



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**ESTADO DEL ARTE DE LOS HIERROS NODULARES
TEORIAS Y TECNICAS DE NODULARIZACION**

(TRABAJO MONOGRAFICO)

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A

HECTOR FERNANDO JUAREZ DEL MORAL

MEXICO, D. F.

1985



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

CAPITULO I	GENESIS DEL HIERRO NODULAR	PAG.
1.1	Introducción	1
1.2	Definición de hierros y su clasificación	3
1.3	Definición de hierro nodular	8
CAPITULO II	TEORIAS DE NODULARIZACION	
2.1	Teoría de la tensión superficial	10
2.2	Teoría de las burbujas o de los contornos de fases.	17
2.3	Teoría de los efectos electrostáticos	27
2.4	Teoría de la formación indirecta	29
2.5	Teoría de la descomposición de la austenita	32
2.6	Teoría de la formación directa	34
CAPITULO III	TEORIAS DE LA NODULARIZACION	
3.1	Clasificación de las técnicas de nodularización de acuerdo al equipo empleado	27
3.2	Descripción de Procesos	40
3.2.1	Adición Simple	40
3.2.2	Sandwich	40
3.2.3	Trigger	42
3.2.4	Tapon Poroso	44
3.2.5	Convencional	46
3.2.6	Indirecto	49
3.2.7	Inmersión	51
3.2.8	Pot A Mousson (MAP)	52
3.2.9	UPO	54
3.2.10	Tetera	57
3.2.11	Metodología de cálculo para procesos en la olla	58

3.2.12	Flow-Through	63
3.2.13	Flo Tret	63
3.2.14	Alambre o Varilla	69
3.2.15	T-Nock	69
3.2.16	Convertidor George Fisher	70
3.2.17	Convertidor Foseco	72
3.2.18	Nodularización en el molde (Nodulari- zante granular)	77
3.2.19	Nodularización en el molde (Inserto vertical)	80
3.2.20	Nodularización en el molde (Inserto vertical sinterizado)	82
3.2.21	Nodularización en el molde (Inserto horizontal)	84
3.2.22	Metodología de cálculo para nodulari- zación en el molde	84
3.2.23	Cámara presurizada	85
3.2.24	Inyección a presión con lanza	86
3.3	Nodularizantes comerciales	87
3.3.1	Nodularizantes (General)	87
3.3.2	Nodularizantes disponibles en México	94
3.4	Inoculantes Comerciales	103
3.5	Selección del tratamiento	103

CAPITULO IV SOLIDIFICACION.

4.1	Introducción	107
4.1.1	Diagrama de estado hierro-cementita (Equilibrio metaestable)	109
4.1.2	Diagrama de estado hierro-carbono (Equilibrio estable)	110
4.2	Solidificación del hierro nodular	111

4.3	Cinética de la solidificación	115
4.4	Nucleación homogénea	121
4.5	Nucleación heterogénea	124
4.6	Nucleación del grafito	125
4.7	Crecimiento del grafito	128
	4.7.1. Segregación	133
4.8	Decaimiento del efecto de nodularización	138
4.9	Variación de la forma de grafito	140

CAPITULO V PROPIEDADES MECANICAS

5.1	Influencia de los aleantes sobre el desarrollo de microestructuras	144
5.2	Influencia de la microestructura sobre las propiedades mecánicas	146
5.3	Influencia de la forma de grafito en las propiedades mecánicas	150
5.4	Influencia de la velocidad de enfriamiento sobre la dureza y estructura del hierro nodular	155
5.5	Conteo de nódulos	159
5.6	Comparación de propiedades mecánicas entre hierro nodular, hierro gris, hierro con grafito compacto y acero colado	160
5.7	Evaluación del buen estado de las piezas de hierro nodular	162
5.8	Especificación de hierro nodular	164

CAPITULO VI DISCUSION Y CONCLUSIONES

6.1	Discusión	178
6.2	Conclusiones	184

INDICE DE FIGURAS

FIGURA	TITULO	PAGINA
1.2.1	DIAGRAMA HIERRO CARBONO	4
2.1.1	TENSION SUPERFICIAL LIQUIDO-GAS	22
2.2.1	CRECIMIENTO AXIAL EN ESPIRAL DE UN CRISTAL DE GRAFITO	22
2.2.2	FASES POSIBLES EN EL CRECIMIENTO DE UN ESFEROIDE DE GRAFITO	23
2.2.3	ESTRUCTURA INTERNA DE UN ESFEROIDE DE GRAFITO	23
2.2.4	FORMACION DE GRAFITO LAMINAR	26
2.2.5	ETAPAS DE CRECIMIENTO DE UN EUTECTOIDE DE GRAFITO	26
2.4.1	CURVA TIPICA DE ENFRIAMIENTO PARA HIERROS	26
3.2.1	RELACION DIAMETRO/ALTURA DE UNA CUCHARA ADECUADA PARA EL METODO DE TRATAMIENTO POR TRASIEGO EN CUCHARA ABIERTA	43
3.2.2	VALORES CARACTERISTICOS DE RECUPERACION DE Mg.	43
3.2.3	NODULARIZACION POR TAPON POROSO	48
3.2.4	SECCION ESQUEMATICA DE UN ARREGLO TIPICO DE OLLA CUBIERTA	48
3.2.5	ARREGLO DEL SOPORTE EN LA PARED PARA CUBIERTA TUNDISH CONVENCIONAL	50
3.2.6	ARREGLO DE DISTRIBUCION Y MANEJO DE METAL	50
3.2.7	ARREGLO ESQUEMATICO DE CUBIERTA TUNDISH INDIRECTA	53
3.2.8	DIBUJO DE LA OLLA EMPLEADA EN EL TRATAMIENTO DE INMERSION	53
3.2.9	ARREGLO ESQUEMATICO DEL PROCESO DE TRATAMIENTO UPO	55
3.2.10	ARREGLO ESQUEMATICO DE LA CAMARA DE TRATAMIENTO UPO	55
3.2.11	OLLA TIPICA TETERA	66
3.2.12	OLLA TIPICA TETERA CON DOBLE VIA DE ENTRADA Y SALIDA	66
3.2.13	ILUSTRACION ESQUEMATICA DEL METODO FLOW-THROUGH	66
3.2.14	DISEÑO DE CAMARA DE TRATAMIENTO EN EL CHORRO FLOTRET.	66

3.2.15	UNIDAD DE TRATAMIENTO PARA EL PROCESO FLOTRET	71
3.2.16	UNIDAD DE TRATAMIENTO PARA EL PROCESO T-NOCK	71
3.2.17	CONVERTIDOR GEORGE FISHER PARA NODULARIZACION	71
3.2.18	CONVERTIDOR FOSECO	74
3.2.19	MANEJO DEL CONVERTIDOR FOSECO	74
3.2.21	ADICIONES DE MAG-COKE TIPICAS	75
3.2.20	DISEÑO DEL CONVERTIDOR FOSECO	79
3.2.22	ARREGLO DE COMPUERTAS DEL TRATAMIENTO DE NODULARIZACION EN EL MOLDE	79
3.2.23	NODULARIZACION EN EL MOLDE	79
3.2.24	EFEECTO DE LA TEMPERATURA DE COLADA SOBRE LA RELACION DISTANCIA-TIEMPO	79
3.2.25	EFEECTO DE LA VELOCIDAD DE COLADA SOBRE LA DISOLUCION DE Mg-Fe-Si	83
3.2.26	EFEECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA DEL NODULARIZANTE SOBRE EL TIEMPO Y DISTANCIA	83
3.2.27	VISTA ISOMETRICA DEL DISPOSITIVO ESFEROIDIZANTE	83
3.2.28	CINETICA DE DISOLUCION DEL INSERTO SOLIDO	83
3.2.29	FACTOR DE DISOLUCION EN FUNCION DEL % DE Mg	88
3.2.30	RECIPIENTE A PRESION	88
3.2.31	FIGURA ESQUEMATICA DEL PROCESO DE NODULARIZACION POR INYECCION	88
3.2.32	EFEECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL ESTADO DE INOCULADO	88
4.1.1	VARIACION DE LA ENERGIA LIBRE DEL METAL LIQUIDO Y SOLIDO EN FUNCION DE LA TEMPERATURA	108
4.1.2	CURVAS DE ENFRIAMIENTO DEL METAL PURO	108
4.3.1.	DIAGRAMA TIEMPO TEMPERATURA TRANSFORMACION PARA SOLIDIFICACION ISOMETRICA DEL HIERRO NODULAR EUTECTICO	117
4.3.2	SOLIDIFICACION EUTECTICA PROGRESIVA EN HIERROS GRISES	117
4.3.3	VELOCIDADES RELATIVAS DE NUCLEACION Y CRECIMIENTO EN FUNCION DEL SOBREENFRIAMIENTO	120
4.3.4	CURVAS DE ENFRIAMIENTO TEORIZA Y REAL DE LA FUNCION CON GRAFITO ESFEROIDAL HIPOEUTECTICA	120
4.4.1	CAMBIOS DE ENERGIA LIBRE EN NUCLEACION HOMOGENEA	123
4.7.1	ESTRUCTURA DEL CRISTAL DE GRAFITO	130

4.7.2	ESTRUCTURA DEL NODULO DE GRAFITO (ESQUEMATICO)	130
4.9.1	REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LAS CARACTERISTICAS DEL CRECIMIENTO DE VARIAS FORMAS DE GRAFITO	142
4.9.2	CLASIFICACION DE LA FORMA DEL GRAFITO Y LA CANTIDAD DE GRAFITO ESFEROIDAL (G.E.)	143
5.2.1.	HIERRO NODULAR: CURVA DE RESISTENCIA A LA TRACCION VS. DEFORMACION A 20°C	151
5.3.1	DEPENDENCIA DEL GRADO DE ESFEROIDIZACION Y EL ESFUERZO DE UN HIERRO HIPOEUTECTICO	154
5.3.2	RELACION DE LA TENSION Y ELASTICIDAD EN FUNCION DE LA NODULARIDAD	154
5.3.3	RELACION ENTRE PROPIEDADES MECANICAS Y VARIOS PARAMETROS DE MICROESTRUCTURAS	154
5.3.4	CORRELACION ENTRE NODULARIDAD Y MODULO DE ELASTICIDAD	154
5.3.5	RELACION ENTRE NODULARIDAD Y RESISTENCIA A LA FATIGA	156
5.3.6	RELACION ENTRE NODULARIDAD Y FACTOR DE REDUCCION DE RESISTENCIA A LA FATIGA	156
5.3.7	EFFECTO DEL TAMAÑO DEL NODULO SOBRE LA RELACION ENTRE LIMITE DE FATIGA Y DUREZA DE LA MATRIZ	156
5.3.8	DIBUJO COMPARATIVO ENTRE HIERRO NODULAR Y ACEROS	156
5.4.1	DIFERENTES CURVAS DE ENFRIAMIENTO PARA PLANOS DE 1, 2 y 4 PULGADAS	158
5.6.1	RANGO DE AZUFRE Y % DE NODULARIZANTE	163
5.6.2	RELACION ENTRE DUREZA Y HIERRO DE ENFRIAMIENTO EN EL MOLDE	163
5.6.3	RELACION ENTRE NDB Y TEMPERATURA DE DESMOLDEO	163
5.7.1	DIBUJO ESQUEMATICO MOSTRANDO LA EVALUACION DE VARIOS PARAMETROS TERMICOS	165
5.7.2	VARIACION DE MRT CON IE EN PIEZAS PLANAS Y REDONDAS	165
6.1.1	EFFECTO DEL AZUFRE Y EL MAGNESIO SOBRE LA TENSION SUPERFICIAL DEL HIERRO LIQUIDO	180
6.2.1	INFLUENCIA DEL SILICIO SOBRE LA RESISTENCIA A LA TRACCION	191
6.2.2	EL SILICIO AFECTA LAS PROPIEDADES DE IMPACTO DEL HIERRO NODULAR AL AUMENTAR LA TEMPERATURA DE TRANSICION	191
6.2.3	RELACION ENTRE SOLUBILIDAD DEL CARBONO, CONTENIDO DE SILICIO Y TEMPERATURA DEL METAL	191

PREFACIO

" EL HIERRO PARECE UN METAL SIMPLE, PERO EN SU NATURALEZA
HAY MUCHOS MISTERIOS ".

Palabras del filósofo inglés Joseph Glanville 1675, que hasta nuestros días siguen siendo valederas⁽¹⁾, pues aunque la ciencia ha avanzado en mucho, en este campo abundan los fenómenos sin explicación. El conocimiento es, ciertamente, preferible a la especulación. Sin embargo, el enfoque que se le da a la resolución de un problema real carece de orden y coherencia sin la orientación de las ideas o por lo menos si desconocemos lo que ocurre durante la solidificación, entonces queramos o no, hemos de depender en parte de la hipótesis.

INTRODUCCION

El hierro nodular es una aleación Ce-C-Si como sus principales componentes en los que el grafito precipita en forma de nódulos, por lo que también se les conoce como hierros con grafito esferoidal. En pocos años este tipo de aleaciones ha tomado gran importancia debido, principalmente, a sus características mecánicas comparables a las de los aceros y a su costo de producción menor.

El objetivo del presente trabajo es establecer el proceso que sigue la aleación desde el estado líquido hasta llegar al estado sólido, para de esta forma, facilitar su estudio y modificar en la forma más conveniente sus características y, por ende, sus propiedades finales, es decir, obtener un control estricto en todas las etapas de transformación de esta aleación. Para ello, se considera necesario, estudiar su origen, las teorías que explican su formación y técnicas empleadas para su obtención, los aspectos económicos a considerar y las propiedades mecánicas que presentan. También se intenta hacer una comparación con otro tipo de aleaciones como los hierros con grafito laminar y los aceros, para de esta forma tener un punto de referencia sobre el cual se pueda uno basar para emitir juicios y conclusiones.

Otro de los objetivos que se persigue, es el de crear una base para facilitar el estudio de este tipo de aleaciones con el mayor acopio posible de información científica hasta nuestros días.

CAPITULO 1.

GENESIS DEL HIERRO NODULAR.

1.1 INTRODUCCION .

El hierro nodular, también conocido como hierro ductil o hierro grafito esferoidal se dió a conocer en la Convención de la Sociedad Americana de Fundidores (AFS), celebrada en Filadelfia en el año de 1948. En dicha convención este hierro fué introducido por dos señores cuyos estudios realizados en forma totalmente independiente llegaron al mismo resultado. Uno de ellos fué H. MORROGH de la Asociación Británica para la Investigación del Hierro Colado (BCIRA) quien propuso que con la adición de Cerio al hierro fundido, previamente desulfurado y desoxidado, se obtenía que el grafito precipitara en forma esferoidal siempre y cuando tuviera 0.02% de Cerio residual. Al mismo tiempo, GANGBIN de la Compañía Niquel Internacional (INC) anunció que se podía obtener la misma estructura de grafito en el hierro fundido al agregarle Magnesio, por lo que se le nombró el proceso del Magnesio, el cual tuvo gran aceptación en Estados Unidos de Norteamérica (U.S.A.) (2)

Muchos investigadores contribuyeron a desarrollar la tecnología para la obtención de este material, que por sus propiedades mecánicas y bajo costo de producción encontraba un amplio campo de aplicaciones en la industria.

Desde que se reportó por primera vez la formación de nódulos de grafito en un hierro hipereutéctico por C. ADEY⁽³⁾ en 1937-38 se han hecho numerosos intentos por explicar el comportamiento de cristalización. En 1948 MORROGH & WILLIAMS⁽⁴⁾ publican sus trabajos sobre la obtención de fundiciones con grafito esferoidal que se obtuvo directamente de colado " AS-CAST ". La principal característica del proceso era añadir cierta cantidad de Cerio al baño y si posteriormente se agregaba un grafitizante (INOCULANTE) como FeSi ó CaSi el número de nódulos de grafito aumenta llegando a evitarse la aparición de láminas de grafito. Este proceso se ha ido abandonando debido a que requiere una composición química muy precisa y, por lo tanto, muy difí-

CAP. 1.

cil de controlar. Algunas de las condiciones exigidas eran las siguientes:

- 1) *Que la fundición solidifique gris sin adición de Cerio.*
- 2) *Debe usarse composición hipereutéctica*
- 3) *Contenido de Silicio superior a 2.37%*
- 4) *Bajo porcentaje de Azufre y después de agregar Cerio no debe ser mayor a 0.02%.*
- 5) *Contenido de Fósforo menor a 0.1%*

Posteriormente las investigaciones de GANGUEBIN, MILLIS y PILLINY (5) en 1949 condujeron a la obtención de fundiciones con grafito esferoidal empleando Magnesio en lugar de Cerio, Este proceso fue patentado en Estados Unidos por la " COMPANIA NIQUEL INTERNACIONAL ", y en Europa por la ----- " COMPANIA MOND NIQUEL ". En ambas patentes se señala que el Magnesio residual después del tratamiento debe ser como mínimo de 0.04% para conseguir que todo el grafito sea esferoidal y evitar la formación de laminillas. En este proceso no se exige una composición química tan exacta como en el caso del uso del Cerio y no es necesario que sea hipereutéctico ni que las limitaciones de Silicio y Fósforo sean tan estrictos, razón por la cual en la actualidad se emplea más al método de nodularización con Magnesio.

CAP. 1.

1.2 DEFINICION DE HIERROS Y SU CLASIFICACION.

Se puede decir que el hierro en estado líquido es un sistema microheterogéneo, el cual no está en equilibrio, que consiste de hierro saturado de Carbono y microgrupos de carbón. Se ha logrado determinar que en 1mm^3 de metal fundido existe alrededor de 2.7×10^7 microgrupos de Carbono con un diámetro de 100 \AA , lo cual sugiere que la aleación Fe-C líquida es una dispersión coloidal cuyos microgrupos de Carbono aparecen desde la temperatura de fusión hasta los $1,700 \text{ }^\circ\text{C}$ cuando el contenido de Carbono es mayor a 1.2% (6).

Los hierros son aleaciones Fe-C-Si como componentes principales y que generalmente contienen Manganeso, Fósforo, Azufre, etc. en menor proporción. El contenido de Carbono está en el rango de 2 a 4.5%. Se caracterizan por adquirir su forma final directamente de colado al molde y generalmente no se les somete a procesos adaptativos (Deformación plástica en frío o caliente). Para su fabricación se emplea, generalmente, chatarra, arrabio y acero. Los hornos para la fusión son mucho más sencillos, generalmente, que los empleados para producir aceros.

CONTENIDO DE CARBONO, SILICIO Y MANGANESO.

Observando el diagrama de fases Fe-C (Fig. 1.2.1) el contenido teórico de Carbono puede variar de 1.7 a 6.67% sin embargo, en la práctica varía de 2 a 4.5%, siendo lo más frecuente de 2.75 a 3.5%. El contenido de Silicio oscila de 0.5 a 3.5% y el de Manganeso de 0.4 a 2%. El Azufre oscila de 0.01 a 0.2% y el Fósforo de 0.04 a 0.8%, recomendándose que la concentración de éstos dos últimos, sea lo más bajo posible.

TEMPERATURA °C

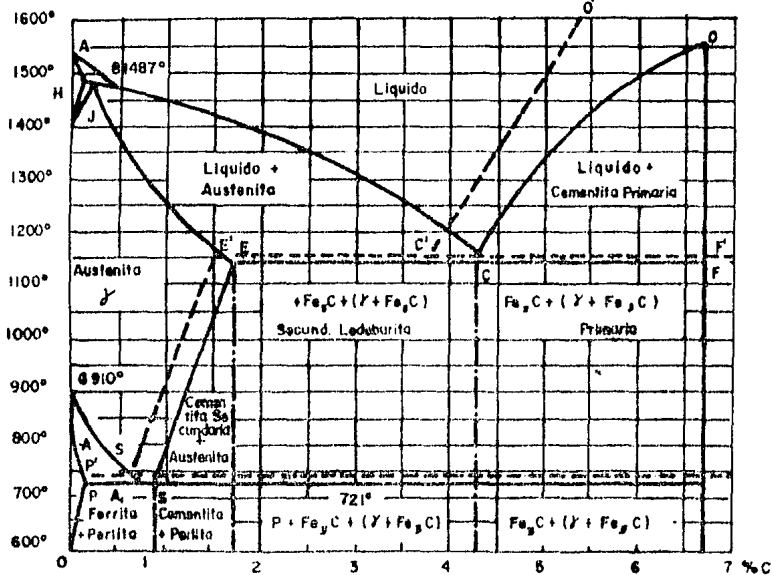


FIG. 1.2.1 DIAGRAMA HIERRO CARBONO ESTABLE (LINEA DE RAYAS DISCONTINUAS) Y DIAGRAMA HIERRO CEMENTITA METAESTABLE (LINEAS CONTINUAS)

MICROCONSTITUYENTES PRINCIPALES.

Los microconstituyentes o variedades alotrópicas se diferencian entre sí por su estructura cristalina, así mismo, los microconstituyentes más importantes en los hierros son:

- 1) Ferrita (α) BCC
- 2) Cementita (Fe_3C)
- 4) Perlita ($\alpha + Fe_3C$)
- 5) Grafito (C)
- 6) Austenita (γ) FCC

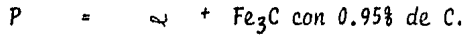
Ferrita: Este microconstituyente contiene en solución cantidades muy importantes de Silicio que elevan su dureza y resistencia, más que en los aceros. Para una cantidad de Silicio de 2.5% los valores de resistencia y dureza son del orden de 45 kg/mm² y 120 HBN respectivamente, su estructura cristalográfica es BCC.

Austenita: En este microconstituyente se encuentra en solución el Manganeso principalmente y también cromo y/o Níquel en caso de existir. Tales elementos dan estabilidad a esta microestructura. La red cristalográfica que presenta es FCC.

Perlita: Microestructura resultante de la descomposición de la austenita al enfriarse la aleación, la temperatura a la cual se presenta esta reacción es de 600 a 700 °C.



podría decirse que la perlita es una austenita pobre en Carbono.



Cementita: Esta microestructura es un carburo de hierro de gran dureza (Fe_3C) y puede obtenerse como producto de la descomposición de la austenita rica en Carbono al enfriarse lentamente.

Grafito: Microconstituyente principal de las fundiciones, es una variedad del Carbono con cristalización hexagonal, su crecimiento normal es en dirección del plano basal por lo que su aspecto en metalografías es de hojuelas o rocetas.

La forma o variedad cristalina en que se presenta una fase está en función de la temperatura y de los diversos elementos que hacen que el equilibrio se desplace hacia una u otra fase, es decir, algunos elementos hacen que alguna fase sea más estable. (7)

A la capacidad del metal para existir en diferentes formas cristalinas se le llama alotropía. Como resultado de la transformación alotrópica, los átomos de un cuerpo cristalino que tiene una red de algún tipo, se ordena de tal forma que da origen a un arreglo cristalino totalmente diferente al que le originó. Para especificar esta transformación se le designa con la letra α a aquella transformación que se realiza a la temperatura más baja, para una mayor β y γ a la de temperatura aún mayor. Si existiesen aún más transformaciones se les asignaría las letras griegas subsecuentes.

CAP. 1.

CLASIFICACION

En la literatura se puede encontrar gran variedad de clasificaciones, sin embargo, la que aquí emplearemos se divide en dos grupos principalmente:

- a) Hierros Blancos (Carbúricos)
- b) Hierros Grafíticos Gris o grafilaminar
 Nodular o grafites feroidal.

- a) Los hierros o fundiciones blancas se caracterizan por tener un alto contenido de elementos formadores de carburos y casi todo el Carbono se encuentra formando carburos por lo que al fracturar una pieza de hierro blanco y observar sus caras internas se aprecia con gran facilidad el color blanco de los mismos, de ahí el nombre que poseen. Estos hierros son enfriados a gran velocidad, evitando importantes cambios de fase, durante los cuales el Carbono en forma de compuestos pudiese precipitar en forma de grafito; poseen una gran dureza (300 a 350 HBN) y, por lo tanto, son muy frágiles. El alto contenido de elementos formadores de carburos como el Azufre, Cromo, Molibdeno, Manganeso, Hidrógeno y Oxígeno, son los principales causantes de obtener un hierro de este tipo ya que todo el Carbono forma compuestos a tal grado que no se presenta en forma libre. De los carburos formados el que predomina se le conoce como cementita (Fe_3C).

Se puede decir que este tipo de hierros solidifica según el diagrama metaestable Fe- Fe_3C en donde la fase estable es la cementita en todo el rango de temperaturas.

- b) Los hierros grises se caracterizan por que la fractura de estas piezas poseen este color (de ahí su nombre) así como una concentración de Silicio de 1.5 a 3.5%, además de presentar una menor concentración de elementos promotores de carburos. Su velocidad de enfriamiento es más

lenta que la de los hierros blancos. El Carbono que se precipita en forma libre adapta diversas formas de laminillas (1.3). Sus microconstituyentes principales son la ferrita y el grafito dando a la matriz una dureza de 100 a 150 HBN.

Este tipo de hierros presentan un comportamiento de solidificación muy parecido al del hierro nodular, de hecho, es muy difícil hacer una separación tajante entre ambos tipos.

Debido a que en estos hierros el Carbono precipita en forma de láminas de grafito se obtiene una matriz muy parecida a la de los aceros altos en Carbono por lo que sus propiedades son tan relevantes que encuentran una amplia gama de aplicaciones industriales.

Para obtener un hierro gris, se induce al metal a que solidifique según el diagrama estable Fe-C, esto se logra al originar un gran número de núcleos los que a su vez son inducidos por el proceso de inoculación.

1.3 DEFINICION DE HIERRO NODULAR

El hierro nodular se define como una aleación de base Fe con alto contenido de Carbono en la que el grafito está presente en forma compacta y esferoidal⁽¹⁾, lo cual se debe principalmente al Magnesio o al Cerio.

Antiguamente, este tipo de hierros se obtenía por tratamiento térmico a partir del hierro maleable.

El grafito esferoidal presente en el hierro nodular se encuentra disperso en una matriz similar a la del acero y la única diferencia importante entre hierro gris y nodular es la forma en que precipita el grafito ya que la matriz puede ser igual(8).

CAP. 1.

En el hierro nodular se puede encontrar las ventajas que tienen los hierros grises, o sea, bajo punto de fusión, buena fluidez y facilidad de colado, excelente maquinabilidad y buena resistencia al desgaste, junto con las ventajas ingenieriles del acero como alta resistencia mecánica y ductibilidad.

Para la obtención de este material se deben tomar en consideración varios factores que son determinantes para la consistencia en resultados y calidad. De los principales factores a considerar podemos mencionar los siguientes: composición química del material de carga, el método de fusión, la desulfuración, el material y el proceso de nodularización, cálculo de colada y alimentación, la inoculación y el material del molde.

Al obtenerse nódulos en una matriz determinada se disminuye la interrupción de esta al mínimo (9).

Este tipo de hierros solidifican en gran parte según el diagrama estable Fe-C promovido principalmente por la velocidad de enfriamiento y los elementos nodularizantes agregados, tales como el Magnesio y el Cerio.

TEORIAS DE NODULARIZACION.

2.1 TEORIA DE LA TENSION SUPERFICIAL (10,11,12)

En presencia de ciertos activadores de la superficie (tensoactivos) el grafito crece de acuerdo a su estructura cristalográfica, con gran cohesión y de un lado a otro del plano basal⁽¹⁾. Al crecer en dirección del plano basal se obtiene una laminilla de grafito, sin embargo, cuando se añade un esferoidizante la dirección más rápida de crecimiento es perpendicular al plano basal, esta dirección de crecimiento se obtiene al eliminar Oxígeno, Hidrógeno y Azufre y al adsorberse el esferoidizante en los planos prismáticos del grafito ya que la energía interfacial es mayor entre la fundición líquida con grafito esferoidal y la cara prismática del cristal de grafito que entre el líquido y el plano basal.

Se sabe que el Molibdeno se segrega en los límites de la célula eutéctica, lo cual refina fuertemente el grano^(13,14,15). El Azufre se comporta en igual forma, además de reducir la energía interfacial líquido gas y el ángulo de contacto de una gota de hierro líquida sobre el sustrato de grafito. Si la energía interfacial solido-gas ($\delta s-g$) se supone constante se puede deducir un paralelismo entre energía interfacial solido-líquido ($\delta s-l$) y líquido gas ($\delta l-g$) para el Azufre de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\delta s-l = \delta s-g - \delta l-g (\cos\theta)$$

donde θ = ángulo húmedo de contacto

El Azufre, Oxígeno e Hidrógeno están normalmente presentes en los hierros además de ser fuertes tensoactivos que se adsorben en la interface de crecimiento inhibiéndolo, lo que asegura una estructura de hojuelas de grafito basto. De aquí se deduce que para obtener esferoides de grafito es ne-

cesario eliminar el Azufre, Oxígeno e Hidrógeno. El Azufre puede eliminarse con un disulfurante apropiado (Mn, CaC_2 ó $Na_2 CO_3$, etc.), el Oxígeno con un desoxidante (Ti, Al, Zr, Mg, Si, Bi, etc.) y el Hidrógeno pasando una corriente de CO_2 , N_2 o cualquier otro gas inerte. El método más simple para eliminar los tres simultáneamente es la fusión en vacío o tratamiento en vacío.

La mayoría de los tensoactivos agregados tienen en común que siempre están en estado gaseoso a la temperatura del hierro fundido, son poco solubles en el hierro, son fuertemente desoxidantes y desulfurantes y en base a esto reducen notablemente la tensión superficial líquido-gas disminuyendo así el ángulo de contacto sobre el sustrato (grafito). Las implicaciones de estas características son muy relevantes ya que el hierro completamente desoxidado y desulfurado necesita cantidades muy pequeñas de tensoactivo ---- (nodularizante) para formar fácilmente hierro nodular. Prueba de este hecho son los resultados obtenidos al fundir en horno de vacío que en el momento de degasor expulsan principalmente O_2 y S y al agregar pequeñas cantidades de Fe-Si ó Ca-Si, se forma el hierro nodular.

Con las ecuaciones 1 y 2 se puede argumentar que los nodularizantes son modificadores de la energía superficial debido a su influencia sobre la interface líquido-gas y el ángulo de contacto sobre el sustrato (grafito).

$$\delta s-l = \delta s-g - \delta g-l (\cos\theta) \quad (1)$$

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \cdot \frac{\delta s-l}{\delta C} (1-C) \quad (2)$$

Donde: δ = Energía interfacial
 θ = Ángulo de contacto
 Γ = Cantidad adsorbida del elemento agregado.

CAP II.

- C = Concentración del elemento agregado
T = Temperatura absoluta
R = Cte. universal de los gases.

En la figura 2.1.1 se muestran algunos resultados típicos de la tensión superficial en función del contenido de Magnesio. Se puede observar que un incremento inicial en la tensión superficial y el ángulo de contacto, se debe a la presencia del Azufre y el Oxígeno, que al agregar Magnesio, se reducen ambos. Dando un mayor tiempo al tratamiento con magnesio también se obtiene una reducción de la tensión superficial.

Como regla se puede decir que " a mayor actividad superficial del elemento agregado, es menor la cantidad necesaria para cambiar completamente la forma ". Por ejemplo: se necesita una mayor cantidad de Ce ó Ca (Menor actividad superficial) que de Magnesio para nodularizar.

Usando la ecuación 2 y la figura 2.1.1. (a) se puede calcular la cantidad de Magnesio adsorbido (Γ) para un 0.025% de Magnesio retenido, la cantidad de Magnesio adsorbido es del orden de 2×10^{-11} mol/mm², entonces se puede suponer una adsorción selectiva de Magnesio por el grafito para así formar esferoides. El átomo de Magnesio puede alcanzar la proyección de los planos piramidales de alta energía del grafito y ocupar los espacios entre los cuatro átomos de Carbono con una energía potencial mínima, siendo así, muy estable su posición, habrá suficiente Magnesio adsorbido para formar monocapas parciales, lo cual será suficiente para la acción oculta del Magnesio adsorbido ya que el átomo de Carbono no puede entrar a los espacios del arreglo cristalino del Magnesio.

Los átomos de Magnesio no pueden adsorberse en el plano basal ya que el mínimo de potencial en los centros del hexágono son muy pequeñas y también, dicha adsorción, no será energeticamente ventajosa. Si este argumento es correcto, el resultado neto será la promoción de crecimiento en dirección del

CAP. II

eje C. Sin embargo, no ha sido posible verificar en forma directa la suposición de adsorción en planos específicos debido a la dificultad de preparar un monocristal de grafito lo suficientemente grande. Sin embargo, se han encontrado concentraciones considerables de Magnesio, Cerio y otros elementos tensoactivos en esferoides de grafito, sugiriendo de esta forma, la adsorción del elemento nodularizante en el grafito.

Los elementos Cr, V, Ti, Mo y otros reducen la actividad del Carbono en la periferia de las células debido a que son fuertes estabilizadores de carburos (ver tabla 1), mientras que los elementos Cu, Ni, Ca, Al, Si, Mg y otros aumentan la actividad del Carbono ya que son grafitizantes por lo que se segregan al límite de las células.

Cuando se considera la nucleación o crecimiento del grafito en la fase líquida se necesita información sobre energía interfacial entre líquido y grafito o cementita de varias orientaciones cristalográficas, la cual es aún escasa.

El valor de energía interfacial comúnmente adaptado es de $1,500 \text{ erg/cm}^2$ pero varía en función de los aleantes empleados. La energía superficial del grafito se ha estimado de 110 erg/cm^2 para el plano basal y para planos perpendiculares al basal es al menos 10 veces mayor (1100 erg/cm^2).

De la información anterior se puede concluir que la energía interfacial entre el grafito y el líquido muestra anisotropía de tal forma que es poco probable que el alto valor de energía superficial de la fase líquida pueda eliminarse cuando se pone en contacto con el plano basal inerte de un cristal de grafito. Es más posible esperar un valor cercano a 1500 erg/cm^2 que a 110 erg/cm^2 .

PATERSON, AMMEN & ENGLER⁽¹⁶⁾ midieron la energía interfacial entre fase líquida y grafito policristalino, obteniendo un valor de 1200 erg/cm^2 y para justificar la formación de grafito nodular en términos de un modelo

TABLA I

FUERZA RELATIVA DE ELEMENTOS ESTABILIZADORES
DE GRAFITO Y DE CARBURO

Grafitizantes		Carburizantes	
Elemento	Factor de Fuerza (-m')	Elemento	Factor de Fuerza (m')
Fe	0.0	Hf	0.001
W	0.002	Mo	0.01
Ta	0.005	Mn	0.03
Co	0.03	Nb	0.03
Ni	0.05	Ba	0.04
Pd	0.05	Zn	0.05
Pt	0.05	Cr	0.06
Au	0.06	Y	0.07
Ag	0.07	V	0.10
Hg	0.07	Ti	0.14
Cu	0.08	Ca	0.25
Cd	0.08	K	0.30
Pd	0.08		
In	0.09		
Bi	0.09		
Zn	0.10		
Sn	0.10		
Sb	0.12		
Te	0.12		
Mg	0.13		
Ge	0.14		
As	0.16		
Se	0.17		
Al	0.22		
Si	0.29		
S	0.41		
B.	0.47		

teórico, sugieren que la energía interfacial para el plano basal del grafito es al rededor de 144 erg/cm^2 .

Sin embargo, la relación entre la superficie prismática y la del plano basal es mayor en el caso de una pirámide hexagonal que en el caso de una placa hexagonal delgada⁽¹⁾. Este hecho puede indicar el crecimiento preferencial de la laminilla cuando la energía interfacial cara-líquido del prisma es alta. El razonamiento de los científicos que sostienen la teoría de la tensión superficial sigue la dirección contraria.

Se puede afirmar que esta hipótesis tiene una base fundamentada en los siguientes puntos:

- 1°) Las fundiciones bajas en Azufre fundidas al vacío tienden a formar grafito esferoidal en ausencia de elementos nodularizantes, lo que indica claramente la intervención del Oxígeno y Azufre en el proceso de esferoidización.
- 2°) La cohesión entre planos basales de un cristal de grafito es muy débil, obligando potencialmente al cristal que crece a formar una superficie mínima en lugar de obedecer a la forma cristalográfica predominante.
- 3°) También se sabe que la tensión superficial del hierro líquido aumenta de 30 a 50% como resultado del tratamiento esferoidizante.

PRINCIPALES DEFECTOS DE LA TEORÍA DE TENSION SUPERFICIAL.

- 1°) No explica la estructura policristalina del grafito esferoidal ni laminar.
- 2°) No explica la presencia de esferoides de grafito en fundiciones con alto contenido de Oxígeno y Azufre que solidifican con gran rapidez.

2.2 TEORÍA DE LAS BURBUJAS O DE LOS CONTORNOS DE FASES^(1, 17)

A finales de la década de los cincuenta y principios de los sesentas se desarrolló esta teoría por varios investigadores en forma independiente como P.A.E. Nicwland⁽¹⁷⁾ y S.I. Karsay⁽¹⁹⁾.

Aunque los partí darios son pocos y su concepto fundamental es bastante heterodoxo, permite explicar todas las peculiaridades conocidas de la fundición con grafito esferoidal así como todas las observaciones basadas en los hechos.

Esta teoría se basa en la nucleación del grafito a lo largo de las paredes de las burbujas de gases que emanan del metal fundido, es decir, en el momento de degasar el Hidrógeno y Oxígeno principalmente, ya que como anteriormente se dijo al agregar un agente nodularizante su principal acción es eliminar Azufre, Oxígeno e Hidrógeno. El compuesto formado con el Azufre es, generalmente, una inclusión no metálica. Las burbujas formadas se rodean con Carbono y posteriormente sigue un proceso de crecimiento centripeto del nódulo desde las paredes de las burbujas hacia el centro de las mismas. Prueba de este fenómeno son las observaciones experimentales de H.H. -----STADELMAIER de cavidades producidas por burbujas de gases atrapadas en el metal al momento de solidificar en una aleación Fe-C-Sn⁽²⁰⁾. Se encontró que dichas cavidades estaban cubiertas por una película de grafito que muestran la figura típica de interferencia óptica de grafito nodular.

S.I. KARSAY profundizó más para explicar la formación de hojuelas y nódulos de grafito debido a los diferentes contenidos de gases disueltos en ambos tipos de hierros, al ver que algunas cavidades de gases contenían una película delgada de grafito que fueron deformados debido a la presión metalostática y que al fracturarse se llenaron de metal líquido.

Si la teoría de KARSAY se pudiese comprobar experimentalmente entonces sería un argumento muy fuerte para explicar la transición de nódulo a láminas de grafito.

CAP. II.

El crecimiento centrípeto de cristales del nódulo de grafito en los hierros aún no ha sido estudiado en forma específica ya que ciertas formas como anillos dentro del nódulo no pueden explicarse únicamente por una secuencia de etapas de cristalización primaria, secundaria y terciaria ni por crecimiento radial del nódulo en el metal fundido.

La solidificación del hierro nodular se caracteriza por la precipitación del grafito al rededor de la temperatura eutéctica o un poco arriba de la temperatura de fusión. Tal precipitación puede explicarse en terminos de dispersiones coloidales de microgrupos de Carbono en la aleación líquida Fe-C-Si y la adición de elementos nodularizantes, especialmente Mg, tiende a estimular dicha precipitación.

Las características básicas que apoyan esta teoría son, a saber, las siguientes:

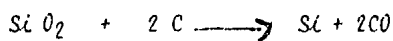
- 1) El Magnesio aumenta la tensión superficial y reduce la solubilidad del Carbono dentro del Hierro, pero por si mismo es ligeramente soluble en el hierro.
- 2) El Magnesio después de combinarse y neutralizar al Azufre y el Oxígeno se encuentra de manera residual en concentraciones variables en forma de microburbujas.
- 3) El gradiente de concentración crea un flujo direccional de difusión de átomos de Magnesio desde las microburbujas hacia el metal líquido
- 4) El punto anterior produce un incremento de actividad del Hierro y reduce la actividad del Carbono en los microvolúmenes aledaños debido a una mayor concentración de Magnesio en ellos.

- 5) Se puede esperar que el Carbono en exceso en las áreas que rodean las microburbujas precipitará arriba de la temperatura eutéctica.
- 6) La probabilidad termodinámica para la formación de núcleos de tamaño crítico también se incrementa bajo estas circunstancias. Esto se ejemplifica en el hecho de que la adición de Magnesio modifica no tan solo el habitat de crecimiento, sino que también a la nucleación del metal líquido a un subenfriamiento dado.
- 7) Otra característica es que antes de que los nódulos de grafito obtengan proporciones masivas se rodean por austenita sólida.

Para que continúe el crecimiento del nódulo, el grafito debe difundirse a través de la capa de austenita que rodea al nódulo, la cual, en cambio, debe expandirse continuamente por deformación plástica para proveer de espacio para el crecimiento del nódulo

Es conocido el hecho de que el grafito tiende a cristalizar sobre una determinada superficie como grietas, poros, inclusiones, etc⁽¹⁾. Esta teoría indica simplemente que el grafito solo puede formarse si su cristalización es protegida por la presencia de alguna especie de contorno de fase. En ausencia de este medio se pueden formar carburos.

También se dice que los contornos necesarios son suministrados por la presencia de burbujas de Oxido de Carbono en el metal líquido que son producto de la siguiente reacción:



En el caso del grafito laminar, se forman burbujas muy grandes cuyas superficies se cubren parcialmente con una delgada capa de grafito. La superficie del grafito naciente adsorbe pronto el CO interior, la burbuja desaparece y este da lugar a un grupo irregular de láminas de grafito con una orientación radial algo imprecisa más o menos interconectadas.

La necesidad de la presencia de Si O₂ en el caso de la fundición gris se ha demostrado experimentalmente. A continuación se da un breve resumen de resultados experimentales:

- a) Es necesario que el metal líquido contenga núcleos heterogéneos para la cristalización de grafito. Por lo general estos núcleos son partículas de Oxido de Silicio (SiO₂).
- b) En un intervalo de temperaturas de aproximadamente 50°C arriba del equilibrio $SiO_2 + 2C \longrightarrow Si + 2CO$, el silicio contenido en el líquido estimula la absorción de Oxígeno.
- c) El mantenimiento del hierro en estado líquido origina una pérdida de Oxígeno lo que deteriora la estructura del grafito.
- d) La inoculación no evita la pérdida de Oxígeno.
- e) La inoculación con Manganeso evita la nucleación heterogénea del grafito.
- f) Para que la inoculación sea efectiva, el hierro debe poseer cierta cantidad de Oxígeno.
- g) El efecto de los inoculantes es la formación de óxidos estables que actúan como catalizadores para la precipitación de la Sílice.

Cuando el hierro líquido es esferoidizado e inoculado, disminuye el contenido de Oxígeno de 100 a 30 ppm, y a su vez, reduce el contenido de Azufre. La posterior inoculación, proporciona al metal líquido multitud de partículas submicroscópicas de Oxidos.

Debido a la eliminación de los elementos tensoactivos como el Azufre o

más probablemente, debido a la presencia de otros elementos tensoactivos como el Magnesio, se evita el crecimiento en forma de láminas, ya que se inhibe el crecimiento en dirección basal, por lo que el crecimiento es axial en forma espiral, éste crecimiento espiral se explica en base a dislocaciones de tornillo como se muestra en la figura 2.2.1

Las etapas del crecimiento de un esferoide de grafito son, a saber:

- a) Disminución del contenido de Oxígeno hasta un nivel tal que el volumen total de burbujas de CO sea del mismo orden de magnitud que el volumen de grafito que ha de precipitar.
- b) Proporcionar al metal líquido Oxidos de inoculante muy dispersos.
- c) Al enfriamiento, el SiO_2 molecularmente disuelto (en equilibrio con C) precipita sobre los Oxidos inoculantes. El equilibrio se hace heterogéneo.
- d) Para alcanzar el equilibrio heterogéneo, parte del SiO_2 reacciona con el Carbono, produciendo pequeñas burbujas de CO en dispersión muy fina.
- e) El resto del proceso se explica en la figura 2.2.2

Además del Fe y C, se necesita al menos otros dos elementos para formar el grafito (laminar o esferoidal) que son el Silicio y el Oxígeno, adicionalmente se requiere de elementos para producir grafito esferoidal con el fin de:

- a) Reducir el contenido de grafito hasta cierto punto.
- b) Originar el crecimiento de grafito en forma de bigote para obtener fácilmente el esferoide (figura 2.2.3), de esta figura tomada con

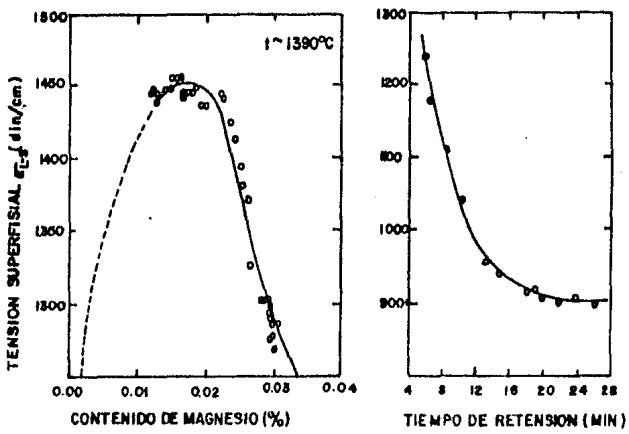


FIG. 2.1.1 TENSION SUPERFICIAL LIQUIDO-GAS DE HIERRO COLADO INFLUENCIADO POR (a) CANTIDAD DE MAGNESIO, (b) TIEMPO DE RETENSION DESPUES DE LA ADICION DE MAGNESIO

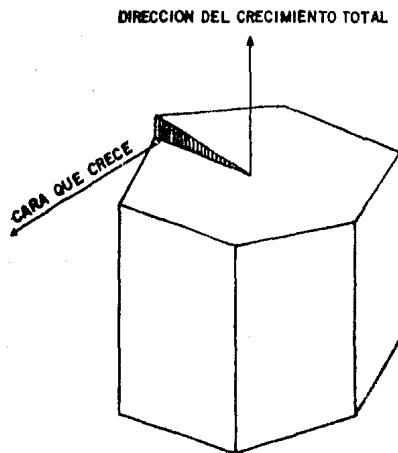


FIG. 2.2.1 CRECIMIENTO AXIAL EN ESPIRAL DE UN CRISTAL DE GRAFITO (HIPOTESIS)



FIG. 2.2.2. fases posibles en el crecimiento de un esferoide de grafito según la teoría de los contornos de fases.

- | | |
|------------------|----------------------|
| A. gas | B. bigote de grafito |
| C. metal líquido | D. austenita. |



FIG. 2.2.3. La estructura interna de un esferoide de grafito. La probeta fue pulida y atacada electroquímicamente a la vez (1,000 aumentos)

microscopio electrónico y ataque electrolítico se corrobora que el grafito crece del exterior de la pared de la burbuja hacia el centro de la misma.

EVIDENCIA SOBRE LA TEORÍA DE LAS BURBUJAS

Un experimento realizado en Japón consistió en inyectar gas produciendo burbujas muy pequeñas en el metal líquido (del orden de 0.01 mm de \varnothing), Esto se hizo de tres diferentes maneras:

- a) La solubilidad del H_2 en ciertos metales (como Ce, La, Y, Ti y Zr) disminuye cuando aumenta la temperatura. a pesar del hecho de que el Ti y Zr son anti-esferoidizantes, los cinco elementos produjeron grafito esferoidal al saturarse de H_2 y añadirse así al Fe líquido, mientras que al eliminarse el H_2 en fusión al vacío no se produjeron nódulos.
- b) La solubilidad de N_2 en el Hierro líquido aumenta al incrementarse la presión. Cuando se mantuvo hierro líquido bajo alta presión de Nitrógeno y éstase redujo hasta presión atmosférica poco antes de la solidificación con lo que se saturó el baño con nitrógeno, el Hierro resultante contenía grafito esferoidal.
- c) Se introdujeron burbujas muy finas de gas através de un tapón de poro fino. Cualquiera que fuese el gas (N_2 , CO_2 o Ar) produjo grafito esferoidal. En esta última serie de experimentos se trató a un Hierro con 0.09% de azufre y 0.27% de Titanio y ninguno de estos elementos evitó la formación de grafito esferoidal.

La cantidad mínima necesaria de gas libre para la grafitización es igual al volumen de grafito presente, el cual es aproximadamente 3ppm de O_2 ó N_2 ó 0.2 ppm de Hidrógeno. Sería muy aventurado hacer conjeturas de cual de estos gases soporta la grafi-

tización o por que proceso, en forma precisa, se forman las burbujas. De cualquier forma el Hierro siempre posee una cantidad de los tres gases⁽²¹⁾ superior a la mencionada actualmente. Algunos investigadores han reportado cierta cantidad de gases en los hierros como los que a continuación se muestran:

O_2	=	20 a 200 ppm
N_2	=	20 a 80 ppm
H_2	=	0.3 a 23 ppm

Algunos investigadores opinan que el O_2 promueve la grafitización, el H_2 la retrasa y el N_2 la mantiene neutral⁽²²⁾.

Las burbujas de gas se separan del líquido a menos que la alta velocidad de enfriamiento haga que éstas permanezcan en solución, en cuyo caso no precipita el grafito y aparecen carburos en la estructura. Las investigaciones de Karzay prueban la existencia de partículas aciculares de grafito dentro de las microcavidades del Hierro nodular, lo que no fue encontrado en Hierro gris.

En las figuras 2.2.4 y 2.2.5 se muestra esquemáticamente la formación hipotética del grafito para Hierro gris y nodular, ambos basados en esta teoría.

Se observa claramente que en el Hierro gris las burbujas se rodean de grafito y debido a la velocidad de enfriamiento y la presión metalostática se colapsan formando las láminas de grafito.

En el Hierro nodular se observa el crecimiento concéntrico del grafito al bloquearse el desarrollo de éste en su plano basal. La formación del nódulo se debe a la menor velocidad de enfriamiento y a la presencia de elementos tensoactivos que ayudan a la formación del nódulo (Magnesio).



- A GAS
- B GRAFITO
- C AUSTENITA
- D METAL LIQUIDO



FIG.2.2.4 FORMACION DE GRAFITO LAMINAR (ESQUEMATICO)

FIG.2.2.5 ETAPAS DE CRECIMIENTO DE UN ESFEROIDE DE GRAFITO (ESQUEMATICO)

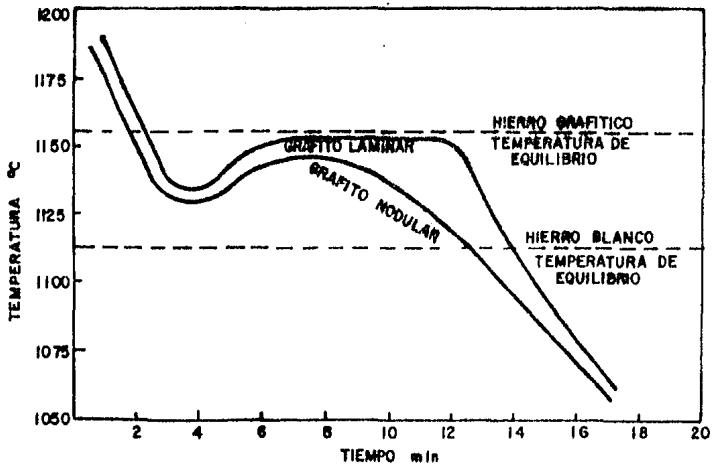


FIG. 2.4.1 CURVA TIPICA DE ENFRIAMIENTO PARA HIERROS CON GRAFITO NODULAR Y ESFEROIDAL

CAP. II.

2.3 TEORIA DE LOS EFECTOS ELECTROSTATICOS^(24,25)

Siempre que se pongan en contacto dos fases, en la mayoría de los materiales, los electrones de valencia tienden rápidamente al equilibrio termodinámico y forman una doble capa de electrones en la interfase. La distribución de la carga será tal que el potencial caiga a e^{-1} de su valor interfásial dentro de una distancia promedio de 5×10^{-8} cm para metales en estado líquido. Por otro lado el gradiente de potencial cae desde un valor de 10^8 volts/cm en la interfase a un valor de 10^{-5} volts/cm a una distancia de 50 a 100 Å desde la interfase.

Se sabe que para sistemas metálicos la presencia de un campo eléctrico aumenta la migración de elementos de soluto en dirección perpendicular al campo. Dependiendo de la carga efectiva el soluto se moverá en una u otra dirección (hacia arriba o abajo). Entonces la presencia de la doble capa electrostática causará una redistribución del Carbono en la vecindad del catalizador de nucleación o partículas de grafito y austenita en desarrollo. El cambio en la concentración de Carbono en esta superficie es necesaria para constatar el potencial químico a través del líquido, así la energía libre por volumen de la región interfásial será generalmente diferente a la del seno del líquido, entonces, cuando se considera nucleación heterogénea (por ejemplo, el líquido adyacente a la superficie catalizadora) el metal líquido puede estar sobreenfriado cuando el seno del líquido no lo está o viceversa.

Cualquier consideración de nucleación inducida por la redistribución de soluto tiene una alta probabilidad de caer en serios errores.

Este efecto electrostático se puede incorporar como una contribución a la energía superficial sustrato-líquido y así usar el análisis convencional del ángulo de contacto, así que, en muchos casos el efecto electrostático es tan grande como para necesitar un valor negativo para la energía superficial. El resultado neto del efecto electrostático es que el líquido se vuelve de

constitución heterogénea y ciertas regiones se pueden sobreenfriar y generar partículas sólidas arriba de la temperatura de líquidos. De la ciencia de los coloides, encontramos que una partícula esférica crece en radio con cambio superficial constante, el cambio en la temperatura de equilibrio ΔT e. s. debido a su curvatura y carga y suponiendo que $d \gg r$, está dada por:

$$\Delta T \text{ e. s.} = \frac{1}{\Delta S} \left(\frac{2\gamma}{r} + p' \right)$$

$$y \quad p' = - \frac{Q^2 d}{4\pi \epsilon r^5}$$

donde: Q = Carga total
 d = Espesor de la doble capa
 r = Radio de partícula
 ϵ = Cte. dieléctrica del material
 γ = Energía superficial.

Si p' es menor que cero, ΔT e. s. también puede ser menor que cero.

Si $| -p' | > 2\gamma / r$ implica que la partícula podría estar en equilibrio por encima de la temperatura de líquidos de una determinada región.

Por otra parte, si la partícula aumenta en radio con cambio constante de la densidad de carga superficial ($4\pi r^2 \delta = Q$), entonces p' es positiva y ΔT e. s. siempre es negativa ya que $| -p' | < 2\gamma / r$.

OBSERVACIONES CONCLUSIVAS SOBRE LA TEORIA DE LOS EFECTOS ELECTROSTATICOS.

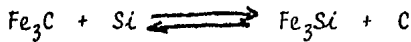
En general no sabemos cuál de estos efectos es el más importante, es decir, si el efecto de redistribución de soluto o el efecto de presión de carga inducida. En cambio parece haber cierta relación entre esta teoría y

CAP. II.

la teoría de la tensión superficial.

2.4 TEORIA DE LA FORMACION INDIRECTA^(28,29)

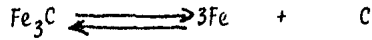
En una aleación Fe-C-Si el Silicio juega un papel muy importante, ya que cuando se encuentra presente en una concentración de 0.6 a 3.5% forma el Siliciuro de Hierro Fe_3Si , puesto que el Silicio disminuye la solubilidad del Carbono en el Hierro desplazando así al Carbono y provocando que éste precipite como grafito. La reacción que se presenta es la siguiente:



También se sabe que los Carburos son muy inestables bajo ciertas condiciones, las cuales se mencionan a continuación:

- 1) Elevado porcentaje de Silicio y lenta velocidad de enfriamiento, lo que desplaza el equilibrio de la reacción anterior hacia la derecha.
- 2) Presencia de cristales (nucleos) formados en la fase líquida.
- 3) Bajo contenido de Mn, S y Cr, ya que dichos elementos son fuertes carburizantes.
- 4) Temperatura de fusión y colada
- 5) Tiempo de retención durante y después del tratamiento de nodularización (tiempo de residencia)

El grafito puede precipitar directamente de la fase fundida⁽²⁶⁾ o como producto de la descomposición de la cementita según la siguiente reacción:



Al continuar el enfriamiento según el diagrama estable la separación del grafito puede presentarse en zonas y temperaturas semejantes a las que se obtiene cementita cuando se sigue el diagrama metaestable, esto se debe a que la solubilidad del Carbono en la austenita es mayor en el diagrama metaestable.

Todo lo anterior en base a la siguiente hipótesis:

" El hierro nodular solidifica de acuerdo al sistema metaestable Fe-Fe₃C. La solidificación es seguida de la descomposición de la cementita (Fe₃C) en un enfriamiento posterior formando los nódulos de grafito en forma indirecta ".

En aleaciones hipereutécticas se puede formar grafito primario durante la solidificación según la línea C' D' del diagrama estable Fe-C (figura 1.2.1), después se puede formar grafito a la temperatura eutéctica (1145°C) más austenita saturada. Al continuar el enfriamiento también se puede precipitar grafito según la línea E' S' ya que la solubilidad del Carbono en la austenita va disminuyendo y, finalmente, a la temperatura eutécticoide la austenita (de composición eutécticoide) puede transformarse en ferrita más grafito.

En la práctica nunca se obtiene total precipitación del grafito ya que parte precipita según el diagrama estable Fe-C lo que a su vez va cambiando las condiciones de temperatura y, entonces, se llega a un punto en que la transformación continúa según el diagrama metaestable Fe-Fe₃C siendo la cementita la fase estable. La proporción final entre grafito y cementita depende de la influencia ejercida por elementos grafitizantes o carburizantes.

En general el grafito precipita más fácilmente a temperaturas elevadas y en aleaciones hipereutécticas se facilita más la formación de grafito cuando parte del metal aún está líquido que cuando ha solidificado totalmente.

En otras palabras, el grafito proeutéctico se forma más fácilmente que el eutéctico y a su vez el grafito eutéctico se forma más fácilmente que el proeutectoide y, finalmente, el grafito proeutectoide se forma más fácil que el eutectoide.

A temperaturas superiores a 900°C la transformación se realiza según el diagrama estable, obteniendo así grafito, y a temperaturas inferiores a 900°C la transformación se realiza según el diagrama metaestable obteniéndose cementita.

En la zona eutectoide, cuando la influencia de los elementos grafitizantes es muy importante, existe un alto porcentaje de Silicio, una velocidad lenta de enfriamiento y mantenimiento prolongado a temperatura ligeramente superior a la eutectoide, entonces es posible conseguir que gran parte del Carbono de la austenita saturada precipite como grafito proeutectoide y que, posteriormente, se transforme la austenita en grafito eutectoide más ferrita.

Posteriores trabajos experimentales de MORROGH (27) llevarán a la conclusión de que la descomposición de la cementita no es necesaria para la precipitación del grafito en forma de nódulo. En su opinión, el grafito nodular cristaliza directamente desde la fusión.

En las curvas de enfriamiento (fig. 2.4.1) obtenidas en base a experimentos por medio de temple de especímenes se observa que en el caso de Hierro nodular de aleación Fe-C-Si hay dos arrestos térmicos sobre la curva de enfriamiento. El primer arresto a una temperatura, menor que el siguiente, representa el subenfriamiento del eutéctico estable Fe-C, entonces, la temperatura se eleva al segundo arresto térmico, representando el eutéctico inestable Fe-Fe₃C, el cual no se subenfriaría tanto como el anterior, así, se demuestra que la descomposición de la cementita no está relacionada con la precipitación del grafito desde el estado líquido.

CAP. II.

2.5 TEORIA DE LA DESCOMPOSICION DE LA AUSTENITA⁽³⁰⁾

Esta teoría se basa en la siguiente hipótesis.

" El Hierro nodular solidifica de acuerdo al sistema estable Fe-C. Los nódulos de grafito se nuclean dentro de la austenita sobresaturada de grafito y de ahí precipitan indirectamente".

Los siguientes tres argumentos son los que sostienen la teoría, a saber:

- a) La estructura de un Hierro nodular que solidifica normal y lentamente, generalmente muestra nódulos de grafito que se localizan en los centros de los cristales de austenita primaria.*
- b) Las curvas de enfriamiento de Hierro gris y nodular son diferentes dentro del rango de solidificación eutéctica.*
- c) El Hierro gris normalmente se expande durante la solidificación, mientras que el Hierro nodular muestra una fuerte tendencia a la contracción.*

Considerando que el Hierro nodular solidifica según el diagrama estable, al precipitar los cristales de austenita primaria se saturan de grafito ya que están a una temperatura muy elevada. Al irse enfriando el metal y al continuar la línea de transformación estable se ve que el Carbono disminuye su solubilidad en la austenita por lo que se va precipitando el Carbono en su variedad alotrópica conocida como grafito.

La cantidad de nódulos formados está en función del número de nódulos disponibles, en este caso, la cantidad de cristales de austenita primaria saturada.

Una vez precipitado el grafito el crecimiento del nódulo se controla por difusión, tema que será tratado en el capítulo de solidificación.

CAP. II

Cabe hacer notar que si el nódulo de grafito se forma por descomposición de la austenita al disminuir la solubilidad del Carbono en la misma, el grafito formado va a estar sometido a muy altas presiones por lo que parece ser que la formación del nódulo se verá seriamente restringido, así como su crecimiento por el fenómeno de difusión.

Se puede decir que existe poca evidencia experimental de la nucleación de nódulos de grafito dentro de los cristales de austenita primaria, por lo que esta teoría no es de aceptación general. Aparte de que esta hipótesis no explica la estructura policristalina del grafito.

Por último, dado que el crecimiento del grafito en el interior del hierro sólido requeriría una energía considerable para deformar plásticamente a la austenita, entonces, el calor de fusión tendría que ser considerablemente menor que el calor latente de solidificación y se sabe que esto no es así.

CAP. II

2.6 TEORIA DE LA FORMACION DIRECTA (31, 32, 28)

Esta teoría se basa principalmente en la siguiente hipótesis:

" Los nódulos de grafito se forman directamente del metal líquido, en una etapa posterior el nódulo es envuelto por una capa de austenita saturada de Carbono y el nódulo crece por difusión del Carbono a través de la capa de austenita ".

Suponiendo que los nódulos de grafito se forman eutecticamente en el metal líquido y, posteriormente, se rodean por una capa de austenita eutéctica, se puede entender que los nódulos de grafito se localizan dentro de un cristal de austenita al término de la solidificación.

Una vez que los nódulos de grafito han precipitado al inicio de la solidificación eutéctica y se rodean de austenita eutéctica, entonces crecen por difusión hasta que todo el metal ha solidificado.

Este proceso de cristalización variable origina una diferente velocidad de cristalización ya que la difusión del Carbono a través de la austenita sólida necesita más tiempo y energía (calor) que la difusión del Carbono en estado líquido.

Las importantes contracciones del Hierro nodular permiten, ciertamente, otras explicaciones diferentes a las anteriores.

Las evidencias experimentales que justifican esta teoría son que la aparición de nódulos de grafito no se limite solo a las aleaciones Fe-C y Fe-C-Si, sino que también se presentan en aleaciones Ni-C y Co-C por enfriamiento rápido y sin tratamiento preliminar.

En aleaciones Co-Al-C y Co-Sn-C el grafito nodular precipita como una fase primaria, el nódulo se rodea peritéticamente por un carburo terciario durante la solidificación secundaria. Este grafito no se forma a partir del

carburo, por el contrario, el carburo crece a expensas del nódulo.

Mientras pueda aceptarse en forma general que el nódulo de grafito se forma directamente en el metal líquido, debe considerarse que es muy reducido el crecimiento sobre la nucleación de esta fase.

En aleaciones Fe-C-Si con más de 2% de Carbono se han identificado agregados de grafito dispersos en el metal líquido. A la presencia de una fase grafitica independiente en el metal líquido se le atribuye la responsabilidad de iniciar el proceso de nucleación de partículas de grafito durante la solidificación.

Esta teoría goza de gran cantidad de simpatizantes ya que suponen que el metal líquido contiene núcleos de grafito que se desarrollan entre 1340 y 1370°C.

Al templar alguna muestra desde 1370°C se encontró que los nódulos de grafito estaban embebidos en una matriz de cementita basta. Este hecho conduce a la suposición de que dichos nodulos se desarrollan dentro de esferoides de grafito entre 1204 y 1232°C sin importar si la composición del metal era hipereutéctica, eutéctica o hipereutéctica.

El mecanismo de formación de esferoides involucra la formación de una pequeña capa de austenita a temperatura superior a la eutéctica acompañada por la adición de elementos nodularizantes. Los experimentos no prueban que los núcleos y esferoides observados representan estructuras existentes a temperatura ambiente.

El número de nódulos aumenta al aumentar la velocidad de enfriamiento y permanece constante al llegar a la temperatura eutéctica.

El crecimiento normal de un cristal comienza con la formación de un núcleo en el líquido. Dentro del cristal el núcleo se desarrolla por crecimiento

CAP. II

to en todas las direcciones donde se establece cierto gradiente favorable (orientación cristalográfica, temperatura y composición). Bajo condiciones ideales el resultado de tal proceso será un monocristal.

Se sabe que una lámina de grafito cristaliza en la forma antes descrita, nuclea dentro del líquido y crece a lo largo del plano basal del cristal hexagonal en la dirección del gradiente establecido. La lámina de grafito es, esencialmente, un monocristal imperfecto.

El nódulo del grafito es un policristal presentándose el crecimiento en dirección perpendicular al plano basal.

Para el crecimiento de una esfera perfecta se necesita que los núcleos a formarse tengan al menos, todos los planos basales desarrollados ya que es una condición necesaria para su crecimiento.

TECNICAS DE NODULARIZACION

3.1 CLASIFICACION DE LAS TECNICAS DE NODULARIZACION DE ACUERDO AL EQUIPO EMPLEADO

Desde la aparición del Hierro nodular, los fundidores e investigadores, han puesto especial atención al proceso empleado para la nodularización, ya que el fundidor se preocupa de cuestiones económicas, el investigador se ocupa de eficiencias de procesos, sus implicaciones y los resultados (propiedades del metal) obtenidos, y el gobierno, tiene especial cuidado de protección ambiental, puesto que en sus orígenes el Hierro nodular era producido sin control estricto de este tipo de condiciones.

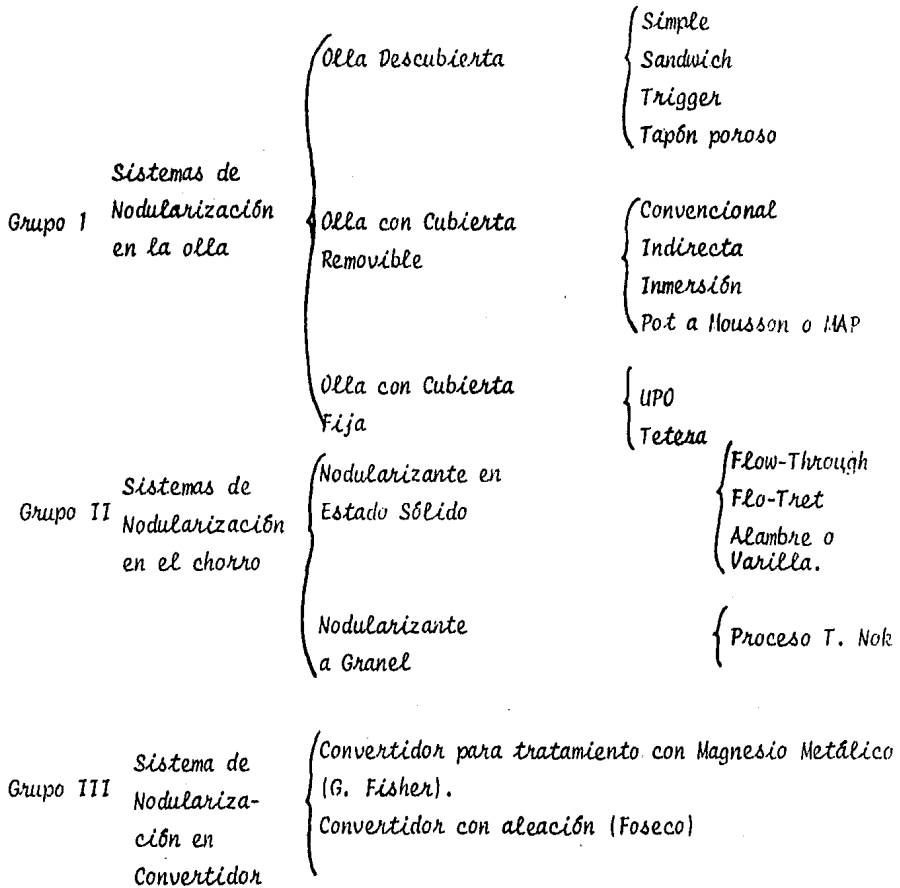
Por lo antes expuesto, se tratará de proponer una clasificación adecuada tratando de conservar la misma cronología de su desarrollo.

La división propuesta consiste en cinco grupos principales y son:

- Grupo I: Está compuesto de todos los procesos de nodularización que emplean la olla como lugar de tratamiento de nodularización.
- Grupo II: Se engloban los procesos en los que la nodularización se realiza en el chorro de vaciado del horno.
- Grupo III: Procesos que emplean convertidor.
- Grupo IV: Comprende el proceso más nuevo que es la nodularización en el molde en sus cuatro variantes.
- Grupo V: Nodularización a presión empleando recipientes cerrados herméticamente para resistir la presión con que se inyecta el nodularizante.

CAP. III.

Los dos primeros grupos se dividen en familias y éstos a su vez en procesos. El tercero y cuarto grupo solo comprenden el proceso de nodularización en el molde y horno convertidor, y el quinto grupo comprende las variantes de nodularizaciones a presión. Todos estos grupos se muestran en el siguiente cuadro:



CAP. III.

Grupo IV	Sistema de Nodularización en el Molde	{ Nodularizante Granular Nodularizante Sólido (Inserto Vertical) Nodularizante Sinterizado (Inserto Vertical) Nodularizante Sólido (Inserto Horizontal)
Grupo V	Sistema de Nodularización a Presión	{ Magnesio Metálico { Cámara Presurizada Inyección con Lanza.

3.2 DESCRIPCION DE PROCESOS.

GRUPO I OLLA DESCUBIERTA

A continuación se dará una breve explicación de cada uno de los procesos clasificados.

3.2.1 ADICION SIMPLE

El proceso de la olla descubierta con adición simple⁽³⁸⁾ de agente nodularizante consiste en agregarlo directamente sobre el metal líquido en la olla. La cantidad de nodularizante agregado era de 1 a 2% en peso del metal a tratar. Este es el proceso más antiguo y después se convirtió en el proceso SANDWICH^(38,39). La gran desventaja de este proceso es el grado de contaminación alcanzado ya que las emanaciones de MgO son muy abundantes y no tóxicas, además de la gran inseguridad para el personal de producción ya que la reacción entre metal y magnesio es sumamente violenta originándose salpicaduras de metal. La ventaja de este proceso es que no requiere de costosas inversiones en instalaciones especiales. Este proceso tiende a desaparecer debido a las desventajas que presenta y la muy baja recuperación de Magnesio.

3.2.2 SANDWICH

El proceso SANDWICH evolucionó a partir del de adición simple con la finalidad de disminuir sus desventajas. Este proceso consiste en depositar el nodularizante en un nicho o trasiego y después es cubierto con recorte de metal o retornos de 1.0 a 5.5%⁽⁴⁰⁾ en peso del material a tratar y posteriormente se cuela el metal.

Las características de la olla empleada son que debe ser alta y delgada ($h=2\phi$), el nicho debe ser de $\phi/3$ de ancho y $\phi/6$ de alto conformando un arco tangente del fondo de la olla. El diámetro tomado es el del fondo de la olla como se ve en la figura 3.2.1

CAP. III.

El nodularizante debe compactarse y cubrirse perfectamente para retrasar lo más posible la reacción del nodularizante. Las emanaciones de humos se han reducido por medio de equipos de extracción, los cuales son muy costosos. Por otro lado, los productores de nodularizantes han formulado aleaciones con contenidos de Magnesio, Cerio, Calcio, etc., que disminuye su reactividad lo que reduce la cantidad de humos producidos e incrementa la recuperación de Magnesio, pero esta aleación es más cara.

A continuación se presenta un ejemplo numérico de tratamiento de nodularización por el proceso SANDWICH.

Método Sandwich

Kg. de metal	
a tratar	1,130
Nodularizante:	1.6% (5Mg-Fe-Si)
	+ 0.45% (NiMg ==>15%Mg, 30%Si, Ni Balance)
Material de	
Cubierta	1.2% (recorte de acero)
Recuperación	
de Mg.	50.2%

De estos detalles se puede ver claramente que el Magnesio total agregado es del orden del 0.068%.

La temperatura de tratamiento normalmente es de $1,500^{\circ}\text{C}$, en este proceso⁽⁴¹⁾. Algunas de las ventajas obtenidas son la mayor recuperación de Magnesio debido al retraso de la reacción y por lo tanto una mayor cantidad de nodulos formados, así como su simplicidad, bajo costo de inversión y flexibilidad. Las desventajas de este proceso son el elevado costo del equipo de extracción de humos ya que éstos no se eliminan totalmente, el mayor costo de nodularizante y las salpicaduras de metal, además para fundir la cubierta del nodularizante se debe sobrecalentar el baño lo que produce menor recuperación de Mg como se ve en la figura 3.2.2. Debido a la mejora del material nodularizante se origina el proceso TRIGGER.

3.2.3 TRIGGER

El proceso TRIGGER⁽⁴¹⁾ es exactamente igual al SANDWICH con la diferencia de que en este último para cubrir el material nodularizante se emplea Carburo de Calcio que, entre otras características, inhibe efectivamente la reacción hierro-nodularizante hasta que la olla esta parcial o totalmente llena. La reacción se inicia al romperse la cubierta de Carburo de Calcio permitiéndole así la reacción libre con el hierro líquido.

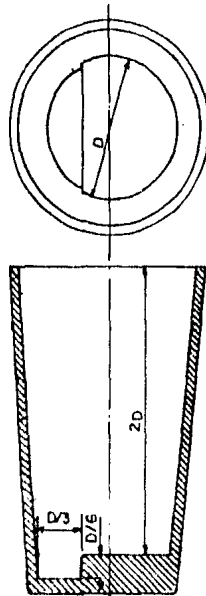


FIG. 3.2.1 RELACION DIAMETRO/ALTURA DE UNA CUCHARA ADECUADA PARA EL METODO DE TRATAMIENTO POR TRASIEGO EN CUCHARA ABIERTA. EL POCILLO DEL FONDO FACILITA EL TRATAMIENTO "SANDWICH"

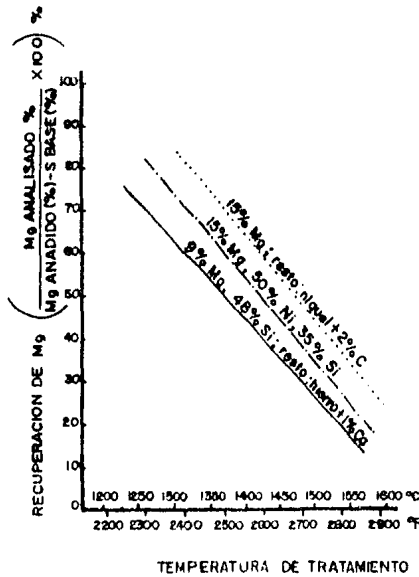


FIG. 3.2.2 VALORES CARACTERISTICOS DE RECUPERACION DE Mg A MEDIDA QUE ESTOS SE REDUCEN CON EL AUMENTO DE LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO

CAP. III.

El tamaño de malla del nodularizante aumenta al aumentar la cantidad de metal a tratar, al mezclar diferentes tamaños se puede obtener mayor densidad de empaque en el nicho así como una reacción secuencial en función del tamaño del nodularizante. Si el tamaño de partícula es uniforme es probable que se produzca una reacción consistente pero esto no asegura mayor recuperación de Magnesio.

Algunas de las ventajas obtenidas con este proceso es una menor emanación de humos y salpicaduras y una mayor recuperación de Magnesio debido a la presión metalostática sobre el nodularizante, ya que al iniciar la reacción con la olla casi llena, la cantidad de oxígeno para que reaccione el Magnesio es menor, produciéndose así una menor cantidad de humos de MgO. La cubierta de Ca C_2 ayuda a desulfurar y carburizar al Hierro aumentando así la cantidad de nodulos de grafito por milímetro cuadrado.

En cierta forma siguen existiendo las mismas desventajas que con el proceso SANDWICH pero en menor escala, ya que las emanaciones de humos siguen presentándose y las salpicaduras aún existen pues la reacción no deja de ser violenta. Este proceso opera muy bien en ollas cuya relación altura/diámetro es baja⁽⁴¹⁾.

En todos los procesos de la olla descubierta se debe tener cuidado de no llenar la olla a más de 2/3 de su capacidad, evitando así salpicaduras de metal. Esto es una limitante para la producción pero es mayor seguridad para el operador.

En todos los procesos de la olla descubierta se obtiene una recuperación de Magnesio de 40 a 50%.

3.2.4 TAPON POROSO.

El objetivo básico del proceso del tapón poroso es mantener al agente nodularizante en el líquido el mayor tiempo posible y en agitación continua. La velocidad de inyección y el tamaño de partícula son factores importantes para obtener óptimos resultados^(1,41,42).

El proceso consiste en provocar un movimiento convectivo del metal dentro

CAP. III.

de la olla de tratamiento (fig. 3.2.3) por medio de la inyección de gas inerte a través de un tapón poroso, de tal forma que al agregar el nodularizante entra inmediatamente en contacto íntimo con el metal. Previamente, el metal, es desulfurado con CaC_2 por el mismo proceso.

La principal ventaja de este proceso es que permite realizar el tratamiento de nodularización inmediatamente después de la desulfuración. La reactividad del nodularizante se puede controlar con más facilidad si el contenido de Calcio es de 2 a 3% en el nodularizante. Aunque la recuperación de Magnesio es del orden del 30%, se presenta un efecto mínimo de nodularización debido a que el contenido de Azufre es muy bajo (al desulfurar por este proceso) del orden del 0.01%.

Este proceso es ideal para metales de alto contenido de Azufre, por ejemplo el usado en el horno de cubilote.

La gran desventaja es el alto costo y mantenimiento del equipo empleado, así como las pérdidas de temperatura.

Tanto los materiales desulfurizantes como los nodularizantes se agregan por la parte superior de la cuchara⁽⁸⁾.

El tratamiento de nodularización dura de 15 a 30 segundos.

CAP. III

Los procesos de la olla cubierta operan básicamente limitando la cantidad de Oxígeno (aire) disponible durante la reacción de hierro líquido-nodularizante a base de Magnesio.

Se pueden observar varias consecuencias importantes por el uso de la olla cubierta:

- a) Si existe una menor cantidad de Oxígeno, entonces se produce una menor cantidad de humos de MgO. La fuga de humos se restringe en la salida debido a la forma de la olla y este MgO tiende a depositarse sobre la superficie interna de la olla, consecuentemente solo escapa una pequeña cantidad de humos.
- b) Ya que se pierde menor cantidad de Magnesio que se combina con el Oxígeno, el tratamiento en la olla cubierta es más efectivo y económico (en términos de nodularización) que los procesos de olla descubierta.
- c) Virtual eliminación de salpicaduras y destellos por la reacción de Magnesio.
- d) Mayor consistencia de la recuperación de Magnesio reflejándose en mejoramiento de la calidad de la pieza colada.
- e) Ahorro en energía de fusión (menor temperatura de vaciado).
- f) Ninguno de los procesos de olla cubierta o cualquiera de sus variantes está sujeto a patentes.

3.2.5. CONVENCIONAL

El proceso convencional de nodularización en olla con cubierta removible tiene una gran cantidad de variantes, y a la cubierta empleada se le conoce como la cubierta de - - - - -

TUNDISH⁽⁴³⁾. En este proceso normalmente se emplea una olla como la de la figura 3.2.4. En esta olla se vierte el metal por el extremo opuesto al que se deposita el nodularizante para de esta forma retrasar aún más la reacción. Para poner o quitar la cubierta TUNDISH usualmente se emplea una grúa, ya que el peso de esta es muy grande y dificulta la operación manual.

Hay diversos arreglos para manipular la cubierta TUNDISH, ya que este es el principal problema en la mayoría de las fundiciones. A continuación describimos algunos ejemplos:

Ejemplo No. 1: Uno de esos arreglos se muestra en la figura 3.2.5 donde la cubierta TUNDISH está sobre dos soportes fijados a la pared, posteriormente por medio de un montacargas se transporta la olla ya preparada con el nodularizante a el sitio donde se encuentra la cubierta, ahí se ensambla (olla y cubierta), se le lev anta todo el conjunto y se transporta al sitio donde se va a verter el metal líquido (frente al horno). Cuando termina el tratamiento, se lleva la olla a donde se encuentran los soportes y se desengancha la cubierta para posteriormente colar el metal tratado a los moldes.

Ejemplo No. 2: Otra forma muy común es por medio de un montacargas, el cual lleva la cubierta TUNDISH que al posiciona la sobre la olla todo el sistema queda unido en una sola pieza al montacargas, una vez puesto y asegurado el TUNDISH se vierte el metal al horno y se efectúa la reacción y al mismo tiempo se transporta la olla al área de colado, ahorrando tiempo en el traslado.

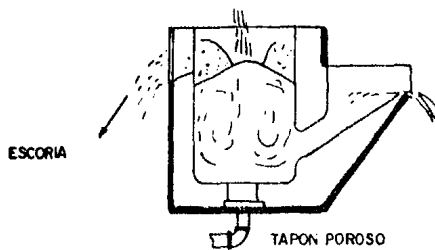
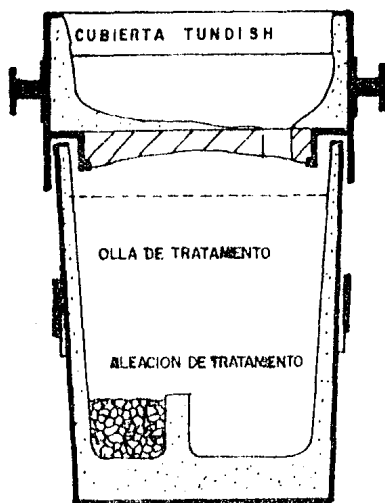


FIG. 3.2.3 NODULARIZACION POR TAPON POROSO EN EL CÁNAL DE COLADA DEL CUBILOTE



$$D = 2.2 \sqrt{\frac{W}{t \cdot h}}$$

DONDE :

- D = DIAMETRO DEL AGUJERO DE LLENADO (Cm)
- W = PESO DEL MATERIAL A TRATAR (Kg)
- t = TIEMPO DE VACIADO(S)
- h = CABEZA METALOSTATICA EN EL TUNDISH (cm)

FIG. 3.2.4 SECCION ESQUEMATICA DE UN ARREGLO TIPICO DE OLLA CUBIERTA

CAP. III.

Con los procesos de olla cubierta se alcanzan recuperaciones de Magnesio de hasta un 60% y de operación y resultados mucho más consistentes que los procesos de olla descubierta.

Existe un mayor ahorro de energía debido a la menor pérdida de calor ya que la olla está cubierta, además de que se ha podido bajar la temperatura de tratamiento de 1530°C a 1500°C.

3.2.6 INDIRECTO

El proceso indirecto de nodularización se origina debido a las restricciones de espacio y congestión en el área de vaciado de los hornos y y al mismo tiempo para mantener una alimentación constante a sistemas de colado continua. Por estas razones se ha decidido destinar una área definida en donde se realiza el tratamiento de nodularización a la cual se le ha nombrado como ESTACION DE TRATAMIENTO. Se puede observar un arreglo físico de este tipo en la figura 3.2.6 en donde la secuencia se inicia con el vaciado de metal del horno "A" a la olla de transferencia "1", de ahí la olla se transporta en monorriel a la estación de tratamiento "B" en donde el metal es vaciado a través del TUNDISH, hacia la olla de tratamiento donde se encuentra la cantidad requerida de nodularizante. Después de completar la reacción (aprox. 25 segs.) se remueve la cubierta por medio de un mecanismo operado neumáticamente y el metal tratado se regresa a la olla de transferencia "1" donde se realiza una postinoculación durante la transportación de la olla por medio de monorriel y rodillos hacia la estación de colado donde se vacía el metal ya tratado a la olla de colado "2" y de ahí hacia los moldes. Durante el colado de moldes, la olla "1" regresa a recibir nuevamente metal del horno y así se reestablece la secuencia lo cual dará una operación continua.

Para producción de piezas de alto tonelaje se emplea una estación de tratamiento diferente en dimensiones como el que se muestra en la figura 3.2.7 y la secuencia es la misma, solo que en este caso la olla de tratamiento es -

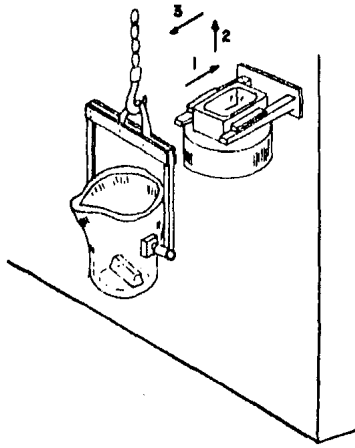


FIG. 3.2.5 ARREGLO DEL SOPORTE EN LA PARED PARA CUBIERTA TUNDISH CONVENCIONAL

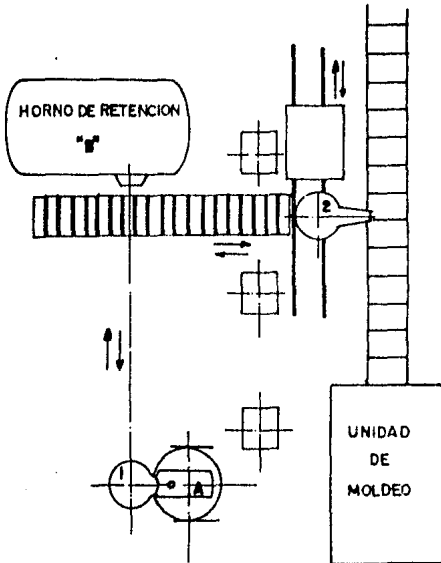


FIG. 3.2.6 ARREGLO DE DISTRIBUCION Y MANEJO DE METAL

CAP. III.

movida por sistemas hidráulicos y neumáticos y la variación más fuerte consiste en que se vierte la mitad de la carga de la olla de transferencia a la olla de tratamiento en donde existe un exceso calculado de nodularizante de tal manera que al regresar el metal tratado al resto del metal en la olla de transferencia el exceso de nodularizante reacciona con éste, obteniéndose resultados satisfactorios.

Las ventajas más importantes encontradas en Este método son las siguientes:

- 1) Mejoramiento del medio ambiente al eliminar casi totalmente las emanaciones de humos de MgO así como los destellos de la reacción.
- 2) Incremento en la eficiencia del proceso y de su economía con una recuperación de Magnesio de 60% comparada con 40% de la olla descubierta.
- 3) Mayor consistencia y confiabilidad. La consistencia se debe al hecho de lograr reducir a 0.05% en peso de Magnesio requerido para el tratamiento, pesando el metal antes de ser tratado y ajustando la cantidad de nodularizante requerida. La confiabilidad consiste en una buena nodularización del grafito debido a la alta recuperación de Magnesio lo que implica un mucho menor rechazo por control de calidad.
- 4) Mayor flexibilidad ya que se tiene un amplio rango de tonelaje a tratar, del orden de 0.2 a 2 toneladas por olla.

3.2.7 INMERSION

En el proceso de inmersión se emplea una olla similar al del proceso SANDWICH y la cubierta de la olla es una especie de campana como se muestra en la figura 3.2.8⁽¹⁾.

El nodularizante empleado normalmente tiene un alto contenido de Magnesio (40%) que se coloca en el extremo del vastago de la campana, posteriormente se procede a sumergir el vastago hasta la parte más profunda de la olla de tratamiento, siendo el tiempo de inmersión del orden de 45 seg.⁽⁴¹⁾. La campana puede ser de grafito o de refractario o más comunmente de placa de acero recubierto de refractario y el nodularizante que se pone en el extremo del vastago se cubre previamente con lámina de acero muy delgada y así retrasa la reacción hasta que todo el sistema quede cerrado.

Las estaciones modernas de tratamiento por inmersión se caracterizan por su graduación, rigidez, extracción de humos y dispositivos de autocontrol de tiempo de tratamiento figura 3.2.8, ya que muchas etapas del proceso están automatizadas. El nodularizante empleado puede ser granular o en forma de bloques aglutinados.

Se ha encontrado que, debido a la acción de purga de vapores de Magnesio se pueden producir hierros más limpios, es decir, hierros libres de compuestos de Magnesio y por ello se requiere un nivel más bajo de Magnesio residual, pero sin embargo, esto varía con el tipo de pieza. Los resultados obtenidos en las industrias que emplean este proceso han demostrado que un Magnesio residual menor a 0.02% , ha dado estructuras deseadas bajo condiciones de producción y en la mayoría de los casos el porcentaje de nodularizante agregado es menor a 0.25% en peso⁽⁴⁴⁾.

Una desventaja de este proceso es la pérdida de temperatura que es comparable al del proceso SANDWICH. Sin embargo, las ventajas que presenta son las siguientes: extremadamente eficiente y el producto obtenido es de muy buena calidad.

3.2.8 POT A MOUSSON (MAP)

El proceso Pot a Mousson o MAP emplea el equipo convencional de cualquier olla cubierta y como nodularizante Magnesio puro en

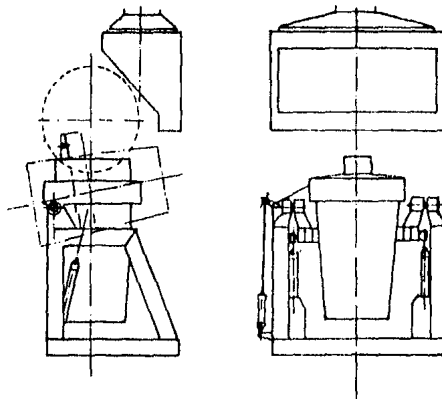


FIG. 3.2.7 ARREGLO ESQUEMATICO DE CUBIERTA TUNDISH INDIRECTA

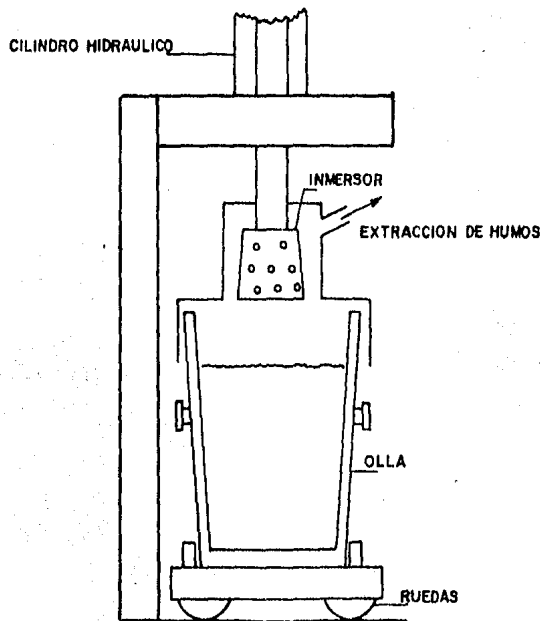


FIG. 3.2.8 DIBUJO DE LA OLLA EMPLEADA EN EL TRATAMIENTO DE INMERSION

forma de lingote. Para controlar la reacción se recubre el lingote con lechada de refractario de 2 a 3mm de espesor y se deja una parte sin recubrir para que por ahí empiece la reacción. Se puede obtener una recuperación de Magnesio del orden de 40 a 60% y provee las bases para un proceso de tratamiento muy barato y muy adecuado para muy altas producciones.

Es necesario que el metal tenga un contenido de Azufre $< 0.03\%$.

La operación de poner y después quitar la cubierta de la olla ha provocado el buscar diferentes formas para simplificar o eliminar tal procedimiento. Como resultado surgen los procesos que aquí hemos clasificado como olla con cubierta fija.

3.2.9. UPO

El proceso UPO nombrado así debido a que la compañía que lo implementó fue UPO-OY Finalandia, que adoptara los principios de la olla con cubierta removible.

La cámara de tratamiento UPO posee una cubierta con las características del TUNDISH, solo que en este caso la cubierta se fija - por medio de pernos y se pone refractario moldeable entre la unión, que además, sirve como sello. La parte donde se localiza el agujero de entrada del metal es un poco más alargada para que por ahí mismo salga el metal y la pared sirva como pico de colada, lo que al mismo tiempo ayuda a eliminar las incrustaciones de escoria de las paredes internas de la olla, las figuras 3.2.9 y 3.2.10 muestran un diseño simple de la olla.

La olla es cuadrada y se coloca en un bastidor basculable el cual se monta sobre una celda de carga, todo es directamente frente al horno de fusión. El agujero mide 100mm de ϕ , un segundo agujero en la parte cubierta de refractario permite la introducción del nodularizante por medio de un embudo y la aleación cae directamente en el pozo de depósito del nodularizante, que se ubica del lado opuesto al agujero de entrada del metal. El metal se vacía del horno de fusión a la olla a 1510°C. El llenado de la olla es muy rápido y el agujero nunca se obstruye debido a su diámetro y el metal no llena totalmente la olla.

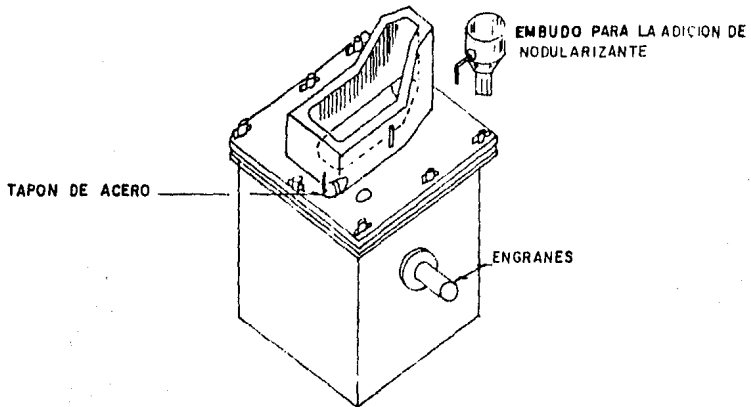


FIG. 3.2.9 ARREGLO ESQUEMATICO DEL PROCESO DE TRATAMIENTO UPO

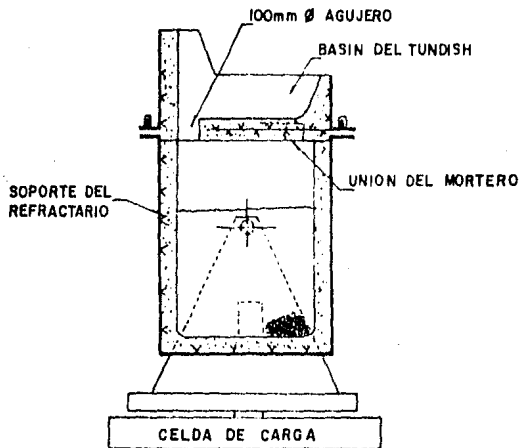


FIG.3.2.10 ARREGLO ESQUEMATICO DE LA CAMARA DE TRATAMIENTO UPO

CAP. III

Se presenta una pequeña emanación de humos durante la reacción del nodularizante, pero se considera como una desventaja menor comparada con la eliminación de incrustaciones de escoria y la rapidez del proceso ya que la reacción solo dura 15 segundos.

El vaciado del horno a la olla se detiene automáticamente cuando se llega al peso prefijado en la celda de carga.

El metal tratado se transfiere a ollas de colado y durante esta operación se procede a la inoculación.

El refractario que recubre la olla es de grafito y sílice.

La cubierta dura aproximadamente 200 tratamientos y se le da mantenimiento. El cambio total de refractario se hace cada 1000 tratamientos.

Debido al aumento en eficiencia en el proceso se ha podido reducir la cantidad de nodularizante de 2.2 a 1.5%.

Presenta menor pérdida de temperatura por lo que se ha podido reducir la temperatura de vaciado del horno de 1550°C a 1510°C.

Una variante del proceso UPO es emplear una olla con una relación altura-diámetro de 3:2 y para eliminar emanaciones de humos se reduce el diámetro de 100 a 38 mm. Si se mantiene el contenido de Azufre en el orden de 0.015% no se presentan problemas por incrustaciones de escoria. Otra característica relevante es el recubrir el nodularizante con Ferro-Silicio granular (50% Si). El metal se vierte del horno a la olla a 1530°C y la reacción termina en 40 segundos. Las ventajas que presenta esta variante son las siguientes:

Recuperación de Magnesio del 74% al usar 2% de FeSiMg (3%Mg).

Eliminación de humos, destellos y salpicaduras.

Reducción de pérdidas de temperatura durante el tratamiento, lo que per

mite colar piezas muy delgadas o complicadas o, alternativamente, reducir 10°C la temperatura del horno.

La olla está recubierta con refractario de alúmina aumentando así el número de tratamiento de 1000 a 1400 antes de mantenimiento.

3.2.10 TETERA

El proceso de olla tipo tetera es una combinación de todos los procesos antes descritos, pero en este caso la cubierta no es larga y el metal entra y sale por una abertura lateral. La figura 3.2.11 nos muestra la olla empleada y se aprecia claramente el motivo del nombre del proceso.

La cubierta puede ser una placa de acero sujeta a la olla por medio de mordazas. Como en el proceso UPO el nodularizante se introduce a través de un orificio en la cubierta el cual puede taparse con una pequeña placa. Otra característica es que la pared donde se deposita el nodularizante debe tener una altura mayor a la de la entrada del metal para así retardar aún más la reacción.

Puede considerarse que el metal que queda en el pico de la tetera no recibe el tratamiento con Magnesio, pero, si tomamos en cuenta que después se transfiere el metal a una olla de colada entonces se obtendrá un mezclado perfecto.

Una variación de este proceso se muestra en la figura 3.2.12 en donde se elimina el problema de metal no tratado.

3.2.11 METODOLOGIA DE CALCULO PARA PROCESOS EN LA OLLA.

A continuación se da una serie de reglas para el cálculo y dimensionamiento del agujero de colada de la cubierta y del nicho donde se coloca el nodularizante.

DISEÑO DEL NICHOS:

- Sea
- W_n = Peso del nodularizante a usar (gr)
 - ρ_n = Densidad del nodularizante (gr/cm^3)
 - W_s = Peso del material de cubierta del nodularizante (gr)
 - ρ_s = Densidad del material de cubierta (gr/cm^3)
 - r_b = Radio de la parte inferior de la olla (cm)
 - h = Altura de la pared del nicho (cm)

Y considerando que el ancho del nicho sea máximo un tercio del diámetro de la olla y la altura máxima de la pared sea un sexto del diámetro, entonces:

$$\text{Vol. del nodularizante + cubierta} = \frac{W_n}{\rho_n} + \frac{W_s}{\rho_s} = V_{ns}$$

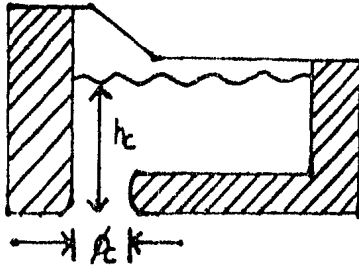
$$V_p = \text{Vol. del nicho} = \pi r^2 h; \quad y, r = \frac{\phi}{3} \quad y; \quad h = \frac{\phi}{6}$$

$$\Rightarrow V_p = \frac{\pi \phi^2}{9} \cdot \frac{\phi}{6} = \frac{\pi \phi^3}{54}$$

$$\therefore \frac{W_n + W_s}{\rho_n \rho_s} = \frac{\pi \phi^3}{54} \Rightarrow \phi = \sqrt[3]{\frac{3^3 \times 2}{\pi} \left[\frac{W_n + W_s}{\rho_n \rho_s} \right]}$$

$$\phi = 2.5808 \sqrt{\frac{W_n + W_s}{\rho_n \rho_s}}$$

Para calcular el diámetro del agujero del TUNDISH se da la siguiente secuencia:



- Sea W_h = Peso del material a tratar en la olla (gr)
 h_c = Cabeza ferrostática (cm)
 ϕ_c = Diámetro del agujero del TUNDISH (cm).
 t = Tiempo que dura la colada (segs.)
 ρ_h = Gravedad específica del hierro líquido (6.9 g/cm^3)
 δ = Coeficiente de pérdidas por fricción (en función de la forma del agujero, normalmente 0.85)
 g = Aceleración de la gravedad = 981 cm/s^2
 v = Velocidad del Hierro a través del agujero.

De la teoría de TORRICELLI.

$$v = \delta \sqrt{2ghc}$$

$$y \quad v A t = \frac{W_h}{\rho_h}$$

$$A = \frac{\pi \phi^2}{4}$$

$$\Rightarrow \delta \sqrt{2ghc} \left(\frac{\pi \phi^2}{4} \right) t = \frac{W_h}{\rho_h}$$

$$\therefore \phi = 0.07 \sqrt{\frac{W_h}{t \gamma hc}} \quad \text{en centímetros}$$

CAP. III.

En general se recomienda un contenido de 0.01 a 0.02% de Azufre en el hierro a tratar, prefiriéndose siempre que sea lo más bajo posible. Otra recomendación es el precalentamiento de todo el sistema de tratamiento. Se recomienda una adición de Magnesio de 0.04% en peso del metal a tratar y 0.4% de material de cubierta del nodularizante. Si Este material es FeSi se recomienda de un tamaño de 250 mm X 6 mm. La temperatura de colada es del rango de 1500°C aunque se recomienda la temperatura más baja posible.

La recuperación de Magnesio se calcula con la siguiente formula:

$$\% R. Mg = 0.75 (\% So) + \frac{\% Mg r}{\% Mg a}$$

Donde; % So = % de Azufre antes del tratamiento

% Mg r = % de Magnesio residual

% Mg a = % de Magnesio agregado.

Otra formula para calcular el porciento de recuperación de Magnesio es la siguiente⁽⁴²⁾.

$$\% R. Mg = \frac{0.75 (\% So - \% Sf) + \% Mg r}{\% Mg a}$$

Donde: % Sf = % de Azufre después de tratamiento

La recuperación de Magnesio disminuye al aumentar la temperatura de tratamiento. También está influenciada por el tipo de aleación nodularizante empleada, el proceso y del diseño del recipiente de tratamiento.

Como puede verse el contenido de Azufre en el metal está directamente relacionado con el consumo de Magnesio y la formación de escoria por lo que el contenido de Azufre debe ser siempre lo más bajo posible.

Para calcular la cantidad de Magnesio a agregar se puede emplear la siguiente fórmula⁽²⁾:

$$Mg = \left[\frac{M_{gr} + 1/2 (S_o - S_f)}{e} \right] * 100$$

En lo que: Mg = Magnesio total

Mg r = Magnesio residual

S_o = Contenido de Azufre antes del tratamiento

S_f = Contenido de Azufre después del tratamiento

e = Rendimiento o eficiencia de incorporación de Magnesio (en función del % del Magnesio en el nodularizante empleado) Ver tabla I.

TABLA 1

Rendimiento en función del % Magnesio

% Mg	Rendimiento
	(e)
50	10-25%
8 a 12	20-40%
4 a 8	40-60%

Otro procedimiento para determinar el porcentaje total de Magnesio requerido considera los siguientes tres factores⁽⁸⁾:

- 1.- Porcentaje de Magnesio necesario para desulfurar.
- 2.- Factor de corrección por temperatura de tratamiento
- 3.- Porcentaje de Magnesio por pérdidas en función del tiempo de colada (tiempo en minutos que se tarda en colar el último molde).

La secuencia de cálculo es la siguiente:

CAP. III.

1.- % Mg s = 0.76 (So-Sf)

2.- % Mg R = Cc * % Mgr

Donde; % Mg R = % de Magnesio residual deseado

% Mg r = % de Magnesio residual obtenido del análisis químico

Cc = factor de corrección por temperatura.

T (°C) Metal	Cc
1450	1.0
1500	1.07
1550	1.15

3.- % Mgl = $\frac{0.001\%}{\text{minuto}} * t$

De esta forma al sumar los tres se obtiene el Magnesio total

% Mg total = % Mgs + % MgR + % Mgl

Por lo tanto la cantidad total de material nodularizante necesario se calculará de la siguiente manera:

Kg de Nodularizante = Kg Metal $\left[\frac{\% \text{Mgt}/100}{\frac{\% \text{Mgn} * \% e}{100}} \right]$

Kg de Nodularizante = Kg Metal $\left[\frac{\% \text{Mgt} * 100}{\% \text{Mgn} * \% e} \right]$

Donde % Mgn = % de Magnesio en el nodularizante

% e = % de rendimiento del nodularizante

CAP. III.

Durante la búsqueda del fundidor por encontrar o desarrollar nuevos y cada vez mejores procesos para la nodularización se llega a los procesos de tratamiento en el chorro de vaciado.

En este tipo de procesos el objetivo principal es obtener una nodularización rápida y alta recuperación de Magnesio.

3.2.12 FLOW-THROUGH.

En el proceso FLOW-THROUGH se emplea un canal horizontal revestido con refractario dentro del cual se encuentra una cámara de reacción como se aprecia en la figura 3.2.13⁽¹⁾. El tratamiento es discontinuo y la aleación se repone después de cada tratamiento. Este proceso puede emplearse con diversas aleaciones nodularizantes pero el más usado es FeSiMg con 9% de Magnesio.

La recuperación de Magnesio es buena y prácticamente no contamina, además de perder muy poca temperatura.

3.2.13 FLO TRET.

Este proceso FLO TRET * al igual que el FLOW-THROUGH se basa en los principios de nodularización en el molde⁽⁴²⁾.

El flujo de metal a tratar se hace pasar por el nodularizante que se encuentra en una cámara de reacción a una velocidad controlada que está directamente relacionada con el área de contacto con el nodularizante.

* Patentado por Materials & Methods Ltd., 38 Albert, Road North, Reigate, Surrey RH2 9EJ.

CAP. III.

Este proceso fue presentado por primera vez en 1974 ante la Sociedad Americana de Fundidores (AFS). En él se describe el desarrollo del trabajo y la consecuente producción de hierro nodular⁽⁴⁵⁾.

Algunos de los requerimientos para este proceso son:

- 1.- La disolución del nodularizante debe ser controlado para asegurar una mezcla homogénea en la olla. Se ha presentado un fenómeno de formación de capas no homogéneas cuando el metal se enfría muy rápido en la olla de colada, es decir, de diferente grado de nodularización.
- 2.- Para eliminar humos y destellos, la reacción del nodularizante debe efectuarse dentro de la unidad de tratamiento.
- 3.- La unidad de tratamiento debe permitir que se le use varias veces, por lo que se requiere cierto grado de autolimpieza que a la vez debería de coincidir con la eliminación de capas no homogéneas. Se estableció que la aleación debería disolverse durante el 80% del ciclo de tratamiento.
- 4.- El diseño de la unidad debe permitir tratar una cantidad razonable de metal. El factor limitante para esta condición es la cantidad máxima de nodularizante que pueda contener la cámara de reacción.

* Patentado por Materials & Methods Ltd., 38 Albert, Road North, Reigate, Surrey RH2 9EJ.

A continuación se presentan algunas consideraciones básicas para el diseño de la unidad de tratamiento.

La relación de áreas entre la entrada y la salida debe ser tal que se induzca una presión metalostática y de esta forma controlar la reacción.

De la posición 1 a la posición 2 (figura 3.2.14) se establece una relación mínima de 2:1.

El control de la disolución del nodularizante se alcanza en forma satisfactoria usando la siguiente relación:

$$fr = \frac{Vm}{Ac} = 0.05 \frac{Kg}{cm^2 S.}$$

Donde: Vm = Velocidad másica de procesamiento (Kg/s)
 Ac = Area de contacto de la cámara (cm^2)

Una velocidad de 8 kg/s es favorable para evitar una reacción en sentido inverso. Esta velocidad debe ajustarse para cada diseño en particular basándose en resultados experimentales.

La reacción es inversa cuando la velocidad es menor de 6.5 kg/s.

Para calcular el área de salida se puede usar la siguiente fórmula:

$$Ao = \frac{K * Vm}{Hm}$$

Donde: Ao = Area de Salida (cm^2)
 K = Factor de correlación ($cm^3 s/kg$) = 0.39,
 Hm = Altura efectiva de la cabeza metalostática (cm)

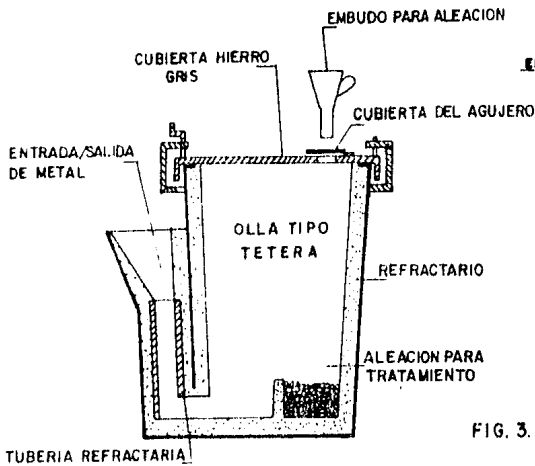


FIG. 3.2.11 OLLA TIPO TETERA

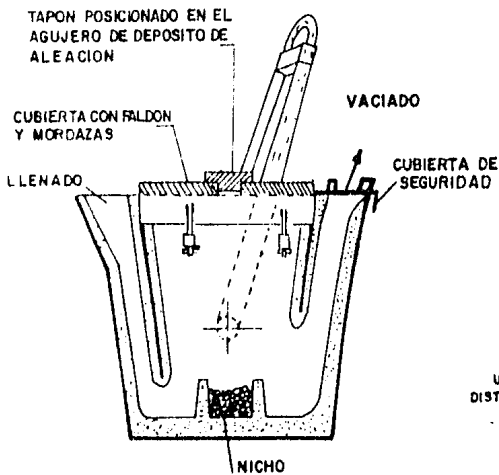


FIG. 3.2.12 OLLA TIPO TETERA CON DOBLE VIA DE ENTRADA/SALIDA

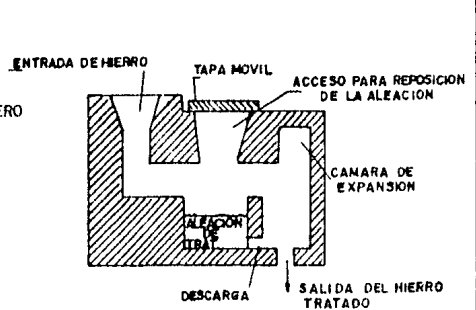


FIG. 3.2.13 ILUSTRACION ESQUEMATICA DEL METODO FLOW THROUGH

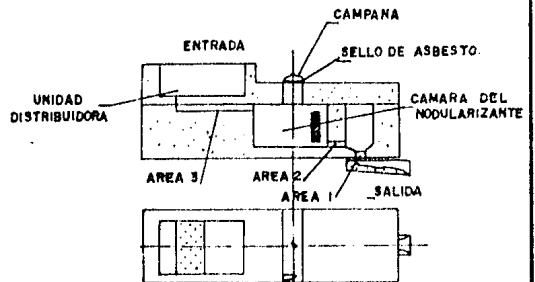
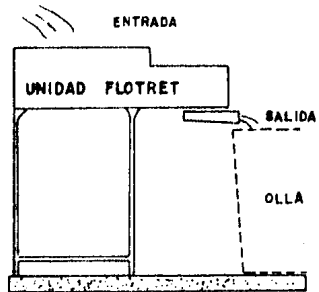


FIG. 3.2.14 DISEÑO DE CAMARA DE TRATAMIENTO EN EL CHORRO, FLOTRET,

El nodularizante en forma granular, depositado en la cámara de reacción, debe permitir una velocidad de disolución reproducible y que los espacios entre los trozos de nodularizante faciliten la penetración de metal líquido tal que cause una disolución inmediata. El nodularizante muy fino tiende a oxidarse rápidamente dando bajo Magnesio residual.

Una vez establecido el tamaño óptimo de nodularizante (en forma experimental y particular para la cantidad de metal a tratar) se define la profundidad de la cámara de reacción como se ve en el siguiente ejemplo:

$$\text{Material a tratar} = 320 \text{ Kg.}$$

$$\text{Cantidad de nodularizante} = 1.2\%$$

$$\rho \text{ nodularizante} = 2.03 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Tiempo de tratamiento} = 40 \text{ segs.}$$

$$\text{Kg. de nodularizante} = \frac{1.2 \cdot 320}{100} = 3.84$$

$$\text{Volumen de nodularizante} = \frac{3.84}{0.00203 \text{ kg/cm}^3} = 1892 \text{ cm}^3$$

$$V_m = \frac{320 \text{ Kg}}{40 \text{ S}} = \frac{8 \text{ Kg}}{\text{S}}$$

$$A_c = \frac{8.0}{0.05} = 160 \text{ cm}^2 = 16 \times 10 \text{ cm.}$$

Por lo tanto la profundidad de la cámara de reacción es la sig.:

$$h = \frac{V}{A_c} = \frac{1892}{160} = 11.83 \text{ cm}$$

Se debe considerar que el metal penetre fácilmente entre las partículas de nodularizante.

Este proceso en su origen mostraba las siguientes desventajas:

- a) Se requieren bajos niveles de contenido de Azufre en el metal a tratar.
- b) Las modificaciones a la unidad de tratamiento no eran muy fáciles al cambiar las condiciones de operación.
- c) Al recargar la cámara de reacción con nodularizante y no sellar bien el orificio de carga, se presentan fugas de MgO.

Se estudiaron varias alternativas y se decidió por cambiar la ubicación de la cámara de reacción.

El nuevo lugar de esta cámara es directamente abajo de la entrada del material a tratar lo que facilita en mucho la operación de carga de nodularizante y eliminó el problema de sellado de la unidad.

El diseño de la unidad de tratamiento se ha reemplazado con una simple caja de acero figura 3.2.15 recubierta interiormente con refractario o arena silice para moldeo.

Las dimensiones de la cámara de reacción se calculan en igual forma que en la primer variante de este proceso expuesto anteriormente.

Dependiendo del diseño de la unidad de tratamiento, la temperatura final de colada es de 1390 a 1400°C y la temperatura de vaciado del horno a la unidad es de 1470 a 1480°C.

Por medio de este proceso se obtiene un hierro nodular de excelente calidad, con gran número de nodulos, excelente fluidez y piezas sin o con poca cementita.

CAP. III

3.2.14 ALAMBRE O VARILLA

El proceso de nodularización con alambre de Magnesio consiste en alimentar al chorro o corriente de metal líquido la cantidad necesaria de Magnesio a través de una abertura cerca del fondo de la olla de tratamiento.

El tamaño del alambre nodularizante está en función directa de la cantidad de Magnesio necesario para una nodularización completa.

Una gran desventaja es la existencia de un agujero en el fondo de la cuchara cuando está llena de metal líquido, por lo que se requiere un constante mantenimiento. Una solución a esta desventaja es introducir el nodularizante por la parte superior de la olla a través de un tubo hecho de material refractario. Este proceso no goza de gran popularidad.

El agujero en el fondo de la olla representa un peligro constante, ya que después de algunos tratamientos se puede fugar metal por ese lugar.

3.2.15 T-NOCK.

El proceso T-NOCK es uno de los procesos más sofisticados desarrollados hasta la fecha. El principio básico de este proceso es introducir el agente nodularizante en el chorro de vaciado entre el horno y la olla de colada por medio de un dispositivo que controla la adición en función del flujo de metal. Para la introducción de nodularizante al chorro se emplea un tubo refractario y se hace en una cámara cerrada y cubierta de refractario. Se puede emplear una atmósfera inerte para evitar la reacción del Magnesio con el Oxígeno del aire y así aumentar la eficiencia del proceso y se llega a obtener recuperaciones de hasta 80%^(1,8,41).

Las ventajas que presenta este proceso son, alta recuperación de Magnesio, pequeñas cantidades de humos y gases, mínima pérdida de temperatura y además ofrece una gran posibilidad de desarrollo para un proceso continuo de tratamiento.

CAP. III

En la figura 3.2.16 se muestra una unidad típica de tratamiento para este proceso.

Las desventajas de este proceso son el gran control requerido para la dosificación de nodularizante y la determinación de el tipo de aleación más adecuada así como el tamaño de partícula a emplear.

3.2.16 CONVERTIDOR G. FISHER.

Los procesos de nodularización con convertidores son de reciente aparición y el hierro obtenido por este proceso es de muy buena calidad.

El proceso de convertidor GEORGE FISHER * se muestra en la figura 3.2.17. Este está teniendo gran aceptación a través del mundo y muchos ya existen en operación.

El convertidor es un recipiente cilíndrico que gira sobre su eje en varias posiciones en un radio de 180° . Posee una cámara de reacción en donde se deposita el nodularizante. El metal líquido se carga en el convertidor cuando éste se encuentra en posición horizontal y cuando se gira a posición vertical la cámara de reacción queda sumergida en el fondo del convertidor, iniciándose así la reacción.

En este proceso se puede emplear Magnesio puro ya que el convertidor se cierra herméticamente, a pesar de ello se debe tener un equipo de extracción de humos para cuando se abre el convertidor. La presión creada dentro del convertidor es de 5 a 9 lb/in². La disminución de temperatura durante todo el tratamiento es del orden de 40°C . La recuperación de Magnesio es del orden de 50-60%.

Algunas de las ventajas más grandes de este proceso es la capacidad de tratar metal líquido con alto contenido de Azufre (0.02%), aparte de que se aplica a volúmenes grandes.

* Patentado por George Fisher Ltd., Schaffhausen, Switzerland.

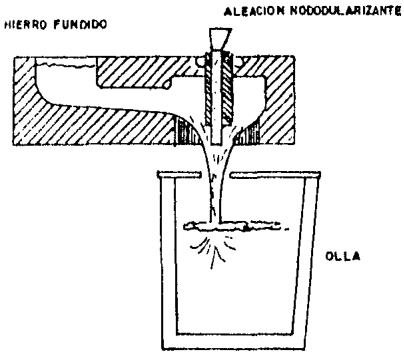


FIG. 3.216 UNIDAD DE TRATAMIENTO PARA EL PROCESO T-NOCK

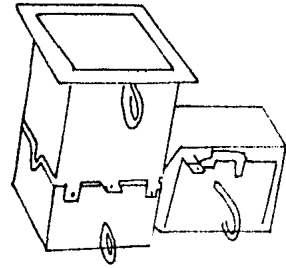


FIG 3.215 UNIDAD DE TRATAMIENTO PARA EL PROCESO FLOTRET

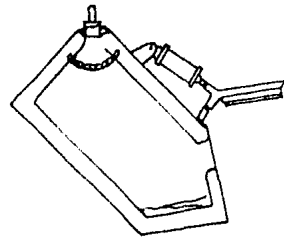
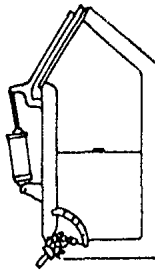
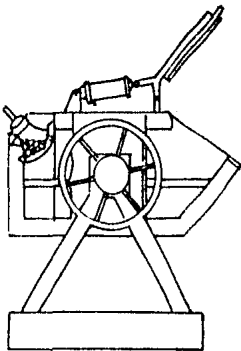


FIG. 3.2.17 CONVERTIDOR GEORGE FISHER PARA NODULARIZACION

CAP. III.

También se debe considerar el bajo costo del agente nodularizante, gran confiabilidad de resultados, metal limpio de escoria y gases ya que la reacción violenta entre metal y Magnesio origina un contacto íntimo con gases de Magnesio, es posible efectuar ligeras carburizaciones, facilidad de operación y seguridad en el proceso, no hay introducción de Silicio por lo que se puede utilizar grandes cantidades de retornos y además aumenta la vida del refractario.

Las desventajas serían el elevado costo inicial, las regalías por pagar de la patente y el mantenimiento más complicado.

3.2.17 CONVERTIDOR FOSECO.

El proceso de convertidor FOSECO⁽⁴⁶⁾ o de olla rotatoria posee como principal característica que la cámara de reacción está separada del cuerpo del convertidor por medio de ladrillo refractario figura 3.2.18 y además de nodularizar desulfura simultáneamente al metal.

La unidad es un diseño simple creado por FOSECO para el uso de coque impregnado con Magnesio (Mag-Coke) con el objetivo de disminuir costos en la inversión inicial en equipo más complejo y para recibir hierro procedente de un cubilote y horno eléctrico.

El convertidor recibe un precalentamiento completo con hierro fundido. La pérdida de temperatura durante el tratamiento no es mayor de 50°C. Se puede tratar hierro de hasta 0.15% de Azufre.

CAP. III.

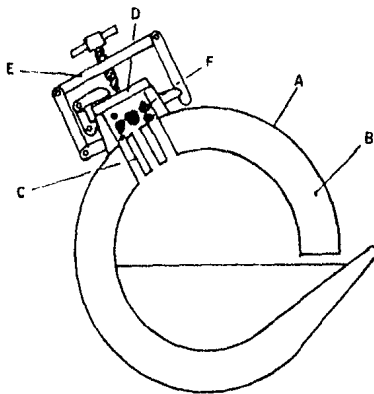
Este proceso permite una flexibilidad completa en el análisis químico del metal, permitiéndolo así la reutilización máxima de retornos y la eliminación de cualquier restricción sobre la inoculación. La ausencia de aluminio en el nodularizante empleado asegura un metal limpio y reduce al mínimo el riesgo de porosidad. Permite ajustar la composición química entre horno y molde.

En la figura 3.2.19 se muestra la operación típica del convertidor y en la figura 3.2.20 se muestran las dimensiones principales del mismo.

En este proceso, se alcanza una recuperación de Magnesio de 35 a 50%.

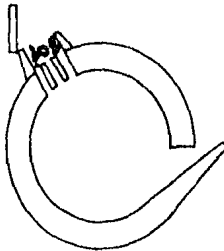
En la figura 3.2.21 se da la gráfica de adición de nodularizante en función del contenido de Azufre y la temperatura de tratamiento.

Se recomienda un espesor de 50 mm. de refractario en el convertidor.

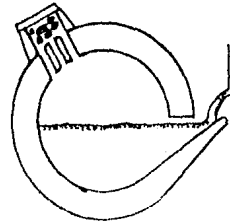


- A CARCASA DE ACERO
- B REVESTIMIENTO REFRACTARIO
- C REJA REFRACTARIA
- D TAPA DE LA CAMARA DE REACCION
- E MORDAZA DE LA TAPA
- F MAG-COKE

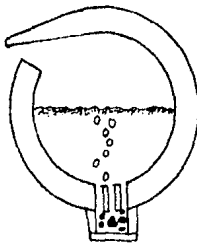
FIG.3.2.18 CONVERTIDOR FONSECO



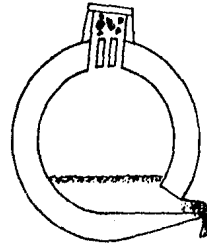
1- SE CARGA EL MAG-COKE A LA CAMARA DE REACCION DE LA CUCHARA PRECALENTADA



2- SE CIERRA LA CAMARA Y SE LLENA LA CUCHARA DE METAL

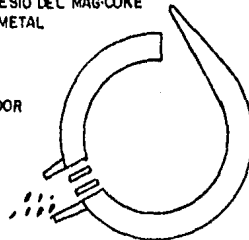


3 SE GIRA LA CUCHARA HACIA LA POSICION DE REACCION Y LOS GASES DE MAGNESIO DEL MAG-COKE SE PONEN EN CONTACTO CON EL METAL



4- AL COMPLETARSE LA REACCION, SE VUELVE LA CUCHARA A LA POSICION VERTICAL Y SE CUELA EL METAL

FIG.3.2.19 MANEJO DEL CONVERTIDOR FONSECO



5- SE SACA EL MAG-COKE GASTADO Y LA CUCHARA ESTA LISTA PARA OTRO CICLO EL TIEMPO DE CICLO DURA NORMALMENTE ENTRE CINCO Y NUEVE MINUTOS

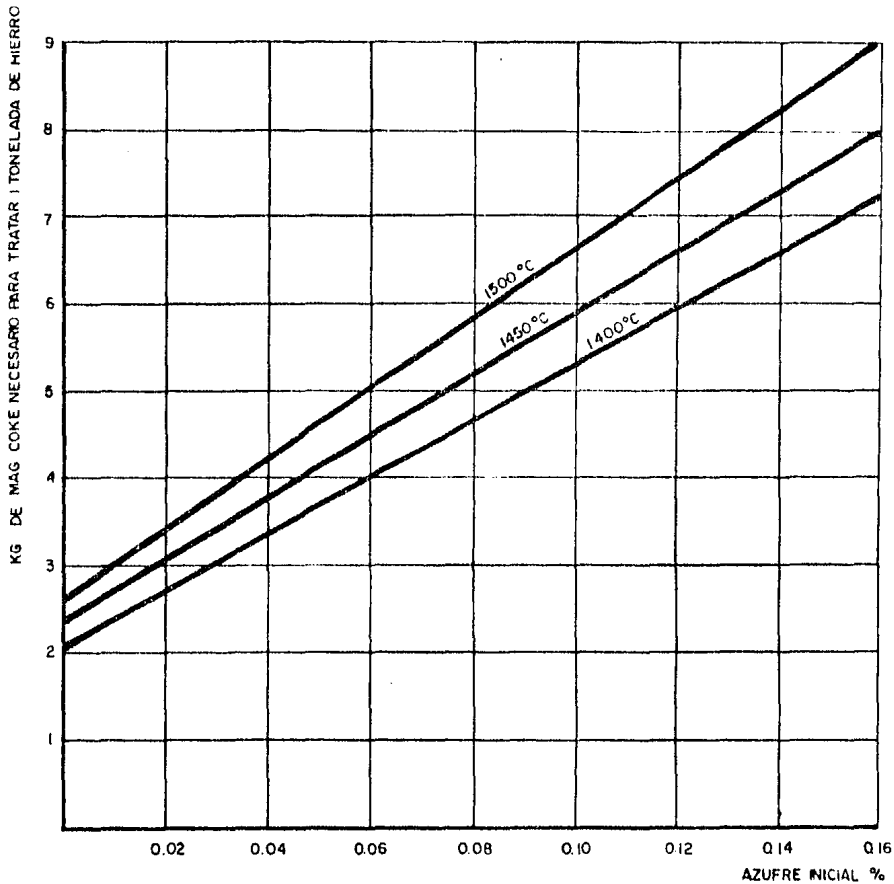


FIG.3.2.21 ADICIONES DE MAG-COKE TÍPICAS QUE SE REQUIEREN PARA TRATAR 1 TONELADA DE HIERRO PARA CONSEGUIR UN CONTENIDO RESIDUAL DE MAGNESIO DEL 0.05% A DISTINTOS NIVELES DE AZUFRE Y A DISTINTAS TEMPERATURAS

CAP. III

Las ventajas de este proceso son la eliminación completa de humos y gases, facilidad de manejo, reducción de inclusiones de escoria y se aplica a pequeñas y medianas producciones.

Las desventajas son el costo de la aleación y la inversión inicial en el equipo.

Uno de los avances más significativos en la tecnología de producción de hierro nodular se presentó a finales de los 60's con el proceso de nodularización en el molde * y se empieza a usar en los EUA en 1973⁽⁴⁷⁾.

El principio básico es relacionar la velocidad del flujo de metal a una área transversal específica de una cámara de reacción figura 3.2.22.

Este proceso involucra nodularización e inoculación simultánea produciéndose hierros de gran uniformidad y calidad y por la gran nucleación originada elimina la tendencia al temple invertido y a las contracciones, así como la menor tendencia a la formación de carburo⁽⁴⁸⁾.

Las técnicas de nodularización en el molde se han desarrollado mucho ultimamente. Se han desarrollado nuevas formas de nodularizantes tales como bloques compactados, pastillas sinterizadas, o formas granulares. También se han propuesto variaciones en cuanto a la inserción del nodularizante dentro del molde para obtener una determinada área de contacto con el metal y por último se tiene un control más preciso del agente nodularizante para que de esta manera se asegure una mejor reacción.

*Patente No. 3.703.922 EEUU by Metals & Methods Ltd.

3.2.18 NODULARIZACION EN EL MOLDE (NODULARIZANTE GRANULAR).

El proceso de nodularización en el molde con nodularizante granular es la primer variante empleada en el desarrollo de este proceso. La velocidad de disolución del nodularizante esta en función del tamaño de partícula, temperatura y flujo de metal⁽⁴⁸⁾.

Con este proceso se obtiene alta recuperación de Magnesio, eliminación de cualquier indicio de reacción, nodularización e inoculación simultánea y una virtual eliminación de fenómeno de desvanecimiento del Magnesio.

Para un contenido específico de Magnesio en el hierro tratado, el área de contacto "A" entre el nodularizante en la cámara de reacción (fig. 3.2.23) y el metal líquido en el corredor será proporcional al peso de la pieza e inversamente proporcional al tiempo de colado, por lo que "A" será proporcional a la velocidad de colado "R".

El factor de disolución de la aleación nodularizante (ASF) está en función del contenido final de Magnesio, el contenido del mismo en la aleación, su densidad (en la forma empleada) y la velocidad de disolución, la cual se ve afectada por variables operacionales tales como temperatura y velocidad de colada, diseño de corredores y secciones de ataque, y el tamaño de malla del nodularizante.

Si se emplea 5% Mg Fe Si y Mgr = 0.03% un ASF de 0.06 a 0.07ka/cm²seg. en el rango de temperaturas de 1365 a 1450°C. Los parámetros recomendados son los siguientes:

% Mg agregado = 0.05

Velocidad de colado = 0.35ka/seg. a 2.7 ka/seg.

Tamaño de Malla = 65% - 8 y 30% + 8 (1 a 4 mm Ø).

% S < 0.01

Temperatura de colada al molde = 1438°C a 1450°C.

CAP. III.

Este proceso es ideal para moldes con línea de partición horizontal.

Cuando el metal se pone en contacto con el nodularizante en el molde se produce una emisión de burbujas de vapor hasta que todo el nodularizante se disuelve

Al principio al entrar el metal a la cavidad del molde el flujo es turbulento e inestable produciéndose el efecto de jet (chorro a presión) y posteriormente se estabiliza la velocidad de flujo.

La figura 3.2.24 muestra la velocidad de disolución lineal del Mg Fe Si en función de la temperatura de colada y la profundidad alcanzada por el metal en la cámara de reacción.

La figura 3.2.25 muestra el factor de disolución en función de la velocidad de colada, haciéndose notar que es preferible la velocidad más baja.

La figura 3.2.26 muestra el efecto de tamaño de partícula sobre la disolución de la aleación. Para tamaños de partícula muy pequeños no se presenta disolución (-30 a + 50), por lo que se prefieren más grandes.

Con Este proceso se han obtenido recuperaciones de Mg hasta del 80% siendo lo normal de 45 al 50%.

Se ha observado mayor recuperación de Magnesio cuando la cámara de reacción se recubre con lámina de acero obteniéndose recuperaciones de hasta 80%.

Cuando la arena del molde es mas fina se obtiene mayor compactación y menor permeabilidad a los gases producidos por la reacción lo que aumenta ligeramente la recuperación de Magnesio, ya que se ha encontrado de 0.04 a 0.06% de Magnesio (respecto al agregado) en las paredes de la cámara de reacción. Por otro lado se ha encontrado una excelente nodularidad aún cuando el Magnesio residual fue del 0.02%.

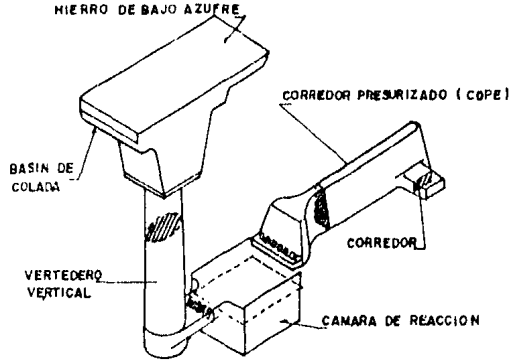
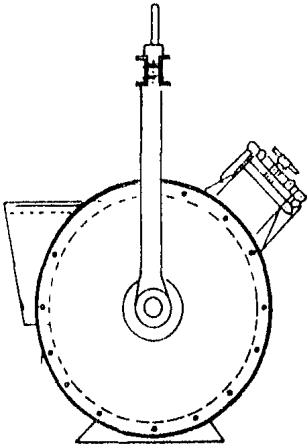


FIG. 3.2.22 ARREGLO DE COMPUESTOS DEL TRATAMIENTO DE NODULARIZACION EN EL MOLDE

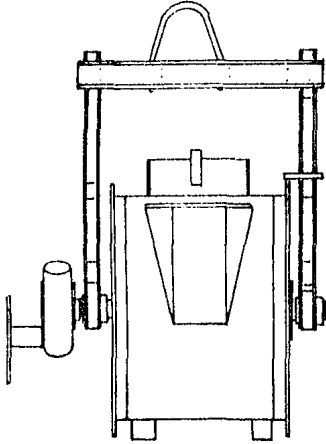


FIG. 3.2.20 DISEÑO DEL CONVERTIDOR FONSECO

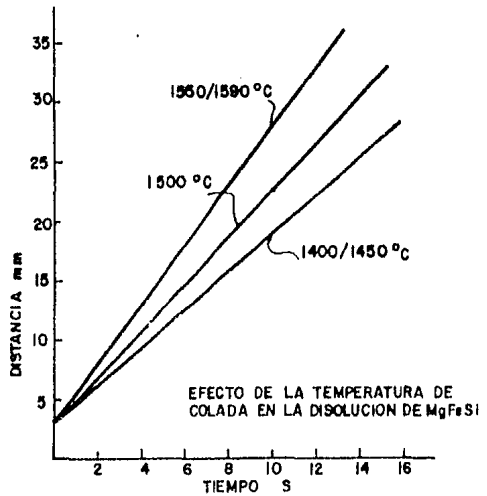


FIG. 3.2.24 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE COLADA SOBRE LA RELACION DISTANCIA-TIEMPO PARA LA DISOLUCION DE MgFeSi. VELOCIDAD DE COLADA 0.35 Kg/seg

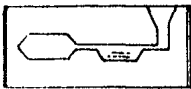


FIG. 3.2.23 NODULARIZACION EN EL MOLDE

La turbulencia en el metal líquido causada por la emanación de vapores de Magnesio aumenta la disolución del nodularizante ya que éste ayuda a remover la capa de metal tratado que se forma arriba de la cámara de reacción.

3.2.19 NODULARIZACION EN EL MOLDE (INSERTO VERTICAL)

El proceso de nodularización en el molde con inserto vertical es una variante en la cual la aleación nodularizante está en forma de bloque y se inserta al molde en forma vertical en la cámara de reacción.

Este proceso se aplica particularmente para moldes con línea de partición vertical⁽⁵⁰⁾.

Los bloques de nodularizante que se emplean en este proceso se pueden preparar compactando el material granular (de grano fino) con un aglutinante de liga libre tal que no exista riesgo de introducir productos dañinos al material o también se pueden hacer directamente de colada a un molde de las dimensiones requeridas.

La figura 3.2.27 muestra una vista isométrica con el inserto vertical en el molde.

Los parámetros que determinan la disolución del nodularizante son un poco diferentes que los empleados para nodularizante granular. Aquí debemos considerar el área expuesta al flujo del metal, la velocidad de flujo y los cambios térmicos (color necesario para iniciar la reacción).

Con el nodularizante granular se toma el área transversal del espacio ocupado por el nodularizante en la cámara de reacción que es totalmente diferente a el área de contacto real. La relación que guardan los dos es de 1 a 4 suponiendo un tamaño de partícula de 2.5 mm.

En la práctica el factor de disolución (F.D.) se obtiene con la siguiente relación:

CAP. III.

$$F.D. = \frac{\text{Velocidad de Flujo del Hierro (kg/s)}}{\text{Area de la cámara de reacción (cm}^2\text{)}}$$

Normalmente F.D. es constante y se toma de 0.060 a 0.065 kg/cm²s y se emplea como un criterio cuantitativo de que tan grande o que tan pequeña es la capacidad de la corriente de metal líquido para disolver la aleación.

Se usa un nuevo concepto, el de área específica de disolución (AED) que es directamente proporcional a la velocidad de esferoidización y que se fija con la siguiente relación:

$$A.E.D. = \frac{\text{Area de disolución (cm}^2\text{)}}{\text{Velocidad de Flujo (kg/s)}}$$

Para nodularizante granular AED = 60.

En el caso de bloque sólido el área geométrica y área real son iguales, por lo que es necesario tener una cámara de disolución con una área 4 veces mayor que la necesaria para nodularizante granular. Esta crea problemas de espacio en el diseño del molde en sí, por lo que la solución es aumentar el AED y así reducir el tamaño de la cámara de reacción, más aún, el bloque debe mantener una área constante durante todo el proceso de colado, Esto se puede obtener por medio de un sistema como el que se muestra en la figura 3.2.27 en donde el inserto (I) en forma de paralelepípedo delgado se puede introducir fácilmente en posición vertical en el sitio adecuado tal que al cerrar el molde queda formada la cámara de reacción. El hierro se introduce por el vertedero (C), fluye a través del corredor 1 y 2 da vuelta a la superficie frontal del bloque, pasa bajo el bloque a través del corredor 3, da vuelta por la superficie posterior del bloque y llega a la cámara de separación (D) por el corredor 4.

CAP. III.

El uso de este inserto resuelve el problema de manipulación de nodularizante y reduce drásticamente la formación de escoria. De hecho la disolución se presenta en ausencia total de aire sobre un material limpio tan pronto se elimina la capa oxidada. Además reduce o elimina los dispositivos para detener la escoria formada junto con las inclusiones que son arrastradas por la corriente.

En la figura 3.2.28 se muestra la secuencia de disolución del bloque nodularizante a diferentes tiempos.

Se recomienda como mínimo una área efectiva de disolución de $25 \text{ kg cm}^2/\text{s}$ para obtener un grado aceptable de nodularización.

Así mismo, se recomienda un espesor de 15 a 30 mm. del bloque, siendo la de 15 mm. la que produce mayor recuperación.

3.2.20 NODULARIZACION EN EL MOLDE (INSERTO VERTICAL SINTERIZADO)

El proceso de nodularización en el molde con nodularizante sinterizado se basa en los mismos puntos que el proceso de nodularización en el molde con inserto vertical.

En este proceso la aleación nodularizante se sinteriza teniendo cuidado de minimizar la cantidad de Magnesio oxidado por este método.

Como los puntos a considerar son los mismos que para el proceso anterior y serán los mismos que para bloque insertado horizontalmente solo se enunciarán los variantes que presentan cada uno de ellos.

El inserto sinterizado produce una cantidad deficiente de Magnesio y aumenta el contenido de inclusiones.

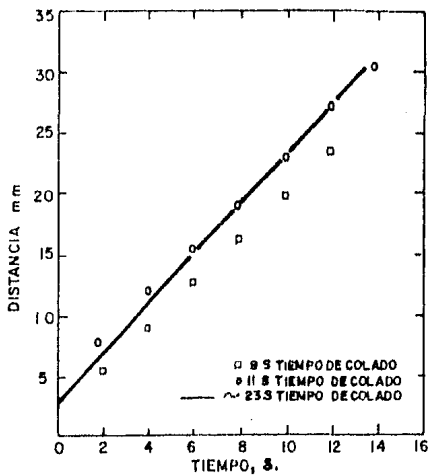


FIG. 3.2.25 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE COLADA SOBRE LA DISOLUCION DE Mg-Fe-Si TEMPERATURA DE COLADA 1500°C

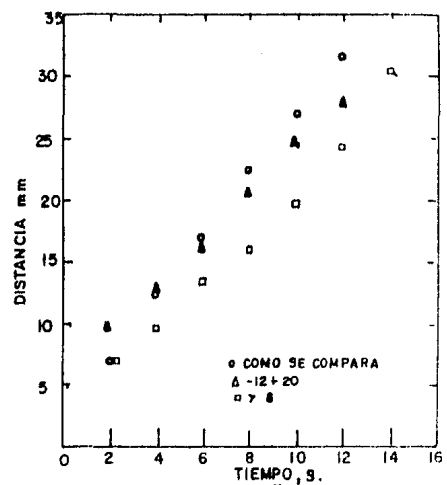


FIG. 3.2.26 EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA DEL NODULARIZANTE SOBRE EL TIEMPO Y DISTANCIA DE DISOLUCION DE Mg-Fe-Si; TEMP. DE COLADA 1500°C. VELOCIDAD 0.35 Kg/seg

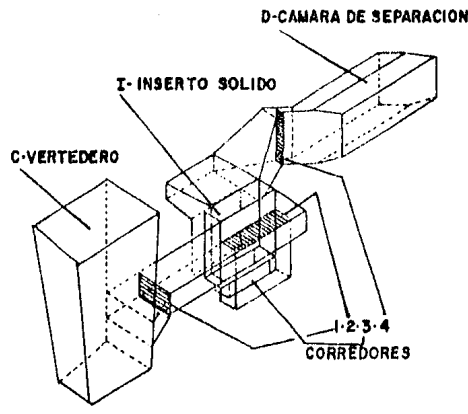


FIG. 3.2.27 VISTA ISOMETRICA DEL DISPOSITIVO ESFERORIZANTE CON INSERTO SOLIDO VERTICAL

1-	TIEMPO DE DISOLUCION	0 SEG	A= 61 cm ²
2-	"	"	3 SEG: A= 49.5 cm ²
3-	"	"	6 SEG: A= 46 cm ²
4-	"	"	9 SEG: A= 45 cm ²

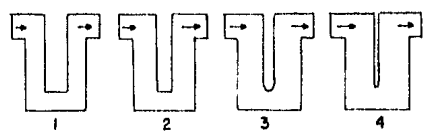


FIG. 3.2.28 CINETICA DE DISOLUCION DEL INSERTO SOLIDO

CAP. III

3.2.21 NODULARIZACION EN EL MOLDE (INSERTO HORIZONTAL)

El bloque horizontal no produce inclusiones pero, por otro lado, no proporciona la cantidad suficiente de Magnesio.

El bloque horizontal dá un contenido de Magnesio residual aceptable y no aumenta los problemas de inclusiones. Sin embargo, al iniciar el proceso de nodularización el material a tratar recibe una pequeña cantidad de Magnesio debido a que el bloque debe calentarse antes de iniciar la reacción y además, la velocidad de flujo es inestable, posteriormente al alcanzar condiciones estables, la nodularización se homogeneiza y el material carente de Magnesio se mezcla con el que posee mayor cantidad.

3.2.22 METODOLOGIA DE CALCULO PARA NODULARIZACION EN EL MOLDE

A continuación se da una serie de relaciones necesarias para calcular y dimensionar la cámara de reacción en los procesos de nodularización en el molde. Sin embargo, es necesario enfatizar las consideraciones que deben hacerse para el caso de nodularizante en bloque insertado verticalmente que constituye un apartado especial.

El proceso se basa en la velocidad de flujo y el área de contacto con el nodularizante, por lo que se define un factor de disolución de la siguiente forma:

$$F.D. = \frac{Vc}{At}$$

Donde: F.D. = factor de disolución (Kg/cm²S)
At = área transversal del nodularizante (cm²)
Vc = velocidad de colada (kg/s)

CAP. III

La figura 3.2.29 muestra la relación que existe entre F.D y % Mg.

El factor de disolución se basa en el factor K o factor de eficiencia para una aleación en particular. Para el caso de 5% Mg Fe Si K es igual a 0.032 lb/in²s. Por lo que el área requerida de la cámara se define como:

$$A.R.C. = \frac{\% \text{ Mgr} * Vc}{K}$$

Donde: A.R.C. = Área requerida de la cámara
% Mgr = Porcentaje de Magnesio residual
K = Factor de eficiencia.

El tratamiento con este proceso presenta recuperaciones de hasta 80%. Con contenido de Azufre de 0.01% máximo se consume de 0.75 a 1.0% de nodularizante, dependiendo de las variaciones en la fundición y la sección de la pieza. Se eliminan pérdidas de temperatura y se reduce la temperatura de colada en 60° o 90°C lo que implica un ahorro en energía de fusión. Se puede aumentar la producción al disminuir el manejo de materiales y con una buena automatización se puede crear un proceso continuo de colado de moldes.

3.2.23 CAMARA PRESURIZADA.

El proceso de cámara presurizada consiste en tratar al metal líquido con Magnesio puro y lograr la presurización con Nitrógeno y así evitar que el Magnesio alcance su punto de ebullición. El proceso utiliza una olla común de tratamiento que se introduce a una cámara como se ve en la figura 3.2.30. Se requiere como mínimo 0.1N/mm² a 1500°C y ofrece las ventajas de poder usar un nodularizante barato y obtener recuperación de Magnesio del orden de 80%. Este proceso se emplea en el Japón, en algunas fundiciones de Estados Unidos (USA) y en la Unión Soviética (URSS).

El manejo del polvo de MgO es relativamente sencillo.

CAP. III

En ocasiones es posible aumentar el contenido de Magnesio residual hasta límites muy elevados para, posteriormente, diluir con metal sin tratar en la proporción deseada que puede ser hasta de 1:4 partes de metal.

Como en este proceso se puede usar Magnesio metálico, el contenido de azufre carece de importancia.

Las desventajas de este proceso son las grandes pérdidas de temperatura debido a que el tiempo de tratamiento es muy largo, - sumadas al peligro de trabajar con altas presiones y los costos y períodos frecuentes de mantenimiento de equipo.

3.2.24 INYECCION A PRESION CON LANZA

El proceso de inyección fue desarrollado por JAMESTOWN MALLEABLE CORPORATION ⁽⁵¹⁾ en E.U.A.

El proceso consiste en inyectar Magnesio en forma de polvo o granalla al metal líquido por medio de una lanza de grafito o refractario. Se utiliza un gas inerte para atomizar e inyectar el Magnesio.

En algunas ocasiones se inyecta Ca_3C para desulfurar simultáneamente.

Se han reportado recuperaciones hasta de 50%. Las ventajas de este proceso son: el uso de Magnesio puro, flexibilidad del proceso y posibilidad de automatización.

Las desventajas son: Obstrucción de la lanza con la granalla o con escoria, grandes pérdidas de temperatura, errática recuperación de Magnesio y el costo del Mg en granalla.

El metal resultante carece de sílice por lo que esto debe considerarse en la carga.

El costo del mantenimiento y las constantes averías son un obstáculo insuperable en el desarrollo y adopción de este proceso, por lo que actualmente se emplea muy poco.

En la figura 3.2.31 se muestra en forma esquemática el arreglo físico del equipo empleado en este proceso

3.3 NODULARIZANTES COMERCIALES

En esta parte del trabajo se intenta dar un panorama de los nodularizantes más comúnmente empleados, sus características y algunos detalles particulares (para cada uno de ellos). Posteriormente se hará lo mismo pero para los nodularizantes disponibles en el mercado nacional.

3.3.1 NODULARIZANTES (GENERAL)

En la práctica industrial el Magnesio es el elemento esferoidizante del grafito que más se utiliza⁽¹⁾. Hay más elementos que pueden producir el mismo efecto (ver Cap. Solidificación) y algunos de ellos se encuentran presentes en la aleación portadora del Magnesio, dichos elementos suelen añadirse intencionalmente a la aleación nodularizante para reducir la violencia de la reacción y otras pretenden eliminar la formación de carburos⁽⁵²⁾

La nodularización se efectúa después de la desulfuración. El Magnesio en exceso promueve la formación de carburos y, por ende, aumenta la tendencia a la contracción, por lo que se trata de obtener un Magnesio residual en el rango de 0.015 a 0.05%. Este contenido de Magnesio residual está en función de los siguientes parámetros:

- 1.- Tipo de aleación nodularizante
- 2.- Cantidad de metal a ser tratado
- 3.- Contenidos de Azufre y Oxígeno en la carga
- 4.- Temperatura de tratamiento
- 5.- Proceso de nodularización empleado
- 6.- Tiempos de mantenimiento

El Cerio descubierto en Inglaterra por primera vez como esferoidizante

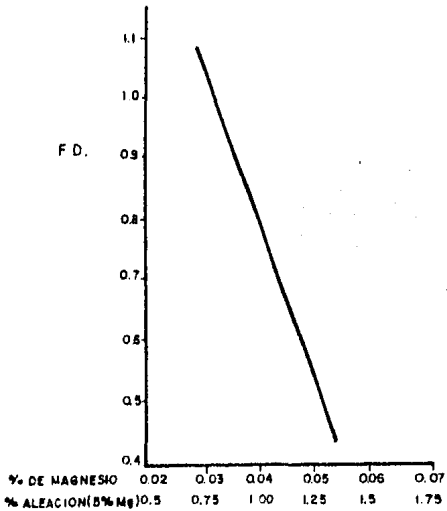


FIG. 3.2.29 FACTOR DE DISOLUCION EN FUNCION DEL % DE Mg

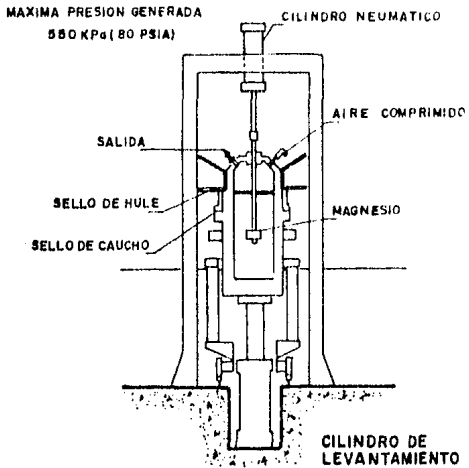


FIG. 3.2.30 RECIPIENTE A PRESION

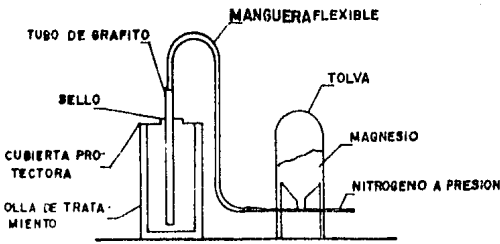


FIG. 3.2.31 FIGURA ESQUEMATICA DEL PROCESO DE NODULARIZACION POR INYECCION

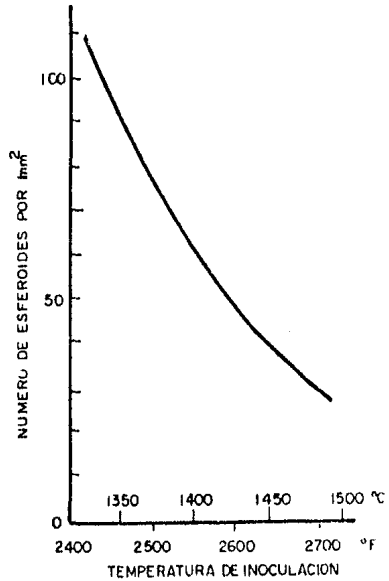


FIG. 3.2.32 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL ESTADO DE INOCULACION

CAP. III.

y más tarde como agente para combatir los elementos que promueven el grafito laminar, se considera como coesferoidizante con el Magnesio y como coinoculante.

El criterio a seguir para clasificar los nodularizantes más empleados, es el elemento portador del agente nodularizante que, como podrá observarse, es el que se encuentra en mayor proporción.

a) MAGNESIO METÁLICO

Tanto el Magnesio metálico como el Magnesio aleado con aluminio (en bajo contenido) puede ser esferoidizante y se le puede usar solo en algunos procesos ya que la reacción producida es muy violenta originando presiones de 10 a 15 atm.

Debe tenerse en cuenta que el punto de fusión del Mg Fe Si es de 1107°C y del Mg puro es de 650°C.

El Magnesio en forma de lingote es usado en procesos a presión o en convertidor (convertidor G. Fisher).

El Magnesio en granalla o polvo se usa exclusivamente en procesos de inyección.

El Magnesio recubierto con refractario es utilizado en el proceso de inmersión.

Las ventajas que presenta usar Magnesio metálico son:

Bajo costo del material

No introduce elementos no deseables

Se pueden reutilizar mayor porcentaje de retornos.

Se puede usar un alto porcentaje de Silicio en la carga y así aumentar la vida del refractario hasta un 20%.

b) ALEACIONES BASE NIQUEL

En E.U.A. las aleaciones nodularizantes base níquel normalmente no tienen Cerio, pero en Europa si contienen una pequeña cantidad. Debe tenerse muy en cuenta que para producir hierro nodular austenítico no debe añadirse Cerio.

Las variedades que existen se dan en la siguiente tabla:

ALEACIONES DE MAGNESIO BASE NIQUEL

Designación	% Ni	% Mg	% Si	% C	% Fe	Otros
Ni-Mg	83	15		2.0		
Ni-Mg	50	15	30		5	
Ni-Mg	93	4.5		1.5		1.0
Ni-Mg	60	4.5		2.5	33	
Ni-Mg	50-55	13-16	26-32		Bal.	
Ni-Mg	80-85	15-18			Bal.	

Las aleaciones con alto contenido de Magnesio no deben usarse en procesos abiertos ya que la reacción es muy violenta.

El níquel es un buen estabilizador de grafito por lo que su acción es cooperar en la formación de nodulos.

Estas aleaciones tienen una densidad mayor a la del hierro por lo que no existe el riesgo de flotación.

Las aleaciones con bajo contenido de Magnesio (4 a 5%) se desarrollaron para disminución de humos pero al emplearse se observó que la recuperación de Magnesio aumentó notablemente del orden de 80 a 90%⁽⁴¹⁾

El gran problema del uso de estas aleaciones es que son sumamente costosas y al usarse en producciones de gran volumen el costo del material repercute notablemente en el producto final.

c) ALEACIONES DE BASE FERROSILICIO.

Este tipo de aleaciones nodularizantes son los que cuentan con la más variada gama, sin embargo, siempre debe tenerse cuidado de la cantidad de Silicio que ellos agregan al baño así como la cantidad de Cerio ya que en concentraciones elevadas sus efectos son dañinos para la formación de grafito produciendo lo que se conoce como grafito rechoncho.

Se recomienda hacer pruebas de nodularización con diferentes tipos de aleaciones de este grupo, ya que se puede dar el caso de que una aleación determinada funcione muy bien en una fundición o en pruebas de laboratorio y no así la fundición en que se esten probando debido, principalmente, a las condiciones de producción.

Si se usa una aleación con Cerio y el metal posee una alta concentración de Azufre se recomienda una desulfuración previa a la nodularización, ya que cada 0.01% de Azufre consume 0.044% de Cerio en lugar de 0.0076% teórico de Magnesio lo que incrementa los costos.

El tamaño de partícula del Mg Fe Si varía en el rango de 3 a 50 mm. Cuando se usa de tamaño menor (precio de venta más bajo) a 3 mm. la recuperación de Magnesio disminuye lo que implica un mayor costo.

Estas aleaciones pueden usarse en casi todos los procesos de nodularización.

En la siguiente tabla se dan los análisis químicos correspondientes de cada aleación.

CAP. III.

Designación	%Mg	%Ce	%Ba	%Ca	%Si	%Al	%Fe
Mg Fe Si	3			1.0	46	1	49
Mg Fe Si	3	1.4		1.0	46	1	47.6
Mg Fe Si	3	2.5		0.4	46	1	47.1
Mg Fe Si	4.5	4.5			42	1	48
Mg Fe Si	5.5			1.0	46	1	46.5
Mg Fe Si	5.5	1.0		1.0	46	1	45.5
Mg Fe Si	5.5	2.0		1.0	46	1	44.5
Mg Fe Si	5.5	1.5		1.0	46	1.0	45
Mg Fe Si	6.0	11.0		22.0	45	1.0	15
Mg Fe Si	8.0	2.0		10.0	50	1.0	29
Mg Fe Si	9.0			1.25	46	1.0	42.75
Mg Fe Si	9.0	1.35		1.25	46	1.0	41.4
Mg Fe Si	9.0	1.6		1.25	46	1.0	41.15
Mg Fe Si	8.0	1.25		8.0	38	1.0	43.75
Mg Fe Si	9		5.0	1.5	48	1.0	35.5
Mg Fe Si	12			N.e.	40	N.e.	30.0 Cu = 18%
Mg Fe Si	30	2.0		4.5	50	1.0	12.5
Mg Fe Si	5.1	2.0	1.3	1.0	48	1.0	41.6
Mg Fe Si	5-7	0.5		1-1.5	43-48		Bal.
Mg Fe Si	8-10	0.6		1-1.5	43-48		Bal.
Mg Fe Si	13-15	0.6		1-1.5	43-48		Bal.
Mg Fe Si	18-22	0.6		1-1.5	50-55		Bal.

N.e = No especifica

Bal = Balance para 100%

Cu = Para perlíticos.

Debe tomarse en cuenta que al rededor de 90% de los productos de hierro nodular emplean Este tipo de aleaciones. Reduciéndolo el contenido de Magnesio en Este tipo de aleaciones se reduce la emisión de humos y aumenta la recuperación de Magnesio.

La aleación más ampliamente usada es la que contiene alrededor de 5% de Magnesio, pero actualmente las aleaciones con Magnesio menor de 5% es decir las que poseen de 2 a 3% combinados con tierras raras han dado excelentes resultados. En algunos países se está restringiendo el uso de aleaciones con contenidos de 10 a 15% de Magnesio, a usarse únicamente en el proceso de inmersión.

El contenido de Magnesio de la aleación y la recuperación obtenida son importantes si existe límite en el contenido final de Silicio en el metal o si se usa un alto porcentaje de retornos de hierro nodular.

El Cerio y las tierras raras presentes en el nodularizante neutralizan el efecto de algunos elementos carburizantes pero en concentraciones elevadas promueven la formación de carburos.

El Aluminio y el Calcio contribuyen considerablemente a su carácter inoculante, pero el contenido de aluminio debe ser lo más bajo posible ya que promueve la formación de porosidades en la pieza así como defectos de inclusión de escoria. El Calcio al disminuir la reactividad de Magnesio ayuda a retrazar la reacción y así mejorar el tratamiento, pero en concentración elevada puede provocar que el nodularizante no se disuelva.

La recuperación de Magnesio de este tipo de aleaciones es variada y se encuentra en el rango de 45 a 90% dependiendo de las condiciones de tratamiento y del proceso empleado.

Las aleaciones con alto contenido de Calcio tienen la desventaja de tener una densidad muy baja y una reactividad muy débil, además, tienden a oxidarse fácilmente al exponerse a la atmósfera por lo que pierden su poder nodularizante.

CAP. III.

d) COQUE IMPREGNADO CON MAGNESIO METALICO.

Como su nombre lo indica es una aleación a base de coque impregnado con Magnesio, cuyo contenido de Magnesio es de 40 a 45% y su contenido de aluminio es menor de 0.01% ya que se ha comprobado que uno de los problemas causados por Al es la formación de cavidades minúsculas (pin-holing). A este producto se le conoce comercialmente como MAG-COKE y la recuperación de Mg es de hasta 45%

3.3.2 NODULARIZANTES DISPONIBLES EN MEXICO.

Para el mejor desarrollo de este trabajo se trató de conseguir la mayor información sobre nodularizantes existentes en el mercado nacional.

Se encontró un listado de ocho nodularizantes de los cuales solo se consiguieron muestras de cuatro. Las explicaciones a este hecho es que el mercado nacional de aleaciones nodularizantes a pesar de ser grande se encuentra limitado a la importación de tales aleaciones ya que la producción nacional de éstas es muy baja (en cuanto a variedad) y, unido a esto, las restricciones gubernamentales para las importaciones, son muy severas.

En seguida se da la composición química y el nombre de las aleaciones que se encontraron:

- ALEACION CON MAGNESIO METALICO.

Magnesio puro o aleado con aluminio. Este material se encuentra con relativa facilidad.

- ALEACIONES BASE NIQUEL

Se encontraron tres aleaciones de este tipo, las cuales dieron como resultado el siguiente análisis químico.

CAP. III.

Incomag 2	13 a 16 % Mg, 26 a 33 % Si, 5% Fe, Ni	Balance
Tipo I	13 a 16 % Mg, 50 a 55 % Ni, 26 a 32 % Si.	
Tipo II	15 a 18 % Mg, 80 a 85 % Ni.	

- ALEACIONES BASE FERROSILICIO

De este tipo se encontraron las siguientes variaciones con su respectiva composición química:

Fe Si Mg 5	5.5 % Mg, 44.5 % Si, 1.1 % Al, 1.2% Ca, 0.5% Ce, Fe	Balance
Fe Si Mg 5	5.2 % Mg, 46.2 % Si, 1.0 % Al, 0.3% Ca, 0.0% Ce, Fe	Balance
Noduloy 9	9.0 % Mg, 46.0 % Si, 1.0 % Al, Fe	Balance
Fe Si Mg	20 % Mg, 52 % Si, 1.1 % Al, 0.5% Ca, Fe	Balance.

$$\rho = 3.5 \text{ a } 3.73 \text{ g/cc}$$

- ALEACION BAJA EN SILICIO

Esta aleación es de gran utilidad cuando se desea tener un bajo contenido de Silicio ya que, el Silicio en exceso causa cambios en las propiedades mecánicas como se verá posteriormente. Usualmente se encuentran tres tipos de nodularizantes bajo esta denominación, de los cuales el conocido como NODULANT fue el único del que se consiguió información.

El análisis químico se da en la siguiente tabla:

Tipo →	100	100C	7.5
↓ Elemento			
% Mg	10	10	8.
% Fe	80	79	81
% C	2.5	2.5	2.5
% Ca	3.0	3.0	2.5
% Si	4.5	4.5	4.5
% Ce	0	1.0	1.5

CAP. III

La densidad es de 4.3 a 4.8 g/cm³

Tiempo para reacción completa de 90 a 120 segs.

- COQUE IMPREGNADO CON MAGNESIO

El coque impregnado con Magnesio metálico es conocido como MAG-COKE y sus características son las siguientes:

$R = 0.85$ kg/litro

Puede usarse en hierros de hasta 0.15% S.

Se emplea principalmente en el convertidor FOSECO.

40 a 45% Mg y Coque = Balance.

A manera de recomendación se da, en la siguiente tabla, el uso de aleaciones de Magnesio para la producción de hierro nodular:

NODULARIZANTE	PROCESO (S)	MAYOR CONTENIDO DE Mg.
Niquel-Magnesio	Simple	↑
Cobre-Magnesio	Simple	
Niquel-Silicio-Magnesio	Sandwich	
Cobre-Silicio-Magnesio	Sandwich	
9% Mg Fe Si	Sandwich, olla cubierta, molde	
Magnesio-Silicio	Inmersión, olla cubierta y convertidor	
Coque-Magnesio	Inmersión, olla cubierta y convertidor	
Briquetas de Fe y Mg	Inmersión, olla cubierta y convertidor	
Magnesio en barra	Cámara de presión y convertidor G.F.	
↙ Magnesio en polvo	Inyección.	

Menor densidad.

CAP. III.

3.4 INOCULANTES COMERCIALES.

Un inoculante es una aleación de composición química definida cuyo objetivo es promover la nucleación y así formar el mayor número de nodulos, evitar el sobreenfriamiento que es un fenómeno contribuyente a la formación de carburos^(53,54)

Si el inoculante agregado no se disuelve completamente al iniciar la solidificación proporcionará sitios adecuados para el crecimiento de los cristales. En otros casos, la misma función puede ejercer una partícula de material distinto al que va a solidificar promoviendo una nucleación heterogénea como la que se presenta en el hierro nodular para las esferoides de grafito.

En cierta medida el Magnesio también presenta un efecto inoculante por lo que algunos inoculantes comerciales contienen dicho elemento en concentración de 1.25 a 2.5% y como la cantidad es muy baja no se presenta ningún tipo de reacción violenta.

En otras palabras, cuando el hierro ya ha sido tratado con Magnesio se puede decir que se encuentra en estado semi-inoculado por lo que una post-inoculación aumenta la eficiencia del tratamiento con Magnesio.

Se recomienda guardar siempre el siguiente orden de tratamiento:

- 1° Desulfuración (si es necesaria)
- 2° Nodularización (en caso de Hierro Nodular)
- 3° Inoculación (para hierro gris y/o Nodular)

Se podría hacer una gran lista de las variables que influyen en el efecto de inoculación, pero ese no es el objetivo de este trabajo por lo que aquí solo se comentaron las variables que afectan en forma más predominante.

- 1.- HERENCIA.- Lo que se pretende decir con este término es que las propiedades de un material no solo se explican en base a

la composición química y subsecuentes prácticas metalúrgicas sino que además depende de las características del material de carga al horno de fusión. A manera de ejemplo; se ha creído que una carga con fundición nodular (grafítica) promueve la solidificación grafítica, mientras que una carga de fundición blanca (carbúrica) promueve la solidificación carbúrica. Sin embargo el fenómeno aún no ha sido completamente dilucidado.

- 2.- SOBRECALENTAMIENTO.- Se ha comprobado experimentalmente (fusión a alta temperatura) que promueve la formación de carburos ya que a 1480°C se presenta la siguiente reacción:



Como se desprende de la reacción se elimina Carbono y Oxígeno del metal y la reacción es más rápida a mayor temperatura. Desde otro punto de vista al eliminar Oxígeno en forma excesiva se elimina un elemento básico para la formación del nódulo de grafito (basándose en la teoría de los contornos de fases) originándose así la formación de carburos⁽⁵²⁾.

3.- CALIDAD Y CANTIDAD
DE INOCULANTE

La cantidad de inoculante está en función de su composición química, es decir, la concentración de elementos grafitizantes que posee. La calidad del inoculante se refiere, en primer lugar, al grado de oxidación que presenta el material ya que si se ha expuesto a la atmósfera durante mucho tiempo es muy probable que haya perdido, en cierta medida, su poder inoculativo, en segundo lugar, el poder inocu-

lativo del material en si mismo. A este respecto mencionaremos algunas características de los elementos grafitizantes que estan contenidos, normalmente en el inoculante.

SILICIO.- Es de amplio conocimiento en el ambito de la fundición que el Silicio tiene el mas fuerte efecto grafitizante⁽⁵⁵⁾. Basándose en la teoría de los contornos de fases se sabe que es necesario Oxígeno para la nucleación de grafito esferoidal ya que al reaccionar SiO_2 con carbono se desprende CO y estas burbujas sirven de sustrato para la nucleación y crecimiento de grafito. El Silicio también aumenta la temperatura a la cual precipita el grafito.

El contenido de Silicio es de vital importancia ya que tiene un fuerte efecto sobre las propiedades mecánicas del material, por lo que se recomienda un contenido de Silicio final no muy elevado. El silicio también influye en la solubilidad del grafito, siendo este más soluble a menor contenido de Silicio. El silicio protege y aumenta la vida del refractario y a su vez aumenta la fluidez.

En general se puede decir que del Silicio depende en gran parte la cantidad de grafito producido y la microestructura resultante.

ALUMINIO.- Posee un cierto carácter inoculante pero presenta la desventaja de retener Hidrógeno provocando al fenómeno conocido como pin-holing. (micro picaduras).

CALCIO.- Ayuda a controlar la reacción y a combatir elementos anti-inoculantes, es decir, elementos carburizantes,

es fuerte desoxidante y desgasificante, razón por la cual el Ca-Si es menos usado en hierros nodulares que en hierros grises. El Ca en exceso puede aumentar la cantidad de escoria producida y por lo tanto aumenta la probabilidad de inclusiones en la pieza colada.

ZIRCON. - Desoxida al metal y aumenta las propiedades mecánicas, controla el crecimiento del grafito y abate la formación de ferrita, por lo que debe existir en baja concentración.

NIQUEL. - Promueve la descomposición del carburo dejando libre, de esta forma, al carbono para así obtener una buena grafitización.

4.- TEMPERATURA DE INOCULACION La temperatura a la cual se efectúa el tratamiento de inoculación tiene una marcada influencia sobre la efectividad del mismo puesto que, a menor temperatura de tratamiento mayor es el número de esferoides por milímetro cuadrado producido, como se aprecia en la figura 3.2.32. Se recomienda efectuar un tratamiento de nodularización a alta temperatura y el de inoculación a baja temperatura. Sin embargo, existe evidencia de que el tratamiento de nodularización e inoculación en forma simultánea produce excelentes resultados. Otra ventaja de realizar la inoculación a baja temperatura es el ahorro de inoculante.

5.- DECAIMIENTO Con este término se define a la pérdida del poder nucleativo de las partículas inoculantes ya que a medida que transcurre el tiempo de residencia de éstas en el metal líquido, su número disminuye por su tendencia

a disolverse debido a la alta temperatura imperante en el seno del metal líquido.

De ahí es que se recomienda que la inoculación se lleve a cabo lo más cercano posible al momento de la colada^(56,57).

En la siguiente tabla se muestra la composición química de los inoculantes más empleados.

INOCULANTES GRAFITIZANTES.

Inoculante	% Si	% Ca	% Al	% Fe
Fe Si 50	47.5	0.20	1.3	Bal
Fe Si 75	76.5	0.75	1.3	Bal
Fe Si 85	85.0	0.75	1.3	Bal
Ca Si	62.5	32.0	1.1	Bal.

INOCULANTES PATENTADOS.

Inoculante	% Si	% Ca	% Al	% Otros
Ca Si	57.5	14.0	1.0	
Ca Si Ti	52.5	6.0	1.1	Ti-10
Si Mn Zn	62.5	3.5	1.0	Mn 6.0, Zn 6.0
Si Mn Zn Ba	62.5	2.1	1.5	Mn 6.0, Zn 6.0, Ba 2.5
Si Mn Ca Ba	62.5	2.1	1.3	Mn 10.0 Ba 5.0
Si Sr	77.5		0.5 Máx.	Sr 1.0
Ce Si	38.0	0.5	0.5	Ce 10.0, T.R. 3.0
Si (exotérmico)	61.0	0.5	1.1	Na NO ₃ 10.0, Mg 2.5

INOCULANTES ESTABILIZADORES DE PERLITA

Inoculante	% Si	% Ca	% Al	% Otros
Cr Si Mn	18.0	0.5	0.2	Mn 10.0, Cr 40.0, Ti 0.75
Cr Si	15.0			Cr 60.0, C 0.5
Siliciaro de Cr.	40.0		0.10	Cr 43.3, C 0.5 máx.
Cr Si Mn	10.0			Mn 6.5, Cr 54.0, C 5.5

En la práctica las aleaciones de Fe-Si son las más comúnmente usadas para inocular al hierro nodular⁽⁵⁸⁾

El tamaño de partícula está en función del tipo de proceso a emplear para la inoculación y puede encontrarse en el rango de 0.4 a 1.27 cm. El fundidor debe hacer pruebas con diferentes tamaños para escoger el más adecuado, antes de decidirse por un tamaño de partícula adecuado.

La cantidad a emplear está en función de la composición química del inoculante y sobre todo, en la cantidad final de silicio. En la literatura se encuentra un amplio rango de adición que va de 0.04 a 0.8% en peso⁽⁵⁹⁾.

3.5 SELECCION DEL TRATAMIENTO (8,41,42)

Para seleccionar el proceso de nodularización más adecuado e implantarlo en una fundición, se deben considerar varios factores que a continuación se enumeran como fundamentales:

- 1.- Demanda de materiales en la fundición. Aquí debe considerarse la demanda de materia prima como la que forma parte de la carga del horno, nodularizantes e inoculantes necesarios, materiales aleantes, refractario, etc., así como la disponibilidad de ellos en el mercado y además las posibles sustituciones de los mismos.
- 2.- El peso y número de piezas a producirse. Esto determina indudablemente la demanda de material.
- 3.- Unidad de fusión y tiempo de mantenimiento de temperatura del metal antes de ser tratado.
- 4.- Manejo de materiales en el área de fusión y colado. Debe considerarse la posibilidad de automatizar parte o todo el proceso. Lo anterior en función de las necesidades de producción.
- 5.- Cantidad de metal a tratar. Con cantidades menores de 300 kg. se debe considerar la caída de temperatura, por lo tanto, se debe seleccionar el proceso de nodularización que presente menor pérdida de temperatura.
- 6.- Frecuencia de tratamiento. Esta variable define en gran parte la cantidad de metal a tratar así como el tiempo de espera de material para ser tratado.
- 7.- Requerimientos de temperatura. Si se tienen piezas con espesor delgado será necesario tener una temperatura elevada en el metal, por

CAP. III.

lo que se debe seleccionar el proceso que tenga el tiempo de reacción más corto.

- 8.- Reproducibilidad. Se refiere a la consistencia y constancia de resultados ya que en ocasiones algunos procesos producen piezas con cantidad variable de nodulos lo que normalmente origina rechazos por mal control de calidad.
- 9.- Simplicidad del proceso seleccionado. La falta de experiencia o de personal adecuado llevará a seleccionar un método que no sea muy sofisticado.
- 10.- Consideraciones ambientales. La emanación de gases y humos no deberá ser tóxica y excesiva, así como propiciar un medio cómodo para el desempeño eficiente de los trabajadores.
- 11.- Requerimientos de espacio. Este punto podría ser decisivo en la selección del proceso ya que las condiciones de diseño y arreglo de una planta son muy importantes.
- 12.- Costos. Todos los costos involucrados en un cambio y selección de proceso deben ser considerados ya que esto afecta y determina el precio final del producto. El costo de material nodularizante puede ser determinante en la selección del proceso.

Siempre debe tenerse en mente que no existe un tratamiento de nodularización ideal que cumpla con todas las condiciones o factores considerados. Lo que podría ser el mejor proceso en una fundición, podría no serlo en otra, por la variación en las condiciones particulares del lugar.

Para facilitar la selección del tratamiento se presentan las siguientes informaciones.

TABLA 3.1
 CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO EN FUNCIÓN DE LA ALEACIÓN MODULANTIZANTE EMPLEADA

104

PROCESO	SANDWICH		INVERSIÓN/CONV. FOSECO		CONV. G.F.	EN EL MOLDE		MAP.	
	ALEACIÓN BASE Ni.	Mg Fe Si	Mg EN POLVO	Mg Fe Si o Ni Si		MAC-COKE	BIRQUE-TAS Mg/Fe		Mg
TIPO DE ALEACIÓN									
CARACTERÍSTICAS									
% Mg en aleación	4-15	3-10	5-10	10-30	45	15	100	100	Mg
% Mg recuperado	90-45	70-35	50-40	60-50	35-50	30-60	45-60	80	30-45
Costo de Planta	No	No	No	Poco	a	Medio	Alto	Alto	Medio
Flexibilidad *	5	4	3	3	4	3	3	3	2
Emisión de Humos	Bajo/Med.	Med/Alto	Med/Alto	Alto	Medio	Alto	Alto	Alto	Muy Alto
Sistema colector de humos	No	No	No	Si	Si	Si	Si	Si	Si
% S. Máximo	0.1	0.04	0.05	0.04	0.15	0.1	0.15	0.15	0.03
Lugar de tratamiento	Horno	Horno	Horno	Escogeh	Escogeh	Escogeh	Escogeh	Escogeh	Escogeh
Restricción de Metal a tratar (peso)	No.	No	No.	Máximo 500 KG.			Mín. 500K	Mín. 1ton	Mín. 1 ton
Inoculación por la modulanzación	NO	Baja/AL.	No/Baja	Baja	No	No	No	No	No
Violencia de reacción	Bajo/Med.	Med/Alto	Med/Alto	Med/Alto	Medio	Med/Alto	Muy Alto	Medio	Muy Alto
Restricciones por Silicio	No	Si	No	Si	No	No	No	No	No
Introducción de otros elementos (AL)	No	Si	No	Si	No	No	No	No	No
Tipo de unidad de producción adecuada para el proceso:	Pequeña escala o Hierva aleado	Baja/Alto	Baja o condiciones especiales.	Med. Alta	Med. Alta	Med. Alta	Alta	Alta	Alta
Patentado	No	No	No	No	No	No	Si	No	Si

* Aumenta la flexibilidad de 1 a 5.

TABLA 3. II

PROCESO NODULARIZANTE EN FUNCION DE LAS NECESIDADES
DE PRODUCCION Y DE LA UNIDAD DE FUSION CON QUE SE CUENTA.

Producción Requerida	Horno de Fusión	Proceso
Menor a 300 Kg.	Crisol Rotatorio Eléctrico Cubilote	Sandwich Sandwich Sandwich Sandwich, Tapón poroso, Convertidor Foseco.
Intermedio de 300 Kg. a 1000 Kg.	Rotatorio Eléctrico Cubilote/Duplex	Sandwich Sandwich, Convertidor Foseco Sandwich, Inmersión, Convertidor Foseco, Molde
Mayor a 1000 Kg.	Eléctrico Eléctrico/Duplex Cubilote/Duplex	Sandwich, Inmersión, Convertidor Foseco, Convertidor G.F. Como eléctrico, Molde Como eléctrico, Molde

SOLIDIFICACION

4.1 INTRODUCCION.

Debido a que durante el desarrollo de este capítulo se emplea indistintamente los términos solidificación y/o cristalización haremos la siguiente observación:

Al paso de un metal del estado líquido al sólido se le denomina cristalización primaria. Se puede decir que la cristalización es el resultado de pasar a un estado más estable (Termodinámicamente hablando) el cual posee menor energía libre, como puede verse en la figura 4.1.1.

El proceso de cristalización se realiza sin presentar diferencia significativa entre los estados líquido y sólido a la temperatura de equilibrio T_f , sin embargo, la cristalización se efectúa únicamente cuando el metal se sobreenfría a una temperatura inferior a T_f , a ésta nueva temperatura se le conoce como temperatura de cristalización T_{cr} y a la diferencia entre T_f y T_{cr} se le denomina grado de sobreenfriamiento⁽¹⁷⁾.

En la figura 4.1.2 se muestran varias curvas de enfriamiento a diferentes velocidades que caracterizan el proceso de cristalización.

La solidificación es un proceso de transformación del estado líquido al estado sólido por lo que se intuye que el estado inicial (líquido) posee una influencia decisiva sobre el estado final (sólido)^(6,60).

Para facilitar la comprensión de este capítulo se dará una explicación breve de los diagramas de estado metaestable y estable de la aleación Fe-C, ya que como se menciona en el capítulo de teorías de nodularización el hierro nodular puede solidificarse de acuerdo a uno u otro diagrama de estado, dependiendo de la composición de la aleación y según la teoría seleccionada.

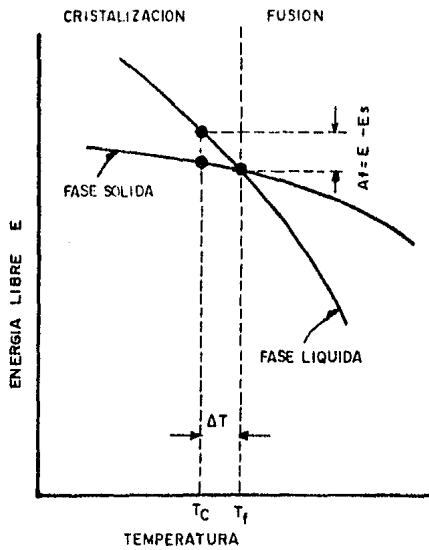


FIG. 4.1.1 VARIACION DE LA ENERGIA LIBRE E DEL METAL LIQUIDO Y SOLIDO EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

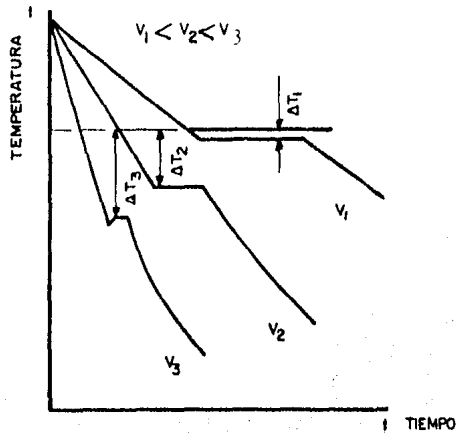


FIG. 4.1.2 CURVAS DE ENFRIAMIENTO DEL METAL PURO

CAP. IV

4.1.1 DIAGRAMA DE ESTADO HIERRO-CEMENTITA (EQUILIBRIO METAESTABLE).

En la figura 1.2.1 se muestra el diagrama de estado hierro-carbono (cementita) donde se aprecia la composición de fase y la estructura de las aleaciones con un contenido de carbono desde cero (hierro puro) hasta 6.67% (cementita).

La cristalización se inicia cuando se alcanza la temperatura que corresponde a la línea de líquidos (ABCD). La finalización de la solidificación corresponde a las temperaturas que forman la línea de sólidos (AHJECF).

A temperaturas que comprenden la línea BC de la aleación líquida, cristaliza la austenita y a la línea CD la cementita. En el punto C a 1147°C y 4.3% de carbono, cristalizan simultáneamente, de la aleación líquida, la austenita y la cementita formando un eutéctico llamado ledeburita.⁽⁶¹⁾

En la cristalización de las aleaciones hipoeutécticas ($4.3\% > C \geq 2.0\%$) al alcanzar la línea de sólidos BC, de la fase líquida se desprenden, primeramente, cristales de austenita y a 1130°C (EC) la aleación solidifica formando ledeburita eutéctica⁽⁶¹⁾.

Las aleaciones hipereutécticas ($6.67\% > C \geq 4.3\%$) comienzan a solidificar cuando alcanzan las temperaturas correspondientes a la línea CD, separándose inicialmente de la fase líquida cristales de cementita y al alcanzar la temperatura de 1130°C (CF) la aleación solidifica definitivamente formando el eutéctico (ledeburita).

La primer fase en cristalizar se le denomina primaria (austenita primaria, cementita primaria) y normalmente cristaliza directamente del líquido. La cristalización secundaria es esencialmente una transformación en estado sólido.

4.1.2 DIAGRAMA DE ESTADO HIERRO-CARBONO (EQUILIBRIO ESTABLE)

La formación de una fase estable de grafito puede presentarse debido a la precipitación de éste de la solución líquida o como resultado de la descomposición de la cementita metaestable.

En la figura 1.2.1 también se muestra el diagrama, en el cual las líneas punteadas corresponden a la formación del grafito (sistema estable) y las líneas llenas corresponden a la formación de cementita (sistema metaestable).

En el sistema estable a temperaturas que corresponden a la línea C'D' cristaliza el grafito primario. A 1153°C (E'C'F') se forma el eutéctico gráfico (austenita + grafito). Por la línea S'E' precipita el grafito secundario y a 738°C (P'S'K') se forma el eutéctico compuesto de ferrita y grafito.

La probabilidad de formación de cementita en la fase líquida o en la austenita para aleaciones hipereutécticas es considerablemente mayor que la probabilidad de formación de grafito.

La precipitación de grafito es posible solo a velocidades de enfriamiento lentas y ligero sobreenfriamiento.

El enfriamiento rápido frena parcial o totalmente la cristalización del grafito y contribuye a la formación de cementita.

Las impurezas que existen en el líquido facilitan el desarrollo de los núcleos de grafito (nucleación heterogénea) lo que aumenta la probabilidad de formación de grafito a sobreenfriamientos mayores.

Si durante el proceso de cristalización se forma cementita (primaria o eutéctica), entonces, a ciertas condiciones es posible su descomposición en

austenita y grafito.

Si en el intervalo de temperaturas de 738 a 723°C el enfriamiento es lento será altamente probable que precipite grafito de la austenita al cual se le llama grafito eutectoide.

A la separación del grafito secundario de la austenita se le llama etapa intermedia de grafitización.

La formación de grafito eutectoide así como la descomposición de la cementita eutectoide en grafito y ferrita se le denomina etapa primaria de grafitización⁽⁶¹⁾.

4.2 SOLIDIFICACION DEL HIERRO NODULAR.

La solidificación de un hierro nodular comienza con la cristalización de una fase primaria, es decir, cristalización de austenita primaria para composiciones hipoeutécticas o grafito nodular primario para composiciones hipereutécticas; posteriormente se presenta la cristalización secundaria del constituyente eutéctico (austenita + grafito nodular).

En composiciones hipoeutécticas al cristalizar la austenita forma dendritas y dentro del rango hipereutéctico precipita grafito primario o cementita primaria formando dendritas⁽⁶³⁾.

La reacción eutéctica se realiza por nucleación y crecimiento de agregados de austenita-grafito o de austenita-cementita a las cuales se les denomina células eutécticas⁽⁶⁰⁾.

La cristalización del grafito se realiza dentro del eutéctico en estado líquido, inmediatamente después de formarse el nódulo de grafito se rodea por una capa de austenita eutéctica y el nódulo crece por difusión del carbono desde el metal líquido a través de la capa de austenita.

La secuencia de separación de austenita-grafito y/o austenita-cementita durante la solidificación isotérmica depende de la composición, tratamiento previo y grado de sobreenfriamiento⁽⁶⁴⁾.

En los hierros hipoeutécticos la primer fase en cristalizar es la austenita a todos los sobreenfriamientos, por lo tanto, la secuencia de cristalización entre grafito y cementita en aleaciones hipoeutécticas que siguen el diagrama metaestable y entre austenita-grafito-cementita en aleaciones eutécticas depende en gran parte del grado de sobreenfriamiento.

Según Karsay la cristalización del hierro nodular es esencialmente una transformación eutéctica estando las dos fases eutécticas, austenita y grafito, en estado sólido. Se ha observado que el grafito es la fase predominante en esta transformación ya que la composición química de la mayoría de los hierros nodulares esta cerca del eutéctico. Los comportamientos de ataque de la austenita primaria y secundaria (eutéctica) son muy parecidos. Este hecho conduce a la suposición errónea de que los esferoides de grafito crecen dentro de la austenita primaria dando la apariencia de que la solidificación no es un verdadero proceso eutéctico⁽⁶⁵⁾.

Según Merchant⁽⁶⁰⁾ si la envolvente de austenita eutéctica va a estar rodeada parcial o totalmente por la austenita primaria entonces el grafito necesario para el crecimiento del nódulo debe difundir a través de ambas capas de austenita lo que sería, ciertamente, un proceso difícil y lento.

En aleaciones hipoeutécticas la austenita primaria (proeutéctica) precipita formando dendritas dentro del líquido justo antes del inicio de la solidificación eutéctica, es decir, antes de la precipitación de austenita secundaria y de grafito nodular, encontrándose así esqueletos de dendritas de austenita sumergidos en una fusión eutéctica.

En realidad la solidificación eutéctica se caracteriza por un sobreenfriamiento, es decir, la nucleación del grafito nodular no se presenta a la tempe-

ratura eutéctica, mientras que la austenita secundaria eutéctica se fusiona con la austenita primaria debido a su precipitación a lo largo de las dendritas, dejando así el metal líquido sobresaturado con carbono.

El proceso de nucleación para el grafito nodular es, aún, materia de especulación ya que no existen pruebas de que el nódulo nucleee debido a la austenita primaria pero es muy probable que la nucleación inicie cerca del frente de cristalización de la austenita dado que la saturación de carbono es muy elevada.

Una vez que el nódulo de grafito nuclea y crece se mantiene en suspensión en el metal líquido antes de rodearse de austenita. En virtud de que las células eutécticas están distribuidas en el líquido eutéctico en forma más o menos homogénea rodeando a las dendritas de austenita primaria, no hay necesidad de suponer que el carbono tendrá que difundir a través de las capas de austenita primaria y secundaria durante la solidificación eutéctica.

La reacción eutéctica se presenta a 1153°C (aprox.) para el sistema estable y a 1147°C para el metaestable.

La cristalización de una aleación hipereutéctica Fe-C-Si comienza con la precipitación del grafito nodular (Kish) entre 1350 y 1300°C .

Durante la solidificación primaria y secundaria de una aleación ternaria hipereutéctica, la austenita y la fase líquida incrementan su contenido de carbono respectivamente hasta alcanzar la temperatura del eutéctico binario (Fe-C). Debe recordarse que la austenita primaria precipita directamente del líquido y esta posee una concentración de carbono menor que la del líquido lo que a su vez disminuye la cantidad de líquido pero aumenta la concentración de carbono en él. Así el grafito en forma de nódulo precipita como un policristal mientras que las láminas de grafito precipitan más o menos como un monocristal.

En seguida se analiza la influencia de diferentes elementos sobre la so-

lubilidad del carbono.

Al agregar un elemento "X" a la aleación líquida Fe-C que solidifica eutécticamente, se modifica la solubilidad del carbono en la aleación y tal cambio se representa con la siguiente ecuación.

$$\Delta \% C^{(x)} = m' * \% X$$

Donde

$$\Delta \% C^{(x)} = \text{porcentaje de cambio en la solubilidad del carbono debido al elemento "X"}$$

$$\% X = \text{porcentaje de elemento "X"}$$

$$m' = \text{factor de fuerza del elemento "X" (ver tabla I capítulo II).}$$

El factor m' da al mismo tiempo la fuerza del elemento para estabilizar al grafito o al carburo⁽⁶⁸⁾.

Si m' es negativa el elemento es grafitizante (estabiliza la fase gráfitica), si m' es positiva el elemento es carburizante (estabiliza la fase carbúrica)^(66,67).

La solidificación del eutéctico Fe-grafito se realiza a temperatura superior que para el eutéctico Fe-Fe₃C. La diferencia de temperaturas de solidificación entre estos dos elementos eutécticos aumenta con la adición de Si que, como se ven en la tabla I capítulo II, es grafitizante y disminuye con adición de Cr (carburizante).

Los estudios del hierro nodular usando el método de templado durante la solidificación, llegan a la conclusión que las composiciones hipoeutécticas solidifican en tres etapas, y son:

- a) Formación de dendritas de austenita primaria.
- b) Nucleación de nódulos de grafito cerca de las dendritas o entre los interticios de los brazos de las dendritas.
- c) Solidificación del líquido restante como un complejo austenita-carburo que al enfriarse se descompone en austenita + grafito.

Se establece que la descomposición de carburos no aumenta el número de nucleos pero ayuda al crecimiento de los ya existentes.

Lopper^[64] demuestra que el número de nódulos de grafito disminuye al bajar la temperatura de temple. También se ha observado que los nódulos se localizan cerca de las dendritas de austenita. Se cree que los nódulos muy pequeños se forman arriba de la temperatura eutéctica en el metal líquido^[69,70]. Otros atribuyen este hecho a un enriquecimiento de soluto en áreas localizadas debido a la disminución en la solubilidad del carbono en la austenita y su limitada difusión dentro del líquido.

4.3 CINÉTICA DE LA SOLIDIFICACION

SOLIDIFICACION ISOTERMICA

Tradicionalmente los estudios de solidificación se realizan a térmicamente debido a la alta velocidad de transformación desde el estado líquido al sólido.

En la figura 4.3.1 se muestran los resultados de estudios de aleaciones Fe-C-Si que originan hierro nodular. Las líneas ODZ, BDLF y NLI representan el comienzo de la cristalización desde el estado líquido (L), de la austenita (A), grafito (G) y cementita (C). La línea RK representa el fin de la solidificación.

Aparentemente el hierro nodular es mucho más susceptible a la formación

CAP. IV.

de cementita que simples aleaciones Fe-C.

El grafito precipita en el hierro nodular antes que el hierro gris a todos los sobreenfriamientos, aunque el tiempo completo de solidificación grafitica es menor en hierro gris que en nodular como se ve en la figura 4.3.2

Sobreponiendo una curva de enfriamiento de una muestra solidificada atermicamente en un diagrama TTT es posible predecir la estructura de una muestra y su secuencia de formación.

Las líneas de esta curva se determinan por reconocimiento metalográfico de estructuras en muestras templadas desde diferentes temperaturas⁽⁶²⁾.

La velocidad de enfriamiento, como se ha mencionado antes, esta en función de la cantidad de calor que pierde el líquido y esta cantidad de calor esta en función, principalmente, de las propiedades del metal y su composición química, ya que esto determina indudablemente la velocidad a la cual se solidifica el metal.

La velocidad de enfriamiento es la diferencia de temperaturas entre dos estados por unidad de tiempo. Esta velocidad es de gran interés ya que, prácticamente, define la estructura final del metal, es decir, determina la formación de nodulos o laminillas de grafito. A velocidades bajas de enfriamiento es más probable obtener nodulos que laminillas, sin embargo existen otros factores a considerar de los cuales los más importantes son el grado de nucleación, el grado de sobreenfriamiento y la concentración de Silicio en el líquido.

Cuando el sobreenfriamiento es pequeño el eutéctico puede dar esferas de grafito muy estables y si el sobreenfriamiento es muy grande la forma estable del grafito serán las laminillas.

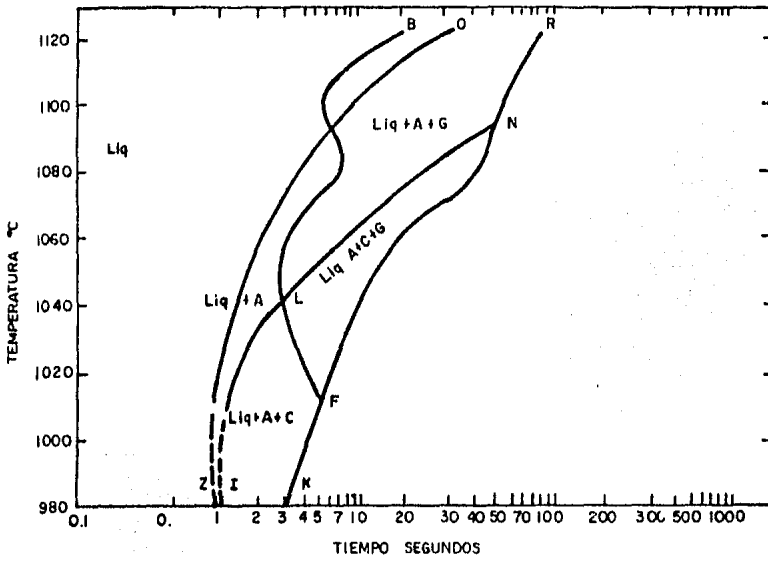


FIG. 4.3.1 DIAGRAMA TIEMPO TEMPERATURA TRANSFORMACION PARA SOLIDIFICACION ISOTERMICA DE HIERRO NODULAR EUTECTICO

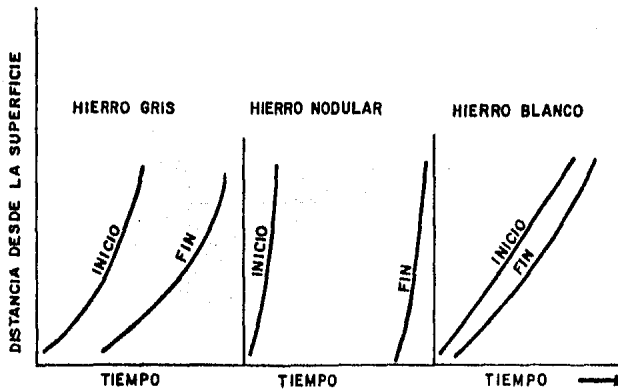


FIG. 4.3.2 SOLIDIFICACION EUTECTICA PROGRESIVA EN HIERROS GRIS, NODULAR Y BLANCO (ESQUEMATICA)

CAP. IV.

Cuando se agrega un elemento nucleante al líquido y se mantiene constante la extracción de calor hace que la velocidad de enfriamiento disminuya⁽⁷¹⁾.

El silicio disminuye considerablemente la velocidad de enfriamiento permitiendo mayor nucleación, aumentando así el número de células eutécticas. Cuando el sobreenfriamiento aumenta el efecto del silicio disminuye por lo que podemos concluir que el efecto del silicio solo es significativo a bajas velocidades de enfriamiento.

Una elevada velocidad de enfriamiento produce un tamaño de grano fino debido a la influencia del sobreenfriamiento sobre la velocidad comparativa entre nucleación y crecimiento. Un grado de sobreenfriamiento grande aumenta la nucleación y disminuye el crecimiento. Este último disminuye debido a la rapidez con la cual se puede disipar el calor latente de cristalización.

Una velocidad lenta de enfriamiento favorece el crecimiento de unos cuantos núcleos produciendo una estructura del tamaño de grano más grande.

En la figura 4.3.3 se muestra, en forma comparativa el efecto del sobreenfriamiento sobre la velocidad de nucleación y crecimiento.

La velocidad de enfriamiento se ve afectada por:

- a) Material del molde
- b) Difusividad del calor en el molde
- c) Grado de sobreenfriamiento
- d) Uso de enfriadores en el molde
- e) Temperatura de colada ya que a mayor temperatura disminuye la velocidad de enfriamiento puesto que precalienta al molde y así reduce la rapidez de transferencia de calor de cristalización.

CAP. IV.

En la figura 2.4.1 se muestra la curva típica de enfriamiento de un hierro nodular comparándola con el hierro gris. Se puede observar claramente que a pesar de presentar un grado de sobreenfriamiento mayor que el hierro gris el arresto térmico es menor y que la velocidad de enfriamiento es menor que la del hierro gris por lo que la forma más estable del grafito es la nodular y no la laminar.

En base a todo lo antes presentado surge la pregunta ¿por qué la forma predominante muestra la menor velocidad de enfriamiento?. Para contestar debe tomarse en cuenta que ambas formas no se desarrollan bajo condiciones idénticas. El nódulo se desarrolla únicamente cuando se encuentran en solución elementos como el Magnesio y/o el Cerio en cantidad suficiente para contrarrestar el efecto de elementos, tales como Azufre, Oxígeno, Hidrógeno y otros estabilizadores de carburos⁽⁷²⁾.

Al llegar el metal al punto más bajo del sobreenfriamiento figura 4.3.4 experimenta un aumento en la temperatura. Esto se debe a la reducción de movimiento molecular acompañado por liberación de energía (calor latente de cristalización). Este fenómeno ejerce un marcado efecto en la rapidez de cristalización y crecimiento. El calor latente de cristalización para el hierro es de 65.0 Kcal/kg y su calor específico es 0.176 Kcal/Kg°C. Si la velocidad de enfriamiento supera continuamente a la velocidad de liberación de calor no se observa arresto térmico (recalescencia) ni paralización térmica (arresto).

Al solidificar el hierro nodular en la composición eutéctica se presenta un incremento de volumen al precipitar el grafito ya que éste ocupa tres veces más espacio que cuando se encuentra en solución. Al mismo tiempo se experimenta una contracción de volumen del líquido llegando a compensar la expansión del sólido formado. Se ha tomado como regla general una reducción en volumen de 2.0% por cada 100°C (1.11% por cada 100°F).

Las tres influencias metalúrgicas más importantes a considerar en los

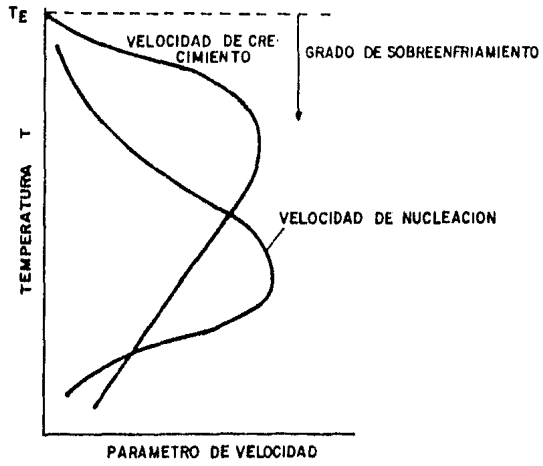


FIG. 4.3.3 VELOCIDADES RELATIVAS DE NUCLEACION Y CRECIMIENTO EN FUNCION DEL SOBREENFRIAMIENTO

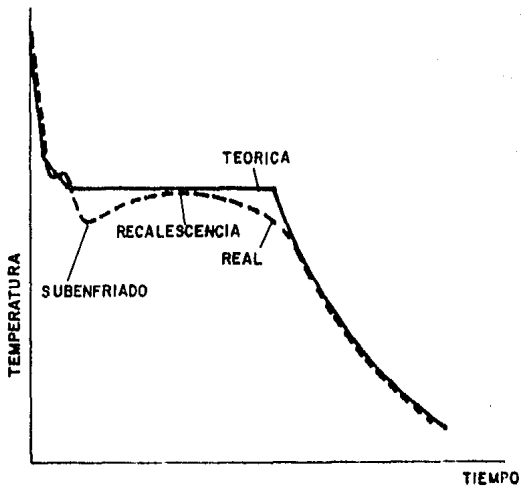


FIG. 4.3.4 CURVAS DE ENFRIAMIENTO TEORICA Y REAL DE LA FUNDICION CON GRAFITO ESFEROIDAL HIPOEUTECTICA

CAP. IV.

cambios de volumen al solidificar son los siguientes:

- a) Contenido de carbono equivalente y de silicio. El óptimo de Si (2.5 a 2.7%) y carbono suficiente para una composición líceramente hipoeutéctica es de 3.5 a 3.85%.
- b) Contenido de manganeso menor a 0.2%.
- c) Buena inoculación después del tratamiento de nodularización.

Para evitar el mazarotaje en el molde de colada se recomienda colar a temperatura relativamente baja evitando así las diferencias entre contracciones y expansiones.

También se ha logrado determinar que al aumentar el contenido de Silicio se reduce la contracción lineal.

4.4 NUCLEACION HOMOGÉNEA.

La cristalización de un metal involucra las etapas posteriores de nucleación y crecimiento.

La nucleación es la aparición, en ciertos puntos del líquido, de centros sobre los cuales se pueden depositar átomos para el crecimiento de un cristal. Tales núcleos se pueden producir de dos formas, homogénea y/o heterogénea⁽⁷³⁾.

La nucleación homogénea es la aparición en el líquido de grupos de átomos ordenados formando pequeñas zonas con densidad mayor a la promedio. A los cristales así formados se les llaman cristales embrionicos. Estos embriones son efímeros e inestables hasta que alcanzan un tamaño crítico en el cual pueden estabilizarse y crecer. Este hecho se puede explicar en términos de cambio en energía libre dando como resultado la precipitación de partículas. Este cambio es la resultante de las variaciones en energía libre volumétrica y energía superficial.

La formación de una partícula sólida (cristalización primaria) a partir del líquido involucra un cambio negativo de energía libre del sistema directamente proporcional al volumen transformado. Para una partícula esférica tenemos que:

$$\Delta G \quad = \quad - \frac{4}{3} \pi r^3 \quad \Delta G_v$$

(volumen)

Donde:

- r = Radio de la partícula
- ΔG_v = Cambio de energía libre por unidad de volumen

La creación de una nueva fase necesita la acumulación local de energía libre proporcional al área superficial de la partícula.

En este caso la energía libre superficial para una partícula esférica es:

$$\Delta G \quad = \quad 4\pi r^2 \sigma$$

(superficial)

Donde:

- σ = Energía libre interfacial por unidad de área de la partícula esférica.
- r = Radio de la partícula esférica.

La suma de los respectivos cambios de energía es positivo para radios muy pequeños y negativa para radios muy grandes, como se ve en la figura 4.4.1⁽⁷⁴⁾

El valor adecuado de ΔG corresponde al radio crítico arriba del cual la partícula crece disminuyendo la energía superficial. Estas condiciones constituyen una barrera energética que inhiben la nucleación, sin embargo, el radio crítico de los núcleos disminuye al bajar la temperatura y aumenta la -

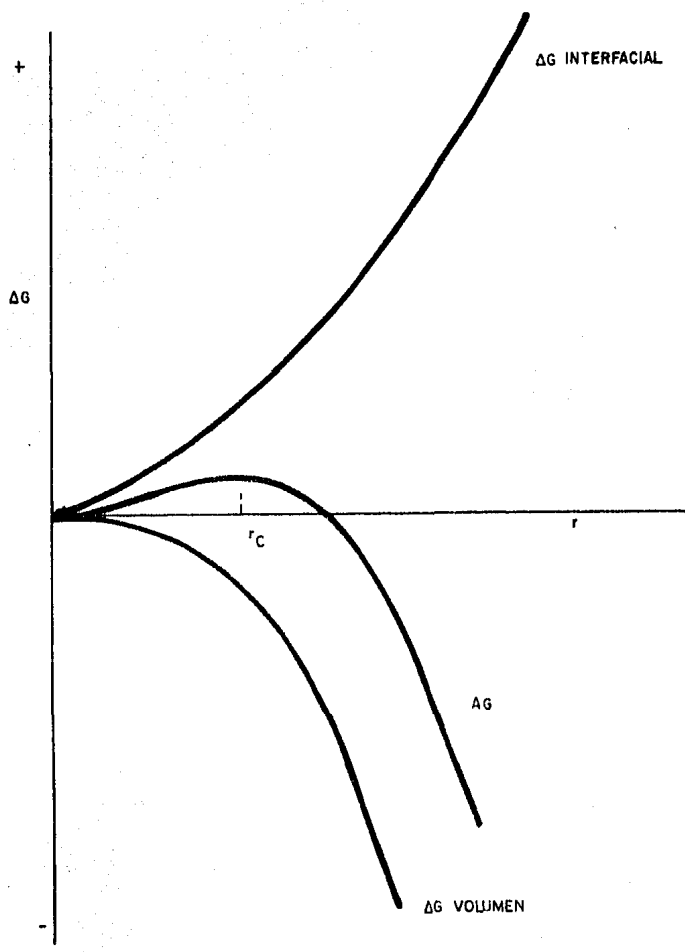


FIG. 4.4.1 CAMBIOS DE ENERGIA LIBRE EN NUCLEACION HOMOGENEA

CAP. IV.

probabilidad de la nucleación.

Cabe hacer notar que la nucleación homogénea toma este nombre debido a que las partículas que sirven de puntos para la nucleación son del mismo material que el que nuclea.

4.5 NUCLEACION HETEROGENEA.

La nucleación heterogénea se presenta cuando los sustratos iniciadores son diferentes al elemento que va a nuclear. En nuestro caso este tipo de nucleación es la que aplica, ya que el núcleo formador puede ser una burbuja o austenita primaria o el inoculante agregado (según la teoría de nodularización que se considere lo más adecuado).

Para que una segunda fase actúe como núcleo debe estar rodeada por el líquido formando un ángulo de contacto muy chico y debe poseer afinidad estructural con el cristal sólido que va a nuclear.

La nucleación y crecimiento, como ya se dijo antes, se presenta a temperaturas inferiores a la de equilibrio (temperatura del eutéctico 1153°C) ya que las condiciones, inicialmente, son desfavorables para la sobrevivencia de núcleos (equilibrio dinámico, formación y disolución de núcleos) por lo que se necesita cierto grado de sobreenfriamiento. En la práctica, algunos núcleos diferentes al metal, siempre están presentes en forma de impurezas que precipitan en el líquido o pueden ser las paredes del molde que efectúen tal función.

Una vez que se estabilizan los núcleos iniciadores se presentan dos posibilidades para su posterior cristalización.

- a) Se puede depositar más sólido sobre el núcleo iniciador.
- b) Se pueden formar nuevos núcleos del mismo tipo o de una fase diferente formada en el líquido.

CAP. IV.

En la práctica el calor latente de cristalización y los cambios en la composición del líquido adyacente debido al enfriamiento diferencial, son factores que se oponen al crecimiento.

4.6 NUCLEACION DEL GRAFITO.

En aleaciones Fe-C-Si el grafito se forma por nucleación de la fase gráfitica en el líquido o en el sólido presentando, posteriormente, un crecimiento.

El proceso de nucleación generalmente es más difícil que el de crecimiento. Esta dificultad en la nucleación causa sobreenfriamiento de el sistema por debajo de la temperatura de equilibrio debido a la formación del grafito. Si el sobreenfriamiento es grande la fase estable es el carburo en lugar del grafito. El proceso de nucleación es difícil debido a la energía asociada con la superficie entre el grafito y la fase que lo rodea.

En aleaciones Fe-C-Si el grafito se forma por nucleación heterogénea⁽⁸²⁾. El sustrato sobre el cual el grafito puede nuclear presenta una menor energía superficial que la energía interfacial entre grafito y sustrato y se reduce el grado de sobreenfriamiento necesario para la formación de tales núcleos de grafito.

Además de la presencia del tipo y número apropiado de sustratos para ayudar a la nucleación, ésta se ve influenciada por la composición y velocidad de enfriamiento como ya se pudo observar con anterioridad, así como por la inoculación.

La velocidad de nucleación aumenta al aumentar la velocidad de enfriamiento⁽⁷⁷⁾. Sin embargo, si el grado de sobreenfriamiento es suficiente entonces puede formarse el eutéctico austenita-carburo.

El grado de nucleación determina el número de partículas de grafito.

CAP. IV.

El hierro nodular solidifica de acuerdo al diagrama estable Fe-grafito. La pendiente de la línea de líquidos del grafito es mayor en el sistema estable que en el metaestable.

La temperatura del eutéctico para la aleación Fe-C-Si en el sistema estable es 1161°C y para el metaestable 1123°C .

La solidificación eutéctica consiste en la descomposición del líquido en austenita y grafito para el diagrama estable. Se cree que el grafito puede formarse directamente del líquido o por descomposición del carburo o por precipitación de la austenita sobresaturada.

En composiciones hipereutécticas la primer fase en formarse es el grafito proeutéctico.

Se ha encontrado que los esferoides de grafito nuclean entre 1344 y 1370°C en composiciones hipo e hipereutécticas⁽⁶⁹⁾ y estos esferoides se rodean de una capa delgada de austenita⁽⁷⁶⁾.

La diferencia entre el arresto térmico del eutéctico del hierro nodular y el gris se debe principalmente a las diferencias en la composición química.

El grado de sobreenfriamiento disminuye al aumentar el contenido de Carbono tal que en aleaciones hipereutécticas casi no se presenta este fenómeno.

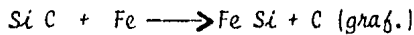
La adición de Magnesio y Cerio en cantidad suficiente para producir grafito nodular ayuda a la formación de una cantidad considerable de ledeburita durante la solidificación eutéctica que puede eliminarse con una inoculación eficiente. Al aumentar la cantidad de inoculante se aumenta el grado de nucleación aumentando así el número de nódulos, por lo que, normalmente,

hay más células eutécticas en el hierro nodular que en el hierro gris.

Los nucleos en el hierro nodular están propensos al decaimiento debido al sobrecalentamiento y tiempo de manejo después de la inoculación.

La probabilidad de nucleación de esferoides de grafito aumenta con la adición del agente nodularizante y particularmente con la postinoculación los cuales originan un sustrato más eficiente para la nucleación.

Aparentemente la nucleación sobre sustratos es el mecanismo más adecuado⁽⁷⁸⁾. Al agregar un inoculante a base de Silicio puede formarse el SiC en el líquido estableciéndose un equilibrio dinámico entre su formación y disolución de acuerdo a la siguiente reacción:



cuyo equilibrio se desplaza hacia la derecha al bajar la temperatura, por lo que se cree que el SiC y el grafito pueden actuar como nucleos para la formación de nódulos. Así mismo, el Magnesio puede estabilizar al SiC originando, de esta forma, el sustrato adecuado para el inicio de la nucleación. Ya que se retarda el proceso de disolución del SiC, el aluminio y el calcio presentan un efecto similar, pero una desventaja del aluminio es el producir defectos de porosidad.

Al analizar los nódulos de grafito, con microsonda electrónica, se ha encontrado en ellos una alta concentración de Magnesio y Silicio, identificándose el compuesto formado como crisolita $(3\text{Mg O}_2 \text{ SiO}_2, 2 \text{ H}_2\text{O})$ ⁽⁷⁹⁾.

En los nódulos de los hierros tratados con tierras raras se encontró cierta concentración de Azufre y tierras raras y en los nódulos de los hierros tratados con tierras raras y Magnesio se encontró alta concentración de tierras raras Azufre y Magnesio en el centro del nódulo de grafito. Estas pruebas llevan a la conclusión de que las tierras raras y el Magnesio

CAP. IV.

sirven como sustrato para la nucleación del grafito⁽⁸⁰⁾. Se ha detectado que las tierras raras presentan mayor afinidad por el Azufre que el Magnesio.

Otros investigadores han encontrado que el grafito nuclea en la superficie de partículas de nitruro de boro el cual tiene una red cristalina hexagonal que es totalmente compatible con la del grafito^(81,82,83).

4.7 CRECIMIENTO DEL GRAFITO.

Una vez formado el núcleo el grafito crece por adición de átomos de Carbono a la superficie externa de la partícula nucleante (puede ser grafito o algún otro) por difusión a través del líquido o sólido. Como el carbono está en solución intersticial su rapidez de difusión es mayor en el líquido que en el sólido. La forma del crecimiento depende de la temperatura y los constituyentes de la aleación.

El crecimiento establece la forma y estructura del nódulo de grafito.

Según Lopper el crecimiento del esferoide de grafito junto con la capa de austenita que lo rodea comienza a 1232°C y continúa hasta 1085°C, presentando mayor velocidad de crecimiento en la temperatura del eutéctico⁽⁶⁴⁾.

El proceso de crecimiento del grafito en el hierro nodular aún suscita controversia entre los investigadores, mientras que para los hierros grises las condiciones de crecimiento están más definidas.

La mayoría de los investigadores coinciden en los siguientes puntos:

- a) El nódulo de grafito está compuesto de cristales columnares cuyo crecimiento se efectúa en dirección del eje C a partir de un centro común figura 4.7.1⁽⁷⁵⁾.

CAP. IV.

- b) La cara de cada nódulo está formada por los planos basales del agrupamiento de cada cristal columna (figura 4.7.2).
- c) En composiciones hipoeutécticas los esferoides crecen hasta el punto de contacto con el líquido y al llegar a este límite se rodean inmediatamente por una capa sólida de austenita⁽⁸⁵⁾.
- d) La velocidad de crecimiento se ve limitada por la rapidez de difusión del Carbono a través de la capa de austenita y la velocidad de difusión del Fe hacia el exterior de la austenita creando así espacio suficiente para los átomos de Carbono.
- e) En composiciones hipereutécticas el nódulo crece en contacto con el líquido en forma constante y se detiene al llegar a la temperatura del eutéctico en donde se forma la capa de austenita, continuando el crecimiento como lo hacen los hierros hipoeutécticos⁽⁸⁵⁾.

Algunos investigadores sugieren que la capa de austenita no existe y que la ferrita del ojo de buey (nódulo de grafito rodeado por un anillo de ferrita) se forma al disminuir la concentración de Carbono en el líquido que rodea al nódulo⁽⁸⁴⁾. Sin embargo, otros investigadores han comprobado su existencia y en adición a esto, gran número de nódulos se rodean de austenita después de haber crecido en forma apreciable^(63,69).

En base a la experiencia de los fundidores y a las investigaciones de los científicos se ha logrado establecer que la adsorción de elementos nodularizantes determina el modo final de crecimiento del nódulo de grafito.

Se cree que los elementos tensoactivos que determinan el comportamiento del crecimiento de grafito actúan de una de las dos siguientes maneras:

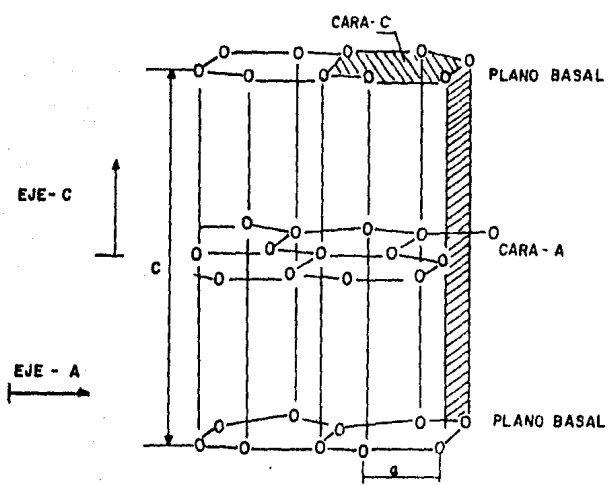


FIG. 4.7.1 ESTRUCTURA DEL CRISTAL DE GRAFITO

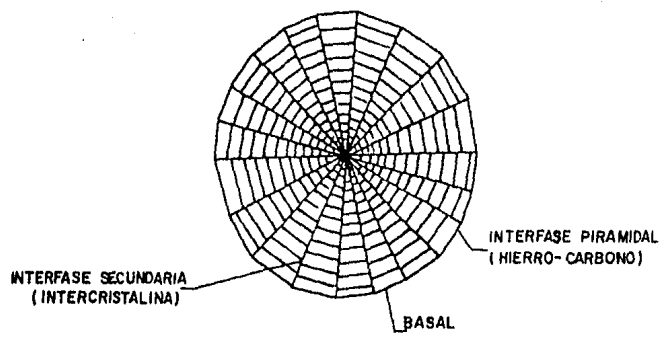


FIG. 4.7.2 ESTRUCTURA DEL NODULO DE GRAFITO (ESQUEMATICO)

CAP. IV.

- a) Los elementos esferoidizantes se adsorben durante el crecimiento del grafito que esta en contacto con el metal líquido y se acumulan en la interfase sin incorporarse a la fase grafitica.
- b) Los elementos esferoidizantes se adsorben e incorporan a la fase grafitica. Esta condición requiere un suministro continuo de elementos esferoidizantes en la interface grafito-líquido por medio de transporte difusional en el líquido.

Es difícil seleccionar el mecanismo correcto ya que pequeñas cantidades de elementos tensoactivos pueden alternar el modo de crecimiento del grafito⁽⁸⁶⁾.

Considerando que solamente muy pocos elementos pueden cambiar drásticamente la forma de crecimiento del grafito, ya que solo algunos se han detectado en el nódulo, se puede concluir que las sustancias extrañas se adsorben e incorporan al grafito influyendo así, en forma preferencial, el crecimiento en dirección perpendicular al plano basal del cristal de grafito.

La fase grafitica, en el hierro nodular, crece como un agregado policristalino compuesto de monocristales piramidales con un centro común⁽⁷⁵⁾.

Los nucleos que se desarrollan en el líquido y empiezan a crecer permanecen térmicamente aislados y la fase no metálica (grafito) es la que formará los nodulos. Debido al aislamiento térmico el nódulo se rodeará de un campo térmico con distribución radial y simétrica de soluto. La partícula no presentará un gradiente sensible radial de temperatura dentro de dicho campo debido a su tamaño, y el único lugar posible para disipar el calor latente de solidificación será el metal que lo rodea, entonces la partícula en crecimiento puede calentarse más que el líquido por lo que se presentará un gradiente de temperatura en la interfase de crecimiento.

Bajo estas condiciones el plano basal es térmicamente inestable debido al gradiente de temperatura existente en el frente de crecimiento.

Mullins y Sekerka⁽⁸⁷⁾ han derivado una expresión para el radio crítico de crecimiento de partícula (R_c) que en caso de ser muy grande el crecimiento se vuelve inestable:

$$R_c = \frac{2 (\sigma_{s-l}/L_v) (7 + 4 K_s/K_L)}{(T_m - T_{\infty}) / T_m}$$

Donde:

- σ_{s-l} = energía libre interfacial grafito-líquido
- L_v = calor latente de solidificación por unidad de volumen
- K_s = conductividad térmica del sólido.
- K_L = conductividad térmica del líquido.
- T_m = temperatura de solidificación (fusión)
- T_{∞} = temperatura ambiente

Se define el sobreenfriamiento fraccional T_u como.

$$\Delta T_u = \frac{T_m - T_{\infty}}{T_m}$$

Los valores típicos para los parámetros de R_c a 1000°C son:

$$\begin{aligned} \sigma_{s-l} &= 1500 \text{ erg/cm}^2 = 3.6 \times 10^{-5} \text{ cal/cm}^2 \\ L_v &= 8831 \text{ cal/mol.} = 1660 \text{ cal/cm}^3 \\ K_s &= (-0.08 \text{ a } -0.12) \text{ cal/s cm}^{\circ}\text{K} \\ K_L &= (-0.03 \text{ a } -0.07) \text{ cal/s cm}^{\circ}\text{K} \end{aligned}$$

Al sustituir estos valores obtenemos que:

$$R_c = \frac{70 + 20 A^{\circ}}{\Delta T_u}$$

CAP. IV.

Las partículas con R_c mayores o menores al intervalo calculado pueden redsolverse (en caso de ser menor) o crecer en forma irregular (en caso de ser mayor) originando una superficie rugoso (no esferoidal) o deformada.

El tiempo de crecimiento del grafito es mayor en hierro nodular que en hierro gris.

Cuando la composición es hipereutéctica el nódulo de grafito se forma con mayor facilidad ya que el grafito proeutéctico no se rodea tan rápidamente por la capa de austenita y por tal motivo un nodularizante con menor actividad superficial (tabla I capítulo II) es capaz de modificar la forma del grafito a esferoidal. Cabe hacer notar que estos nodularizantes son ineficaces en aleaciones de composición hipoeutéctica.

Cuando se emplea Cerio como nodularizante, tiende a concentrarse en el centro del nódulo de grafito por lo que se deduce que el nódulo se antes de rodearse por la capa de austenita.

Se puede hacer que todo el grafito este en forma de nodulos usando un agente de alta actividad superficial o incrementando el número de nódulos por medio de un agente nucleante (inoculante).

En contraste con las observaciones de la concentración de Cerio en el nódulo están las observaciones metalográficas del hierro nodular en que el nódulo de grafito esta rodeado por una capa de austenita por lo que se establece que el crecimiento se efectúa sin que necesariamente esten en contacto el grafito y el metal líquido de ahí que el crecimiento debería desarrollarse por difusión del Carbono a través de la capa de austenita.

4.7.1 SEGREGACION.

Al avanzar la solidificación los átomos de soluto de los diferentes componentes del hierro se van concentrando en la interfase sólido-líquido. A

este fenómeno se le conoce como segregación.

La segregación se detecta frecuentemente como gradientes de concentración de elementos. El material segregado es atrapado, eventualmente, en la periferia de las dendritas de austenita o de las células eutécticas. La cantidad y concentración del material segregado depende de su concentración inicial, coeficiente de distribución, coeficiente de difusión, rapidez de crecimiento de la interfase y su área superficial.

Cuando la cantidad de material segregado es muy elevada se puede formar una segunda fase, la cual permanecerá como una capa discontinua, originándose lo que se conoce como inclusiones, por ejemplo, FeS y MnS.

Es de hacer notar, que los elementos que presentan segregación ayudan a la formación de carburos y aquellos cuya segregación, es muy baja o nula son estabilizadores de la fase grafitica^(88, 89) como se aprecia en la tabla I capítulo II. Entonces, los bordes de las células con enriquecimiento de elementos estabilizadores de carburos muestran una gran tendencia a estabilizar la fase perlítica.

Se ha podido comprobar que gran parte del Magnesio al combinarse con el Fósforo, Azufre y Oxígeno se segrega en la interfase grafito-ferrita. Cuando existe Cobre este no se segrega y además se ha probado que no influye en la precipitación del grafito pero sí ayuda a estabilizar la fase perlítica⁽⁷⁵⁾.

El grado de nucleación, es decir, la eficiencia de la inoculación y la composición del metal son las dos variables fundamentales que controlan la formación de todo tipo de carburos en los hierros nodulares. El tamaño de sección de la pieza, la velocidad de enfriamiento, Carbono equivalente, contenido de elementos estabilizadores de carburos y el tratamiento de nodularización también ejercen un efecto significativo⁽⁵²⁾.

CAP. IV.

Se pueden presentar tres tipos de carburos en los hierros nodulares, a saber:

- 1) Carburo eutéctico, se presenta debido a un enfriamiento rápida, alta concentración de carburizante, inoculación incorrecta que usualmente origina temple invertido o moteado en secciones delgadas. El carburo se presenta en forma dispersa en la matriz junto con islas de hierro con grafito estrellado.
- 2) Temple invertido, se presenta en el interior de secciones de espesor medio y la causa puede ser exceso de agente nodularizante, la flotación de nódulos, la geometría de la pieza a colar o segregación de elementos estabilizadores de carburos incluyendo Hidrógeno. El carburo aparece en forma acicular.
- 3) Carburos segregados en secciones gruesas, se presentan debido a la segregación de elementos estabilizadores de carburos como el Manganeso⁽⁹⁰⁾ o el Cromo dentro del líquido atrapado entre las células eutécticas.

El hierro nodular muestra mayor tendencia a la formación de carburos que el hierro gris en iguales condiciones de composición y espesores, esto puede deberse a la secuencia de solidificación producida por la formación de esferoides de grafito que tiende a sobreenfriarse hasta temperaturas a las cuales la estructura del hierro blanco es más estable.

El carburo eutéctico se presenta, además de las causas ya expuestas, por una nodularización inapropiada, bajo contenido de Carbono y Silicio (particularmente). Se presenta en secciones delgadas y en las esquinas de sección mediana. Pueden eliminarse parcialmente por tratamiento térmico.

Las causas del temple invertido son la segregación de elementos carburizantes, la geometría de la pieza y flotación de nódulos cuando hay carbono

CAP. IV.

equivalente muy elevado. No pueden eliminarse por tratamiento térmico.

Los carburos segregados son muy comunes en piezas muy grandes cuyo enfriamiento es muy lento produciendo un bajo número de nódulos. Se encuentran en los bordes de las células ya que ahí se segregan también los elementos (trazas) grafitizantes. Estos carburos no responden al tratamiento térmico.

El carburo eutéctico puede disminuir aumentando el contenido de Silicio hasta un máximo de 2.6% total y aumentando la eficiencia de la inoculación⁽⁹¹⁾. Contenidos de Silicio mayor a 2.6% fragilizan la pieza. Se debe cuidar que los elementos carburizantes como Manganeso, Cromo, Azufre y Boro no excedan del 0.1%, 0.05%, 0.015% y 0.003% respectivamente. Arriba de estos porcentajes es muy probable la formación de carburos. Una inoculación eficiente aumenta el número de núcleos y por ende el número de nódulos de grafito disminuyendo así el sobreenfriamiento a temperaturas a las cuales el carburo no es estable. La cantidad de inoculante agregado debe ser tal que se llegue hasta un máximo equivalente a 0.75% de Si en la carga ya que si se excede este límite el poder inoculativo disminuye. Es de gran importancia el que se agregue el inoculante lo más tarde posible y se distribuya uniformemente en el líquido para evitar su decaimiento.

Los carburos formados por temple invertido se localizan en el centro de piezas de gran tamaño y pueden deberse a las diferencias de velocidad de extracción de calor durante la solidificación produciendo sobreenfriamiento (en zonas localizadas) a temperaturas donde la estructura carbúrica es estable. Otra causa puede ser la segregación de elementos carburizantes e Hidrógeno hacia las áreas que solidifican al último. Estos carburos pueden eliminarse con buena inoculación y disminución de elementos carburizantes así como Mg y Al.

Los carburos segregados pueden controlarse disminuyendo la cantidad de

CAP. IV.

elementos carburizantes usando materia prima de alta calidad en la carga del horno, así como eliminando el Magnesio en exceso. Como la segregación de carburos está relacionado con el perímetro de las células entonces también pueden ser controlados por medio de una buena inoculación que aumenta el número de células reduciendo su tamaño y de esta forma disminuir la segregación de los carburos o visto de otra forma, repartir más homogéneamente dichos carburos.

Algunas de las causas por las cuales no se desea la presencia de carburos son:

- 1) Incrementa la tendencia a la formación de porosidades debido a las contracciones, lo que a su vez aumenta los requerimientos de alimentación (mazarotas) durante el colado.
- 2) Aumenta el riesgo de ruptura (fragilidad) durante el tratamiento térmico posterior.
- 3) Disminuye la ductilidad.
- 4) Reduce drásticamente la resistencia al impacto.
- 5) Aumenta la dureza y reduce la maquinabilidad.
- 6) Requiere tratamiento térmico para eliminar carburos sin garantizar su total eliminación.

El efecto del Manganeso es muy significativo cuando existe conjuntamente con el Cromo puesto que a mayor contenido de ambos aumenta la formación de carburos⁽⁹⁰⁾.

El Titanio en concentraciones de 0.045 a 0.075% presenta su máximo efecto carburizante dependiendo de la concentración de Silicio (2 a 2.2%). Sin

CAP. IV.

embargo, cuando la concentración de Titanio es del orden de 1% y la de Sili-
cio de 3.0% la formación de carburos disminuye hasta un 5% (máx.).

El efecto carburizante del Titanio disminuye al aumentar el contenido
de Vanadio llegando al mínimo de formación de carburos cuando la concentra-
ción de Vanadio es de 1% y de Titanio de 0.06%. Esto se debe a que el efec-
to del Vanadio es el de promover la formación de grafito cuando se encuentra
en presencia de Ti.

Los estudios de Campomanes y Goller⁽⁹⁰⁾ condujeron a establecer la si-
guiente ecuación para la predicción del porcentaje de formación de carburos:

$$\begin{aligned} \% \text{ Carburos} = & 15.41 - 7.09 \text{ Si} + 5.56 \text{ Mn} - 5562.52 \text{ Ti}^2 + \\ & 1552.62 \text{ Ti} - 328.32 (\text{Ti})(\text{Si}) - 1249.03 (\text{Ti})(\text{V}) \\ & + 26.78 (\text{Cr})(\text{Mn}). \end{aligned}$$

Donde cada elemento esta expresado en %. Esta ecuación se aplica para
concentraciones de carbono de 3.5 a 3.9%.

4.8 DECAIMIENTO DEL EFECTO DE NODULARIZACION.

El decaimiento del efecto de nodularización se define como:

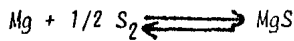
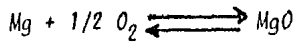
"Pérdida de potencia para modificar el crecimiento del grafito hacia la
forma esférica en función del tiempo" (75).

La contaminación de diversos agentes atmosféricos en el metal líquido
así como la pérdida del elemento nodularizante por oxidación se efectúa en
forma continua hasta que el elemento nodularizante es insuficiente y, por lo
tanto, incapaz de combinarse químicamente con las impurezas y así modificar
el crecimiento del grafito.

Este fenómeno es bastante complicado, sin embargo, su componente más sim

CAP. IV.

ple es la pérdida de Magnesio por oxidación o por combinación con el Azufre como se observa en las siguientes reacciones:



Tomando en cuenta la estabilidad relativa de las dos reacciones el compuesto formado más estable es el MgO.

Si en el metal se encuentra sílice (SiO_2) la reacción correspondiente sería:



y



La velocidad de decaimiento esta influenciada por los siguientes factores:

- a) Contenido inicial de Magnesio: Cuanto más alto más rápido es el desvanecimiento.
- b) Temperatura: a temperaturas elevadas más rápido es el desvanecimiento.
- c) Manipulación de la escoria: Mientras más rápido se retire la escoria menor es el efecto de desvanecimiento.
- d) Revestimiento del horno: Si el revestimiento es de Sílice Este reacciona con el Magnesio depositando Si en el metal y perdiendo Magnesio en forma de MgO, además de disminuir drásticamente la vida del revestimiento. Este último se recomienda que sea hecho de magnesita.

CAP. IV.

Una forma más de apreciar este efecto de decaimiento es la llamada de gradación metalúrgica que se manifiesta en la disminución del número de esferoides por mm^2 y por el deterioro de la forma del grafito. Las causas que originan este tipo de decaimiento aún no se han podido establecer.

4.9 VARIACION DE LA FORMA DEL GRAFITO.

La morfología del grafito es, probablemente, el factor más significativo en la determinación de las propiedades mecánicas y físicas de los hierros.

Las diferentes formas en que se puede presentar el grafito está clasificada de la siguiente forma^(68,93,94).

ASTM TIPO DE GRAFITO ⁽⁹²⁾	TIPO DE HIERRO	DIRECCION DE CRECIMIENTO.
A	Hierro gris	Eje A.
B	Hierro gris	Eje A.
C	Hierro gris	Eje A.
D (Grafito sobreenfriado)	Hierro gris	Eje A.
Coral	Transición	Eje C.
Compacto	Hierro nodular	Eje C.
Esferoidal deteriorada (grafito estallado)	Hierro nodular	Eje C.
Esferoidal	Hierro nodular	Eje C.

Los cambios de la forma del grafito están en función de la velocidad de enfriamiento y de la concentración de los elementos tensoactivos⁽⁹⁵⁾. Al incrementar la velocidad de enfriamiento se aumenta la variación de la forma del grafito.

El grafito en forma de coral puede producirse por rápida solidificación

y bajo contenido de Azufre⁽⁹⁶⁾. Aparentemente esta forma de grafito es una etapa de transición entre grafito laminar tipo D y grafito compacto.

Para la obtención de grafito desde tipo D hasta tipo A se emplea únicamente inoculante y velocidad de enfriamiento, posteriormente se presenta la etapa de transición (grafito tipo coral) y al agregar Mg y/o Ce al metal va variando la forma del grafito hasta obtenerlo en forma esférica. Si la cantidad de nodularizante es excesiva se presenta el fenómeno de degradación del grafito hasta obtenerse grafito estrellado.

Las formas del grafito dependen del crecimiento, del agente nucleante y la concentración de aleantes.

En la figura 4.9.1 se trata de representar en forma esquemática la variación de crecimiento del grafito y la forma que de ella resulta. Como aclaración V_a es la velocidad de crecimiento en dirección del eje A del cristal de grafito y V_c es la velocidad de crecimiento en la dirección del eje C.

En la figura 4.9.2 se muestra una clasificación de formas de grafito más amplia que la antes expuesta así como el porcentaje de grafito esferoidal. Del número 1 al 4 el grafito es laminar, número 5 y 6 se consideran grafito 100% compacto, de la 7 a la 11 grafito esferoidal, la número 12 se considera grafito totalmente esferoidal⁽⁹⁷⁾.

Se ha encontrado que a contenidos de Cerio residual de 0.009 a 0.012% el número de nódulos aumenta significativamente por lo que mejora bastante la forma de grafito obtenido. Si se excede este límite disminuye drásticamente el número de nódulos y aumenta la formación de carburos. Con un rango óptimo de Cerio se puede disminuir la cantidad de Magnesio de 0.025 hasta 0.027%, además de eliminar la formación de grafito laminar y vermicular⁽⁹⁸⁾.

El paso de grafito laminar a nodular se presenta cuando la velocidad de crecimiento es mayor a 0.4 cm/mín.⁽⁹⁹⁾.

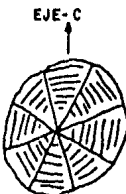

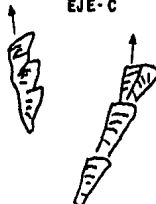
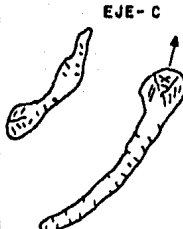

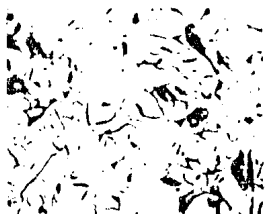
$\frac{\sqrt{V_A}}{\sqrt{V_C}} < 1$			$\frac{\sqrt{V_A}}{\sqrt{V_C}} > 1$
GRAFITO ESFEROIDAL	GRAFITO DETERIORADO	GRAFITO COMPACTO	GRAFITO LAMINAR Y SOBRE-ENFRIADO
	 GRAFITO ESTALLADO 		

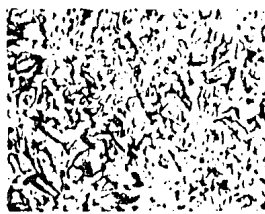
FIG. 4.9.1 REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LAS CARACTERISTICAS DEL CRECIMIENTO DE VARIAS FORMAS DE GRAFITO



No. 1



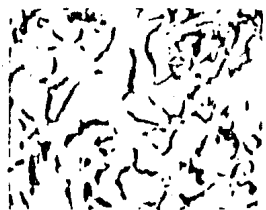
No. 2



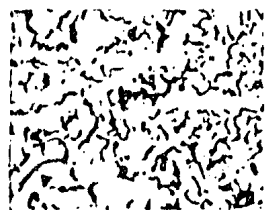
No. 3



No. 4



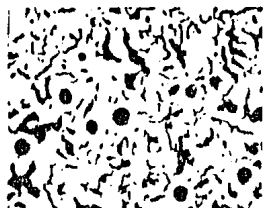
No. 5



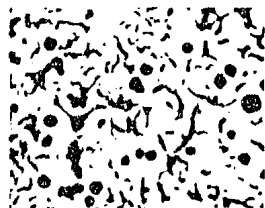
No. 6



No. 7 4% G.E.



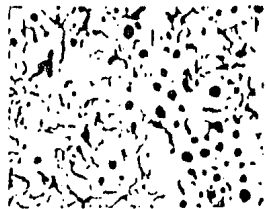
No. 8 9% G.E.



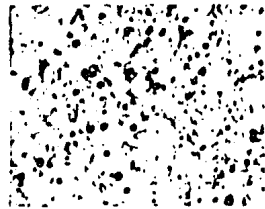
No. 9 15% G.E.



No. 10 25% G.E.



No. 11 35% G.E.



No. 12 90% G.E.

FIG. 4.9.2. Clasificación de la forma del grafito y la cantidad de grafito esferoidal (G.E.)

CAPITULO V.

PROPIEDADES MECANICAS.

5.1 INFLUENCIA DE LOS ALEANTES SOBRE EL DESARROLLO DE MICROESTRUCTURAS.

Como los nódulos policristalinos de grafito son más difíciles de fracturarse que las laminillas del hierro gris esto hace que la resistencia a la tracción sea mayor en hierro nodular que en el gris⁽⁷⁵⁾.

Muchas de las propiedades de los hierros están influenciados por la proporción relativa de ferrita y perlita en la matriz⁽¹⁰⁰⁾.

Compomanes y Goller⁽⁹⁰⁾ en base a estudios estadísticos de diferentes elementos que promueven la formación de ferrita llegaron a establecer la siguiente ecuación para predecir el % de ferrita obtenida en función de varios elementos:

$$\begin{aligned} \% \text{ Ferrita} = & -87 + 54.15 \text{ Si} - 19.73 (\text{Cr})(\text{Mn}) - 28.52 (\text{Si})(\text{Mn}) \\ & -27.75 (\text{Cr})(\text{Ti}) + 46.21 \text{ Mn} - 70.17 (\text{Si})(\text{Cr}) \\ & +137.82 (\text{Cr}) - 78.0 \text{ Ti} \end{aligned}$$

Donde cada elemento está expresado en %. Esta ecuación se aplica para concentraciones de carbono de 3.5 a 3.9%.

Cabe hacer notar que el Silicio es un poderoso formador de ferrita cuando el contenido de Mn es bajo. Por éste motivo es necesario disminuir la concentración de Mn para obtener una matriz ferrítica.

Debe acentuarse que no solo la composición química del metal tiene influencia sobre la microestructura final del material, pues como ya se ha visto, existen otros factores de gran importancia como es el proceso de inoculación, nodularización y sobrecalentamiento, entre otros.

Ningun elemento tiene mayor influencia sobre las propiedades mecánicas de los hierros que el Carbono y el Silicio. La diferencia de comportamiento entre hierros y aceros se debe principalmente a estos dos elementos. La precipitación del Carbono como grafito o carburo le da ciertas propiedades a la aleación que lo hacen más deseable.

En el estudio realizado por Compomanes⁽¹⁰¹⁾ se establecen varios criterios para la predicción de el porcentaje de ferrita obtenido en función del contenido de Carbono y Silicio. Los criterios establecidos son los siguientes:

- a) Relación entre volumen de la pieza y la superficie de enfriamiento que recibe el nombre de módulo (M).

$$M = \frac{V}{S}$$

y el módulo mínimo es aquel valor de M cuando el porcentaje de carburos es igual a cero ($M_{Crb=0}$) definido por la siguiente ecuación:

$$M_{Crb=0} = -0.6234 - 0.03102 (Si)(C) - 0.1044 C^2 + 0.6885(C)$$

- b) Para determinar el porcentaje de carburos se establece la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Carburos} = 55.606 - 218.55 (M)$$

Para piezas relativamente grandes $M \gg 0$ aumenta el riesgo de flotación de grafito cuando el carbon equivalente excede el valor del eutéctico (4.2% C aprox.).

En general se ha encontrado que el Silicio ejerce un mayor efecto en la formación de ferrita que el Carbono.

CAP. V

Enseguida presentamos las cinco ecuaciones para obtener el porcentaje de ferrita formada en fundición del contenido de Silicio y Carbono bajo la restricción de un módulo (M) establecido:

$$\text{Para } M=0.125; \% \text{ Ferrita} = 154.72 + 27.44 (C)(Si) - 82.03(Si) - 52.1(C)$$

$$\text{Para } M=0.172; \% \text{ Ferrita} = 31.92 + 11.47(C)(Si) - 84.94(Si) + 18.87(Si^2)$$

$$\text{Para } M=0.2031; \% \text{ Ferrita} = 112.52 + 13.13 (C)(Si) + 33.39(Si^2) - 164.15(Si)$$

$$\text{Para } M=0.25; \% \text{ Ferrita} = -149.34 - 9.23 (C)(Si) + 16.73(Si^2) + 48.43(C)$$

$$\text{Para } M=0.3125; \% \text{ Ferrita} = -228.98 - 15.13 (C)(Si) + 92.02 (Si^2) + 56.99 (C)$$

Estas ecuaciones no garantizan totalmente el resultado debido a la probable existencia de altas concentraciones de elementos carburizantes.

Se ha logrado comprobar que el Cerio además de ser un fuerte nucleante y grafitizante estabiliza la formación de una matriz ferrítica⁽¹⁰²⁾. Cuando el Ce se encuentra en concentración de hasta 0.3% y pequeñas cantidades de Bario (menor a 1%) la fase ferrítica es aún más estable además de minimizar la formación de carburos^(103,104).

5.2 INFLUENCIA DE LA MICROESTRUCTURA SOBRE LAS PROPIEDADES MECANICAS.

La ductilidad derivada de las pruebas de tracción parecen estar relacionadas con el tamaño de célula eutéctica, es decir, la ductilidad aumenta al disminuir el tamaño de la célula eutéctica.

Al recocer el hierro nodular la resistencia a la tracción disminuye y aumenta el límite elástico así como la ductilidad⁽¹⁰⁵⁾.

Al hacer pruebas con especímenes obtenidos directamente de colada se ha

observado que la nodularidad y el número de células eutécticas por unidad de área no tienen relación con el límite de fatiga.

Cuando se realiza un recocido de grafitización se puede medir el porcentaje de esta con la siguiente fórmula:

$$\% G = 1 - \frac{(\% Fe_3 C)_f}{(\% Fe_3 C)_o} * 100$$

Donde:

$\% G$ = porcentaje de grafitización

$(\% Fe_3 C)_f$ = $\%$ de cementita después del recocido.

$(\% Fe_3 C)_o$ = $\%$ de cementita antes del recocido.

La cementita es un microconstituyente muy duro (300-350 NDB) por lo que aumenta la fragilidad del material y la ferrita más grafito es muy blando (100-150 NDB) por lo que mejora notablemente las propiedades mecánicas (comparable a un acero).

Mientras la forma de los nódulos de grafito sea más esférica y su distribución en la matriz sea más homogénea mayor será la resistencia del material.

El Silicio eleva la resistencia a la tracción de la ferrita, siendo el valor de la resistencia de la ferrita del orden de 50Kgf/mm^2 y la perlita de 98Kgf/mm^2 .

Una forma empírica para calcular la resistencia es empleando la siguiente relación⁽⁴⁾:

$$R_t = 50 + 60 (C)$$

Donde:

R_t = Resistencia a la tracción

C = Por ciento de carbono combinado (Varia de 0-0.8)

De esta forma R_t máximo es 98 Kgf/mm^2 . Debe señalarse que la presencia de grafito disminuye la resistencia del material. Cuando existe grafito libre la relación anterior se corrige con un factor que varía de 0.2 a 0.4 y en condiciones muy especiales hasta 0.8, dando la siguiente relación⁽⁴⁾:

$$R_t = \alpha (50 + 60 (C))$$

Para grafito esferoidal $\alpha = 0.8$ y $C = 0.83$

El hierro nodular es mucho más resistente al impacto que el hierro gris.

La forma esferoidal del grafito mejora las propiedades del material por lo que se le emplea en sustitución de aceros (mucho más caros) como material de baja resistencia^(106,107).

La microestructura de la matriz tiene un papel determinante en la resistencia al impacto.

Debido a la falta de adhesión entre nódulo de grafito y matriz, éstos actúan como defectos en el material⁽¹⁰⁸⁾.

Al aumentar la concentración de Níquel 1.25% a 4.15% el número de nódulos aumenta de 16 a 49 por mm^2 lo que lleva a la conclusión de que el Ni disminuye el tamaño del nódulo.

Un alto contenido de Ni (4.15%) promueve la formación de bainita basta en condiciones directamente de colada, que posee una dureza de 307 NDB (33 Rc) y en cambio un contenido normal de Ni (1.25%) promueve la formación

de perlita que posee una dureza de 270 NDB (24Rc).

La matriz perlítica con muy poca cantidad de ferrita libre posee la más baja resistencia al impacto.

La matriz perlítica con ferrita al rededor de los límites de grano presenta una mediana resistencia al impacto y, finalmente, cuando se obtiene la estructura conocida como ojo de buey (nódulo de grafito rodeado por ferrita y ésta rodeada por perlita) muestra la mayor resistencia al impacto⁽¹⁰⁹⁾. No se ha podido establecer una relación cierta entre dureza y resistencia al impacto⁽¹⁰⁹⁾. Sin embargo, las conclusiones a las que llega Smith⁽¹⁰⁹⁾ son que:

- La estructura de bainita basta aumenta la resistencia al impacto comparado con la perlita.
- La distribución de ferrita libre juega un papel muy importante en la resistencia al impacto en muestras con matriz perlítica.
- Hierro nodular con matriz bainítica tienen una relación inversamente proporcional a la resistencia al impacto y a la dureza.

Todos los materiales se comportan elásticamente hasta cierto límite de esfuerzo, al superar tal límite el comportamiento es plástico. La diferencia entre ambos es que en la deformación elástica al dejar de aplicar la carga que lo origina, el material recupera su forma original, mientras que en la deformación plástica al quitar dicha carga el material ya no recupera su formación original.

En el hierro nodular la relación existente entre alargamiento 0.1% y esfuerzo es lineal y directamente proporcional, hasta este límite (0.1%) la deformación es elástica y en el punto en que la relación deja de ser lineal se le conoce como límite de proporcionalidad.

La deformación plástica es constante y continua hasta llegar al punto

CAP. V.

de ruptura. El hierro nodular muestra un límite elástico diferente al de los aceros con bajo carbono.

Los límites de 0.1 y 0.2% se refieren al valor de la carga aplicada en la cual se presenta una deformación plástica del 0.1 ó 0.2% y tales valores se obtienen al dibujar una línea paralela al que sería el comportamiento elástico en una curva carga (esfuerzo) vs deformación en los puntos de 0.1 y 0.2%.

La resistencia a la tracción es mayor con perlitita que con ferrita, de igual forma la relación existente entre esfuerzo y deformación como puede verse en la figura 5.2.1.

Para un incremento de esfuerzo dentro del rango de deformación plástica la deformación es mayor en hierro nodular ferrítico que en perlíticos.

El límite de ruptura es mayor para hierro nodular ferrítico que perlítico, ya que la ferrítica puede deformarse hasta un 25% y en cambio el perlítico solo hasta un 7%⁽¹¹⁰⁾.

Las características de cada uno de los diferentes grados de hierro nodular se da en la sección de "Especificaciones de Hierro Nodular".

5.3 INFLUENCIA DE LA FORMA DE GRAFITO EN LAS PROPIEDADES MECANICAS.

La forma y estructura del grafito tienen una influencia significativa sobre la resistencia del material como puede verse en la figura 5.3.1. En un hierro nodular de composición hipoeutéctica la resistencia aumenta al incrementarse el porcentaje de esferoides de grafito y al someter a recocido al mismo material se aprecia una disminución en su resistencia, esto se debe principalmente a la eliminación de tensiones de la estructura obtenida directamente de colada y a la transformación de fases debido al tratamiento

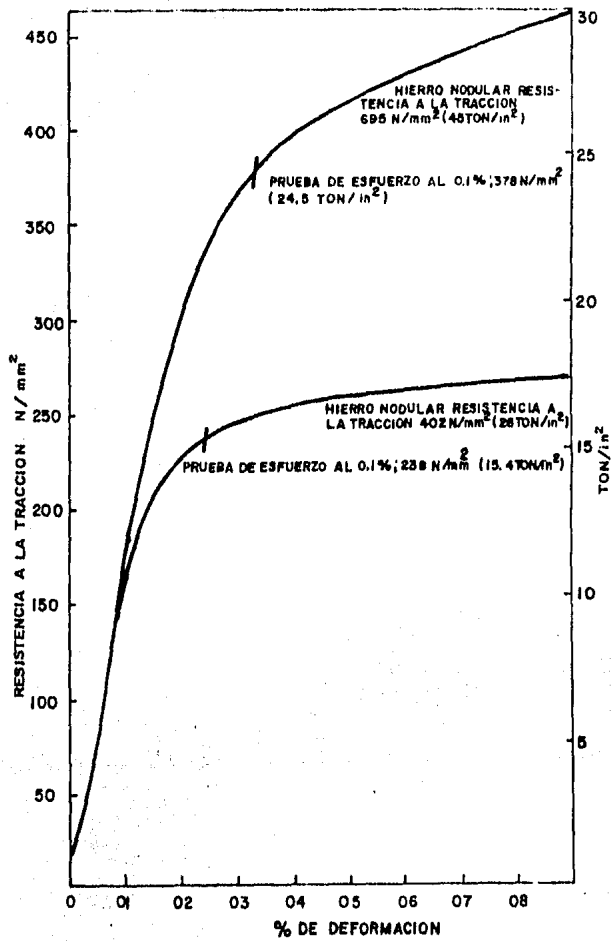


FIG. 5.2.1 HIERRO NODULAR: CURVA RESISTENCIA A LA TRACCION VS. DEFORMACION A 20 °C

CAP. V.

térmico.

Con el recocido se llega a obtener una transformación de la matriz para llegar hasta un 95% de ferrita por lo que la curva para el material recocido muestra menor resistencia que el obtenido directamente de colada para un mismo porcentaje de grafito esferoidal. ⁽¹¹¹⁾

La nodularidad y porcentaje de esferoidización del grafito, definitivamente, tienen una influencia determinante sobre las propiedades mecánicas ya que es una medida de la resistencia altamente influenciada por el grafito.

Cuando la cantidad de esferoidización de grafito es muy alta, la concentración de esfuerzos es sumamente baja, menor que en hierros grises o vermiculares.

En la figura 5.3.2 se puede observar que al aumentar la nodularidad aumenta la resistencia a la tracción y la elasticidad así como el alargamiento ⁽¹¹²⁾.

La relación exacta entre nodularidad y propiedades depende de la composición del hierro, velocidad de enfriamiento y otros parámetros de la morfología del grafito.

Un hierro nodular blando mostrará menor cambio en la resistencia a la tracción, pero en cambio presenta una gran variación en alargamiento comparado con hierros más duros figura 5.3.3. Este comportamiento también se muestra en la siguiente tabla para hierros nodulares ferríticos y perlíticos.

EFECTO COMBINADO DE LA NODULARIDAD Y LA
ESTRUCTURA DE LA MATRIZ.

% Nodularidad	Resistencia a la Tracción $\times 10^{-3}$ (PSI)		Resistencia a la Elasticidad (0.2%) $\times 10^{-3}$ (PSI)	
	Ferrítico	Perlítico	Ferrítico	Perlítico
100	62	132	42	82
40	53	86	39	63
% de Disminución	14	35	7	23

El deterioro de la resistencia a la tracción y al alargamiento es más severo para hierro nodular perlítico con grafito ligeramente degenerado⁽¹¹³⁾.

En general el tamaño del nódulo afecta muy poco las propiedades de tracción y alargamiento. Sin embargo dentro de esa pequeña influencia, para partículas de grafito muy pequeñas (gran cantidad de nódulos) disminuye la resistencia al alargamiento apreciablemente

El módulo de elasticidad para diferentes grados de hierro nodular varía de $23,5 \times 10^6$ a $25,5 \times 10^6$ psi. y esta variación se relaciona a las diferencias de nodularidad como puede verse en la figura 5.3.4. Se aprecia que a mayor nodularidad mayor es el módulo dinámico de elasticidad. Por lo tanto un volumen grande de nódulos de grafito disminuye el valor del módulo de elasticidad.

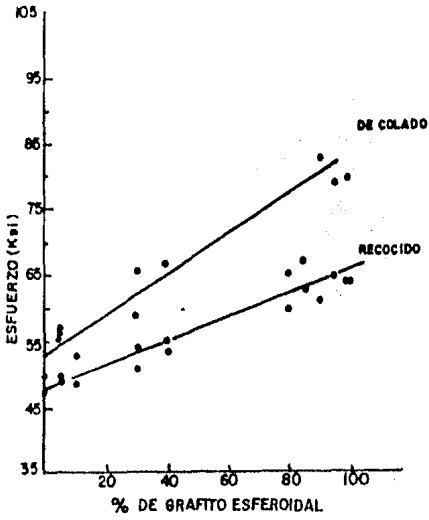


FIG. 5.3.1 DEPENDENCIA DEL GRADO DE ESFEROIDIZACION Y EL ESFUERZO EN UN HIERRO HIPOEUTECTICO

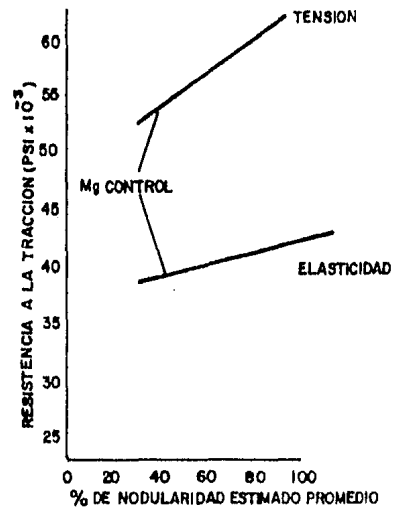


FIG.5.3.2 RELACION DE LA TENSION Y ELASTICIDAD EN FUNCION DE LA NODULARIDAD

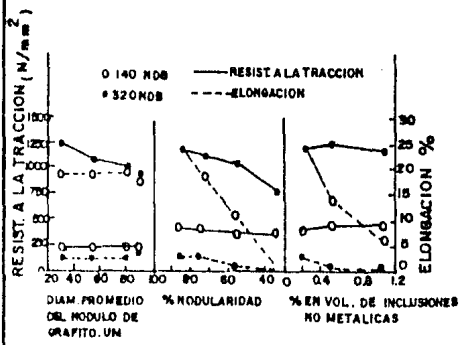


FIG. 5.3.3 RELACION ENTRE PROPIEDADES MECANICAS Y VARIOS PARAMETROS DE MICROESTRUCTURAS

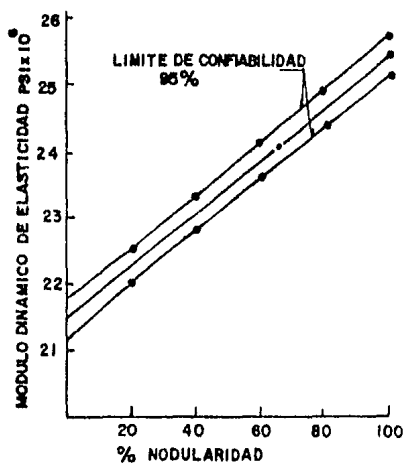


FIG 5. 3. 4 CORRELACION ENTRE NODULARIDAD Y MODULO DINAMICO DE ELASTICIDAD

CAP. V.

La resistencia a la fatiga depende, en gran parte, de la cantidad y forma del grafito como se ve en la figura 5.3.5. Se puede apreciar que la resistencia aumenta al incrementarse la nodularidad para probetas de prueba con muesca V y sin muesca. La relación de los valores obtenidos entre ambos tipos de probetas se le conoce como factor de reducción de fatiga y se muestra claramente en la figura 5.3.6. Dicho factor aumenta al aumentar la nodularidad, en esta gráfica se muestra con más claridad el efecto de nodularidad⁽¹¹⁴⁾. En la figura 5.3.7 se muestra la influencia del tamaño del nódulo sobre la resistencia a la fatiga en función de la dureza Vicker⁽¹¹⁵⁾.

En la figura 5.3.8 se muestra una comparación esquemática de la resistencia al impacto en función de la temperatura para hierro nodular y aceros⁽¹¹⁶⁾.

5.4 INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO SOBRE LA DUREZA Y ESTRUCTURA DEL HIERRO NODULAR.

El tiempo de solidificación y la velocidad de enfriamiento después de la solidificación son factores decisivos en el control de la dureza de las piezas coladas, sus propiedades mecánicas y su maquinabilidad.

El tiempo de solidificación influye en el tipo, tamaño y distribución del grafito y sobre los productos de la transformación eutéctica. Una velocidad de solidificación muy elevada promoverá la formación de carburos en lugar de grafito esférico y austenita. Sin embargo, en el rango de velocidades de enfriamiento en las que se obtiene grafito esférico, se debe escoger la más alta para aumentar el número de nódulos y consecuentemente reducir el tamaño de las células eutécticas.

De igual forma, la velocidad de enfriamiento después de la solidificación, particularmente en el rango de la transformación eutéctica, afectan la cantidad, características y distribución de los productos de la transformación austenítica. En otras palabras la velocidad de enfriamiento después de la solidificación influye sobre la cantidad relativa de ferrita y perlita en

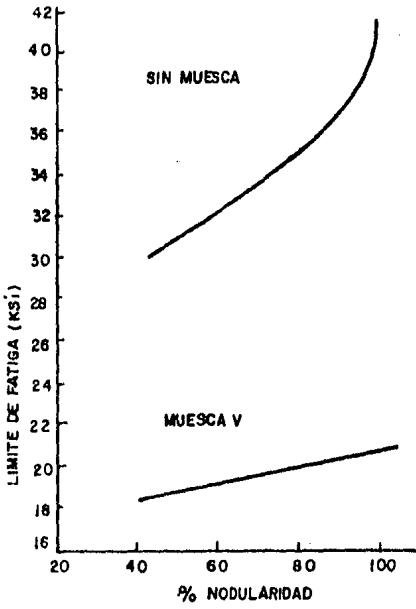


FIG. 5.3.5 RELACION ENTRE NODULARIDAD Y RESISTENCIA A LA FATIGA

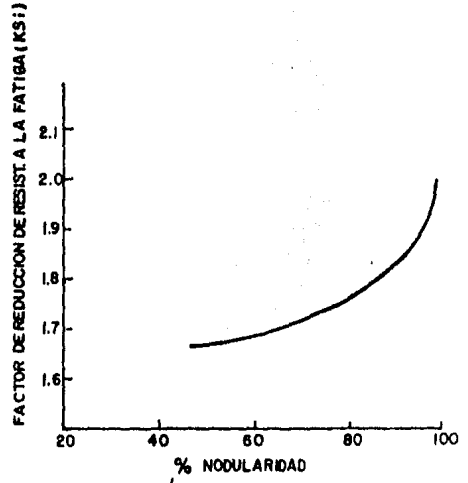


FIG. 5.3.6 RELACION ENTRE NODULARIDAD Y FACTOR DE REDUCCION DE RESISTENCIA A LA FATIGA

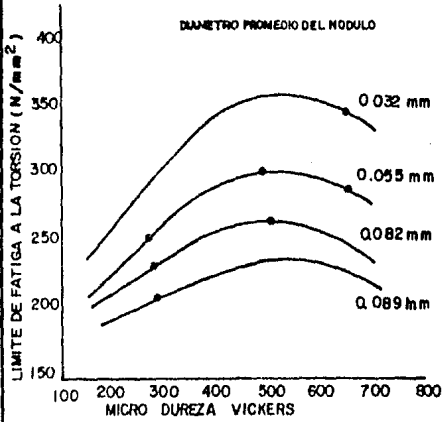


FIG. 5.3.7 EFECTO DEL TAMAÑO DEL NODULO SOBRE LA RELACION ENTRE LIMITE DE FATIGA Y DUREZA DE LA MATRIZ

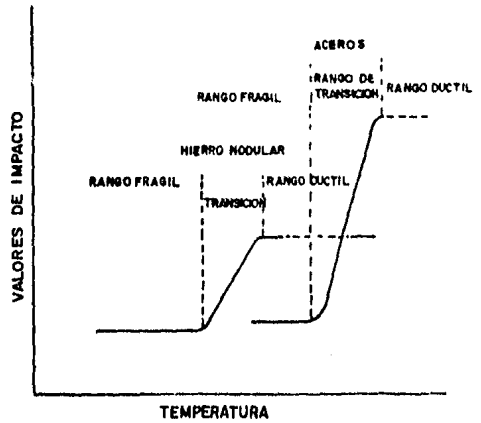


FIG. 5.3.8 DIBUJO COMPARATIVO ENTRE HIERRO NODULAR Y ACEROS

CAP. V.

la matriz obtenida directamente de colada, así como las características de los microconstituyentes tales como el tamaño de grano de la ferrita y el espacio interlaminar de la perlita. Todos estos efectos son los responsables de la relación que existe entre velocidad de enfriamiento y las propiedades mecánicas⁽¹¹⁷⁾.

El tiempo de solidificación dentro del molde están influenciadas por la cantidad de material de la pieza (peso) y su geometría, características del molde, la temperatura de colada y el tiempo que transcurre hasta el desmoldeo⁽¹¹⁸⁾.

Al disminuir el tamaño de sección de la pieza aumenta la velocidad de enfriamiento como se muestra en la figura 5.4.1 usando moldes de arena en verde. Con esta gráfica se puede determinar el tiempo de inicio y fin de la solidificación para piezas de igual geometría y condiciones de molde.

Como ya se mencionó, al desmoldear una pieza antes de haber pasado la última etapa de transformación (eutectoide) se pueden provocar cambios en la microestructura ya que la velocidad de enfriamiento aumenta. Si el cambio en la velocidad de enfriamiento es muy brusco causará que el tamaño de grano de la matriz sea más fino y probablemente se formen carburos por lo que aumentará la dureza del material al menos en la superficie del mismo.

Al tener una velocidad de enfriamiento elevada la matriz obtenida es principalmente perlítica con una alta dureza (del orden de 260 Brinell). Al disminuir la velocidad, la proporción perlita-ferrita va disminuyendo al igual que la dureza.

Para determinar el tiempo de solidificación se usa la regla de Chvorinov ($t = K(V/A)^2$) y la curva de enfriamiento obtenida experimentalmente.

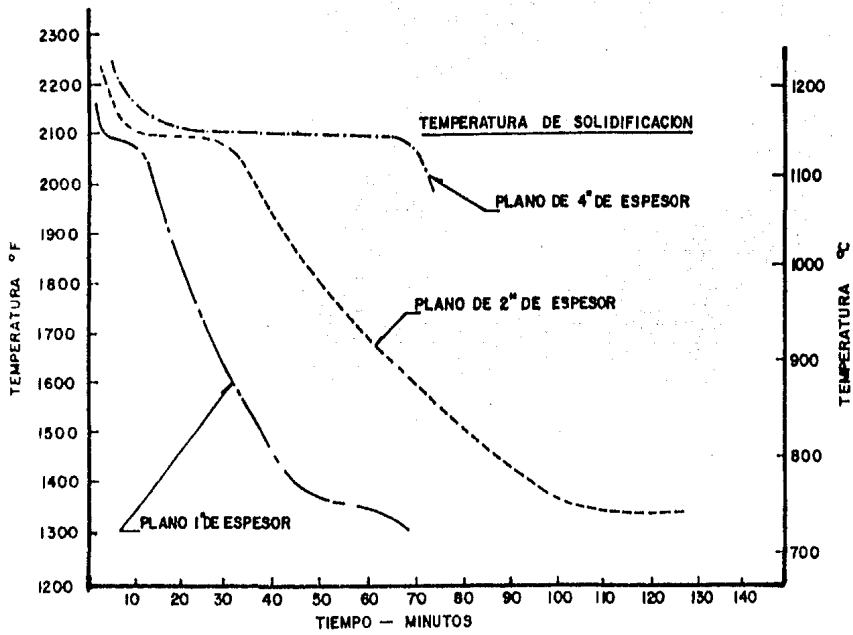


FIG. 5.4.1 DIFERENTES CURVAS DE ENFRIAMIENTO PARA PLANOS DE 1,2,Y 4 PULGADAS

CAP. V

5.5. CONTEO DE NODULOS.

El número de nódulos en el hierro nodular puede dar información para el control del proceso metalúrgico involucrado así como influir en las propiedades mecánicas del material.

El número de nódulos puede indicar el grado de nucleación y es equivalente al número de células eutécticas. Este aumenta en secciones delgadas y disminuye en secciones gruesas.

El conteo de nódulos se debe realizar en al menos tres diferentes campos visuales y se emplea la siguiente fórmula :

$$\frac{\text{Nódulos}}{\text{mm}^2} = \frac{(\text{Total nódulos contados}) (\text{Aumentos})^2}{(\text{Area de Campo Visual}) (\text{Número de Areas de Campo Visual})}$$

La muestra a analizarse debe estar pulida a espejo y con un ataque muy tenue.

Los valores típicos de nódulos por milímetro cuadrado son de 124 a 130 cuando la inoculación es buena y de 31 a 62 cuando la inoculación es mala⁽¹¹⁹⁾.

Debido a que el Cerio es un fuerte desulfurante en concentraciones de 0.007 a 0.024% hace que la eficiencia del Magnesio como nodularizante sea mayor, por lo que se aumenta el número de nódulos en tales condiciones. De esta forma, al aumentar el contenido de Magnesio aumenta el rendimiento del nodularizante y la resistencia a la tracción⁽¹²⁰⁾ de la pieza.

5.6 COMPARACION DE PROPIEDADES MECANICAS ENTRE HIERRO NODULAR, HIERRO GRIS, HIERRO CON GRAFITO COMPACTO Y ACERO COLADO.

A manera de aclaración se hará el siguiente comentario: Los hierros con grafito compacto cubren las propiedades mecánicas y físicas que están fuera del alcance de los hierros grises y los hierros nodulares, ya que esta forma de grafito, podría decirse, que es intermedia entre grafito laminar y grafito esférico, además de poseer ciertas características muy particulares por las cuales se diferencian⁽¹²¹⁾.

En la siguiente tabla 5.6.I se dan los valores de resistencia a la tracción y por ciento de alargamiento de los cuatro materiales con fines comparativos.

TABLA 5.6.I
COMPARACION DE PROPIEDADES DE TRACCION
PARA VARIOS HIERROS Y ACEROS COLADOS

Material	Resistencia a la tracción (Ksi)	% Alargamiento
Acero al Carbón Colados	60 - 100	19 - 30
Hierro Nodular	60 - 120	2 - 18
Hierro con Grafito Compacto	45 - 75	1 - 6
Hierro Gris	20 - 60	< 1.5

En la tabla 5.6.II se muestra en forma comparativa las ventajas y desventajas entre los tres tipos de hierros.

TABLA 5.6.II

COMPARACION DE PROPIEDADES ENTRE HIERRO NODULAR
HIERRO GRIS Y HIERRO CON GRAFITO COMPACTO.

Propiedades	Hierro Nodular	Hierro Grafito Compacto	Hierro Gris
Tracción y Límite Elástico	A	M	B
Ductilidad	A	M	B
Módulo de Elasticidad	A	A	B
Resistencia de la Fatiga	A	M	B
Resistencia al Impacto	A	M	B
Propiedades a Temperaturas Elevadas	A	A	A
Conductividad Térmica	B	M	A
Capacidad de Amortiguamiento	B	M	A
Capacidad de Alimentación y Rendimiento	B	M	A
NDB (3000 Kg. de carga)	M	A	A

Nota: A=alta, M=media, B=baja.

Para obtener hierro con grafito compacto pueden manejarse dos variables:

- 1.- Agregar Mg inferior al necesario para obtener grafito esferoidal
- 2.- Aumentar el contenido de Azufre en el metal a tratar o agregar Ti.

El manejo de estas dos variables puede apreciarse claramente en la figura 5.6.1.

CAP. V.

En la figura 5.6.2 se muestra la relación que existe entre el tiempo de enfriamiento en el molde y la dureza obtenida en la pieza. Así mismo, en la figura 5.6.3 se muestra la relación existente entre temperatura de desmolde y dureza.

5.7 EVALUACION DEL BUEN ESTADO DE LAS PIEZAS DE HIERRO NODULAR.

De los parámetros térmicos el más significativo para la determinación de piezas sanas de hierro nodular es el índice de enfriamiento. A esta conclusión se llegó bajo las investigaciones de Shenoy⁽¹¹¹⁾.

Para evaluar que tan sana es una pieza se mide su máxima resistencia a la tracción (MRT) y el porcentaje de alargamiento.

En las condiciones directamente de colada la microestructura del hierro nodular puede tener indicios de porosidades causadas por contracciones interdendríticas en una matriz de ferrita, carburos y perlita. La cantidad de contracción debido a la solidificación y la estructura de la matriz influyen en la máxima resistencia a la tracción de la pieza, mientras que la incidencia de las contracciones interdendríticas esta gobernada por la velocidad de enfriamiento y no por las reacciones de transformación en estado sólido.

La máxima resistencia a la tracción no se ve afectada por el tiempo de solidificación, sin embargo si está relacionada con el log del gradiente de temperaturas $[G = \Delta T / \Delta X]$ en forma directamente proporcional hasta un valor de $G = 2.43^\circ \text{C/cm}$.

La máxima resistencia a la tracción también esta relacionada con el log. del factor de eficiencia de alimentación (FEA), es decir, MRT aumenta en forma lineal con el incremento del log. de FEA hasta un valor de 3.6×10^{-2} y de ahí en adelante la relación de proporcionalidad cambia. El FEA se define como $(t_2 - t_1) / t_1$ como se muestra en la figura 5.7.1. El log. del índice de enfriamiento (IE) definido como t_1 / G , muestra una relación lineal con MRT con

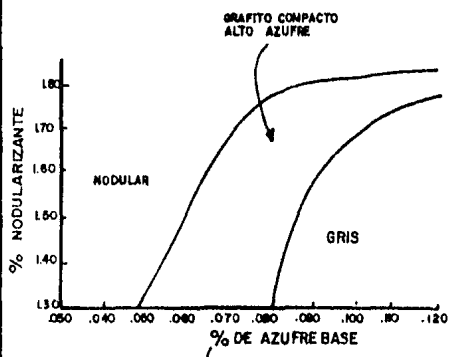


FIG. 5.6.1 RANGO DE AZUFRE Y % DE NODULARIZANTE

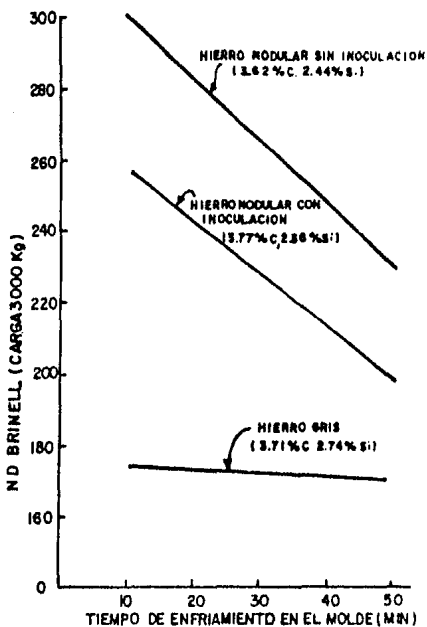


FIG. 5.6.2 RELACION ENTRE DUREZA Y TIEMPO DE ENFRIAMIENTO EN EL MOLDE

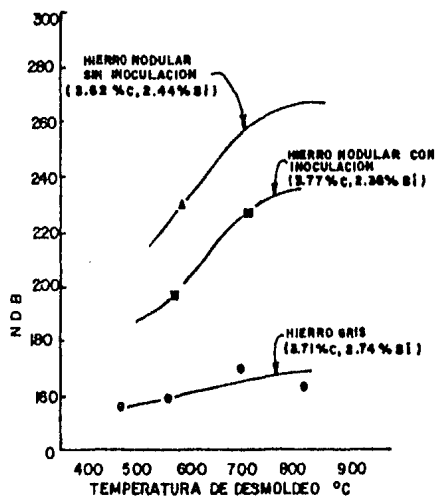


FIG. 5.6.3 RELACION ENTRE NDB Y TEMPERATURA DE DESMOLDEO

dos diferentes relaciones lineales. Inicialmente MRT disminuye gradualmente al aumentar IE hasta un valor de 3 min.cm/°C en donde la rapidez de variación es mayor, como puede verse en la figura 5.7.2.

Las ecuaciones que gobiernan el comportamiento de MRT e IE son las siguientes:

$$\begin{aligned} \text{MRT} &= 47.59 - 1.68 \log (\text{IE}) \quad \text{para } \text{IE} \leq 3.0 \\ \text{y} \\ \text{MRT} &= 53.16 - 13.35 \log (\text{IE}) \quad \text{para } \text{IE} > 3.0 \end{aligned}$$

Se puede decir que cuanto mayor sea MRT o más se apegue a una de las dos ecuaciones anteriores más sana es la pieza. De aquí se puede concluir que el tiempo de solidificación y el gradiente de temperatura deben tomarse en cuenta para determinar que tan sana es una pieza.

5.8 ESPECIFICACIONES DE HIERRO NODULAR.

Las especificaciones estandar para los diferentes grados de hierro nodular se basan en sus propiedades mecánicas. Las principales características especificadas son mínima resistencia a la tracción (Rm), resistencia al esfuerzo al 0.2% (Rp 0.2) y porcentaje de alargamiento (A). La mayoría de los países también especifican valores de resistencia al impacto y dan datos de dureza y estructura predominante de la matriz.

En las tablas 5.8 Ia, Ib, II, III, IV, V, VI y VII se dan las especificaciones de los diferentes grados de hierro nodular de acuerdo a cada país o asociación que los editó.

Debe señalarse que todos los especímenes para la prueba de impacto son de sección cuadrado de 10 mm por lado excepto donde se especifique lo contrario.

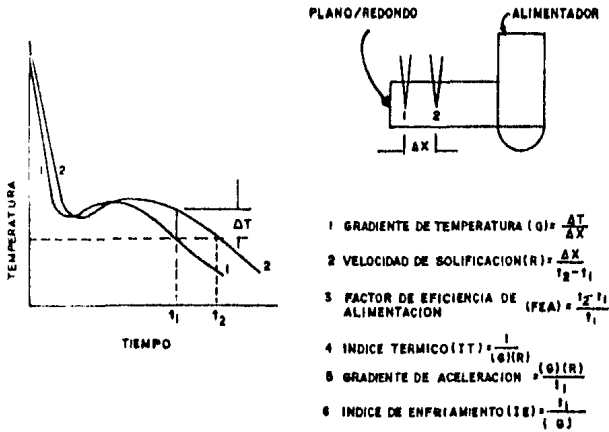


FIG. 5.7.1 DIBUJO ESQUEMATICO MOSTRANDO LA EVOLUCION DE VARIOS PARAMETROS TERMICOS

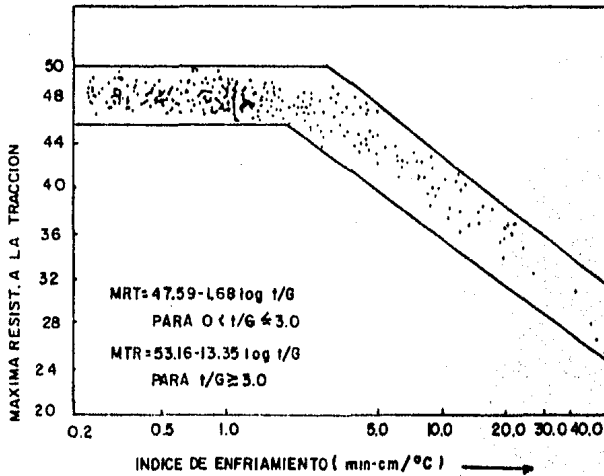


FIG. 5.7.2 VARIACION DE MRT CON IE EN PIEZAS PLANAS Y REDONDAS ALIMENTADAS CON ALIMENTADOR H/D DE 1.0 A 1.5

Todas estas tablas son de gran ayuda para el fundidor ya que de esta forma puede encontrar las equivalencias más cercanas de acuerdo a la que se pida o con la que se trabaje.

A pesar de que existe gran similitud entre los diferentes estandares, los diferentes grados no necesariamente son idénticos.

Siempre es conveniente consultar los estandares originales para detalles de producción, preparación de especímenes para prueba, etc.. Para facilitar tal consulta enseguida se da una lista de los estandares que rigen en algunos países. En México normalmente se emplean los mismos que en Estados Unidos de America (USA).

LISTA DE ESPECIFICACIONES ESTANDAR PARA
HIERRO NODULAR (S.G.).

- REINO UNIDO:** BS 2789: Octubre 1973, Especificación para hierros colados con grafito esferoidal o nodular. 1973, Londres, Instituto Británico de Estandares (BSI).
- BELGICA:** NBN 830-02: 1970, Clasificación de hierros colados con grafito esferoidal. 1970, Bruselas, Instituto Belga de Normalización (Belgische Institut voor Normalisatie).
- DINAMARCA:** DS 11 303 Diciembre 1971: Hierro colado con grafito esferoidal, 1971, Copenhagen, Dansk Standardiseringsrad.
- FRANCIA:** NF A32-201 Septiembre 1976; Piezas de hierro colado sin aleantes con grafito esferoidal. 1976, Paris, Oficina de Normalización de la Industria de la Fundición (Bureau de Normalisation des Industries de la Fonderie).

CAP. V

- ITALIA: UNI 4544-74: Hierros colados con grafito esferoidal-grados-requerimientos y pruebas. 1974, Milan, Instituto Nacional Italiano de Unificación (Ente Nazionale Italiano di Unificazione)
- HOLANDA: NEN 6002-D Diciembre 1966; Hierro y Acero. Grados y pruebas requeridas. Hierro con grafito esferoidal. 1966, Rijswijk, Nederlands Normalisatie-Instituut.
- NORUEGA: NS11 301 Febrero 1971: Hierros colados con grafito esferoidal. Sinopsis. (Esta da información General. Los grados individuales se especifican por separado en los estándares NS 11 338, 11 342, 11 350, 11 360 y 11 370) 1971. Norges Standardiseringsforbund.
- SUECIA: MNC Manuales Nos. 1-4 Hierros con grafito esferoidal. Stockholm, Sveriges Standardiseringskommision. Se puede obtener resumen en inglés MNC 706 E.
- EUA: 1975 Libro Anual de estándares de ASTM. Parte 2. Piezas ferrosas; Ferroaleaciones. Filadelfia, Asociación Americana para Pruebas y Materiales (ASTM). Manual SAE. New York, Sociedad de Ingeniería Automotriz (Publicado Anualmente).
- URRS: Estándares Soviéticos GOST 7293-54: Piezas de hierro nodular. 1955, Moscú.
- ALEMANIA ORIENTAL: DIN 1693 Hoja 1 Octubre 1973: Hierro colado con grafito nodular. Grados sin aleantes y baja aleación. 1973, Berlin Deutsche Normenausschuss. Traducción al inglés hecha por DNA; Pero solo la versión alemana es la autorizada.

CAP. V.

ISO: *Estandares Internacionales ISO 1083: 1976 Hierros colados con grafito esferoidal o nodular. 1976, Ginebra, Organización Internacional para la Estandarización (ISO).*

TABLA 5.8. Ia.

REINO UNIDO BS 2789:1973															
Grado	Resistencia a la Tracción			Resistencia al Esfuerzo Rp0 2, mín.			Alargamiento A mín.	Valores al Impacto (Resiliencia) Pruebas						Dureza NDB	Estructura.
	N/mm ² *	kgf/mm ²	tonf/2 in	N/mm ² *	kgf/mm ²	tonf/2 in		Valor Promedio			Valores Individuales				
							J*	kgf m	ft lbft	J*	kgf m	ft lbft			
370/17	370	37.7	24.0	230	23.5	14.9	17	(V)13.0	1.3	9.6	12.0	1.2	8.9	179	Ferrita
								(V)15.0	1.5	11.1	13.0	1.3	9.6		
420/12	420	42.8	27.2	250	25.5	16.2	12	---	---	---	---	---	---	201	Ferrita
500/7	500	51.0	32.4	310	31.6	20.1	7	---	---	---	---	---	---	170-241	Perlita y Ferrita
600/3	600	61.2	38.8	350	35.7	22.7	3	---	---	---	---	---	---	192-269	Perlita y Ferrita
700/2	700	71.4	45.3	400	40.8	25.9	2	---	---	---	---	---	---	229-302	Perlita
800/2	800	81.6	51.8	460	46.9	29.8	2	---	---	---	---	---	---	248-352	Perlita

* Especificación Original, valores no obligatorios en itálica.

TABLA 5.8. Ib.

REINO UNIDO BS 2789:1961.													
Grado	Resistencia a la Tracción			Resistencia al 0.5% de Esfuerzo mínimo**			Larga A mínimo	Valores al Impacto (Resiliencia Pruebas)					
	R_m mín.							Valor Promedio			Valores Individuales		
	N/mm^2	$kgf/2$ mm	$tonf/2$ in	N/mm^2	$kgf/2$ mm	$tonf/2$ in	g	J	kgf_m	ft_lbf	J	kgf_m	ft_lbf
SNG 24/17	371	37.8	24	232	23.6	15	17	13.6	1.4	10	12.2	1.26	9
SNG 27/12	417	42.5	27	278	28.3	18	12						
SNG 32/7	494	50.4	32	340	34.6	22	7						
SNG 37/2	571	58.3	37	386	39.4	25	2						
SNG 42/2	649	66.1	42	432	44.1	28	2						
SNG 47/2	726	74.0	47	463	47.2	30	2						

* Especificación Original, valores no obligatorios en itálica.

** Valores para 0.2% prueba de esfuerzo (Solo para información).

(Continúa)

TABLA 5.8. Ib.

MIN. RESISTENCIA AL ESFUERZO 0.2			
Grado	N/mm^2	kgf/mm^2 *	$tonf/in^2$ *
SNG 24/17	232	23.6	15
SNG 27/12	278	28.3	18
SNG 32/7	324	33.1	21
SNG 37/2	355	36.2	23
SNG 42/2	386	39.4	25
SNG 47/2	417	42.5	27

* Especificación Original.

TABLA 5.8.II

SUECIA SIS 14 07:1977											
Grado	Resistencia a la Tracción R _m min.			Resistencia al Esfuerzo R _{p0.2} min.			Alargamiento A.min. %	Valores al Impacto (Resiliencia)			Dureza NDB
	N/mm ² *	kgf/mm ²	tonf/in ²	N/mm ² *	kgf/mm ²	tonf/in ²		J *	kgf m.	ft lbf	
17-02	400	40.8	25.9	250	25.5	16.2	18	---	---	---	130-170
17-12	380	38.7	24.6	250	25.5	16.2	20	(At-20°C) 20	2	14.8	160 max.
17-15	350	35.7	22.7	220	22.4	14.2	22	(At-40°C) 20	2	14.8	150 max.
27-02	500	51.0	32.4	350	35.7	22.7	7	---	---	---	170-230
32-03	600	61.0	38.8	400	40.8	25.9	5	---	---	---	200-260
37-01	700	71.4	45.3	450	45.9	29.1	3	---	---	---	230-300

* Especificación Original, valores no obligatorios en itálica

TABLA 5.8.III.

EUA ASTM A536-72:1972									
Grado	Resistencia a la Tracción.				Resistencia al Esfuerzo				Alarga- miento. A. min.
	R_m min.				$R_p^{0.2}$ min.				
	N/mm^2 *	kgf/mm^2	$tonf/in^2$	lb_f/in^2 *	N/mm^2 *	kgf/mm^2	$tonf/in^2$	lb_f/in^2 *	
60-40-18	414	42.2	26.8	60 000	276	28.1	17.9	40 000	18
65-45-12	448	45.7	29.0	65 000	310	31.6	20.1	45 000	12
80-55-06	552	56.2	35.7	80 000	379	38.7	24.6	55 000	6
100-70-03	689	70.3	44.6	100 000	483	49.2	31.3	70 000	3
120-90-02	827	84.4	53.6	120 000	621	63.3	40.2	90 000	2
(80-60-03)	552	56.2	35.7	80 000	414	42.2	26.8	60 000	3
	*			*	*			*	

* Grado No estandar (Comunenta usados).

TABLA 5.8.IV

EUA SAE J4346*											
(ACERO MOLDEABLE DUCTIL AUTOMOTRIZ: 1970)											
Grado	Resistencia a la Tracción R_m , min.				Resistencia al Esfuerzo $R_{p0.2}$, min.				Alargam. A. min.	Dureza	Estructura.
	N/mm^2	kgf/mm^2	$tonf/in^2$	lb_f/in^2	N/mm^2	kgf/mm^2	$tonf/in^2$	lb_f/in^2	%	NDB *	
D4018	414	42.2	26.8	60 000	276	28.1	17.9	40 000	18	170 max.	Ferrita
D4512	448	45.7	29.0	65 000	310	31.6	20.1	45 000	12	156-217	Ferrita Perlita
D5506	552	56.2	35.7	80 000	379	38.7	24.6	55 000	6	187-255	Ferrita Perlita
D7003	689	70.3	44.6	100 000	483	49.2	31.3	70 000	3	241-302	Perlita
D08T**	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	Martenita.

* Estos hierros se especifican primeramente en dureza y estructura. Las propiedades mecánicas, solo para información.

** Templado y Revenido: La dureza es acuerdo entre vendedor y comprador.

TABLA 5.8.V.

URSS GOST 7293-54:1954											
Grado	Resistencia a la Tracción R_m mín.			Resistencia al Esfuerzo $R_p 0.2$, mín.			Alarga- miento %	Resiliencia Valores al Impacto (sin muesca)			Dureza NDB
	N/mm^2	kgf/mm^2 *	$tonf/in^2$	N/mm^2	kgf/mm^2 *	$tonf/in^2$		J/cm^2	$kgf/m/cm^2$ *	$ft lb_f/cm^2$	
VCh45-0	441	45	28.6	353	36	22.9	---				187-255
VCh50-1.5	490	50	31.7	372	38	24.1	1.5	14.7	* 1.5	10.8	187-255
VCh60-2	588	60	38.1	412	42	26.7	2.0	14.7	* 1.5	10.8	197-269
VCh45-5	441	45	28.6	324	33	21.0	5.0	19.6	+ 2.0	14.5	170-207
VCh-40-10	392	40	25.4	294	30	19.0	10.0	29.4	‡ 3.0	21.7	156-197

* Especimen 2cm X 2cm.
+ 1cm X 1cm. o 2cm X 2cm.
‡ 1cm X 1cm.

TABLA 5.8.VI

ALEMANIA ORIENTAL DIN 1693:1973																
Grado	Resistencia a la Tracción R _m min.			Resistencia al Esfuerzo R _{p0.2} min.			Alargamiento %	Valores al Impacto (Resiliencia)						Dureza NDB	Estructura.	
	N/mm ² *	kgf/mm ²	tonf/in ²	N/mm ² *	kgf/mm ²	tonf/in ²		Valor Promedio			Valor Individual					
								J*	kgf m	ft lbf	J*	kgf m	ft lbf			
GGG 40	400	40.8	25.9	250	25.5	16.2	15	---	---	---	---	---	---	---	120-180	Ferrita
GGG 50	500	51.0	32.4	320	32.6	20.7	7	---	---	---	---	---	---	---	150-240	Ferrita y Perlita
GGG 60	600	61.2	38.8	380	28.7	24.6	3	---	---	---	---	---	---	---	175-290	Ferrita y Perlita
GGG 70	700	71.4	45.3	440	44.9	28.5	2	---	---	---	---	---	---	---	210-320	Perlita
GGG 80	800	81.6	51.8	500	51.0	32.4	2	---	---	---	---	---	---	---	230-360	Perlita
GGG35-3	350	35.7	22.7	220	22.4	14.2	22	19	1.9	14.0	17	1.7	12.5	----	---	---
								*14	*1.4	*10.3	*11	*1.1	* 8.1	----	---	---
GGG40-3	400	40.8	25.9	250	25.5	16.2	18	16	1.6	11.8	14	1.4	10.3	----	---	---
								+14	+1.4	+10.3	+11	+1.1	+ 8.1	----	---	---

* (at -40°C)

+ (at -20°C)

TABLA 5.8.VII

ORGANIZACIÓN INTERNACIONAL PARA LA ESTANDARIZACIÓN ISO 1083:1976																
Grado	Resistencia a la Tracción R _m mín.			Resistencia al Esfuerzo R _{p0.2} mín.			Alargamiento A ₅ mín	Valores al Impacto (Resiliencia)						Dureza	Estructura.	
	N/mm ²	kgf/mm ²	tonf/in ²	N/mm ²	kgf/mm ²	tonf/in ²		%	Valor Promedio			Valor Individual				
									J*	kgf m	ft lbf	J*	kgf m			ft lbf
800-2	800	81.6	51.8	480	48.9	31.1	2	---	---	---	---	---	---	248-352	Perlita de Estructura Temperada	
700-2	700	71.4	45.3	420	42.8	27.2	2	---	---	---	---	---	---	229-302	Perlita	
600-3	600	61.2	38.8	370	37.7	24.0	3	---	---	---	---	---	---	192-269	Perlita y Ferrita	
500-7	500	51.0	32.4	320	32.6	20.7	7	---	---	---	---	---	---	170-241	Ferrita y Perlita	
400-12	400	40.8	25.9	250	25.5	16.2	12	---	---	---	---	---	---	207	Ferrita	
370-17	370	37.7	24.0	230	23.5	14.9	17	13	1.3	9.6	11	1.1	8.1	179	Ferrita	

* Especificación Original, valores no obligatorios en itálica.

DISCUSION Y CONCLUSIONES.

6.1 DISCUSION.

La clasificación de hierros aquí empleada es tan válida como cualquier otra, ya que se pudo haber utilizado cualquier otro criterio de los muchos ya existentes en la literatura, por lo que este tema no se somete a discusión.

Uno de los puntos básicos de este trabajo es la presentación de las diferentes teorías de nodularización, a este respecto podemos decir lo siguiente:

El número de teorías que tratan de explicar o determinar los parámetros bajo los cuales se pueda explicar la evolución del grafito hasta la forma esferoidal, es proporcional al número de científicos que se aventuran a hacer una aportación original sobre este tema.

A pesar de que la teoría de la tensión superficial da fundamentos más que suficientes para explicar la formación y estabilidad de los nódulos, así como su crecimiento, no es capaz de explicar los diferentes tipos de nódulos (por ejemplo nódulos dobles).

El hecho de que la alta energía interfacial (líquido grafito) hace que la forma más estable sea la esférica (de acuerdo al principio de estabilidad de GIBBS^[123,124]), le da gran valía a la teoría de la tensión superficial. Además se ha demostrado que en ausencia de elementos tensoactivos (como Mg y Ce) el plano basal del cristal de grafito presenta menor energía por lo que el crecimiento se efectúa en esa dirección. El Mg es el elemento tensoactivo más usado en la producción de hierros con grafito esferoidal, ya que en cierta concentración aumenta la tensión superficial del plano basal originando que el crecimiento se efectúe en la dirección perpendicular a éste. La variación de la ten

sión superficial del Mg se ve en la figura 6.1.1

En la necesidad de tratar de explicar la formación de los nódulos dobles se llega a la teoría de los contornos de fases, la cual sí explica tal fenómeno. Las pruebas científicas que han demostrado la validez de tal teoría son los experimentos con burbujeo de gases dentro del metal líquido que, aunque en presencia de elementos estabilizadores de carburos, se ha logrado obtener grafito esferoidal. Otro hecho que fundamenta esta teoría es el que al analizar químicamente los esferoides de grafito se detecta la presencia de Mg y O_2 que se ha identificado como crisolita ($3MgO_2 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$)⁽¹²⁵⁾, esto quiere decir que para formar tal compuesto es necesaria la presencia de O_2 y según la teoría en cuestión, el O_2 hace las veces de sustrato para la nucleación y crecimiento del esferoide de grafito. La contradicción a la que se llega al basarse en esta teoría para explicar la formación del grafito es que se ha demostrado que el oxígeno eleva la tensión superficial en el plano piramidal por lo que el grafito crece en dirección del plano basal originando grafito laminar. La teoría justifica este hecho diciendo que en realidad la burbuja de gas al rodearse de una capa de grafito, éste crece cada vez más y llega un momento en que la presión metalostática es tan elevada que provoca que la burbuja se colapse formándose así la laminilla de grafito. Luego entonces, ¿como, en base a tal argumento, se explica la obtención de esferoides?

En la respuesta a la pregunta anterior es donde probablemente, la teoría de la envolvente de austenita en combinación con la de los contornos de fases juegue un papel sumamente importante. Dicho papel sería que al rodearse el nódulo, inmediatamente después de su formación y sin que haya presentado gran crecimiento, se rodea por una capa de austenita, ésta serviría de protección del nódulo contra la presión ejercida por el metal. Así el nódulo podría desarrollar su forma esférica y bajo esta misma suposición se encontraría la justificación, en parte, de la teoría de la envolvente de austenita y suponiendo que el nódulo se for

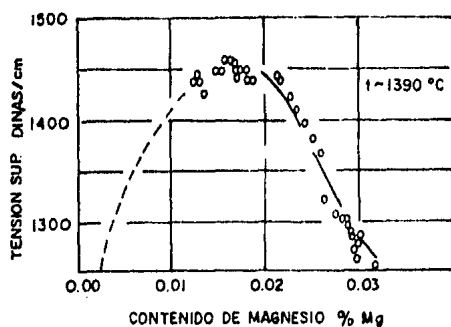
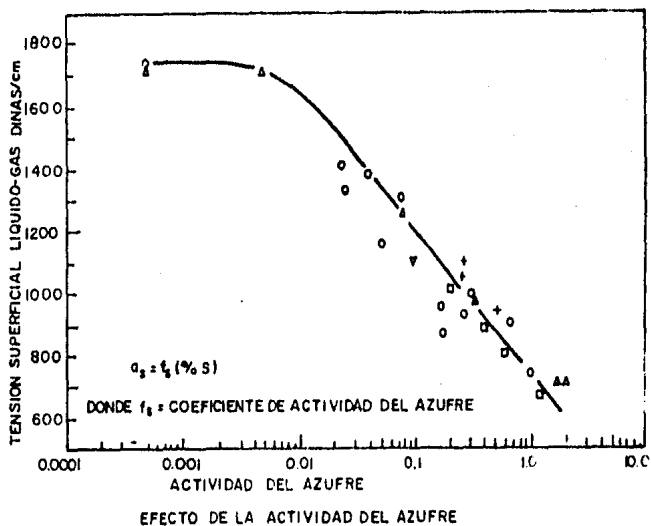


FIG. 6.1.1 EFECTO DEL AZUFRE Y EL MAGNESIO SOBRE LA TENSION SUPERFICIAL DEL HIERRO LIQUIDO

ma directamente del líquido.

Se utiliza el término de justificación en parte porque la teoría de la envolvente de austenita sostiene que el nódulo se origina debido a la disminución de la solubilidad del carbono en la austenita (saturada) al disminuir la temperatura del metal, originándose así, la precipitación del grafito dentro de la austenita.

La teoría de la formación indirecta se basa principalmente en la formación del siliciuro de hierro (Fe_3Si) desplazando al grafito del compuesto y en la descomposición de la cementita. Sin embargo una de las condiciones básicas para la descomposición de la cementita es un enfriamiento muy lento. Esto está en contradicción con el hecho de que es necesario un enfriamiento relativamente rápido para originar una mayor nucleación. Sin embargo, la descomposición de la cementita siempre se presenta cuando el enfriamiento es lento, por lo que ésta, más que una teoría es un fenómeno natural.

La teoría de los efectos electrostáticos tiene cierta validez ya que al suministrar energía al sistema (metal) definitivamente cambiará el comportamiento de la capa de valencia de los elementos presentes. Este hecho, indudablemente aumentará la energía libre del sistema lo que a su vez conduce a cambios en la energía superficial sustrato-líquido. Se puede llegar a la conclusión de que el efecto electrostático es la fuerza matriz para los cambios de energía superficial.

En cuanto a los diferentes procesos de nodularización aquí expuestos, podemos decir que aunque definitivamente no existe el proceso ideal que podría satisfacer todas las necesidades de una fundición en particular. Se pueden mencionar dos grupos cuya aplicación y adaptación en cualquier fundición pueden ser relativamente sencillos. Estos dos grupos son, el de nodularización en el chorro y el de nodularización en el molde. Se consideran estas dos porque ambos presentan muy poca o nula contaminación.

El grupo de nodularización en el chorro presenta una unidad de tratamiento relativamente sencilla y su diseño y construcción no requiere de equipo especial. Sin embargo la desventaja que éste presenta es que una vez diseñada la unidad para una capacidad de tratamiento determinada todas las variables quedan fijas, es decir, no existe posibilidad de cambio. Una posible solución es tener varias unidades diseñadas para diferentes capacidades de tratamiento que pudiesen utilizarse en cuanto se presente un cambio.

El proceso de nodularización en el molde presenta la ventaja de que no está sujeto a variaciones en cambios del tren de producción puesto que se puede implementar en un proceso de colado continuo de moldes. Cualquier tipo de variación puede solucionarse al modificar las características de la cámara de reacción del molde y el tipo de inserto a emplear. Probablemente el único problema que presente éste proceso es el tipo de inserto a emplear ya que su precio es más elevado que los nodularizantes granulares. Sin embargo puede compensarse el costo de nodularizante al aumentar la producción de piezas de hierro nodular. Otras ventajas que presenta éste proceso es la consistencia de resultados y la seguridad al personal de operación.

Los procesos de tratamiento en olla descubierta se excluyen de esta discusión debido a su alto grado de contaminación. Los de olla cubierta por la gran cantidad de maniobras en su operación. Los del convertidor por su elevado costo de equipo así como los sistemas de nodularización a presión.

Otro punto a considerar en la obtención del hierro nodular es el tipo de horno empleado para la fusión ya que éste influye notablemente en la esferoidización del grafito debido a la atmósfera imperante en la unidad^[126]. Debe tomarse en cuenta que bajo condiciones reductoras es más fácil obtener esferoides de grafito.

Considerando que el transporte difusional del Carbono en la fase líquida es mucho mayor que en la fase sólida se esperaría que el crecimiento del nódulo de grafito en contacto con el metal líquido sería mucho más rápido y,

en consecuencia, preferible al del crecimiento del nódulo rodeado por una capa de austenita que a su vez está rodeado por metal líquido.

Un factor que debe tomarse en cuenta es el molde de colada y sus características ya que en él se pueden presentar reacciones con los elementos aglutinantes (en caso de tratarse de molde de Arena) puesto que la mayoría de los aglutinantes orgánicos contienen Azufre, Oxígeno y Nitrógeno produciendo así grafito laminar en la superficie de la pieza. Este efecto puede eliminarse con adiciones de 0.02% de Ti y 0.02% de Ce como máximo. El efecto del Ti se debe a que con el N forma un compuesto muy estable e insoluble pero cuando el Ti está presente en concentración mayor a 0.02% promueve la formación del grafito laminar. La función del Ce es la de neutralizar el efecto del O₂ y el S. Otra forma de eliminar este problema es cambiar a moldeo en verde. El N en concentración mayor a 60 ppm puede formar grafito laminar y matriz perlítica⁽¹²⁷⁾. Esto está en completa contradicción con la teoría de los contornos de fases.

Como ya se vio en el capítulo de solidificación, la velocidad de enfriamiento posee una gran influencia sobre la forma final del grafito, así como la composición química. Cuando el contenido de Si es alto se puede obtener grafito esferoidal aunque la velocidad de enfriamiento sea mayor a 2°C/min.⁽⁶⁸⁾.

Para la obtención de determinadas propiedades mecánicas del hierro nodular es necesario considerar:

- a) La composición química y concentración de los diferentes elementos pero principalmente del Silicio.
- b) La cantidad de nódulos obtenidos que está en función de la desulfuración, nodularización, inoculación y velocidad de enfriamiento.
- c) El proceso total de solidificación que está en función de la tempe-

natura de vaciado, temperatura de nodularización e inoculación, temperatura de colada y el tiempo que transcurre entre la colada del molde y el desmoldeo de la pieza dando así oportunidad a que todas las transformaciones se efectúen.

6.2 CONCLUSIONES

1° De todas las teorías expuestas podemos decir que no es posible que una sola de ellas pueda explicar todos los cambios que se presentan en la formación de los nódulos de grafito, por lo que es posible que las diferentes teorías se apliquen de la siguiente forma:

- a).- Al suministrar energía al sistema (fusión) se presenta un cambio en los niveles energéticos de los elementos presentes (Teoría de los efectos electrostáticos).
- b).- Los cambios que se presentan debido al suministro de energía al sistema producen cambios en la energía superficial entre los diferentes elementos. A estos cambios debe añadirse la presencia de elementos tensoactivos tales como el Ce y el Mg que aumentan la tensión superficial en el plano basal del grafito provocando que el crecimiento se realice en dirección perpendicular a tal plano (teoría de la tensión superficial).
- c).- Como el grafito es muy blando, ciertamente necesita de una protección la cual podría ser la envolvente de austenita. Sin embargo esta no se formaría según la teoría de la envolvente de austenita, sino que al precipitar grafito y austenita (formando dendritas) directamente del líquido se crearía el medio ideal para la nucleación y crecimiento del grafito ya que las salientes de los brazos de las dendritas de austenita servirían de sustrato para la nucleación. Este proceso de precipitación, nucleación y crecimiento de grafito y austenita sería continuo hasta que, ya avanzada la solidificación, la austenita rodease

al nódulo inhibiendo así su crecimiento. Este hecho se justifica al observar los diferentes tamaños de nódulos cuando se varía la velocidad de enfriamiento puesto que a bajas velocidades de enfriamiento la cantidad de nódulos es menor pero el tamaño del nódulo es mayor. Con lo antes expuesto se establece que la teoría de los contornos de fases es muy posible que no aplique en la explicación de la formación del nódulo de grafito. En contradicción con lo anterior existe el hecho de la presencia de crisólita en el nódulo de grafito, sin embargo esta pudo formarse a partir del compuesto MgO y no de la burbuja de O_2 .

d).- Si suponemos que los puntos (a), (b) y (c) son ciertos, entonces se justifican las suposiciones de la teoría de la formación directa debido a la formación del siliciuro de fierro ya que al comparar la energía libre del carburo de fierro y el siliciuro de fierro a $1200^{\circ}C$ se ve que el más estable es el siliciuro provocando la precipitación del grafito.

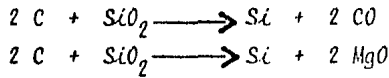
2° Cuando se emplea un agente nodularizante con Magnesio y Cerio y al analizar las energías libres de los diferentes compuestos formados a $1200^{\circ}C$, $1100^{\circ}C$ y $25^{\circ}C$ ^(128,129) se observa que el primer compuesto en formarse es el MgO , el segundo es el CeS , el tercero el MgS y el cuarto y menos probable es el FeS . Estos resultados pueden apreciarse en la siguiente tabla:

ENERGIAS LIBRES (KCAL/MOL) DE DIFERENTES⁽¹³⁰⁾
 COMPUESTOS A 1200, 1100 y 25°C.

Compuesto	T E M P E R A T U R A S		
	1200°C	1100°C	25°C
MgO	-209	-218	-272
CeS	-207	-212	-153
MgS	-125	-135	-134
FeS	- 35	- 37	- 64

- 3° En base a los datos presentados anteriormente podemos concluir que el Mg y el Ce son fuertes desoxidantes y desulfurantes.
- 4° Uno de los procesos más prometedores para el tratamiento de nodularización es el que se efectúa en el molde debido, principalmente, a su simplicidad de implementación y manejo así como su alta recuperación de Magnesio. Sin embargo dentro de las variantes que presenta este grupo podemos hacer las siguientes observaciones.
- a).- Cuando se emplea nodularizante granular la recuperación del Magnesio no es muy alta y la homogeneidad del tratamiento no es completa, además de perderse Magnesio en forma de MgO al adsorberse en las paredes del molde.
- b).- De todas las variantes de este proceso la que ha mostrado mejores resultados es la del inserto sólido vertical ya que la recuperación de Mg es muy elevada y homogénea.

5° Debe tomarse en cuenta la composición química de la carga ya que si se realiza una fusión con una carga baja en Silicio y el material refractario tanto del horno como de la olla contiene sílice, entonces se presentaran las siguientes reacciones:



Esto provocará que la vida del recubrimiento del recipiente sea muy corta. El objeto de mantener bajo el contenido de Silicio en la carga es el de poder utilizar mayor cantidad de retornos sin tener problemas de balance de Si ya que de no ser así, éste se elevaría cada vez más debido a la adición de Si tanto en el nodularizante como en el inoculante.

Se recomienda una concentración de inoculante tal que el silicio agregado quede en el rango de 0.5 a 0.75% después de la nodularización e inoculación.

- 6° A temperaturas muy elevadas de nodularización la recuperación de Mg disminuye por lo que se recomienda efectuar el tratamiento entre 1250 y 1350°C.
- 7° La cantidad de tierras raras a agregar debe ser del orden del 10% de la cantidad necesaria de Mg para la nodularización.
- 8° Otra forma de obtener hierro nodular es realizando la fusión bajo escoria básica originándose así condiciones reductoras. Debe tomarse en cuenta que el refractario empleado debe ser compatible con el tipo de escoria formada.
- 9° Respecto a la formación de carburos se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- a) La presencia de un elemento acentúa el efecto de otro. Como ejemplo la presencia de Cr y Mn que solos tienen cierto poder carburizante pero la interacción con ambos aumenta fuertemente el poder carburizante.
- b) A pesar de que el Vanadio es carburizante, en presencia de Ti su efecto es contrario.
- c) Cuando la desulfuración es deficiente y la concentración de Mn es baja (proporción Mn: S=1.7:1) se forma el FeS que se segrega hacia el centro de la pieza. Este compuesto (FeS) tiene una dureza muy elevada por lo que el centro de la pieza será más duro que la superficie, a este fenómeno se le conoce como "TEMPLE INVERTIDO".
- d) El exceso de agente nodularizante (cualquiera que sea) puede causar degeneración del nódulo produciéndose lo que se conoce como grafito estallado. También, como se ve en la figura 6.1.1, un exceso de Mg disminuye la tensión superficial del plano basal del grafito originando grafito laminar. Esto es considerando que el nódulo se forma en contacto directo con el líquido ya que aquí el crecimiento es mucho más rápido y probable.
- 10° Las propiedades mecánicas obtenidas son el resultado del proceso de solidificación y la influencia que ejercen los aleantes (Composición Química), por lo que es difícil aislar efectos individuales de cualquier tipo como son:
- Tamaño y Forma del grafito
 - Forma de las dendritas
 - Cantidad de células eutécticas

- Estructura de la matriz

sin embargo todas las investigaciones se efectúan con el fin de establecer cierto patrón de comportamiento al modificar determinados variables (p. ej. concentración de elementos). Se puede concluir que los nódulos de grafito en el hierro aumentan la resistencia y ductilidad y que pueden optimizarse al variar la forma del grafito. Estas variaciones pueden realizarse al hacer cambios en la composición química o en el proceso de solidificación.

11° De los elementos presentes en el hierro nodular el que parece tener mayor influencia en las propiedades mecánicas es el silicio, afectando al material de las siguientes formas:

- a) Al aumentar el contenido de Si en el hierro nodular aumenta la resistencia a la tracción y la dureza y disminuye el alargamiento debido al reforzamiento de la matriz ferrítica.
- b) Al aumentar el contenido de Si en una matriz perlítica provoca la disminución de la resistencia a la tracción debido a que el Si es promotor de la fase ferrítica la cual es menos dura que la perlita (fig. 6.2.1) pero aumenta el alargamiento.
- c) Al aumentar el contenido de Silicio se afecta la resistencia al impacto, aumentando la temperatura de transición como se ve en la figura 6.2.2.
- d) Cuando la matriz es perlítica debe cuidarse que el contenido de Si sea bajo ya que de lo contrario podría fragilizar la matriz.

Algunas de las propiedades del hierro fundido que se van afectados por la concentración del Silicio son las siguientes:

- a) Al aumentar la concentración de Si disminuye la solubilidad del

carbono en el hierro como puede apreciarse en la figura 6.2.3.

- b) Al aumentar la concentración de Si aumenta la fluidez y aumenta la formación de grafito eutéctico.
- c) Al precipitar mayor cantidad de grafito, debido a la alta concentración de Si, la cantidad de nódulos aumenta lo cual es favorable en secciones delgadas, pero en secciones gruesas el nódulo tiende a flotar hacia la superficie de la pieza.
- d) Alta concentración de Si favorece la formación de ferrita.
- e) Al aumentar el Si aumenta la cantidad de grafito eutéctico lo que provoca expansión que ayuda a contrarrestar las contracciones del hierro líquido al irse enfriando.

Para poder estar en equilibrio con las ventajas y desventajas que presenta el alto contenido de Si se recomienda se mantenga a éste en un máximo de 2.8%.

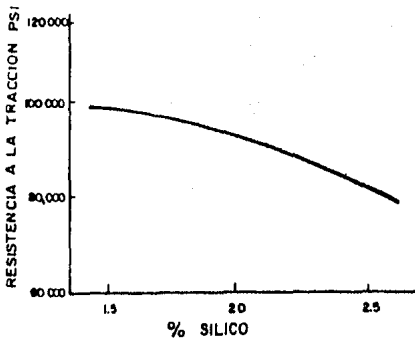


FIG. 6.2.1 EL SILICIO MUY ELEVADO PROMUEVE LA FORMACION DE FERRITA EN UNA MATRIZ PERLITICA DE COLADA, DISMINUYE LA RESISTENCIA A LA TRACCION

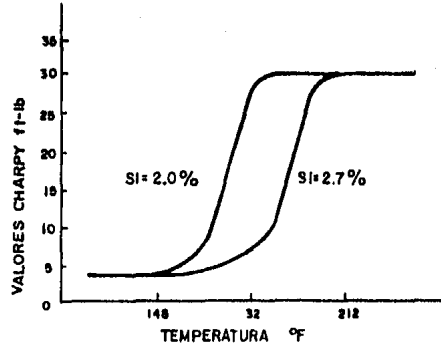


FIG.6.2.2 EL SILICIO AFECTA LAS PROPIEDADES DE IMPACTO DEL HIERRO NODULAR AL AUMENTAR LA TEMPERATURA DE TRANSICION

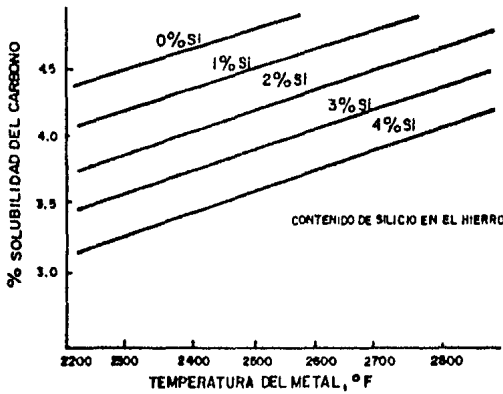


FIG. 6. 2.3 RELACION ENTRE SOLUBRIDAD DEL CARBONO, CONTENIDO DE SILICIO Y TEMPERATURA DEL METAL. LA SOLUBILIDAD DEL CARBONO SE VE AFECTADA POR EL CONTENIDO DE SILICIO

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- S.I. Karsay, Ductile Iron Production. State of the Art, Vol. 1, 1976, Quit-Fer et Titane Inc.
- 2.- L. Hegewisch, Obtención de Hierro Nodular por el proceso Sandwich, Moldeo y Fundición (SMF), No. 1, Agosto 1978, 17-20.
- 3.- C. Adey, D.R.P. applied for on Sep. 28, 1938.
- 4.- Apraiz Barreiro, Fundición, 1963.
- 5.- Ganguebin, Millis & Pilliny, Congres of AFS, 1949.
- 6.- H.D. Merchant, Recent Research on Cast Iron, Seminar in Detroit Mich., 1964.
- 7.- Y.M. Lajtin, Metalografía y tratamiento Térmico de los Metales, ed. Mir, 1977.
- 8.- R. Chávez, La obtención del hierro Nodular, Moldeo y Fundición, Año 2, No. 7, Agosto-Octubre 1979.
- 9.- H. Henke, Tratamientos térmicos de fundición con grafito Esferoidal, colada, Vol. II, No. 6, 1979.
- 10.- K.I. Vashenko & A.P. Rudoi, Surface Tension of Cast Iron, AFS Transaction, Vol. 70, 1962, 855-864.
- 11.- D.Pohl, E. Roos & E. Scheil, Effect of Free and Bound Magnesium on the Formation of Globular Graphite in Cast

Iron, Giesserei, Technischen Wissenschaft, Giesserei und Metallkunde, No. 27, 1960, 1513-1521.

- 12.- W. Patterson & D. Amman, The Theory of Spheroidal Graphite Crystallization, Giesserei. Tech.-Wiss, Giesserei und Metallkunde, No. 2, 1961.
- 13.- H.D. Merchant, Influence of Additions on the Structure of Flake Type Cast Iron, Recent Research on Cast Iron, 1964 pag. 1-17.
- 14.- J.H. Charbonnier & J.C. Margerie, Study of microsegregations in Iron-Carbon-Silicon Alloys of Variable Purity, Memoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie, 1963, 110-116.
- 15.- F.P. Rate & W.P. Wood, Segregation of Molybdenum in Phosphorus Bearing Alloyed Gray Iron Castings, Transaction of American Society of Metals, No. 35, 1945, 402-434.
- 16.- W. Patterson, D. Amman & S. Engler, Giesserei Tech-Wiss, Giesserei und Metallkunde, No. 10, 1958.
- 17.- H. Stadelmaier, "Über Sphärolitischebildung im Metallschmelzen, Metallkunde, No. 51, 1961.
- 18.- P.A.E. Niewland, Metallen, Giesserei, No. 18, 1953, pag. 333.
- 19.- S.I. Karsay & R.D. Schelling, Transaction of AFS, 1961, pag. 725.

- 20.- H.H. Stadelmaier, Zeitschrift für Metallkunde, Giesserei, Vol. 51. No. 10, 1960, pag. 601.
- 21.- A.W. Schneble & J. Chipman, Transaction AFS, VOL. 52, 1944, Pag. 113.
- 22.- E. Piwowarsky, Hochwertiges Gusseisen, 1951.
- 23.- S.I. Karsay, Hypothetical Considerations on the Role of Phase Boundaries During Graphitization, Transaction AFS, Vol. 75, 1962.
- 24.- J.D. Verhoeven & E.E. Huke, Electrotransport and Resistivity in Molten Bismuth-Tin System, Transaction of AIME, No. 227, 1963.
- 25.- A.E. Alexander & P. Johnson, Colloid Science, No. 1, 1949, Oxford at the Clarendon Press.
- 26.- H.D. Merchant, Metallography of Eutectic Cells in Cast Iron, Foundry, Feb. 1963, pag. 59-65.
- 27.- H. Morrogh & W. Oldfield, Iron and Steel Inst., Sep-Oct. 1969.
- 28.- H. Morrogh & W. Williams, Graphite Formation in Cast Iron and in Nickel-Carbon and Cobalt-Carbon Alloys, J. Iron Steel Institute, No. 155, 1947, pag. 31.
- 29.- E. Scheil und L. Hütter, Untersuchungen über der Kristallisation des Gusseisens mit Kugelgraphit, Arch. Eisenhüttenwesen, No. 4, 1953.

- 30.- A. Wittmoser, Zur Bildung des Kugelgraphits im Gusseisen, Giesserei, No. 38, 1951, pag. 469-572.
- 31.- W. Patterson & E. Scheil, Seminar Stuttgart Germany, May 1949.
- 32.- W. Oldfield & J. Humphreys, Formation of Nodular Graphite in Hypoeutectic Irons, BCIRA, No. 10, 1962.
- 38.- R. Dixon & D. Hinchley, Metal Treatment Processes using FMS Alloy, the British Foundrymen, August 1980.
- 39.- R. Forrest & F. Wolfensberger, Improved Ladle Treatment of Ductile Iron by Means of Tundisch Cover, Quit-Fer et Titane Inc., 1982.
- 40.- W. Simmons, Foundry Experiences with a Silicon Free Iron-Mg Nodulariser, The British Foundrymen, Vol. 75, Part 5, 1982.
- 41.- R. Barton, Magnesium Treatment Processes, BCIRA, Foundry Technology for the 80'S, University of Warwick, 1979.
- 42.- BCIRA Broadsheet 200, 1981, Magnesium Treatment Processes. Birmingham England.
- 43.- J. Anderson & D. Benn, Features of Tundisch Cover Treatment, Quit-Fer et Titane Inc., Montreal Canada, 1980, pag. 1-6.
- 44.- R. Dixon & D. Hinchley, S.G. Treatment Processes in 1982, The British Foundryman, Vol. 75, Part. 5, May 1982, pag. 6-8.

- 45.- C. Dunks, Stream Treatment for Processing Nodular Iron, The British Foundryman, May 1981.
- 46.- Información Confidencial, FOSECO Ltd., Foundries International Limited, Trade Mark.
- 47.- W. Holden & C. Dunks, The Practical Application and Economical Aspects of the Inmold Process in USA, Vol. 70, AFS Transaction, 1980.
- 48.- R. Dixon & D. Hinchley, Metal Treatment Processes using FSM, The British Foundryman, Aug. 1980.
- 49.- K Davis, R. Buhr, J. Magny, Disolution of MgFeSi Alloy during Inmold Treatment, AFS Transaction, Vol. 86, 1978.
- 50.- R. Madena, E. Natale, A. Prato & M. Remondino, Use of Solid Inserts of Spheroidizing Alloys for Production of "IN-Mold" Ductile Iron Castings, AFS Transaction, Vol.87, 1979.
- 51.- T.R. Evans, The Magnesium Injection Process for Ductile Iron, Modern Casting, No. 8, Vol. 50, 1966, pag 43-45.
- 52.- J. Dawson, Causes and Prevention of Carbide Formation in Nodular Iron, Foundry Trade Journal, No. 3195, Vol. 149, 1980.
- 53.- P.D. Merica, AIME Transaction, Vol. 125, 1937.
- 54.- G. Mireles, Caracterización de Inoculantes Nacionales para Hierro Gris, Tesis Licenciatura I.Q.M., UNAM, 1983.
- 55.- J. Briggs et al, Controlling Silicon Content in Ductile Iron, Foundry M& T, Sep. 1981, pag 100-108.

- 56.- A. Moore, AFS Transaction, Vol. 81, 1973, pag 268-271
- 57.- V.A. Izmailov et al, Russian Casting Production, 1971.
- 58.- N.M.L., Inoculation of Cast Iron, Techn. Journal, No. 1, Vol. 13, 1971.
- 59.- N. Remondino et al, International Cast Metals, Vol. 1, 1975.
- 60.- H.D. Merchant, Structure and Delineation of Eutectic Cells in Cast Iron, AFS Transactions, Vol. 70, 1962, 973-992.
- 61.- C. McAdam & L.M. Hogan, Acta Metallurgical, No. 23, 1975, pag. 345.
- 62.- R. Elliott, Eutectic Solidification, International Metals Reviews, No. 219, Sep. 1977, pag. 161-186.
- 63.- J. D. Schöbel, Untersuchung der Kugelgraphitbildung in Gusseisen, Dr. Ing. Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1961.
- 64.- C.R. Lopper Jr. & R.W. Heine, Graphite Formation During Solidification of Cast Iron, Transaction of AFS, Vol. 69, 1961, 583-600.
- 65.- S.I. Karsay, Fundamental Concepts of Graphitization, Seminar Detroit Mich., 1964.
- 66.- F. Neumann, H. Schenk & W. Patterson, The Influence of Residual Elements on the Solidification and Activity of Carbon and The Degree of Saturation in Cast Iron, Gissei, No. 47, Jan 1960, 25-32.

- 67.- F. Neumman & H. Schenk, Effects of Trace Elements on the Solubility of Carbon in Molten Iron Alloys with Reference to their Positions in the Periodic System, Gisserei, No. 14, 1962, 21-29.
- 68.- B. Lux, On the Theory of Nodular Graphite Formation in Cast Iron, AFS Cast Metals Research Journal, Vol. 8, No.1, 1972, 25-38.
- 69.- C.R. Lopper Jr. & R.W. Heine, The Solidification of Cast Iron with Spheroidal Graphite, Transaction of ASM, No.56, 1963, pag. 135.
- 70.- V. Pulsifer, Some Structural Considerations in Nodular Iron, AFS Transactions, Vol. 66, 1958.
- 71.- I. Ohnaka & T. Furusako, Calculation of Solidification of Castings by Matrix Method, Transaction ISIJ, Vol. 17, 1977, 410-418.
- 72.- E.D. Honders & N.P. Seah, Segregation to Interfaces, International Metals Reviews, Dec. 1977, pag. 262-301.
- 73.- P.R. Beeley, Foundry Technology, University of Leeds, ed. Butterworth & Co. Ltd., London, 1972.
- 74.- T. Rosenqvist, Principles of Extractive Metallurgy, ed. McGraw Hill, 1974.
- 75.- W.C. Johnson & H.B. Smartt, The Role of Interphase Boundary Adsorption in the Formation of Spheroidal Graphite in Cast Iron, Metallurgical Transactions A, Vol. 8A, Ap.1977, pag. 553-565.

- 76.- A. Riding & J.E. Cruzleski, Solute Distribution Around Graphite Nodules, AFS Cast Metals Research Journal, Dec. 1971, pag. 162-164.
- 77.- I. Hughes, Solidification of Cast Iron, Journal of The Australian Institute of Metals, No. 10, 1965.
- 78.- M. Decrop, Some Experiencies on the Nucleation of Graphite in Cast Iron, Fonderie, Vol. 247, 1966. pag. 330.
- 79.- A.P. Rosensteil, H. Bakkerus & H?B. Zeedjik, Heterogeneous Nucleation of Spheroidal Graphite Iron, Cast Metals Research Journal, Vol. 2, 1966, pag. 4.
- 80.- R.J. Warrick, Spheroidal Graphite Nuclei in Rare Earth on Magnesium Inoculated Irons, AFS Cast Metal Research Journal, Vol. 2, 1966, pag. 97.
- 81.- J.C. Percheron & L. Steptier, Nucleation of Graphite, Rév. Mét., Vol. 68, 1971 pag. 365-372.
- 82.- D.L. Ball, A Study over Graphite Nucleation in Nodular Iron, Modern Castings, Vol. 54, 1968, pag. 59-65.
- 83.- M.H. Jacobs et al, Identification of Heterogeneous Nuclei for Graphite Spheroids in Chill-Cast Iron, Metals Technology, March 1976.
- 84.- J.S. Pasad & W.C. Phelps, A Study of Solification of Fe-C-Si Alloys, Modern Castings, Vol. 50, 1966, pag. 155.
- 85.- C. Jolley, Segregation During Solidification of Nodular Cast Iron, Seminar, Brighton, 1968, pag. 242-250.

- 86.- I. Minkoff, Factors Affecting Growth of Spheroidal Graphite, Modern Castings, Vol. 41, 1962, pag. 66.
- 87.- W.W. Millins & R.F. Sekerka Mathematical Model of Graphite Growth, J. Appl. Phys., vol. 34, 1963, pag. 323-329.
- 88.- A. Chida & T. Totori, Foundry Pig Iron for the Production of Spheroidal Graphite, International Foundry Congress, Kyoto Japan, No. 27, 1968.
- 89.- R.L. Naro & J.F. Wallace, Trace Elements in Cast Iron, AFS Transactions, Vol. 77, 1968.
- 90.- E. Campomanes & R. Guller, The effect of Certain Carbide Promoting Elements on the Microstructure of Ductile Iron, AFS Transactions, Vol. 87, 1979, pag. 619-626.
- 91.- T. Watmough et al, Combined Effects of Selected Elements on the Properties of Ductile Iron, AFS Transactions, Vol. 79, 1971.
- 92.- Metals Handbook, Metallography Structures and Phase Diagrams, Vol. 8, 8ª edición, pag. 86-93.
- 93.- G.F. Ruff et al, Graphite Configuration in Cast Iron, AFS Transactions, Vol. 80, 1977, 167-170.
- 94.- E.R. Evans et al, Compacted Graphite Cast Iron and Their production by a Single Alloy Addition, International Cast Metals Journal, June 1976, pag. 13-18.
- 95.- P.C. Liv et al, Observations on the Graphite Morphology in Cast Iron, AFS Transactions, Vol. 88, 1980, pag. 97-118.

- 96.- J.F. Wallace, Control of Structure and Properties of Cast Iron in Permanent Molds, AFS Transactions, Vol. 72, 1970, pag. 239-250.
- 97.- T. Kimura et al, Rare Earths Siliced Additions to Cast Iron, AFS Transactions, Vol. 88, 1980, pag. 67-76.
- 98.- A.S. Amin & C.R. Lopper Jr. Cerium and Rare Earths in Ductile Cast Iron, AFS Transactions, Vol. 86, 1978, pag. 505-512.
- 99.- A. Hallawell & M.P. Wilkinson, Growth of Nodular Graphite, Iron Steel Institut, No. 203, 1965, pag. 834-835.
- 100.- BCIRA Broadsheet 161, Properties of Ferrite and Perlite in As-Cast Nodular Irons Estimated from Microstructures, Vol. 25, 1977, Birmingham England.
- 101.- E. Campomanes, A Quantitative Relationship Between Carbon and Silicon in Ductile Iron, AFS Transactions, Vol. 88, 1980, pag. 257-264.
- 102.- D.M. Stefanescu, Barium in Inoculating Alloy and Magnesium Treatment Alloys for Cast Iron, Giessereipraxis, 1975, pag. 334-341.
- 103.- Miller & Co., The Ductile Iron Process, Compendium IV, 1972, pag. 232.
- 104.- J.M. Dong, W.A. Henning & J.R. Ward, Effects of Barium-Cerium Combinations in Magnesium-Ferrosilicon on Ductile Iron, AFS Transactions, Vol. 88, 1978, pag. 163-168.

- 105.- K.Kita, T. Nakamura & K. Sakai, Effects of Pig Iron and Steel Scrap Melting on the Properties of Spheroidal Graphite Cast Iron, Transactions ISJI, Vol. 19, 1979, pag. 562-568.
- 106.- The Ductile Iron Process, Editorial A.F. Spengler, Compendio V, Miller & Company, 1978, pag. 1-3.
- 107.- Source Book on Ductile Iron, Editorial A.H. Rausch, American Society for Metals, 1977, pag. 34-43.
- 108.- W.C. Johnson & B.V. Kovacs, The Effect of Additives on the Eutectoid Transformation of Ductile Iron, Metallurgical Transactions A, ASMMS of AIME, Vol. 9A, Feb. 1978, pag. 219-229.
- 109.- J. Smith, L. Brown & H.L. Marcus, The Influence of Microstructure on the Fracture of Ductile Iron, AFS Transactions, Vol. 88, 1980, pag. 427-436.
- 110.- BCIRA Broadsheet 157-2, Stress/Strain Behaviours of Nodular and Malleable Cast Irons, Jun. 1981, Birmingham England.
- 111.- R.N. Shenoy & V. Panchanathan, Influence of Thermal Parameters on the Soundness of Ductile Iron Castings, AFS Transactions, Vol. 87, 1979, pag. 477-484.
- 112.- G.F. Ruff & B.K. Dashi, Relation Between Mechanical Properties and Graphite Structure in Cast Iron (Part II), Modern Casting, July 1980, pag. 70-74.
- 113.- A.G. Fuller, Evaluation of the Graphite Form in Perlitic Ductile Iron by Ultrasonic and Sonic Testing and the Effect of Graphite Form on Mechanical Properties, AFS Transactions, Vol. 85, 1977, pag. 509.

- 114.- A.G. Fuller, Effects of Graphite Form on Fatigue Properties of Pearlitic Ductile Iron, AFS Transactions, Vol. 85, 1977, pag. 527.
- 115.- M. Sofue, S. Okada & T. Sasaki, High Quality Ductile Iron with Improved Fatigue Strength, AFS Transactions, Vol. 86, 1978, pag. 173.
- 116.- G.N.J. Gilbert, Ductility of Ductile Irons with Special Reference to Impact Properties, Engineering Properties and Performance on Modern Iron Castings, BCIRA, Birmingham England, 1970, pag. 149.
- 117.- C.R. Loper, Processing and Control of Ductile Cast Iron, AFS Transactions, Vol. 77, 1969, pag. 1-10.
- 118.- M.M. Shea, Influence of Cooling Rate and Manganese and Copper Content on Hardness of As-Cast Ductile Iron, AFS Transactions, Vol. 86, 1978, pag. 7-12.
- 119.- BCIRA, Broadsheet 141, Counting Nodules in Nodular and Malleable Irons, 1976, Birmingham England.
- 120.- N.E. Church, Magnesium-Cerium Combinations in Cast Iron, AFS Transactions, Vol. 81, 1973, pag. 301-308.
- 121.- G.F. Ruff & T.C. Vert, Investigation of Compacted Graphite Iron Using a High Sulfure Gray Iron Base, AFS Transactions, Vol. 87, 1979, pag. 459-464.
- 122.- BCIRA Broadsheet 156-1, Specifications for Nodular (S. G.) Cast Irons British and Foreign, 1978, Birmingham England.

- 123.- J.W. Gibbs, The Collected Works of Gibbs, Vol. I, New Haven, Yale University Press, 1948.
- 124.- J. Keveryan & H.F. Taylor, Effects of Gaseous on Solid Additions Elements on Surface Tension on Contact Angle of Various Iron-Carbon Alloys, AFS Transactions, Vol. 65, 1957, pag. 212.
- 125.- P.F. Wieser, C.E. Bates & J.F. Wallace, Mechanism of Graphite Formation in Iron-Silicon-Carbon Alloys, MFS Monograph, ed. by H.J. Heine Tech. Directory, 1967, Cleveland Ohio.
- 126.- T. Nakazima & M. Ishihara, Influence of Melting Unite on Spheroidal Graphite, Mitsubishi Juko Giha, Vol. 10, 1973, pag. 59.
- 127.- F. Martin & S.I. Karsay, Localized Flake Graphite Structure as a Result of a Reaction Between Molten Ductile Iron and Some Components of the Mold, AFS Transactions, Vol. 87, 1979, pag.221-226.
- 128.- T. Rosenqvist, Principles of Extractive Metallurgy, 1976, Editorial Mc Graw-Hill.
- 129.- T.A. Engh et al, Thermodynamics of the reaction Between Magnesium and Sulpur in Carbon Saturated Iron at 1260°C, Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol. 8, 1979, pag. 195-198.
- 130.- O. Kubaschewsky & C.B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 5° edition, Pergamon Press, June 1981.