp_{Sin Cr})$  ó  $TE(Exp_{Cr})$ ) fue tomada en el punto máximo de la recalescencia de las curvas de análisis térmico.
- El *Subenfriamiento* es reportado con  $\Delta T SUB$ .
- El  $DTc$  es la diferencia de temperaturas eutécticas calculadas entre  $TEEc$  y  $TEMc$ .
- El  $DT_{EXP}$  es la diferencia entre la temperatura eutéctica experimental sin cromo y con cromo [ $TE(Exp_{Sin Cr}) - TE(Exp_{Cr})$ ].
- El  $DT^*$  es la diferencia entre la eutéctica metaestable calculada  $TEMc$  y la temperatura eutéctica experimental con cromo  $TE(Exp_{Cr})$ .

Tabla 4.13. Valores del cálculo de temperaturas eutécticas calculadas y experimentales y parámetros de solidificación.

<i>Tipo de Hierro/ Temperatura Eutéctica</i>	<b><math>TEE_C</math></b>	<b><math>TEM_C</math></b>	<b><math>TE(Exp)</math></b>	<b><math>DT_C</math></b> <b><math>(TEE_C-TEM_C)</math></b>	<b><math>DT_{EXP}</math></b> <b><math>[TE(Exp_{sin Cr})-TE(Exp_{Cr})]</math></b>	<b><math>\Delta T_{SUB}</math></b>	<b><math>DT^*</math></b> <b><math>[TEM_C-TE(Exp_{Cr})]</math></b>
<i>Hierro Nodular sin Cr</i>	1164.18°C	1112.41°C	1133.5°C	51.77°C	-	0.7°C	-
<i>Hierro Nodular con 1.5 % Cr</i>	1164.22°C	1120.30°C	1115.30°C	43.92°C	18.2°C	2.25°C	5°C
<i>Hierro Nodular con 2.0 % Cr</i>	1163.40°C	1127.42°C	1113.6°C	35.98°C	19.9°C	2.3°C	13.82°C
<i>Hierro Nodular con 2.5 % Cr</i>	1163.47°C	1130.46°C	1111.5°C	33.01°C	22°C	1.2°C	18.96°C

Las gráficas a continuación presentadas corresponden a las curvas experimentales de los tres niveles de cromo, de las cuales se graficaron solo las del termopar de la sección central debido a que las curvas obtenidas para el termopar ubicado en la pieza o sección intercara metal /molde fueron descartadas después de analizarlas ya que la zona de estudio de estas, en este caso el subenfriamiento fue afectado por la alta velocidad de solidificación y enfriamiento ocasionando la poca visibilidad de esta zona en sus curvas correspondientes (se muestran en el anexo I las curvas de los termopares colocados en la intercara metal/molde).

La Figura 4.9 muestra la curva de enfriamiento para el hierro nodular sin cromo, mostrando las temperaturas eutécticas estable ( $TEE_C$ ) y metaestable ( $TEM_C$ ), así como la diferencia entre ambas  $DT_C$ .

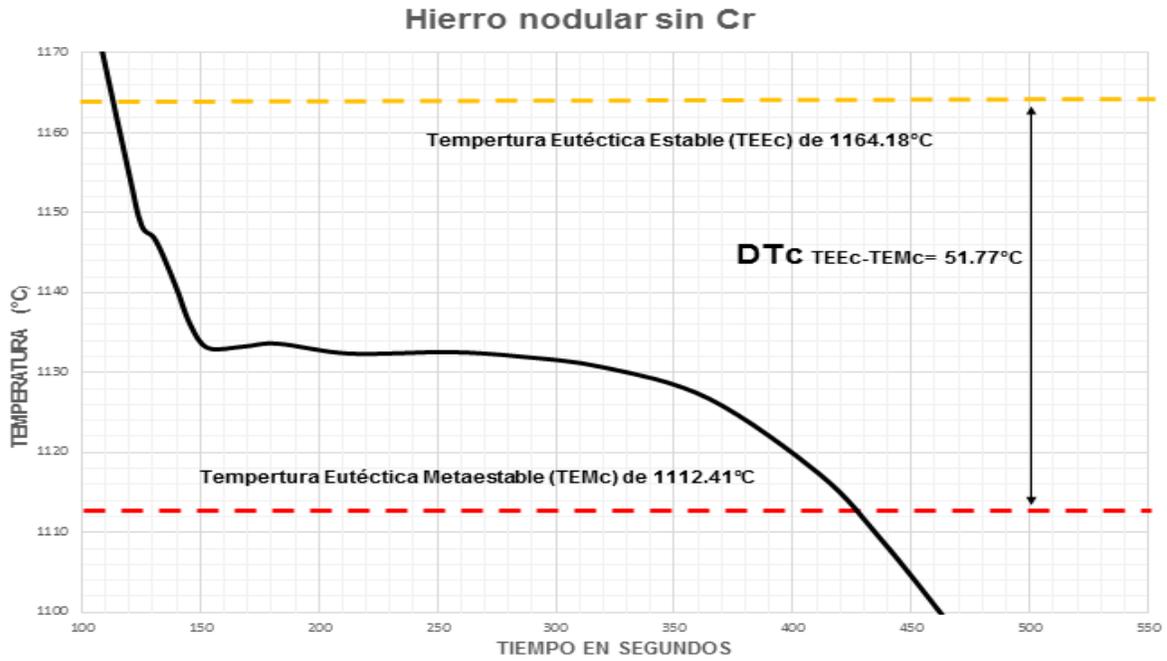


Figura 4.9. Curva de enfriamiento para el Hierro nodular sin cromo

La Figura 4.10 muestra la curva de enfriamiento para el hierro aleado con 1.5 % de cromo, la 4.11 para el hierro con 2 % de cromo y la 4.12 para el hierro con 2.5 % de cromo.

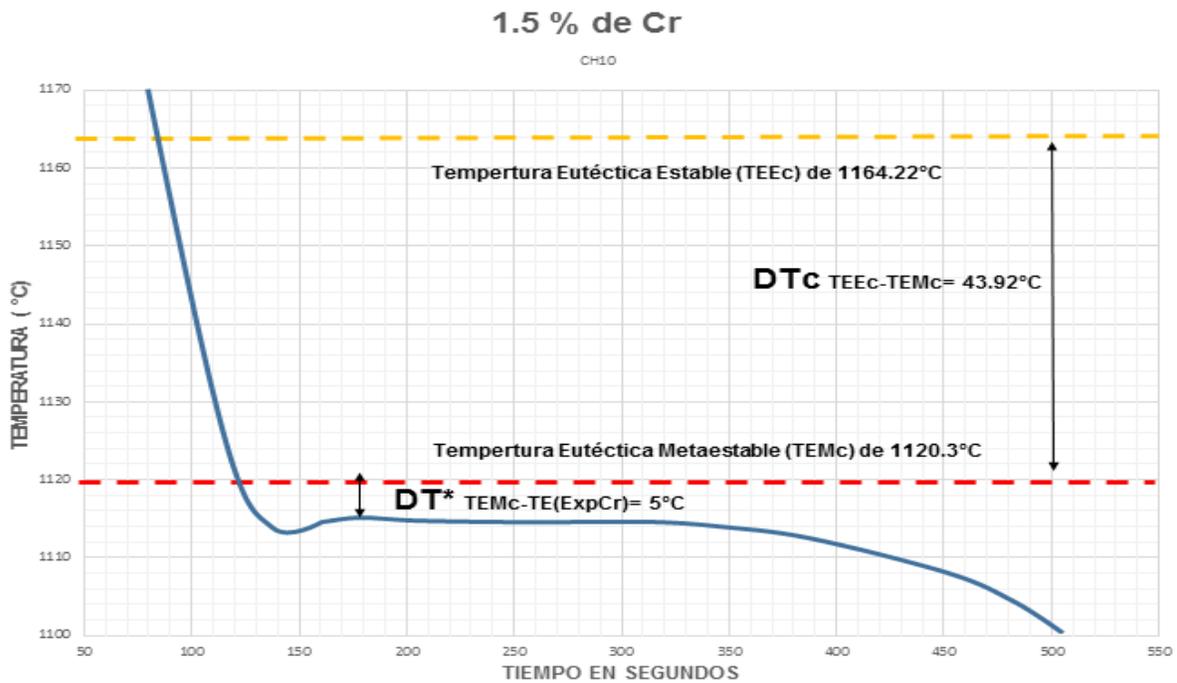


Figura 4.10. Curva de enfriamiento para el hierro con 1.5% de cromo.

### 2.0% de Cr

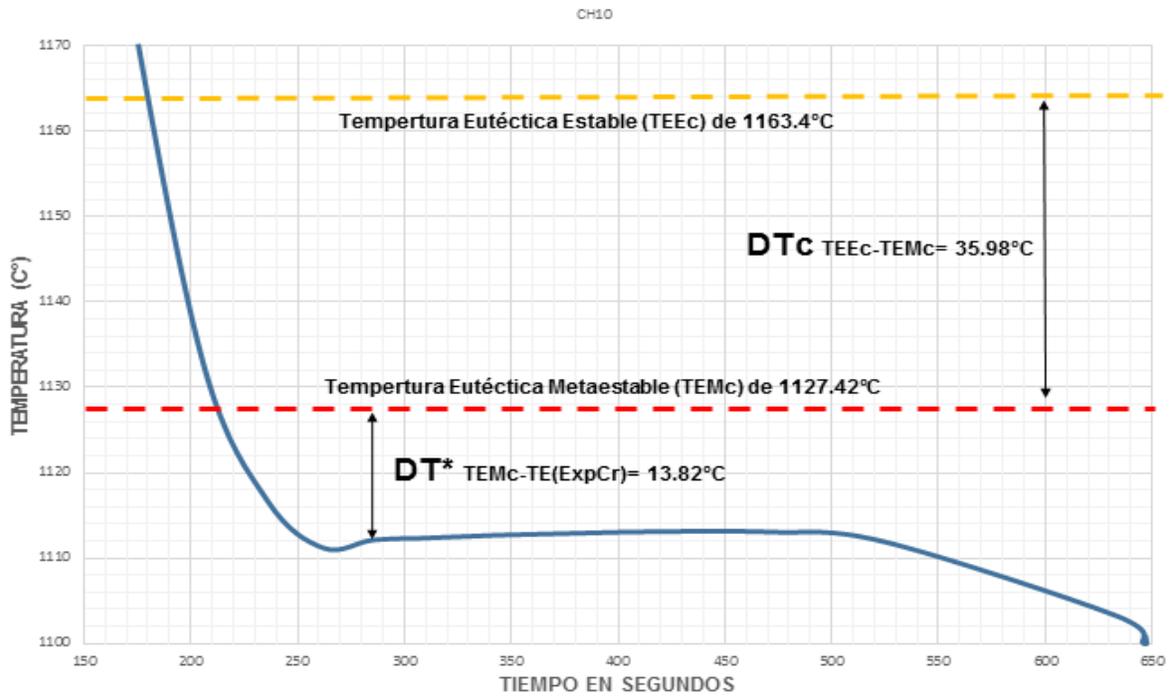


Figura 4.11. Curva de enfriamiento para el hierro con 2.0% de cromo.

### 2.5% de Cr

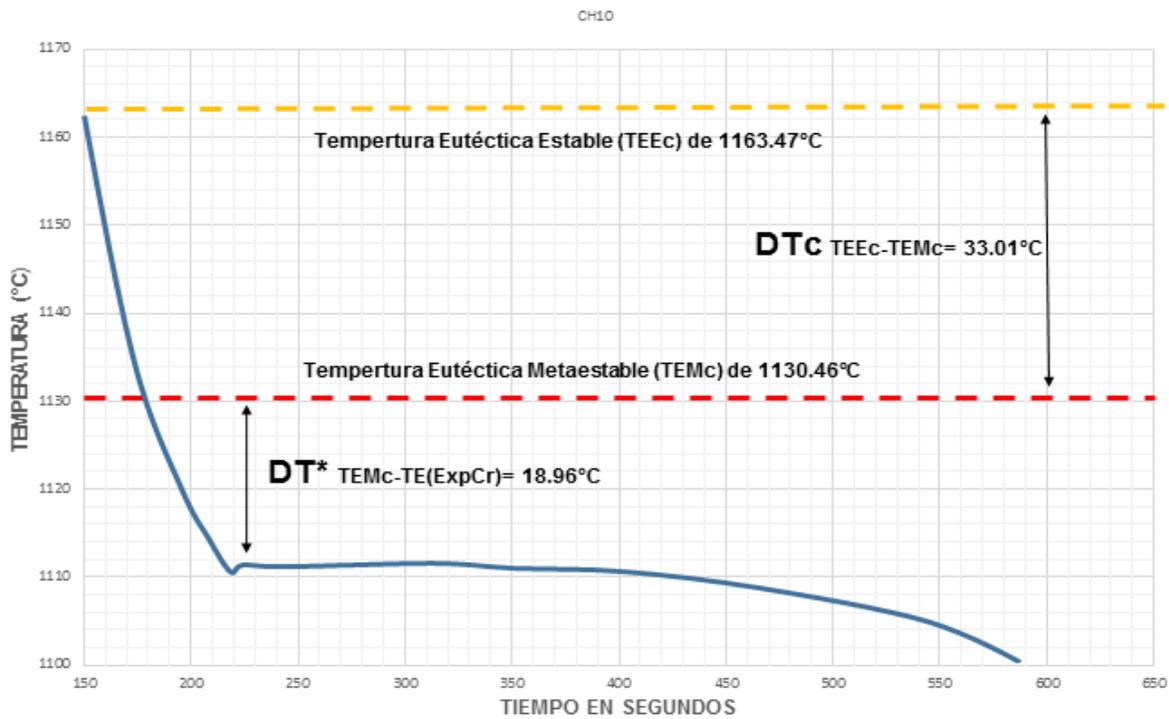


Figura 4.12. Curva de enfriamiento para el hierro con 2.5% de cromo.

El diagrama binario de Fe-Cg no contempla el efecto de otros elementos que puedan mover las líneas de transformación y estabilizar o expandir campos de fases; la temperatura eutéctica en el diagrama Fe-Cg estable es de 1154 °C y en el Fe-Fe<sub>3</sub>C metaestable es de 1147°C. Al agregar un grafitizante como el silicio se forma un sistema ternario que incrementa el intervalo de temperaturas eutécticas entre la estable y la metaestable, y promueve en ese intervalo la formación de Cg eutéctico y evita la formación de cementita.

De acuerdo a [5] *Sheikholeslami* reporta dos ecuaciones con valores de coeficientes de equilibrio de partición para cada elemento que afecta las temperaturas eutécticas. Estas fueron obtenidas termodinámicamente y desarrolladas para los sistemas antes dichos (Fe-Cg estable y Fe-Fe<sub>3</sub>C metaestable) y que se usaron para obtener las temperaturas eutécticas estables TEE<sub>C</sub> y metaestables TEM<sub>C</sub> teóricas calculadas de acuerdo a la composición química experimental. En la tabla 4.13 se muestran los resultados de estas temperaturas TEE<sub>C</sub> y TEM<sub>C</sub>.

Al uso de las ecuaciones para calcular las temperaturas teóricas tanto TEE<sub>C</sub> como TEM<sub>C</sub> en el hierro nodular sin cromo se observó que la TEE<sub>C</sub> es de 1164°C y en la TEM<sub>C</sub> es de 1112°C aproximadamente (Ver tabla 4.13). Con estas temperaturas teóricas calculadas se observa el efecto del silicio entre estas líneas comparándolas con las del sistema binario Fe-Cg indicando que este elemento incrementa la diferencia entre TEE<sub>C</sub> y TEM<sub>C</sub>. En la Figura 4.9 la zona de inicio y final de la solidificación en la curva de enfriamiento se establece dentro de este intervalo teórico evitando la formación de carburos.

De acuerdo a [4] *Zhou Jiyang*, el efecto del silicio crea una región de coexistencia de tres fases en el diagrama de fases en la región eutéctica (liquido+ austenita+ Cg). Otro de los efectos de este elemento es que al ser muy benéfico para la formación de Cg genera que el sistema Fe-Fe<sub>3</sub>C cambie hacia el sistema Fe-Cg.

En todas las curvas de enfriamiento (Ver figuras 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12) se dibujaron las líneas punteadas de temperaturas teóricas calculadas reportadas en la tabla 4.13, y se observa la diferencia y el efecto del cromo al aumentar su nivel. Se observa que al elevar el nivel de cromo las líneas cerraron el intervalo entre estas temperaturas como lo muestra el DT<sub>C</sub> (TEE<sub>C</sub>-TEM<sub>C</sub>).

Las temperaturas eutécticas experimentales se tomaron en la zona de solidificación en cada curva obteniendo el punto mayor sobre la curva de la recalentencia muy cerca de la temperatura final de la solidificación llamándolo así la Temperatura eutéctica experimental TE(Exp).

En las curvas de solidificación en la zona eutéctica se observa que con el incremento de cromo, la temperatura eutéctica experimental se sitúa más por debajo de la TEM<sub>c</sub>, los valores obtenidos para cada caso y expresados como DT\* fueron 5° C para el hierro con 1.5 % de cromo, 13.82 °C para el hierro con 2 % de cromo y 18.96 °C para el hierro con 2.5 % de cromo, estos valores parecen tener una relación con la fracción precipitada de carburos.

Las Figuras 4.13 a la 4.16 muestran el subenfriamiento  $\Delta T$  SUB para los hierros bajo estudio.

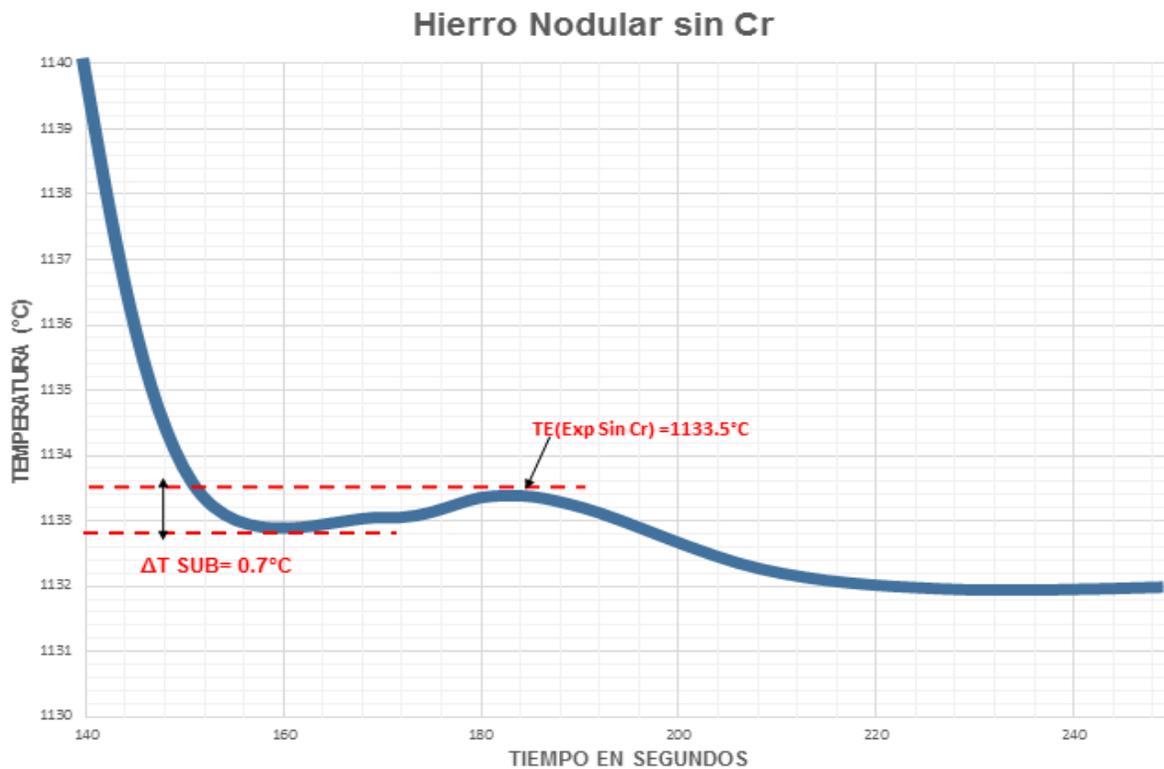


Figura 4.13. Zona del subenfriamiento para el Hierro nodular sin cromo, se muestra la localización de la TE(Exp Sin Cr) y el subenfriamiento  $\Delta T$  SUB.

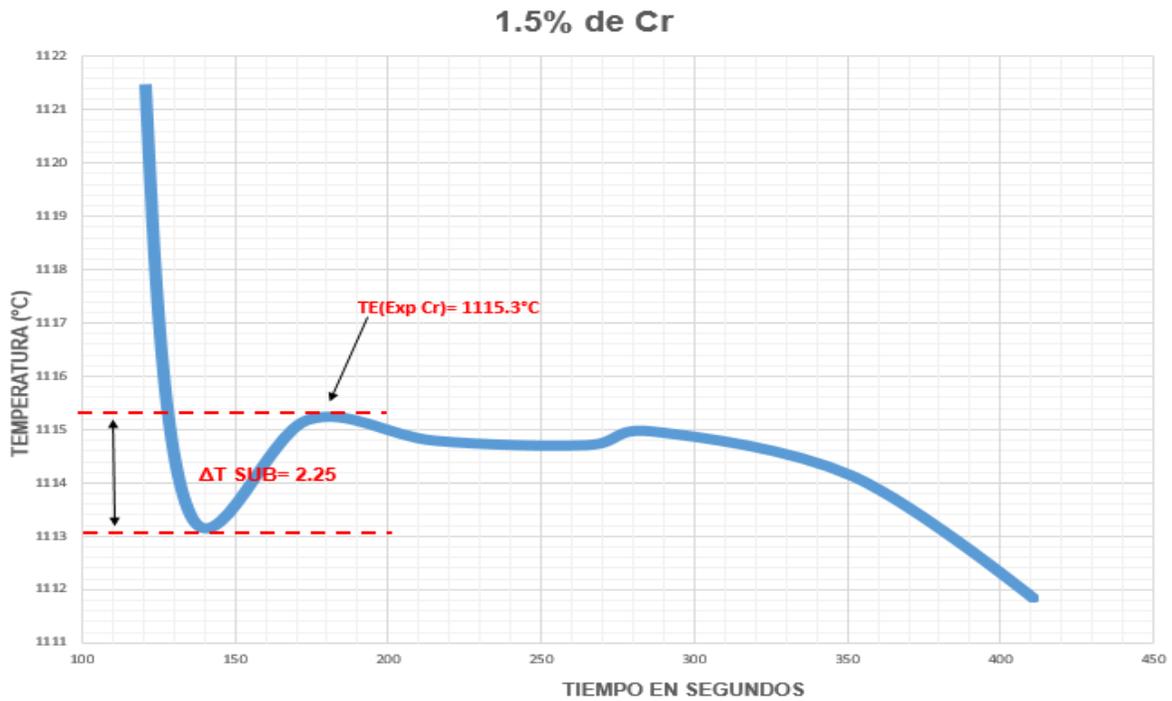


Figura 4.14. Zona del subenfriamiento para el hierro con 1.5% de cromo, se muestra la localización de la TE(Exp Cr) y el subenfriamiento  $\Delta T$  sub.

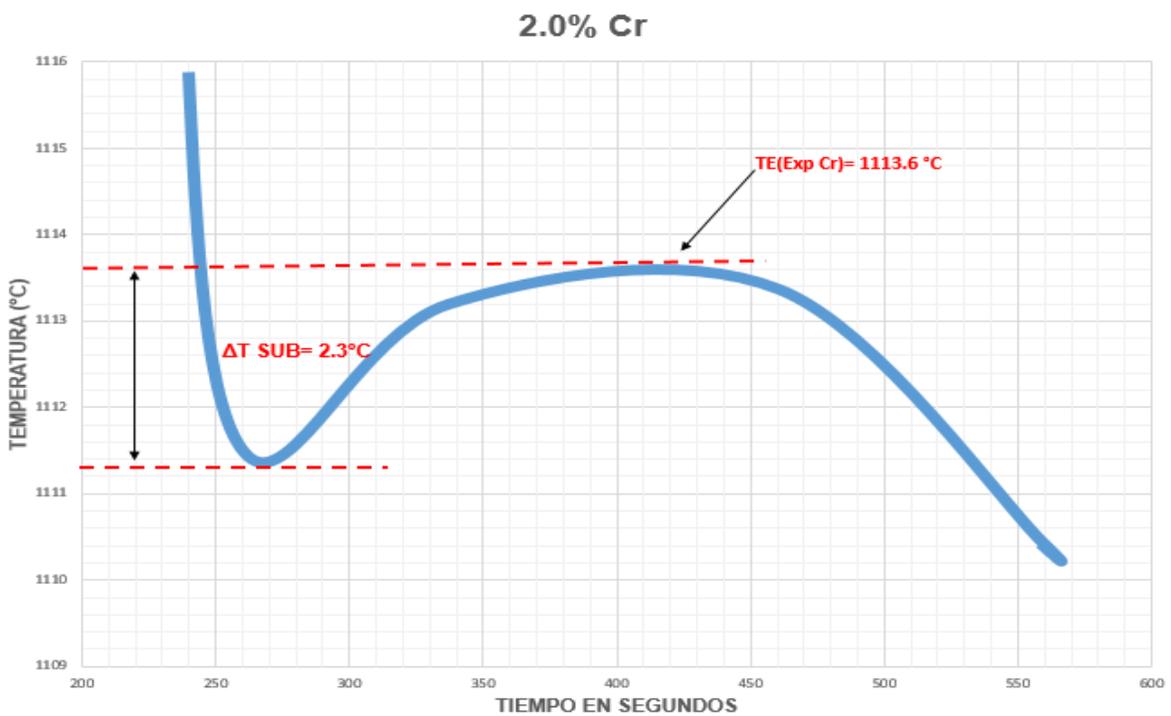


Figura 4.15. Zona del subenfriamiento para el hierro con 2.0% de cromo, se muestra la localización de la TE(Exp Cr) y el subenfriamiento  $\Delta T$  sub.

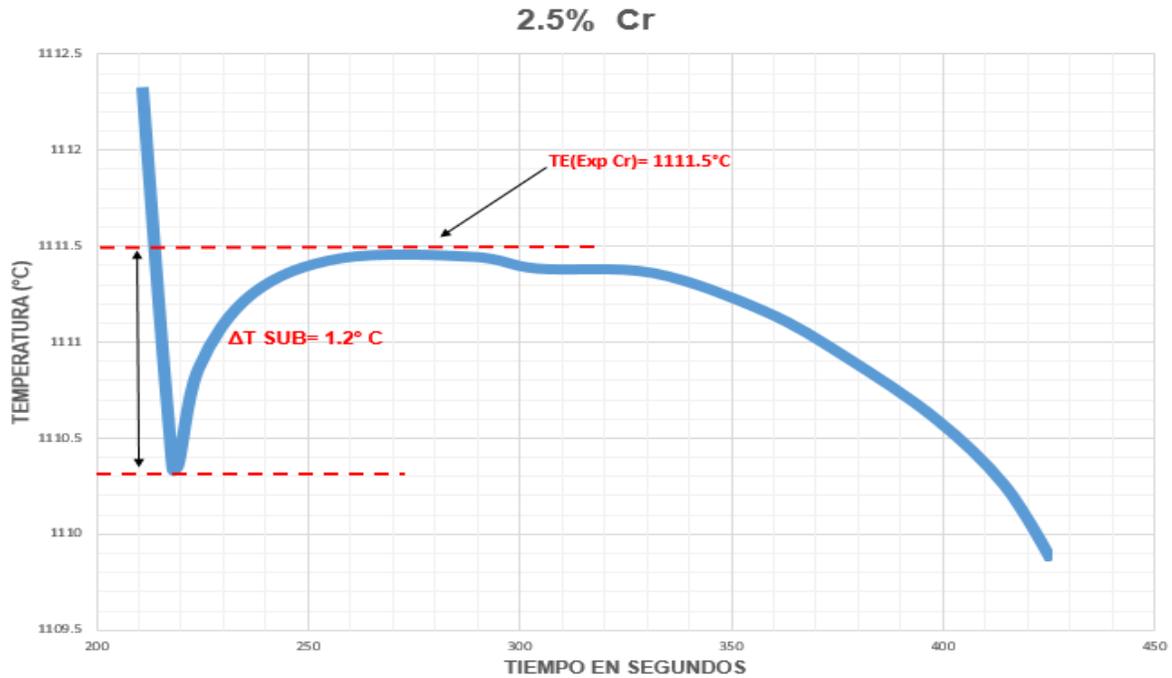


Figura 4.16. Zona del subenfriamiento para el hierro con 2.5% de cromo, se muestra la localización de la TE(Exp Cr) y el subenfriamiento  $\Delta T \text{ sub}$ .

Por otro lado se sabe que el subenfriamiento es la zona crítica que explica la formación de carburos. En esta zona se generan los centros de nucleación para formar los embriones de  $C_g$  primario pero por otro lado se tiene un potencial para generar carburos.

Para el hierro sin cromo, se obtuvo un valor de  $\Delta T \text{ SUB}$  de  $0.7^\circ$  reflejando que el subenfriamiento es muy pequeño pudiendo evitar con esto la formación de carburos. Se observó que en el nivel de 1.5 y 2.0 % se obtuvieron valores de  $\Delta T \text{ SUB}$  muy similares de entre  $2.25$  y  $2.3^\circ \text{ C}$  en comparación con el nivel de 2.5% que sus valor fue entre  $1.2^\circ \text{ C}$ . Los resultados indican que no hay una tendencia gradual en el  $\Delta T \text{ SUB}$  que explique el incremento en la formación de carburos.

En las Figuras 4.17 a 4.20 se muestran las gráficas de  $DT_C$ ,  $DT^*$ ,  $DT \text{ Exp}$  y  $\Delta T \text{ SUB}$  y su relación con el % de carburos precipitados basándose en la tabla 4.14.

Tabla 4.14. Valores de  $DT_C$ ,  $DT^*$ ,  $DT_{Exp}$  y  $\Delta T_{SUB}$  en función de los carburos precipitados.

% de Cromo	% de Carburos en sección central	$DT_C$	$DT^*$	$\Delta T_{SUB}$	$DT_{Exp}$
<b>Sin Cr</b>	<b>0</b>	51.77°C	---	0.7°C	---
<b>1.5</b>	<b>7.3</b>	43.92°C	5°C	2.25°C	18.2°C
<b>2</b>	<b>16.86</b>	35.98°C	13.82°C	2.3°C	19.9°C
<b>2.5</b>	<b>23.07</b>	33.01°C	18.96°C	1.2°C	22°C

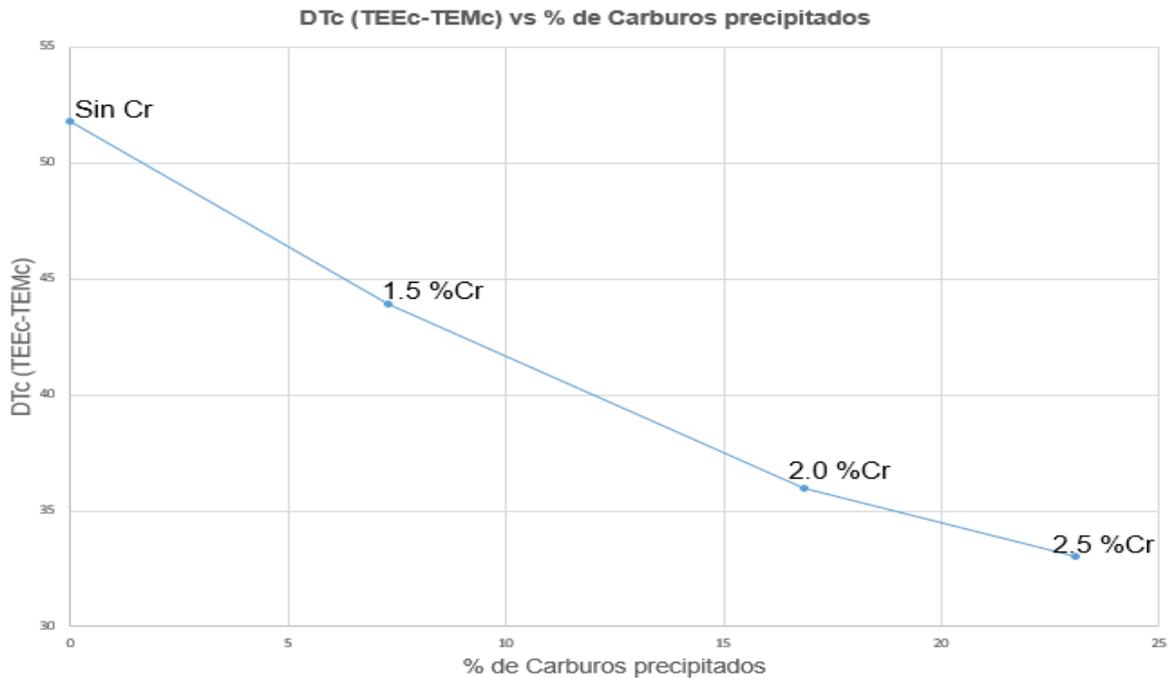


Figura 4.17. Fracción de carburos precipitados en función de la diferencia entre la  $TEE_C$  y la  $TEM_C$  [ $DT_C = (TEE_C - TEM_C)$ ]

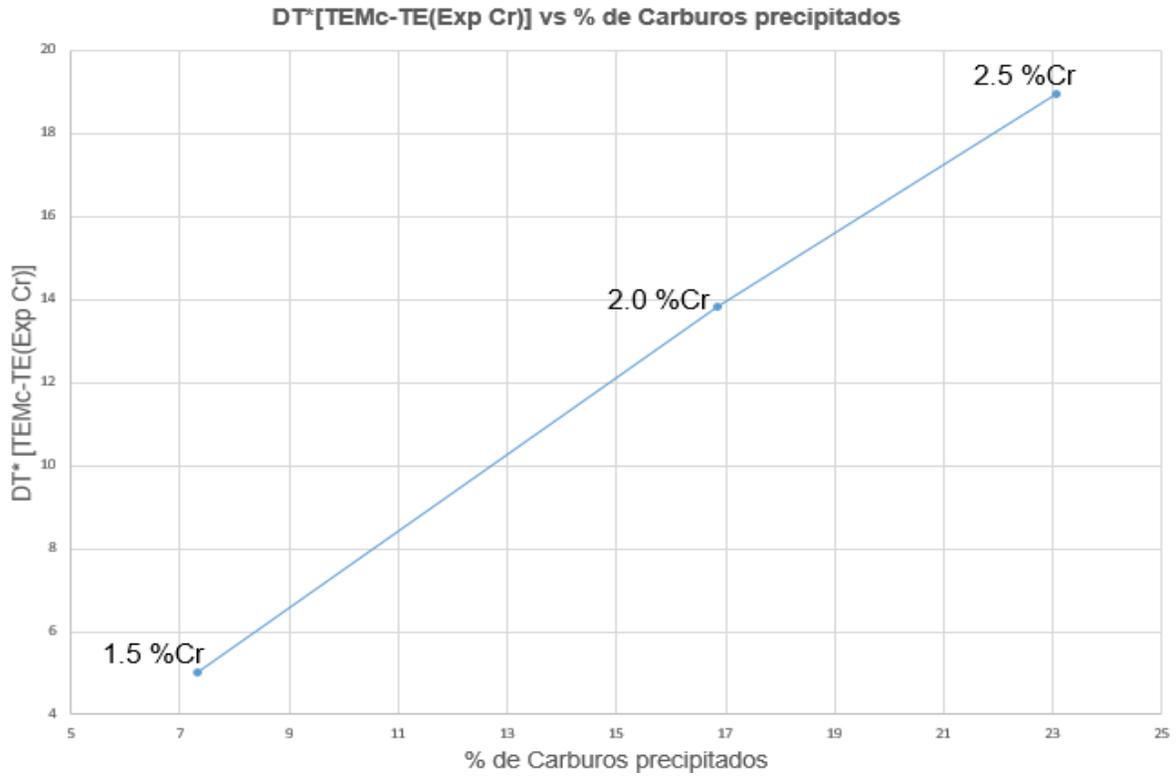


Figura 4.18. Fracción de carburos precipitados en función del parámetro  $DT^* = [T_{EMc} - T_{E(Exp Cr)}]$

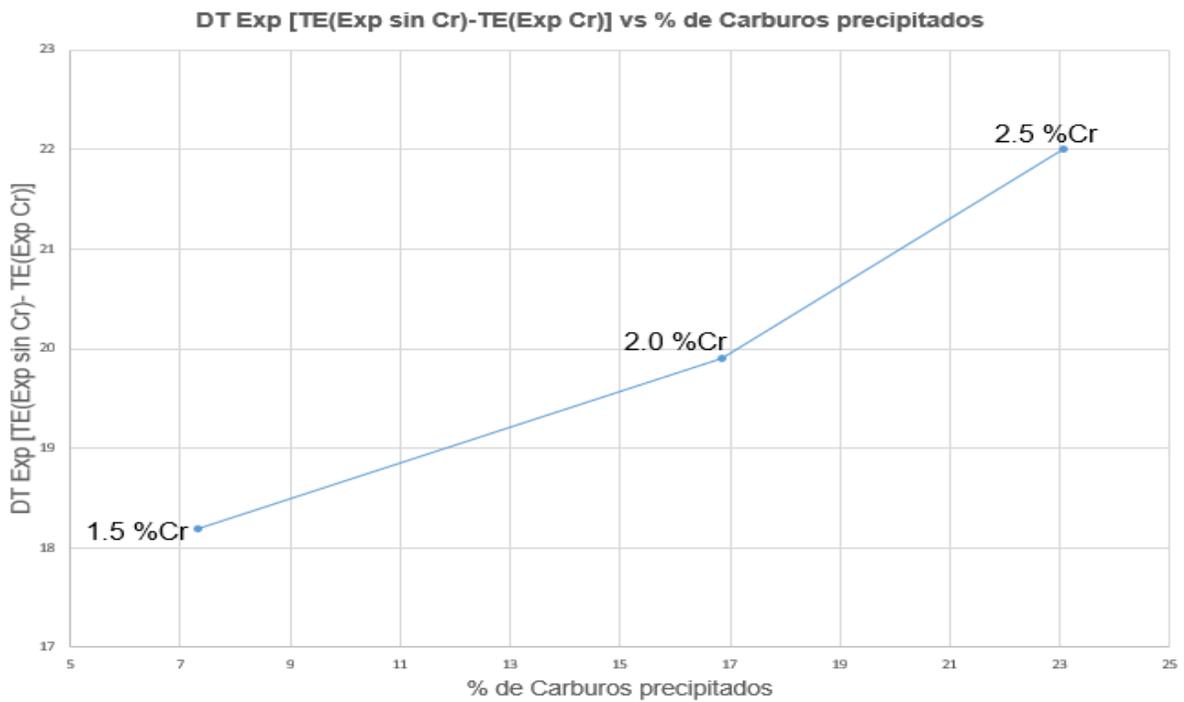


Figura 4.19. Fracción de carburos precipitados en función del parámetro  $DT_{Exp} = [T_{E(Exp Sin Cr)} - T_{E(Exp Cr)}]$

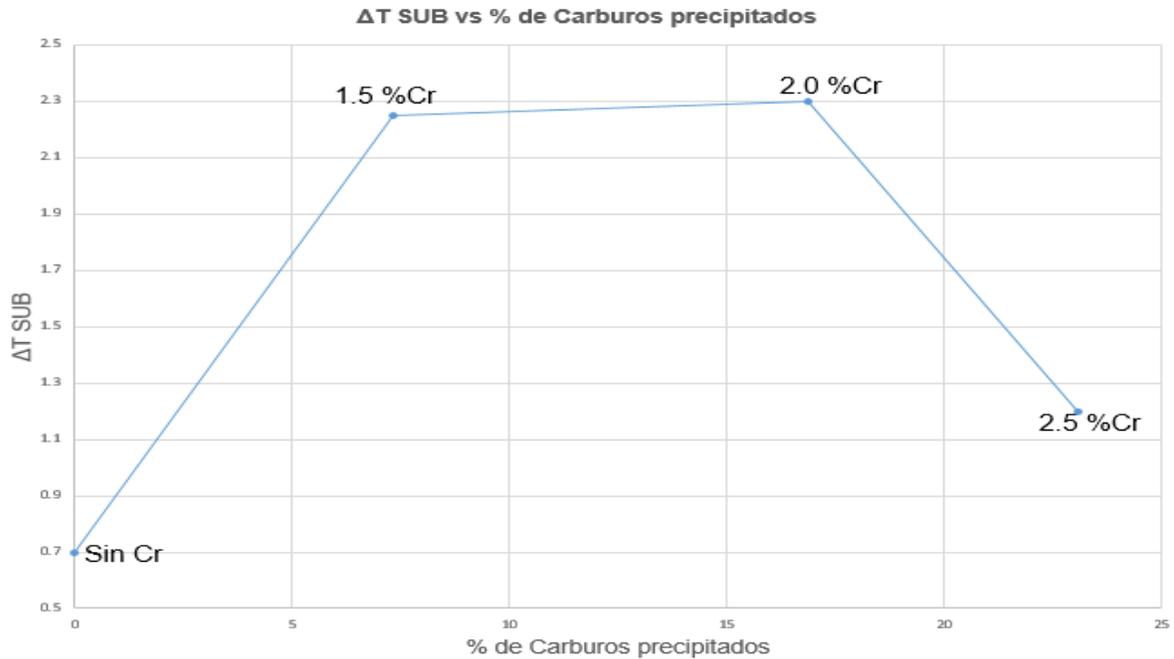


Figura 4.20. Fracción de carburos precipitados en función del parámetro del  $\Delta T$  SUB

Estas graficas son un indicativo de que a mayor contenido de cromo y por ende a carburos precipitados el intervalo entre  $TEE_c$  y  $TEM_c$  se cierra como se muestra en la Figura 4.17, por lo que otro indicativo es que a mayor diferencia entre  $TEM_c$  y  $TE(Exp Cr)$  mayor formación de carburos como se muestra en la Figura.4.18; un comportamiento similar para en la Figura 4.19 con la diferencia entre  $TE(Exp sin Cr)-TE(Exp Cr)$  por lo que en la Figura 4.20 se muestra la tendencia no concisa del subenfriamiento contra la formación de estos carburos.

De acuerdo a [4] Zhou Jiyang la solidificación moteada se presenta cuando el subenfriamiento está ligeramente por debajo de la  $TEM_c$  pero la mayor parte de la solidificación se realiza por arriba de esta misma. Otro caso es cuando el subenfriamiento está por encima de la  $TEM_c$  pero al final de la solidificación se tiene una fracción líquida que solidifica de bajo de la  $TEM_c$  conduciendo a la formación de carburos intercelulares. A estas últimas regiones se asocia segregación de aleantes, especialmente los que forman carburos como el cromo, vanadio, etc.

Tomando en consideración lo anterior, las curvas obtenidas experimentalmente no caen en ninguno de los dos casos que explican la formación conjunta de  $C_g$  y carburos. Las curvas experimentales obtenidas para los tres casos de hierro con cromo caen completamente por debajo de la  $TEM_c$ , lo que indicaría la formación total de hierro blanco. Sin embargo los resultados experimentales del análisis térmico y el análisis metalográfico indican la formación conjunta de carburos, lo que indica que este comportamiento referido en la bibliografía pareciera no ser generalizado para los hierros nodulares aleados con cromo.

# CAPITULO 5

## “Conclusiones”

## CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES.

Las conclusiones obtenidas en esta tesis fueron:

- Los resultados experimentales muestran que un incremento en el nivel de cromo junto con la presencia de altas velocidades de enfriamiento local son factores que promovieron a la precipitación de carburos en el hierro nodular bajo estudio.
- La mayor cantidad de carburos precipitados observados en las posiciones cercanas al molde, se asocia a la mayor velocidad de enfriamiento local.
- El aumento en la cantidad de cromo provoca una reducción en el intervalo entre las temperaturas eutécticas calculadas  $TEE_C$  y  $TEM_C$  provocando la presencia de mayores cantidades de carburos precipitados.
- El punto anterior se confirma con el aumento en la diferencia entre  $TEM_C$  y la temperatura eutéctica experimental  $TE(Exp)$  lo cual aparentemente tiene relación con la cantidad de carburos precipitados observados.
- Las curvas de enfriamiento teóricas mostradas en la Figura 2.8 no generalizan el incremento de nivel de cromo, por lo que la comparación de estas curvas con las experimentales no son representativas.
- El parámetro  $\Delta T_{SUB}$  no relaciona y no explica el incremento de nivel de cromo en la formación de carburos precipitados

# “Referencias Bibliográficas”

## BIBLIOGRAFÍA.

1. American Society of Metals (ASM), Metals Handbooks Vol. 1 – “Properties and Selection Irons Steels and High Performance Alloys”, Desk Editon, Editorial ASM Internacional, pp. 23-30, 92, 113, 226-231, 267, 2001
2. American Society of Metals (ASM), Metals Handbooks Vol. 15 – “Casting”, Desk Editon, Editorial ASM Internacional, pp. 126-131, 2001
3. Apraiz B.J, “Fundiciones”, 3ra edición, Editorial Dossat S.A, Madrid España pp 71-77, 83, 89-90, 1977
4. Zhou Jiyang, “Colour Metallography of Cast Iron”, Capitulo 1, Vol.6 N° 1 , China Foundry, pp.59-62, 65-66, Dalian University of Technology, China, Febrero del 2009.
5. Sheikholeslami M., Boutorabi S.M.A,” A Research on the calculation of graphitization ability of gray cast irons”, Iranian Journal of Materials Science and Engineering Vol. 9 N°4, S/pp. IUST, Terhan, Iran, Diciembre de 2012.
6. Kanno T, Kimura H, Hideo N. ”The relationship between the variation of eutectic temperature and melt quality in cast iron”, Kimura Foundry Co. , AFS Trans, S/pp. Japón, Septiembre del 2005.
7. Bigge R, “Tramp Elements in Grey and Ductile Iron” Iron Casting Resarch Institute, Ductile Iron News, pp 1-4, Issue 2009
8. Juárez Tamayo H. “Cinética de la disolución de carburos en un hierro nodular aleado con 2.2% de Cr” Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, pp. 30-31, 42-43, 2013
9. Giacomini A, Boeri R y Sikora J. “Disolución de carburos en piezas de fundición esferoidal”, Jornadas SAM-CONAMET, Mar del Plata, Argentina, Septiembre del 2001
10. Catalán Calderón Jonathan. “Fabricación de un hierro nodular con fracción controlada de carburos”, Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, pp. 13, 46, 2010
11. Arano G., García A., Ruiz G., “Fabricación de una pieza prototipo de hierro CADI” Congreso internacional anual de la SOMIM, Salamanca, Gto. Septiembre del 2012

12. Laino S, Sikora R, Dommarco, "Development of wear resistant carbidic austempered ductile iron (CADI), Universidad del Mar de la Plata, Argentina, Science Direct, Junio del 2006
13. Walton C, "Gray and ductile: Iron Castings Handbook", Iron Casting Society, New York, pp 378-400, 1981
14. Avner S, "Introducción a la metalurgia física" 2da edición, Editorial McGraw Hill, pp 446-449, Mexico DF, Enero de 1995
15. Aranda V, "Efecto de la temperatura y tiempo de austenización en la disolución de carburos en un hierro nodular blanqueado D 120-90-02 modificado, Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, pp.21-22, 25, 2010
16. Keough J.R, Hayrynen K.L, "Carbidic Austempered Ductile Iron (CADI)", Ductile Iron News, Issue 3, pp 1-9, 2000
17. Laino S, Dommarco R, Sikora J, " Fundición nodular austemperizadas con carburos", El fundidor de la Cámara de Industriales Fundidores de la República Argentina, N° 123, pp 4-16, Mayo-Junio 2007
18. García A, Atlatenco C, González C, Amaro A, "Respuesta al tratamiento de Austemperizado (ADI) de un hierro nodular con diferentes matrices", Moldeo y Fundición, N° 175, pp 12-16, Febrero 2007
19. Arias M, Hirschvogel J, "Influencia del silicio en la temperatura de transformación eutectoide", El fundidor de la cámara industriales fundidores de la republica argentina, N°126, pp 36-50, Diciembre de 2008

“Anexos”

## ANEXOS

Anexo I. Curvas de análisis térmico pertenecientes a la sección intercara metal/molde

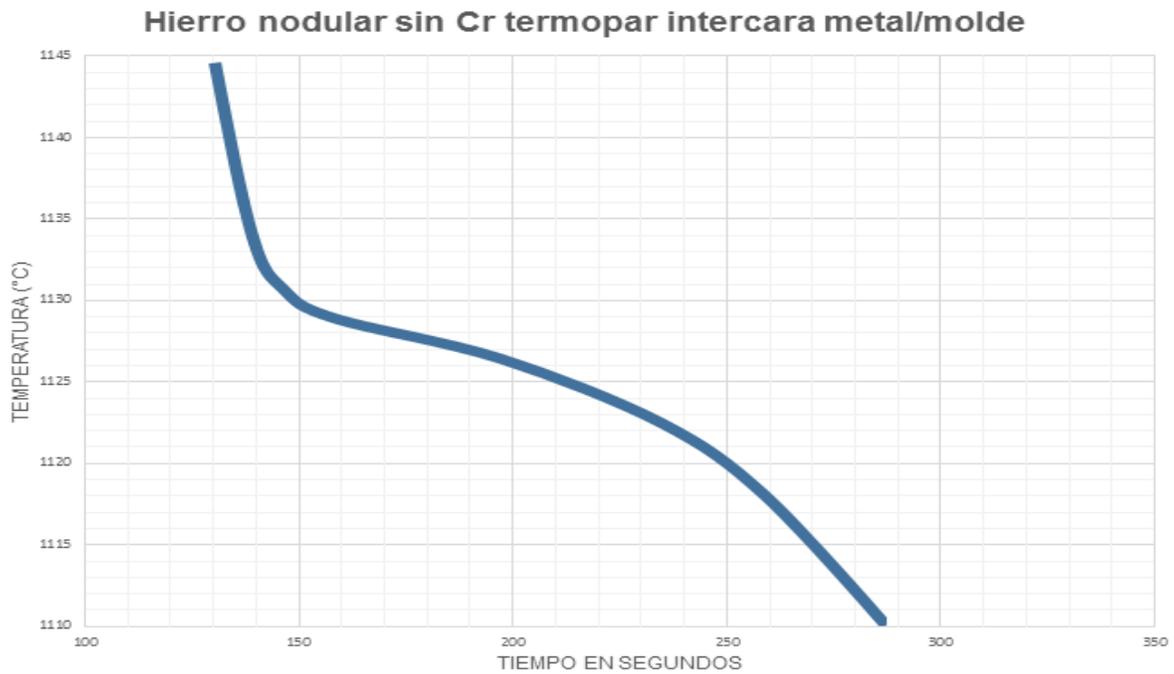


Fig. 1.0 Zona del subenfriamiento para el Hierro nodular sin cromo

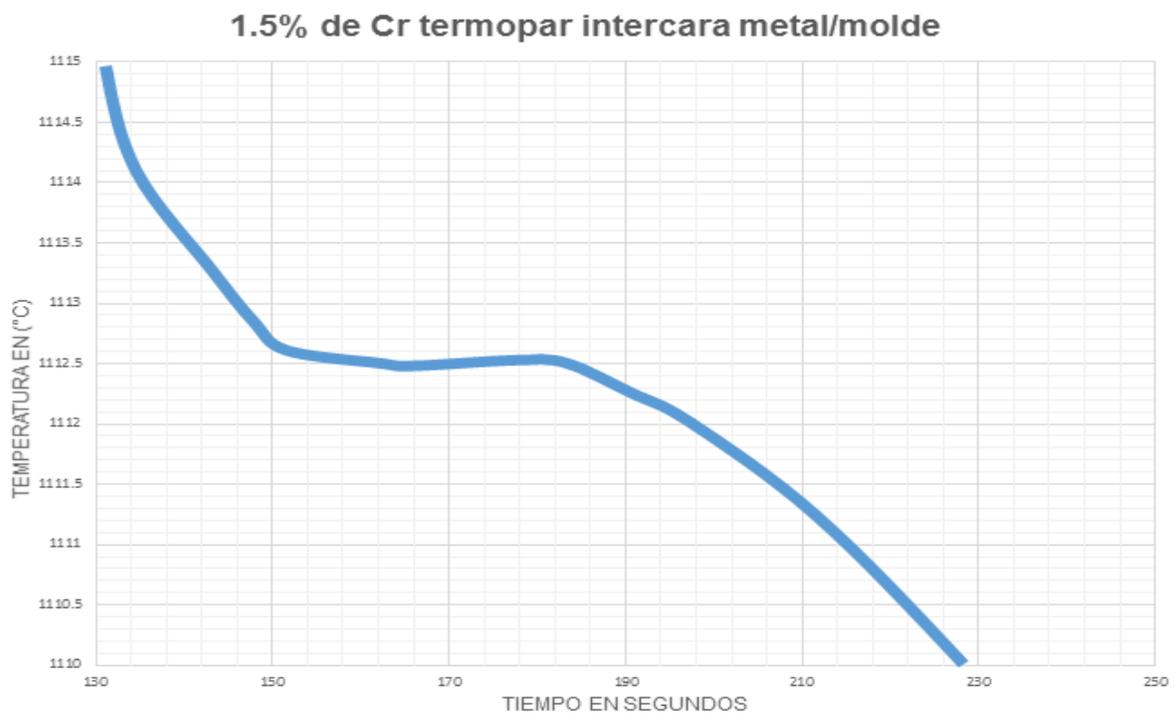


Fig. 1.1 Zona del subenfriamiento para el Hierro nodular con 1.5% de cromo

### 2.0% de Cr termopar intercara metal/molde

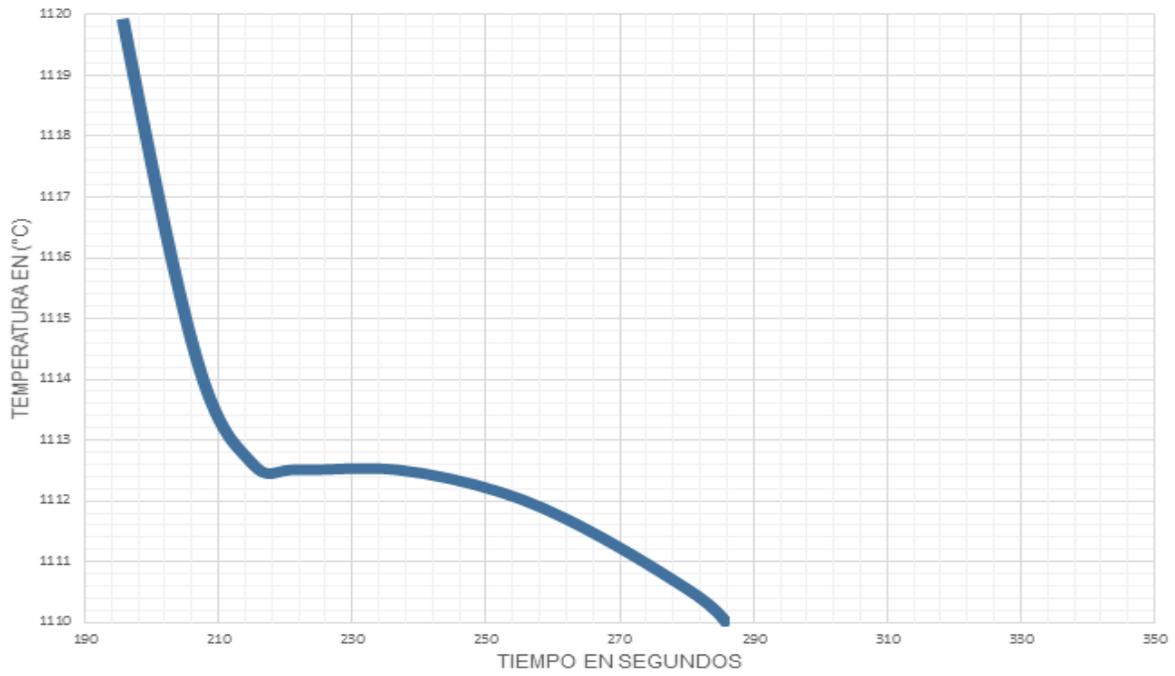


Fig. 1.2 Zona del subenfriamiento para el Hierro nodular con 2.0% de cromo

### 2.5% de Cr termopar intercara metal/ molde

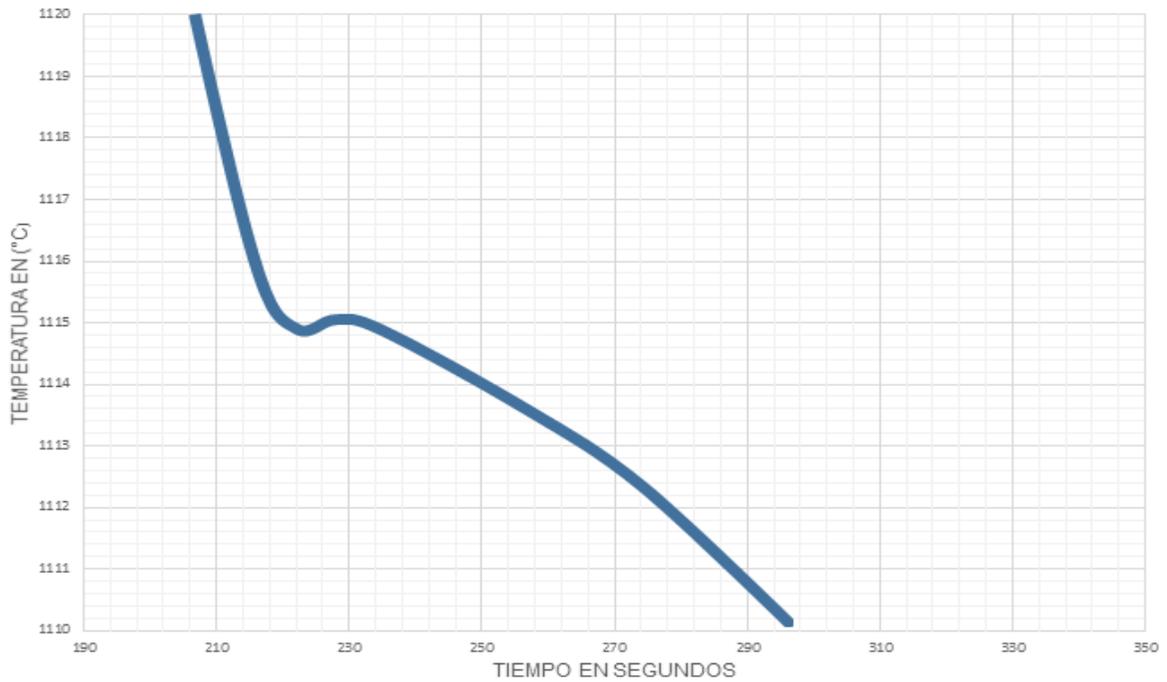
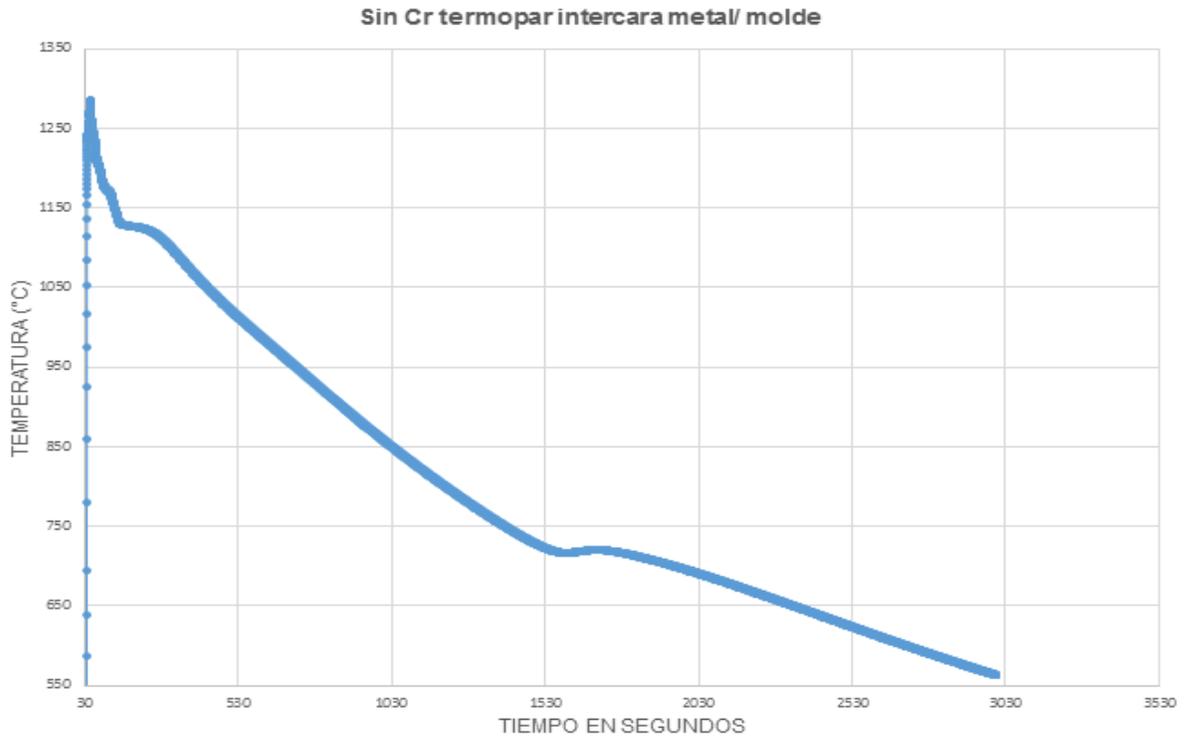
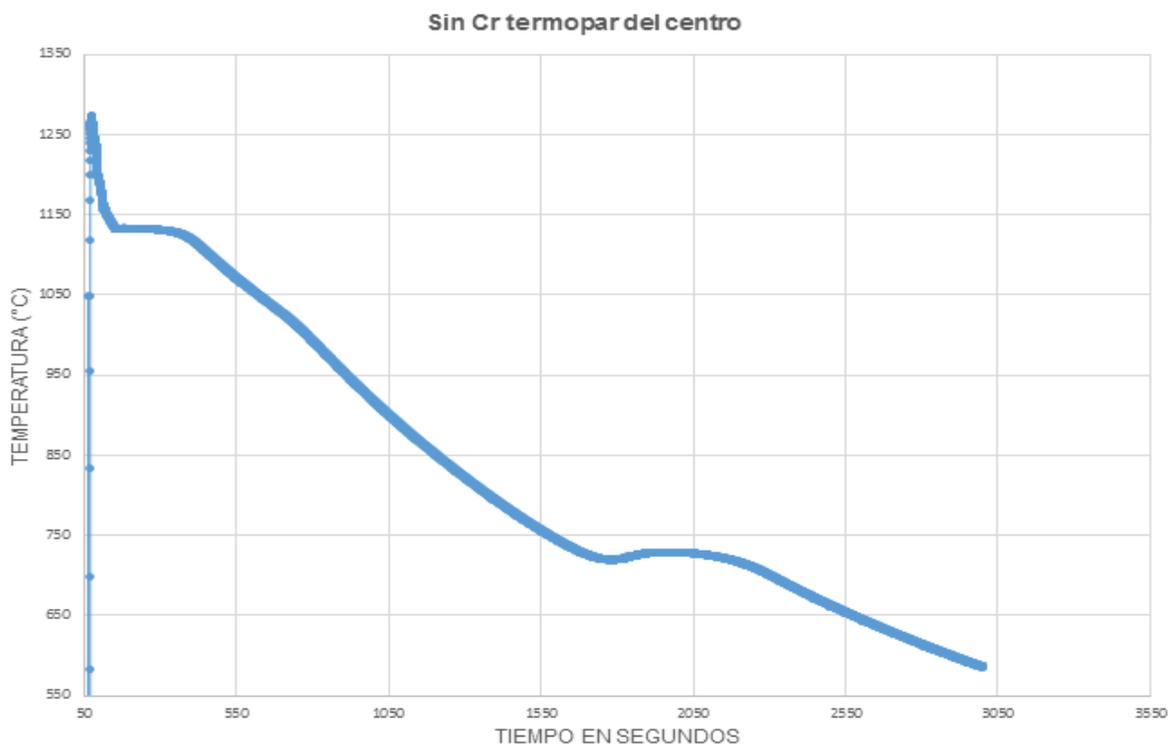


Fig. 1.3 Zona del subenfriamiento para el Hierro nodular con 2.5% de cromo

## Anexo II. Curvas completas de análisis térmico

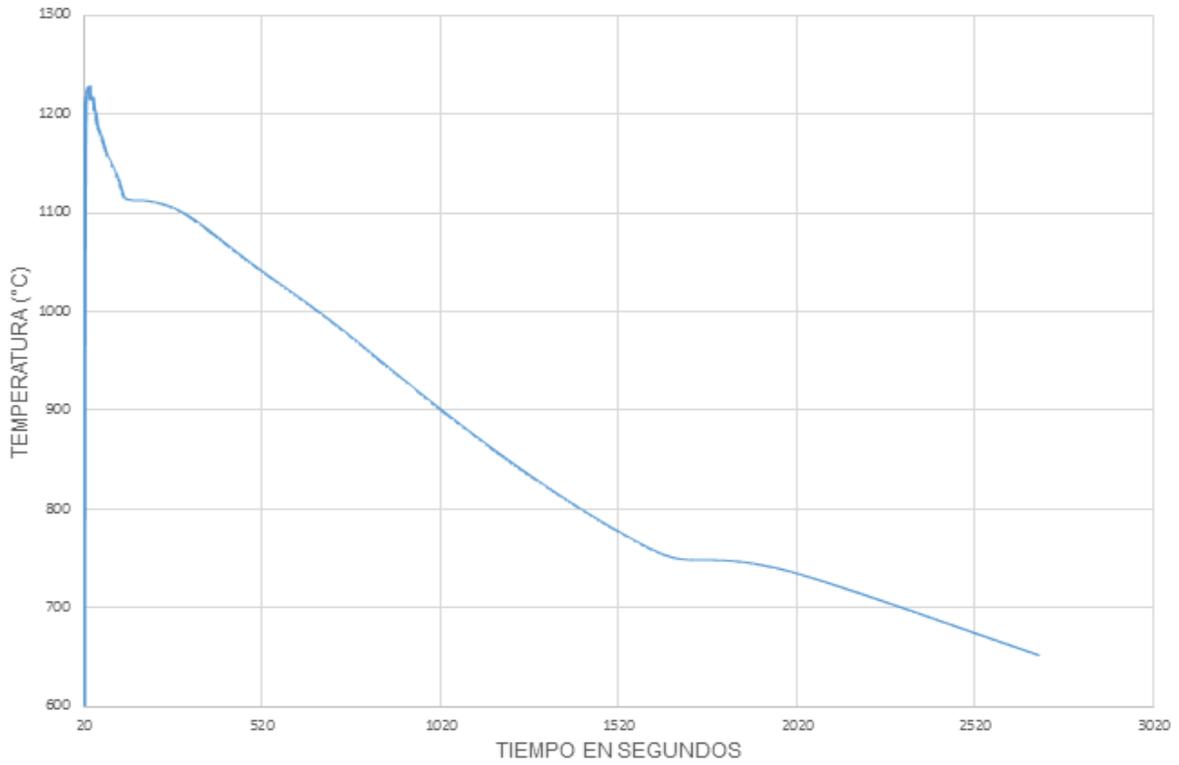


1.4 Curva sin cromo intercara metal/molde

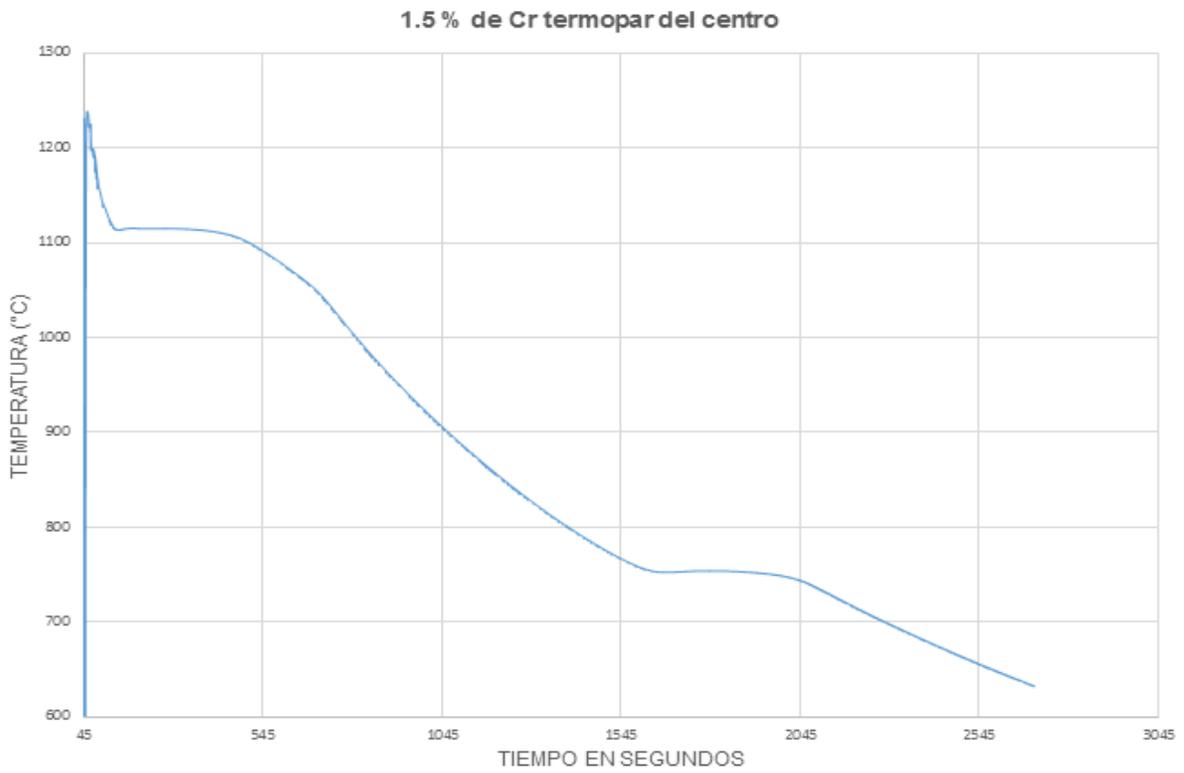


1.5 Curva sin cromo centro

1.5 % de Cr termopar intercara metal/molde

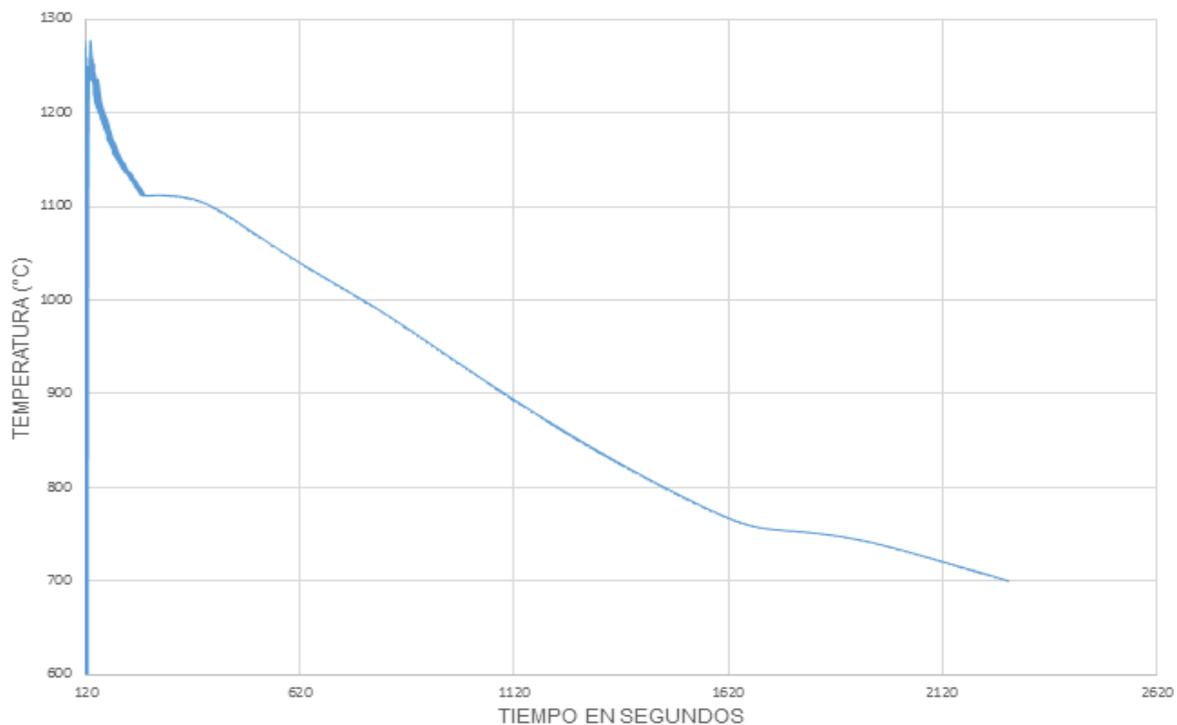


1.6 Curva 1.5 % de cromo intercara metal/molde



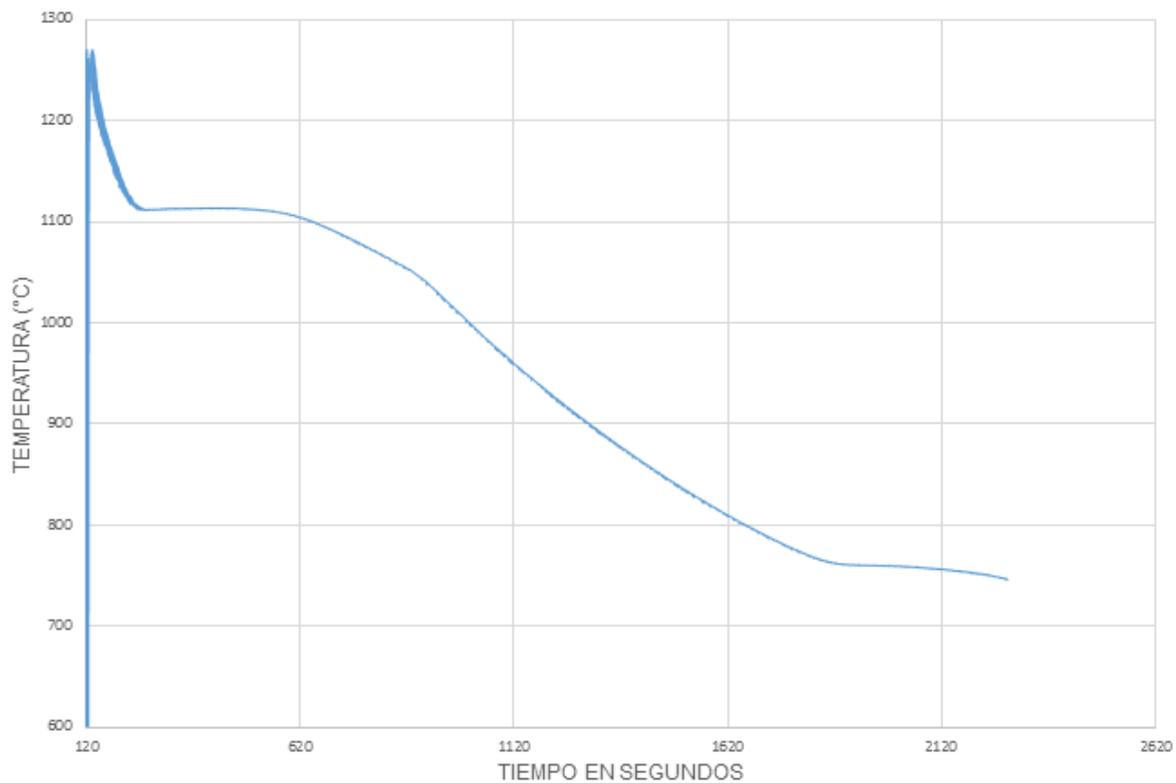
1.7 Curva 1.5 % de cromo centro

2.0 % de Cr termopar intercara metal /molde



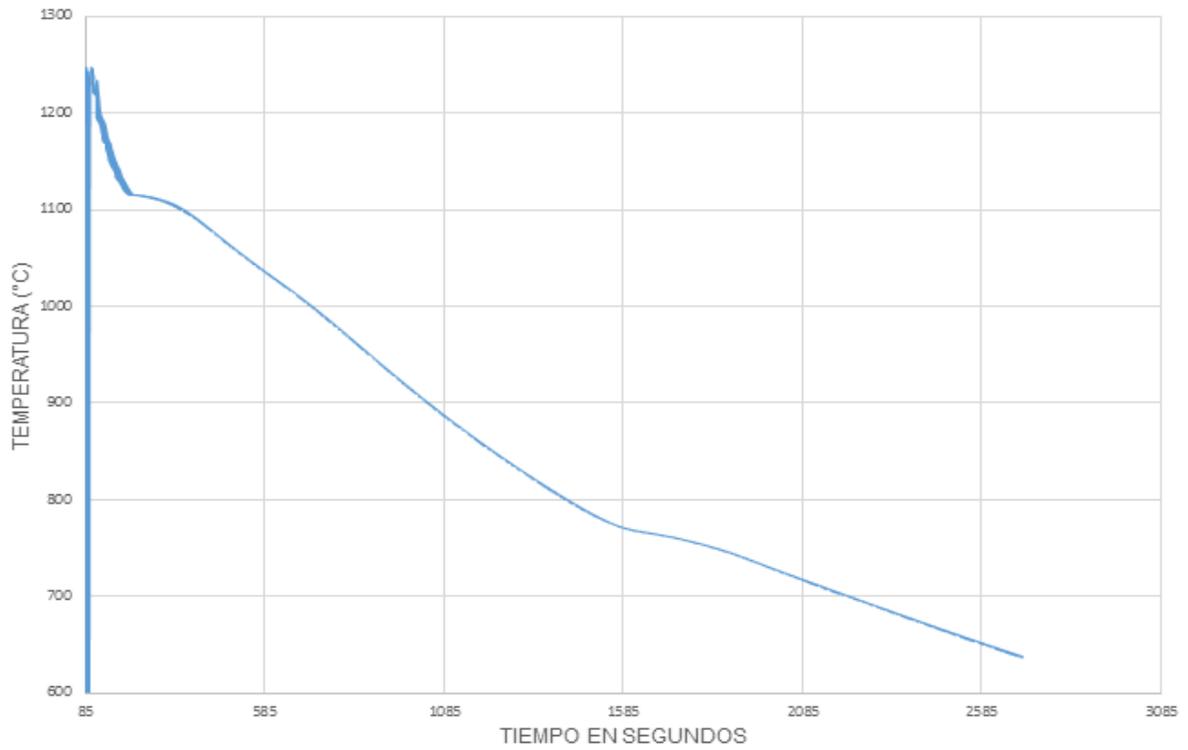
1.8 Curva 2.0 % de cromo intercara metal/molde

2.0 % de Cr termopar del centro



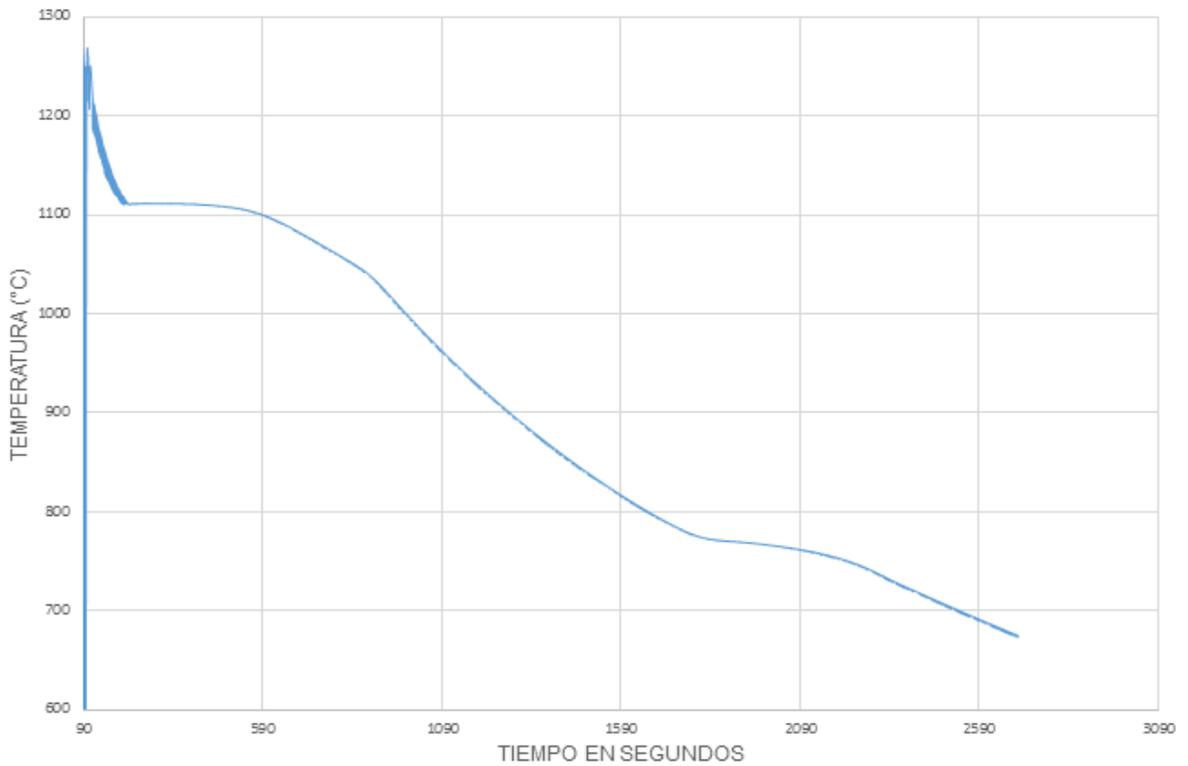
1.9 Curva 2.0% de cromo centro

2.5 % de Cr termopar intercara metal/ molde



1.10 Curva 2.5 % de cromo intercara metal/molde

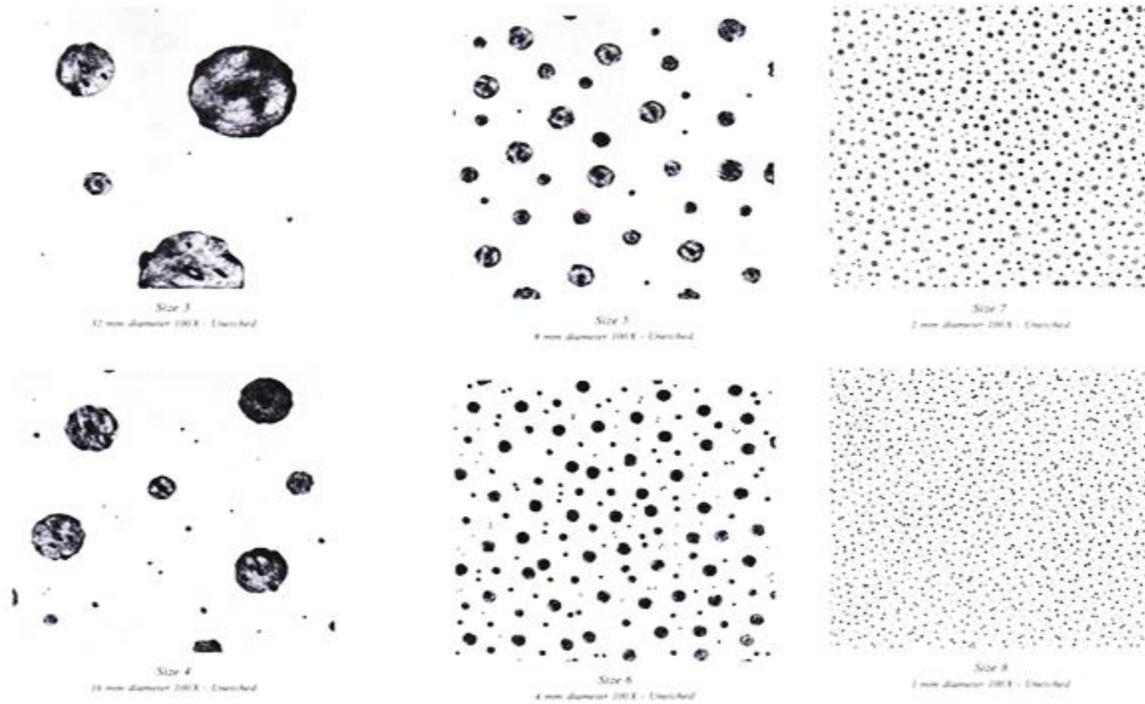
2.5 % de Cr termopar del centro



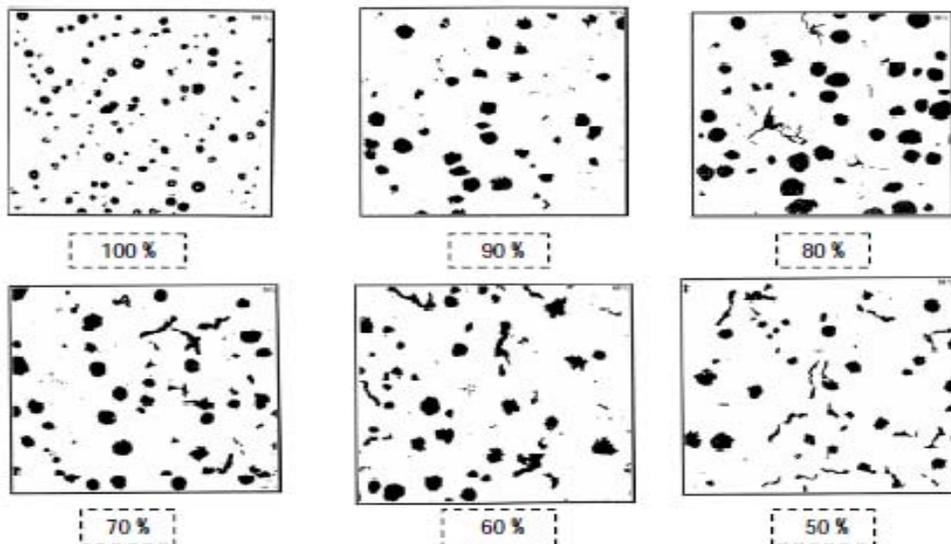
1.11 Curva 2.5 % de cromo centro

### Anexo III. Patrones de evaluación Microestructural AFS /ASTM

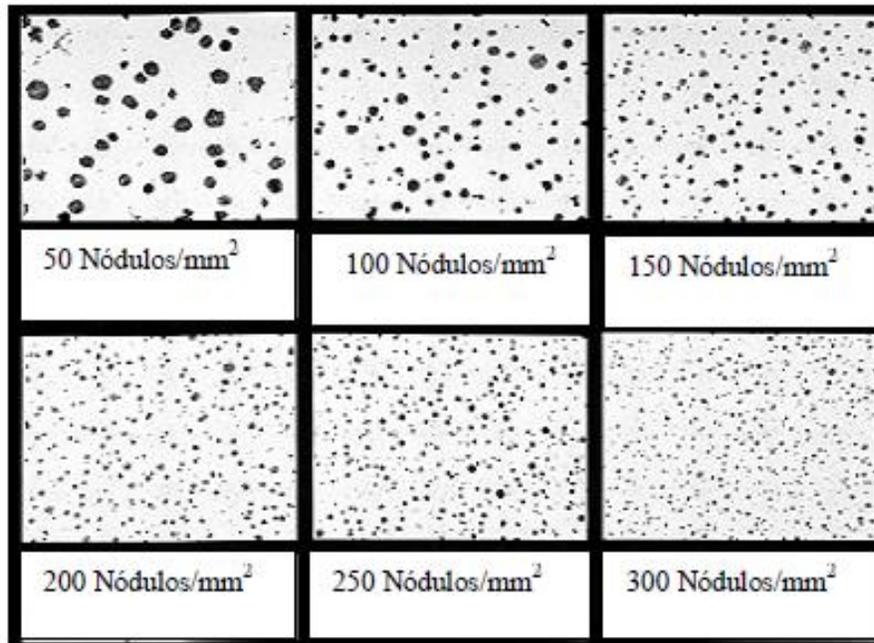
- Patrón para evaluar el Tamaño de nódulo [American Foundrymen's Society 1984]



- Patrón para evaluar el % de nodularidad, [American Foundrymen's Society 1984]

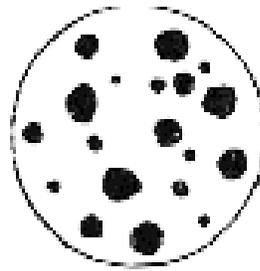


- Patrón para evaluar la densidad de nódulos, [American Foundrymen's Society 1984]

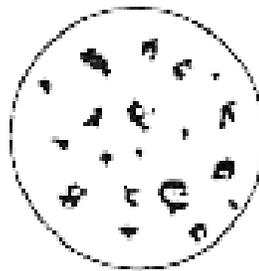


- La clasificación de la morfología de grafito (Formas del grafito para clasificar a los hierros colados), Análisis a 100X [AFS, 1984]

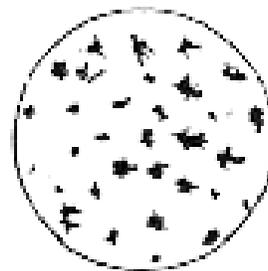
ASTM A 247 -67	ISO/R 945-1969 (Equiv.)	DESCRIPCIÓN
I	VI	Grafito esferoidal
II	VI	Grafito esferoidal imperfectamente formado
III	IV	Grafito Maleabilizado
IV	III	Grafito compacto
V	II	Grafito en forma de cangrejo
VI	V	Nódulos en forma de irregular abierta
VII	I	Grafito en forma de hojuela



I



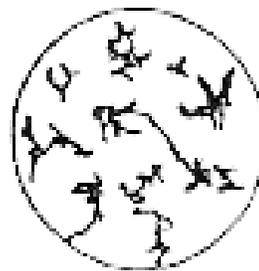
II



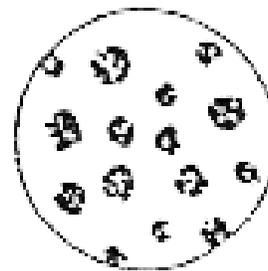
III



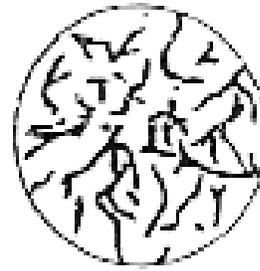
IV



V



VI



VII