

3
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMEN DE TITULACION
FAC. DE QUIMICA

INFLUENCIA DEL AZUFRE Y DEL MAGNESIO
EN LA NODULARIDAD DEL HIERRO DUCTIL

TESIS MANCOMUNADA

QUE PRESENTAN :

JOSE LUIS BECERRIL RECIO
FRANCISCO JAIMES GUTIERREZ

PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

MEXICO, D. F. A 15 DE MAYO DE 1992



FALLA DE ORIGEN



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.

1	Introducción.	1
2	Revisión bibliográfica.	2
2.1	El diagrama Fe-Fe ₃ C-C.	2
2.1.1	Solidificación del hierro blanco.	4
2.1.2	Solidificación del hierro gris.	6
2.2	El hierro nodular.	7
2.3	Mecanismos de solidificación.	9
2.3.1	Crecimiento del grafito esferoidal en aleaciones hipoeutécticas.	15
2.3.2	Crecimiento del grafito esferoidal en aleaciones hipereutécticas.	16
2.3.3	Crecimiento del grafito esferoidal en aleaciones eutécticas.	18
2.3.4	Modelo de la adsorción superficial.	21
2.4	Elementos aleantes.	23
3	Naturaleza del problema.	28
4	Desarrollo del trabajo.	32
4.1	Descripción del proceso.	32
4.1.1	Proceso de esferoidización.	33
4.2	Selección y técnica de evaluación de las muestra.	34

5	Discusión y resultados.	36
5.1	Presentación de datos.	36
5.2	Resultados.	44
6	Conclusiones.	58

Apéndice 1: Mecanismo de desulfuración del CaC_2 .

**Apéndice 2: Cálculo termodinámico del azufre y
magnesio en solución en el hierro.**

**Apéndice 3: Especificaciones para la evaluación
metalográfica.**

Apéndice 4: Morfología del grafito.

Bibliografía.

Prólogo.

En la actualidad el proceso de fabricación de hierro nodular es bien conocido, de tal forma que se han establecido, de manera práctica, porcentajes para los principales elementos que afectan de una manera notable el proceso de nodulación del grafito, contrando especial interés en el azufre y el magnesio.

Para el azufre se ha establecido un contenido máximo de 0.020% en el hierro base y para el magnesio un valor residual de 0.030% - 0.050%.

El problema de la desulfuración hasta niveles de 0.020% o menores, resulta realmente serio en procesos en los cuales se desulfura directamente en el horno donde se prepara el hierro base, y donde el uso del arrabio soplado ha sido descontinuado a causa de las políticas de reducción de precios.

El proceso de desulfuración es entonces realizado únicamente por la adición de CaC_2 . La eficiencia de la reacción de desulfuración resulta ser sumamente baja (10%-20%), en consecuencia se eleva el consumo de agente desulfurante originando problemas colaterales, tales como el incremento en el tiempo de permanencia del metal en el horno a altas temperaturas, disminución de la vida media del refractario (hasta 1/4 de la promedio), retardo de metal listo para vaciar en la línea de producción, etc. resultando en general en un aumento al costo de fabricación del producto terminado.

En muchos casos, al no alcanzarse los niveles de azufre requeridos en el hierro base, se requiere de una redesulfuración agravando la situación antes mencionada.

El objetivo del presente trabajo consiste en introducir el concepto de magnesio en solución en sustitución del comúnmente

usado magnesio residual, estableciendo formalmente su diferencia en función directa del contenido de azufre presente en la pieza.

Este trabajo se realizó en la planta de fundición de la compañía automotriz Ford Motor Company, donde se fabrica hierro nodular en hornos de inducción de 8.5 ton. y se utiliza como agente desulfurante CaC_2 en su forma comercial 14ND.

El trabajo consiste en la selección de un conjunto de muestras destinadas a la fabricación de cigueñales en hierro nodular, producidos por el método flotret*. Estas muestras tienen contenidos de azufre por arriba y abajo de 0.020%, antes del tratamiento de esferoidización.

Estas muestras se caracterizaron metalográficamente, determinando para cada una de ellas: nodularidad, área de las partículas nodulares y densidad.

Con objeto de conocer el efecto de la composición química sobre las características antes mencionadas, se determinó la composición del azufre inicial (antes de tratamiento), del azufre residual (después de tratamiento) y se calculó el contenido de azufre en solución en base al producto de solubilidad del MgS . De la misma manera se determinó la composición química del magnesio residual y se calculó el contenido de magnesio en solución.

Para evaluar la propuesta del magnesio en solución como el parámetro efectivo de control en la práctica de fabricación de hierro nodular, se construyeron gráficas comparativas del magnesio residual y en solución vs nodularidad, encontrándose que el magnesio en solución requerido para obtener una nodularidad del 75% es 0.033%.

De esta manera se establece que para nuestro proceso, el porcentaje mínimo requerido de magnesio en solución es de 0.035, para asegurar la nodulación del grafito y evitar rechazo por nodularidad fuera de especificación en las piezas.

Finalmente se presenta la propuesta de que el hierro base que tenga un contenido de azufre mayor a 0.020%, no sea redesulfurado, sino que en base a los planteamientos del trabajo realizado, se calcule la cantidad de magnesio requerido para neutralizar el azufre presente en el hierro base y asegurar por lo menos un 0.035% de magnesio en solución para efectos de nodulación.

En base a los resultados obtenidos del proceso, se elaboraron las gráficas de operación necesarias para llevar a cabo el control del proceso de nodulación del grafito.

1. Introducción

A más de cuatro décadas del descubrimiento del hierro nodular, en Inglaterra por la compañía BCIRA y en Estados Unidos por la compañía INCO, hoy nos encontramos ante la multitud de conocimientos acumulados durante ese periodo de tiempo, y no obstante aún resulta difícil de explicar el proceso de formación de los nódulos de grafito; de hecho aun no hay nada establecido como único verdadero.

Así mismo el desarrollo de los métodos y materiales utilizados en la fabricación del hierro esferoidal fué vertiginoso y en el inicio sin una fundamentación en una teoría de soporte estable, los fundidores de la época se aventuraron a probar suerte acoplando el sistema original a cada una de sus condiciones particulares, dando como resultado una serie de procesos y unidades de tratamiento diferentes. También se encontro que el tratamiento con magnesio resultaba ser el más conveniente desde el punto de vista comercial.

Las bondades que presenta el hierro nodular en comparación a los hierros grises y maleables y aún ante los aceros al bajo carbono han provocado la sustitución de piezas fabricadas en estos materiales y hoy en día la fabricación de hierro esferoidal ha alcanzado altos niveles de producción, inclusive desplazando a algunos de estos materiales.

Las propiedades del hierro esferoidal que marcan la diferencia con otros materiales, son el resultados de un estricto control de las técnicas de preparación y tratamiento del hierro base. Dentro del proceso de fabricación del hierro

esferoidal se ha establecido un especial control sobre los contenidos de azufre y magnesio. Uno de los efectos del magnesio inicialmente encontrados fué el de la desulfuración, por esto es necesario que el hierro a ser tratado tenga un bajo contenido de azufre, pues contenidos elevados de azufre provocan un consumo adicional de magnesio, elevando el precio y complicando el proceso de fabricación.

En la actualidad las técnicas de tratamiento y producción de hierro esferoidal juegan un papel preponderante para la obtención de un producto de alta calidad a costo razonable, es por eso que la preparación del hierro base, la selección de la unidad de tratamiento, la flexibilidad de las unidades de fusión y tratamiento del hierro base, así como el control del proceso, los métodos de evaluación y las consideraciones ambientales; deben ser aspectos cuidadosamente establecidos y controlados para el aseguramiento de la primicia costo-calidad del producto.

El presente trabajo parte del principio de que el magnesio primero desulfura y luego noduliza el grafito. Cuando no consideramos el azufre presente en el hierro base, el magnesio consumido para su neutralización significa una pérdida para el magnesio ocupado en nodulizar. Partiendo del cálculo de magnesio y azufre en solución, se determinó que el azufre en solución es prácticamente cero, esto significa que el azufre residual esta casi en su totalidad combinado con el magnesio en forma de MgS . Esta consideración nos llevó a determinar el magnesio efectivo para la nodulación del grafito, encontrando que el magnesio en solución resulta ser el parámetro efectivo para controlar el proceso de nodulación.

Finalmente, se encontró que para cumplir con la especificación mínima de nodularidad (75%), se requiere de 0.035% de magnesio en solución.

2. Revisión bibliográfica

2.1 El diagrama Fe-Fe₃C-C

Las aleaciones multicomponentes Fe-C-X, son aleaciones ricas en carbono, donde las dos principales estructuras eutécticas que se presentan en el estado sólido son:

1. Cuando la solidificación ocurre de acuerdo al diagrama metaestable, Fe-Fe₃C, se forma el eutéctico hierro- γ (austenita transformada)-Fe₃C, resultando la formación de hierro blanco (carburo de hierro ó cementita).

2. Cuando la solidificación sigue el diagrama estable Fe-grafito (una significativa cantidad de silicio es necesaria y un enfriamiento lento de la aleación), resultando la formación de hierro gris a partir del eutéctico formado, hierro- γ (austenita transformada) - grafito.

La formación de estos dos eutécticos depende básicamente de la composición del metal, velocidad de enfriamiento y tratamiento del metal. Es posible la solidificación de una mezcla de estos dos tipos de hierros (blanco-gris).

Estos tipos de hierros son muy diferentes entre sí respecto a sus propiedades mecánicas tales como resistencia a la tracción, ductilidad y dureza, variando en grandes intervalos los valores respectivos de cada hierro. Esta diferencia es debida básicamente al tipo y cantidad de eutéctico formado durante la solidificación.

La figura 1, muestra el diagrama Fe-Fe₃C-C (ref. 19), donde las líneas continuas representan el estado metaestable de la aleación y las líneas punteadas el estado estable.

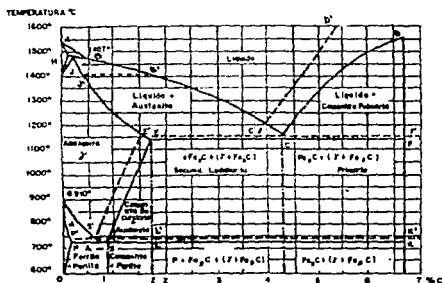


Fig. 1 Diagrama Fe-Fe₃C-C

2.1.1 Solidificación del hierro blanco

La solidificación de las fundiciones blancas sigue el diagrama metaestable (Fe-Fe₃C), donde se aprecian las fases y estructuras de las aleaciones con contenidos de carbono que van desde 2.00% a 6.67%.

A la primera fase en cristalizar se le llama primaria y cristaliza directamente del líquido, iniciando su precipitación a partir de la línea B'CD, llamada líquido.

La solidificación ó cristalización primaria se lleva al cabo dentro de la zona limitada por las líneas B'C-EC para aleaciones hipoeutéticas ($2.0 < \%C < 4.3$), formándose austenita primaria con composición variable a lo largo de la línea J'E.

La zona comprendida entre las líneas CD-CF corresponde a las aleaciones hipereutéticas ($4.3 < \%C < 6.67$), formándose cementita

primaria.

Con un contenido de 4.3% C y una temperatura de 1147 °C, tenemos una condición de equilibrio metaestable trifásico, donde todo el líquido se transforma a austenita y cementita formando el eutéctico llamado ledeburita.

La transformación secundaria es una transformación en el estado sólido que se inicia a partir de la línea ECF llamada solidus y termina en la línea P'K'.

Por debajo de la línea ECF y hasta LK, las fundiciones se encuentran en equilibrio metaestable bifásico y según su composición se obtienen estructuras diferentes.

Aleaciones hipoeutécticas. A consecuencia de la cristalización secundaria en la zona de temperaturas comprendida de 1147 °C - 723 °C, la austenita disminuye su solubilidad de carbono de acuerdo a la línea ES, precipitando a partir de esta cementita secundaria. A 723 °C toda la austenita restante se convierte a perlita (ferrita-cementita). Por debajo de los 723 °C estas estructuras presentan ledeburita transformada, perlita y cementita secundaria.

Aleaciones hipereutécticas. Por debajo de 1147 °C y como consecuencia de la cristalización primaria se tienen cristales de cementita primaria y ledeburita. A partir de la cristalización secundaria y por debajo de 723 °C, estas fundiciones tienen en su estructura cementita primaria y ledeburita transformada, que está constituida de cementita secundaria, cementita eutéctica y perlita.

Aleación Eutéctica. Durante el enfriamiento desde la temperatura eutéctica (1147 °C), y hasta la eutectoide (723 °C), la austenita existente en la ledeburita forma cementita secundaria. En la línea PSK, como resultado de la transformación eutectoide, se forma perlita. Por debajo de la temperatura eutectoide la ledeburita transformada está constituida por cementita eutéctica y secundaria, y perlita.

2.1.2 Solidificación del hierro gris

La característica distintiva de estos hierros es el grafito precipitado en forma libre. La aparición del grafito es debida a la formación directa a partir del líquido (centros de nucleación favorecen este evento), y a la inestabilidad del carburo de hierro, en algunas circunstancias, descomponiéndose según la siguiente reacción :



El grafito precipita en forma laminar, ver apéndice 3.

En la mayoría de las fundiciones grises, parte de las transformaciones se realizan en el diagrama estable (a temperaturas superiores de 900 C), y parte en el metaestable,

En los procesos de solidificación correspondiente al diagrama estable, la precipitación del grafito puede realizarse en zonas y a temperaturas parecidas a las correspondientes a la cementita precipitada según el diagrama metaestable. En aleaciones hipereutécticas se forma grafito primario según la línea C'D', luego se puede formar grafito a la temperatura eutéctica, al continuar el enfriamiento, se precipita grafito según la línea E'S' y, finalmente, a la temperatura eutectoide la austenita se transforma en ferrita y grafito.

La formación de constituyentes que corresponden a las transformaciones eutectoide y proeutectoide, son reguladas por procesos más complicados que los que rigen a las fundiciones blancas. En general podemos decir que la aparición de una estructura ferrítica, perlítica o combinación de ambas en diferentes proporciones, depende directamente de la influencia de elementos aleantes que favorecen la formación de tal o cual constituyente; así como la velocidad de enfriamiento de la aleación.

2.2 El hierro nodular

El hierro nodular es una fundición en la cual el grafito se presenta en forma de esferoides en lugar de hojuelas como ocurre en el hierro gris o de nódulos irregulares como en el hierro maleable. Esta característica distintiva del hierro nodular ejerce gran influencia sobre las propiedades mecánicas del material, como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 1
Comparación de propiedades mecánicas de
diferentes materiales.

Material	Resistencia a la Tracción (Kpsi)	% de Alargamiento
Aceros bajo carbono	60 - 100	19 - 30
Hierro nodular	60 - 120	2 - 18
Hierro con grafito compactado	45 - 75	1 - 6
Hierro gris	20 - 60	<15

Los nódulos o esferoides de grafito se encuentran inmersos en una matriz que puede ser ferrítica, perlítica o combinaciones en cualquier proporción de ambas, también se pueden presentar matrices martensíticas o bainíticas (dependiendo de las condiciones de enfriamiento).

Las tablas 2 y 2', muestran las características correspondientes en cuanto a matriz y propiedades mecánicas

para el hierro nodular según la norma de especificación de la Sociedad de Ingenieros Automotrices (Society of Automotive Engineers), SAE J 434b.

Tabla 2.
Microestructuras, según especificación SAE J 434b.

Tipo	Ferrita	Perlita	Martensita Revenida	Carburos
D 4018	90% mín.	10% max.		3% max.
D 4512	40% mín.	60% max.		10% max.
D 5506	50% max.	50% mín.		10% max.
D 7003	20% max.	80% mín.		3% max.
DQ & T	10% max.	10% max.	80% mín.	3% max.

Tabla 2'.
Propiedades mecánicas, según especificación SAE J 434b.

Tipo	Rango de durezas B.H.N.	Resistencia a la tensión Kpsi.	Límite de fluencia Kpsi.	Alargamiento en %	Módulo de elasti- cidad
D 4018	170 max.	60	40	18	22
D 4512	156-217	65	45	12	22
D 5506	187-225	80	55	6	22
D 7003	241-302	100	70	3	22
DQ & T	especificado por comprador.				

2.3 Mecanismos de solidificación

Es sabido que la naturaleza del eutéctico (matriz), y la forma del grafito determinan todas las propiedades de los diferentes tipos de hierros (excepto los que reciben tratamiento térmico). La forma del grafito puede variar de laminar, pasando por compactado/vermicular, hasta esferoidal o nodular; dependiendo en todos los casos de tres factores: 1) composición química del metal, 2) condiciones térmicas de solidificación y 3) nucleación y crecimiento.

Para expresar la influencia cuantitativa de las variables de una fundición sobre la solidificación, es necesario evaluar los efectos del gradiente de temperatura (G), y velocidad de crecimiento (R), en la interfase sólido-líquido de una aleación.

La relación G/R , o el producto $G \cdot R$ (velocidad de enfriamiento), son parámetros significativos en los procesos de solidificación. El efecto de la relación G/R se muestra en la figura 2. Cuando la relación G/R es pequeña (condición para formar esferoides de grafito), o cuando un sobreenfriamiento se incrementa, la interfase de solidificación cambia de planar a celular y enseguida a dendrítica. Eventualmente, cuando una nucleación heterogénea ocurre delante de la interfase sólido-líquido (independiente a la nucleación), resulta una interfase irregular debida a una nueva nucleación y crecimiento de granos lejos de la interfase. Este último tipo de solidificación es característico de aleaciones eutécticas (austenita-grafito).

En conclusión podemos decir que la forma del grafito está determinada por la estabilidad de la interfase sólido-líquido durante el proceso de solidificación (ver fig. 3), donde dicha estabilidad está controlada por la presencia de algunos elementos que ejercen gran influencia sobre ella, tal es el caso del azufre y magnesio.

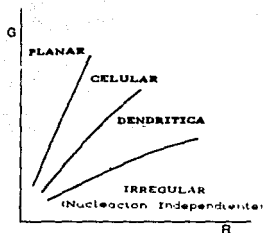


Fig. 2. Influencia de la relación G/R , sobre la morfología de la interfase; a) planar, b) celular, c) dendrítica y d) irregular.

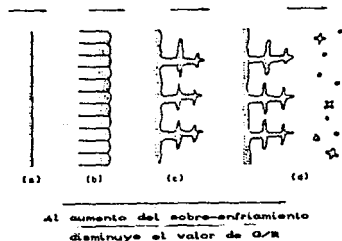


Fig. 3 Condiciones térmicas asociadas con la secuencia de solidificación.

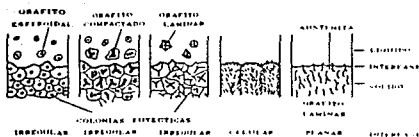


Fig. 4 Formas del grafito que resultan durante la solidificación de las interfases.

De los tres factores que afectan el tipo de estructura y forma de grafito que resultan de la solidificación de las aleaciones Fe-C-X, restan por analizar dos: nucleación y crecimiento y composición química. La segunda se revizará más adelante, en la sección "Efecto de los elementos aleantes".

En un proceso de nucleación, se crea o genera una región de una nueva fase dentro de otra fase. Asociada con tal evento se encuentra la formación de un límite que separa las dos fases. Por otro lado, hay siempre un tamaño de partícula crítico, sobre el que la nueva partícula se vuelve estable.

En aleaciones líquidas Fe-C-X con contenidos elevados de carbono (>3.5%), se dice que se tiene un sistema coloidal, con microgrupos de carbono dispersos en el hierro líquido, y aunque la naturaleza de estos microgrupos no es clara, se puede explicar la presencia de estos agregados por el hecho de que la disolución total del carbono ocurre por arriba de los 4000 C.

Lo anterior sugiere que estas agrupaciones de carbono sin disolverse actúan como centros de nucleación para el grafito, siempre y cuando superen el tamaño crítico para hacerlo.

Un calentamiento elevado del líquido, aparentemente destruye los núcleos, simplemente evita su crecimiento por arriba del tamaño crítico, consecuentemente el número de celdas eutécticas disminuye.

La nucleación homogénea es improbable en aleaciones Fe-C-X, debido a que un sobre-enfriamiento típico es mucho menor que el requerido para que se active la nucleación homogénea teórica.

Adicionalmente a la generación de centros de nucleación debida al sobre-enfriamiento o a los microgrupos de partículas de carbono, se suma la aportación de ciertos compuestos tales como: óxidos, silicatos, sulfuros, nitruros, carburos y compuestos intermetálicos, que favorecen la formación de la nueva fase, es decir, actúan como centros de nucleación.

Estudios efectuados con el microscopio electrónico de barrido (MEB), han revelado que numerosos tipos de compuestos integran el núcleo de los esferoides de grafito. Esto hace pensar que dichos compuestos pueden actuar como centros efectivos para la nucleación del grafito. Algunos de estos compuestos reportados son los siguientes: $x\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ref. 1), $x\text{MgO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{MgS}$, $x\text{MgO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$, $x\text{MgO} \cdot y\text{SiO}_2$ (ref. 2), MgS (ref. 3), Te-Mn-S (ref. 4), y Sulfuros de lantano (ref. 5).

Jacobs, Law, Melford y Stowell (ref. 6), en su trabajo para determinar la naturaleza de los sustratos de los esferoides de grafito concluye que estos sustratos son inclusiones de naturaleza duplex, constituidos de sulfuros-óxidos, con un diámetro de $1\mu\text{m}$, donde el núcleo es probablemente de Ca-Mg ó sulfuros de Ca-Mg-Sr , cubierto de una capa formada por óxidos complejos (Mg-Al-Si-Ti).

Estas observaciones que sustentan la teoría de nucleación del grafito esferoidal, determinan que el proceso de nucleación empieza con la formación de sulfuros complejos que sirven como núcleos para los óxidos complejos y estos a su vez para el grafito.

Por otro lado, otros investigadores (ref. 7), han reportado que la presencia de dichas inclusiones en los esferoides de grafito no se presentan en todos éstos, concluyendo que la presencia de estas inclusiones como centros de nucleación para

el grafito es de naturaleza muy incierta.

A continuación se explica el proceso de crecimiento para el grafito.

El grafito es un cristal fasetado, limitado por planos de bajos índices. La cristalización del grafito normalmente se observa que se presenta en los planos (0001) y $(10\bar{1}0)$. la estructura cristalográfica es hexagonal y las posibles direcciones de crecimiento son a lo largo de los ejes A y C. El plano basal del prisma posee una alta energía donde las impurezas se adsorben preferencialmente mientras que la resistencia y la dureza son mayores sobre la dirección C del cristal.

La fig. 5, muestra el cristal del grafito el cual esta limitado por los planos (0001) y $(10\bar{1}0)$; donde el arreglo hexagonal de los atomos dentro del plano (0001) se encuentra limitado por las caras $(10\bar{1}0)$.

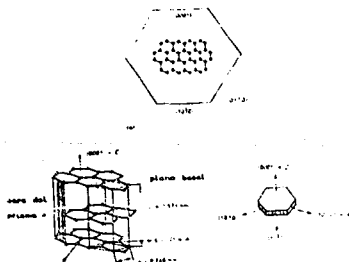


Fig. 5 (a) Estructura cristalina del grafito
(b) Estructura hexagonal de una celda

La formación de esferoides de grafito durante la solidificación de las aleaciones Fe-C-X esta en función de su composición química, es decir, un mecanismo diferente actúa sobre la formación de grafito en aleaciones hipoeutécticas, eutécticas e hipereutécticas.

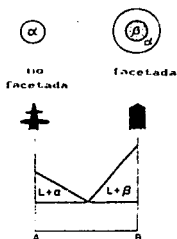


Fig. 6 Hipotético diagrama de fases para el crecimiento de cristales no facetados /facetados. (a) formación de un envoltiente.

Consideremos la fig. 6 para explicar la naturaleza de la formación de envoltientes de una fase en torno a otra, ya que el mecanismo de crecimiento del grafito se fundamenta en este fenómeno.

En un eutéctico A y B, las fases, α y β crecen cooperativamente por un mecanismo de difusión. En el rango hipo e hipereutéctico, la solidificación empieza con el crecimiento de la fase α o β como una fase primaria en contacto con el metal líquido, si una de estas fases crece como un cristal facetado un envoltiente (halo), es frecuentemente observado en torno a dicha fase. El envoltiente separa la fase primaria de la estructura eutéctica, generalmente es la fase no facetada la

que forma el envolvente.

La formación de un envolvente en torno a esferoides de grafito, únicamente se presenta cuando el diámetro del esferoide alcanza un tamaño crítico. En aleaciones Fe-C, la fase que crece fasetadamente es el grafito (laminar o esferoidal), y la no fasetada es la austenita.

2.3.1 Crecimiento del grafito esferoidal en aleaciones hipoeutécticas.

Durante la solidificación de una aleación hipoeutéctica, la austenita es la fase primaria que precipita y crece a partir del líquido hasta la línea que corresponde a la reacción eutéctica, en la cual se forma el eutéctico austenita+grafito (ledeburita), donde el grafito se forma y crece a partir de la transformación, en estado sólido, de la austenita, es decir al precipitar el grafito, se encuentra rodeado totalmente por austenita que al solidificar en condiciones lentas de enfriamiento, además de resultar en un crecimiento del grafito por difusión de carbono, también crece la austenita debido a la cristalización del hierro como podemos observar en la fig. 7b.

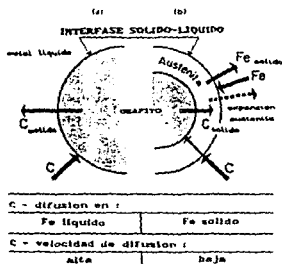


Fig. 7 Crecimiento de los esferoides de grafito (a) en contacto con el líquido, (b) desde un envolvente sólido de austenita.

2.3.2 Crecimiento del grafito esferoidal en aleaciones hipereutecticas.

En esta región se precipita el grafito primario directamente del líquido (fase facetada). Las partículas de grafito una vez nucleadas, crecen directamente en contacto con el líquido, siendo el mecanismo de crecimiento la difusión del carbono a través del metal líquido (ver la figura 7a). Al continuar con el crecimiento del grafito, se presenta la formación de un envolvente de austenita en torno al esferoide de grafito. Para que esto suceda, el diámetro del esferoide de grafito debe superar un tamaño crítico para que pueda actuar como centro de nucleación para la austenita. Una vez que el esferoide alcanza o supera el tamaño crítico empieza la formación de dendritas de austenita (debida a una probable disminución de la

cantidad de carbono en esa región), y la austenita existente crece rápidamente formando una delgada capa en la interfase esferoide/metal (rodeando a la partícula). Esta capa de austenita continúa su crecimiento en forma lenta y radial hasta que el carbono existente se agota (ver fig.8). El mecanismo de crecimiento para esta segunda etapa esta basado en la difusión del carbono de la matriz al esferoide durante la transformación de la austenita, el tiempo necesario para el crecimiento de un esferoide depende del tamaño final y de la velocidad de difusión del carbono. La fig.9 muestra el crecimiento de un esferoide debido a la difusión del carbono en estado sólido.

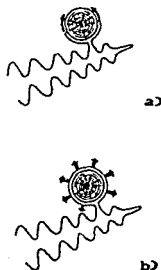


Fig.8 Formación de un envoltorio al rededor de -- grafito primario. (a)- nucleación del envoltorio y encapsulación del grafito, (b) crecimiento radial.

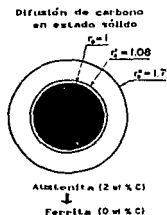


Fig.9 Incremento en el diámetro de la partícula de grafito debido a la precipitación de carbono a partir de la austenita que rodea al nódulo ($\sim 2\%C$); r =radio inicial, r' =crecimiento por adición de carbono y r'' =radio del envoltorio.

2.3.3 Crecimiento del grafito esferoidal en aleaciones eutécticas

A la temperatura eutéctica, las dendritas de austenita y los esferoides de grafito nuclean independientemente en el líquido, seguido de un crecimiento de los esferoides que ocurre en contacto directo con el líquido, siendo nuevamente el mecanismo de crecimiento difusión de carbono a través del líquido. Las dendritas de austenita también crecen en contacto directo con el líquido, fenómenos de convección y/o flotación provocan colisiones entre esferoides y dendritas, así como entre brazos de dendritas. La encapsulación del grafito por las dendritas ocurre inmediatamente después del contacto entre grafito y dendritas o inclusive puede ocurrir antes (ver fig. 10).



Fig. 10 Representación esquemática del avance de crecimiento de una aleación eutéctica, (austenita-grafito esferoidal).

Finalmente, se presenta la segunda etapa de crecimiento para el grafito y se realiza a través del mecanismo de difusión de carbono a través del envolvente sólido de austenita. Con este crecimiento de grafito también crece el envolvente de austenita a través de un proceso lento y progresivo, manteniendo un nivel de carbono constante en la interfase austenita-líquido, es decir, el carbono es aportado por la transformación de la austenita, contribuyendo al crecimiento del esferoide y a su

vez se lleva a cabo la cristalización del hierro aumentando el tamaño del envoltorio.

El proceso descrito anteriormente se muestra gráficamente en la fig. 11.

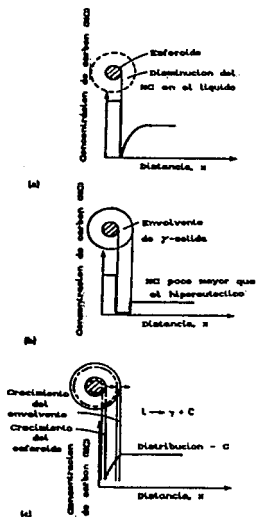


Fig. 11 Crecimiento isotérmico de un esferoide de grafito a partir de un envoltorio de austenita sólido y crecimiento del envoltorio.

La explicación de la secuencia gráfica se da a continuación :

- a) Crecimiento del esferoide con el metal líquido, donde el líquido cercano al esferoide está empobrecido de carbono.
- b) Encapsulación del esferoide por una cáscara de austenita. La concentración de carbono a través de la austenita es constante y menor que la concentración en la interfase - austenita-líquido.
- c) Crecimiento del esferoide y del envolvente sólido. El crecimiento del esferoide es por difusión del carbono de la matriz austenítica a la partícula de grafito. Gráficamente observamos este evento por la disminución de carbono a través de la austenita conforme nos acercamos al esferoide de grafito. El crecimiento del envolvente de austenita depende de dos factores: 1) la precipitación de carbono de la matriz austenítica al esferoide y 2) mantener un nivel de carbono constante en la interfase austenita-líquido. A partir de estas condiciones se cristaliza el hierro sobre el envolvente para aumentar su tamaño.

Finalmente, resta explicar la razón por la cual se forma o se cambia de grafito laminar a esferoidal.

Un gran número de investigadores se han dado a la tarea de aclarar la duda que ha surgido en torno a la tendencia del grafito a formar esferoides. Como resultado se encuentra en la literatura una considerable cantidad de modelos que intentan explicar el fenómeno sin que se haya establecido nada como único verdadero en la actualidad.

El objetivo de la siguiente sección no es exponer estos modelos ni someterlos a análisis, sino proponer el modelo que explique los fenómenos hasta aquí expuestos e implique la participación de otros agentes para la formación de los esferoides de grafito.

2.3.4 Modelo de la adsorción superficial

Este modelo del crecimiento del grafito postula que el cambio de forma de laminar a esferoidal es debido a un cambio en la relación de crecimiento de la cara (1010) a la cara (0001), es decir, un cambio en la dirección de crecimiento del cristal de grafito cambiando de la dirección A a la C.

Bajo condiciones de equilibrio el plano cristalografico con la mayor densidad de atomos tiene una baja energia interfacial y una minima velocidad de crecimiento en la dirección perpendicular al plano (según la ley de estado de Gibbs-Wulff-Curie) sin embargo bajo condiciones de no equilibrio que prevalecen durante la solidificación de las fundiciones son importantes las siguientes consideraciones cinéticas del crecimiento.

Assumiendo crecimiento bidimensional, la mayor velocidad de crecimiento la experimenta la fase con la mayor densidad de atomos, donde la probabilidad de nucleación es mayor.

Por consiguiente en un ambiente metálico líquido puro, la mayor velocidad de crecimiento se desarrolla en la dirección (0001) del cristal de grafito (fig. 12), resultando en la formación de cristales individuales sin ramificaciones (grafito coral).

En un ambiente metálico líquido contaminado, con elementos que activan la superficie tales como azufre u oxígeno y que son adsorbidos por el plano de más alta energía (1010), debido a esto, alcanza una menor energía interfacial que la cara del plano (0001), predominando el crecimiento en la dirección (1010) y resultando la formación del grafito laminar.

Finalmente, impurezas reactivas (tales como magnesio, cerio, lantano y otras), en un ambiente metálico líquido libre de elementos que activan la superficie (azufre, oxígeno, plomo, antimonio, titanio y otros), después de que estos elementos

reactivos bloquean el crecimiento en la cara del plano (1010), resulta la formación de esferoides de grafito policristalinos.

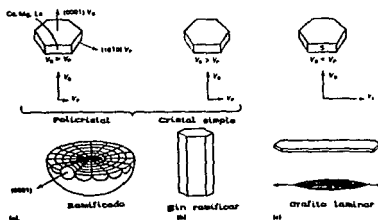


Fig. 12 Representación del tipo de crecimiento del grafito, debido a la adsorción de átomos externos.

La fig. 12 muestra tres variaciones en la forma de crecimiento del grafito debido a la adsorción de átomos de elementos presentes en el hierro, (a) con adición de un nodularizante como impureza reactiva, (b) medio puro y (c) medio contaminado, en el cual elementos que activan la superficie (oxígeno y azufre), son adsorbidos dentro del sistema. Para (a) y (b), la densidad en el plano basal V_b , es mayor que en las caras del prisma, V_p , resultando policristales y monocristales, respectivamente. Para (c), $V_b < V_p$, la adsorción del azufre produce en las caras del prisma un mayor empaquetamiento de átomos provocando una subsecuente formación de laminillas de grafito.

2.3.5. Elementos aleantes

Mucho se ha escrito acerca de los efectos de los elementos con los que se alea el hierro esferoidal para desarrollar las propiedades mecánicas requeridas que hagan que las piezas fabricadas en este material cumplan las especificaciones de servicio. El propósito de esta sección es establecer en forma clara y sencilla las características relevantes de dichos elementos.

Dentro del grupo de elementos de aleación se ha determinado un conjunto de ellos que contribuye al mejoramiento de las características del hierro dúctil, tales como cantidad de nódulos (densidad), y tendencia al cementado (chill), entre otras.

Investigaciones para determinar la influencia del cerio, lantano, neodimio, praseodimio (tierras raras), e itrio, adicionados como parte de una aleación 5Mg-FeSi ; determinaron que todos estos elementos producen mejoras en las características del hierro dúctil, por arriba de ciertos contenidos residuales. (ref. 12)

Los contenidos residuales requeridos por elemento para obtener una máxima cantidad de nódulos son los siguientes:

8.887 - 8.818% Pr
0.017% Nd
0.018% La
0.020% Y
0.032% Ce

La mayor cantidad de nódulos se presenta cuando la aleación contiene Nd e Y. (ver fig. 13)

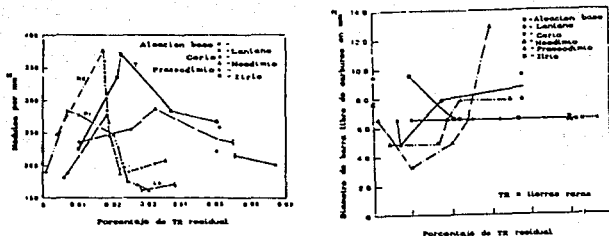


Fig. 13 Influencia del Ce, La, Nd, Pr e Y, adicionados comoparte de una aleación 5% Mg - FeSi, en la cantidad de nodulos, y tendencia al cementado del hierro esferoidal.

La tendencia al cementado se observa notablemente disminuida cuando se tiene un contenido residual de 0.01% Pr. El praseodimio y el neodimio son las tierras raras más eficientes del grupo mencionado en disminuir la tendencia al cementado.

En función de la técnica de adición de la aleación, nodulizante y del tiempo de permanencia, se acepta que las tierras raras ayudan a incrementar la cantidad de nódulos y a disminuir la tendencia al cementado, pero su contribución más importante es el control de elementos anti-esferoidizantes, contrarrestando su efecto (ver fig.14)

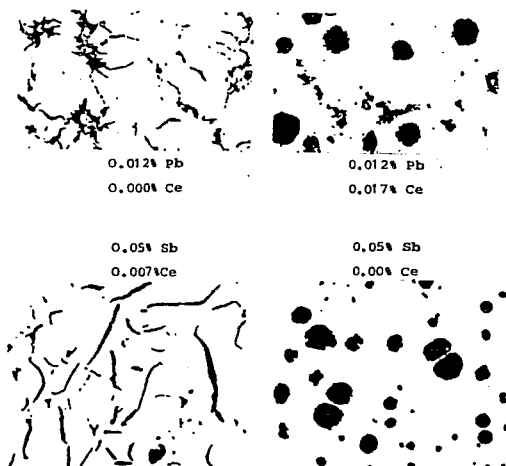


Fig. 14 Efecto de los contaminantes en el hierro esferoidal, así como su control por la adición de cerio.

A continuación se presenta un resumen de las principales características que ejercen los elementos presentes en el hierro esferoidal.

Tabla 3.
Resumen de elementos aleantes del hierro esferoidal.

ELEMENTOS PRIMARIOS				
Elemento	Límite para grado ferrítico	Límite para grado perlítico	Función	Observaciones
C	3.60-4.00%	3.00-3.80%	Material primario de esferoides de grafito.	El exceso promueve flotación. C.E. mayor a 4.3.
Si	1.80-2.90% segun secc.	1.80-2.75% segun secc.	Grafitizante y ferritizante.	Promueve formación de ferrita.
P	0.030% max	0.050% max	Reduce alargamiento.	Estabilizador de perlita.
S	0.010% max	0.010% max	Se combina con el magnesio.	Es esencial eliminar el azufre.
Mn	0.20% max grado de "	0.65% max molde "	Estabilizador de perlita.	Arriba de 0.065% promueve carburos.
ELEMENTOS DE ALEACION				
Ni	Lo mas bajo posible, grado de "	0.040% min molde "	Aumenta resistencia tension.	Forma perlita y refuerza ferrita en secciones gruesas.
Mo	0.03% max	A especificación.	Aumenta la templeabilidad.	Promueve grafito intercelular en secciones gruesas.
Cu	0.03%	A especificación.	Aumenta resistencia a la tensión.	Estabiliza perlita.
ELEMENTOS CON TENDENCIA A FORMAR ESFEROIDES				
Mg	Suficiente para asegurar esferoides.		Produce grafito esferoidal.	Forma carburos y grafito en estrella
Ce	Aprox 0.02% max		Produce grafito esferoidal solo o con Mg.	El exceso promueve la formación de carburos. Contrarresta efectos elementos antiesferoidizantes Pb, Sb, Ti, Bi, Al.
La	Aprox. 0.02% max		Promueve formación de grafito esferoidal junto con Mg.	promueve la formación de ferrita.
Nd & Pr	Desconocidos		Promueve formación de grafito compactado	Estabilizadores de carburos.
Y	Aprox. 0.05%		Promueve formación de grafito esferoidal	Se piensa promueve la formación de ferrita.
Ca	Ligamente soluble en el hierro.		promueve formación de grafito esferoidal con Mg.	Inocula, reduce el tamaño de las celdas. Puede producir carburos.

ELEMENTOS GASEOSOS

Elemento	Límite para grado ferrítico	Límite para grado perlítico	Función	Observaciones
O	Aprox. 0.003% max		Se combina con Mg	Aumenta los requerimientos de Mg.
H	Aprox. 0.0003% max		Causa microporos y estabiliza carburos.	Se combina con T.R. Su fuente es la humedad de la arena.
N	Aprox. 0.009% max		Estabilizador de perlita y causa de microporos, pinholes.	Se combina con T.R. Su fuente es la resina de corazones y aglutinantes.

ELEMENTOS QUE ESTABILIZAN PERLITA Y PRODUCEN CARBUROS

Cr	0.04% max	0.09% max	Fuerte promotor de carburos.	Alarga recocido.
V	0.03% max	0.05% max	Forma carburos estables.	Demora recocido.
Sn	0.01% max	0.05% max	Potente estabilizador de perlita	0.05% produce 100% de perlita en todas las zonas.
As	0.02% max	0.05% max	Reduce alarga miento.	Estabilizador de perlita.
B	0.002% max	0.002%	Forma borocarburos muy estables.	Los carburos resisten fuertemente al recocido.

ELEMENTOS RESIDUALES Y ELEMENTOS PARA PROPOSITOS ESPECIALES

Pb	0.002% max	0.002% max	Ocasiona la degeneración del grafito.	Es el mas potente elemento subersivo y se contrarresta su efecto con T.R. Su influencia se elimina con T.R.
Ti	0.030% max	0.030% max	Promueve formación de grafito vermicular.	
Al	0.040% max	0.040% max	Promueve formación de grafito vermicular.	Ocasiona microporosidad por hidrogeno. Su influencia se elimina con T.R.
Sb	0.003% max	0.003% max	Promueve formación de grafito laminar.	Su influencia se elimina con T.R.
Ri	0.002% max	0.002% max	Promueve formación de grafito laminar. Esta biliza carburos	Su influencia se elimina con T.R.
Zr	0.100% max	0.100% max	Promueve formación de grafito vermicular.	Actua como inoculante.

T.R.=Tierras Raras.

3. Naturaleza del problema.

Para obtener una recuperación satisfactoria de magnesio durante el proceso de fabricación de hierro esferoidal, el contenido máximo de azufre en el hierro líquido recomendado es 0.010% ó menor (ref. 13). Otros autores (ref. 14), determinan hasta 0.020% como máximo de azufre para obtener una buena esferoidización del grafito.

El método más común para desulfurar el hierro es a través de tratamiento con carburo de calcio (CaC_2) granular. el mecanismo de desulfuración se explica en el apéndice 1.

Una desulfuración adecuada radica en alcanzar niveles óptimos de azufre en el hierro base, para que de esta manera se obtengan altas recuperaciones de magnesio, comunmente sugieren entre 0.030 - 0.050% de magnesio residual (ref. 14).

Consideramos que el azufre presente en el hierro base, durante el tratamiento de esferoidización, reacciona totalmente con el magnesio de la aleación Mg-Fe-Si , no obstante la presencia de otros esferoidizantes con una afinidad mayor por el azufre que la del mismo magnesio ($\Delta G_{\text{CS}} > \Delta G_{\text{LOS}} > \Delta G_{\text{Mgs}}$).

La proposición anterior puede fácilmente confrontarse con el siguiente cálculo.

En el proceso de fabricación de hierro esferoidal, aquí en estudio, se utilizan 18.5 Kgs. de una aleación 3%Mg-FeSi, con un contenido de 0.58% de tierras raras, como indica la tabla 4.

Tabla 4
Composición química de la aleación nodulizante,

46.38 %Si
3.38 %Mg
0.58 %RE
49.66 %Fe

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

El porcentaje de azufre que se consume con el 0.58% de tierras raras resulta ser: (para el cálculo práctico, consideramos que el 0.58% corresponde únicamente a cerio, por ser el desulfurante más poderoso de todas las tierras raras presentes en la aleación esferoidizante, consideremos una eficiencia de reacción del 70%).

Base de cálculo 1000 kg de metal

$$18.5 \text{ Kgs.} \cdot 0.58\% \text{ Ce}/100\% \cdot 100\%/1000 \text{ Kgs} \cdot 64/140 \cdot 70\%/100\% \\ = 0.00343\% \text{ S}$$

Como podemos observar el porcentaje de azufre que se elimina con el 0.58% de tierras raras es realmente pequeño y por esto despreciable, es decir, la desulfuración alcanzada es atribuible totalmente al efecto desulfurante del magnesio.

Considerando la cantidad de magnesio que se consume al reaccionar con el azufre presente en el metal, podemos establecer la siguiente definición del magnesio residual o recuperado.

$$\text{Mg residual} = \text{Mg solución} + \text{Mg que forma MgS}$$

Donde el magnesio efectivo, ocupado para la formación de esferoides de grafito no es el magnesio residual, sino el magnesio en solución.

De la misma manera que se establece la relación de magnesio residual, podemos establecer una relación para el azufre residual.

$$\text{S residual} = \text{S solución} + \text{S que forma MgS}$$

Esta distribución de magnesio y azufre, es básicamente debida a que el azufre presente se combina casi en su totalidad

con el magnesio. Una vez neutralizado el azufre (como MgS), el resto del magnesio presente pasa a formar parte de la solución.

Para efectos de un cálculo termodinámico de magnesio y azufre en solución a partir del producto de solubilidad determinado experimentalmente para estos elementos en una aleación de hierro con 4.4 %C y 0.1 %Si (ref.16).

$$[\%Mg] [\%S] = K_{ps} = 1.8 \times 10^{-6} \\ T = 1260 \text{ C}$$

Por ejemplo, si deseamos conocer el porcentaje de magnesio y azufre en solución, para una aleación que reporta como valores residuales :

$$\begin{aligned} \% Mg \text{ residual} &= 0.025 \\ \% S \text{ residual} &= 0.015 \end{aligned}$$

Los valores en solución son:

$$\begin{aligned} \% Mg \text{ solución} &= 0.0137 \\ \% S \text{ solución} &= 1.31 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

(ver cálculo en el apéndice 2.)

De los resultados obtenidos podemos inferir lo siguiente:

El valor de azufre en solución es tan pequeño (prácticamente cero), que el valor del azufre reportado como residual es prácticamente igual al valor del azufre que se combina con el magnesio para formar MgS . Esta condición es cierta siempre y cuando se cumpla que el porcentaje de magnesio residual sea mayor que el porcentaje de azufre residual presente en la fundición.

El problema se concentra en el concepto de magnesio efectivo para llevar a cabo la nodulación del grafito.

Como se ha presentado hasta aquí, el magnesio en solución es el considerado como el controlante de la nodulación del grafito y no el residual.

El trabajo realizado establece la diferencia existente entre ambos conceptos de magnesio, fundamentados en el cálculo termodinámico generado a partir del producto de solubilidad del MgS , así como el efecto del azufre sobre ellos.

La figura 15 muestra el efecto del azufre inicial sobre el magnesio en solución, para un proceso con una cantidad de aleación esferoidizante constante.

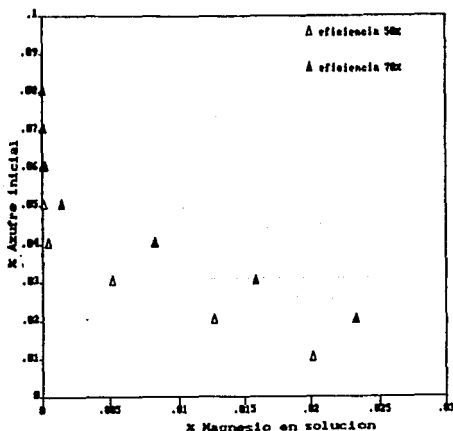


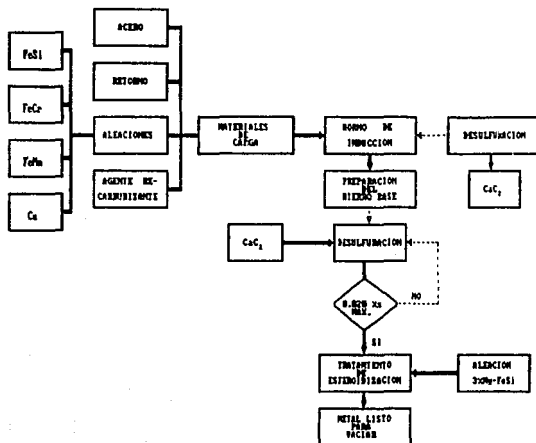
Fig. 15 Contenido de magnesio en solución en función del contenido de azufre inicial.

4. Desarrollo del trabajo

A continuación se presenta una descripción general del proceso de fabricación del hierro nodular, incluyendo una breve descripción del proceso de esferoidización.

4.1 Descripción del proceso

El proceso de fabricación del hierro nodular se describe en el siguiente diagrama de flujo.



4.1.1 Proceso de esferoidización

El proceso utilizado es conocido con el nombre de Flotret^{*}, y se basa en los principios de nodulación en el molde.

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

La unidad de tratamiento se muestra en la figura 16.

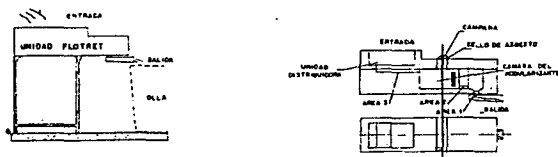


Fig. 16 Unidad para el tratamiento de esferoidización.

Algunas de las condiciones que debe cumplir el proceso para un funcionamiento eficiente son :

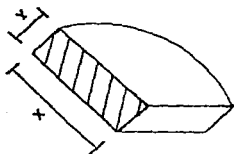
1. Una disolución total del nodulizante, para asegurar una mezcla homogénea en la olla.
2. La reacción de nodulización debe efectuarse dentro de la unidad de tratamiento.
3. Por tratarse de un proceso discontinuo, la unidad debe contar con un sistema de autolimpieza que le permita continuar operando en el tratamiento de una razonable cantidad de metal.
4. El diseño de la unidad debe permitir variaciones tolerables en la cantidad de aleación nodulizante usada para cada tratamiento.

Para una mayor información técnica, consultar la ref. 17.

4.2 Selección de las muestras y técnica de evaluación

Se seleccionaron 12 muestra que presentaban variaciones en los niveles de azufre inicial en el rango de 0.044 a 0.007%. Siendo el propósito obtener muestras con contenidos de azufre mayores y menores a 0.020%, con objeto de observar los efectos metalográficos en las piezas fabricadas, así como determinar la cantidad de magnesio mínima requerida para obtener la nodularidad mínima especificada.

Con los análisis químicos reportados para cada muestra, Mg y S residual, se determinaron los valores correspondientes en solución (según el cálculo presentado en el apéndice 2).



X= 20 - 30 mm

Y= 10 - 15 mm

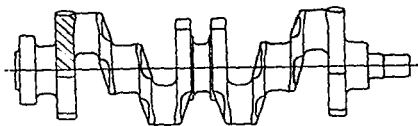


Fig. 17 Sección de la pieza para análisis metalográfico.

Análisis metalográfico, se cortó la misma sección para todas las piezas. Se analizó una sección por cada pieza, las dimensiones de dichas secciones se indican en la fig. 17.

Las determinaciones que se hicieron por sección fueron :

- a) Nodularidad (grafito tipo I y II).
- b) Areas de las partículas nodulares, con diámetros mayores a 10 μm .
- c) Densidad.

El procedimiento de evaluación utilizado en este trabajo, sigue lo establecido por la norma A247 de ASTM. Para mayor información referirse al apéndice 3.

En cada sección se hicieron de 16 a 20 determinaciones a lo largo de la pieza, en la dirección "y" a una altura " $x/2$ " (según indica la fig. 17), siendo la distancia de cada determinación 1 mm aproximadamente.

El resultado parcial de cada determinación se promedia con el total de determinación hechas por pieza para dar como resultado el valor global que caracteriza a toda la pieza.

Equipo utilizado, las técnicas utilizadas para la determinación de los niveles de azufre y magnesio residual, en las muestra fueron:

Para el azufre, combustion directa, en un determinador Leco modelo CS-244, y para el magnesio, espectrometría de emisión, en un espectrómetro ARL modelo 6430.

Para las determinaciones metalográficas se utilizó un analizador de imágenes Buehler Omnimet y un microscopio óptico Olympus PME.

5. Discusión y resultados

5.1 Presentación de datos

Los datos correspondientes a las 12 muestras analizadas se presentan ordenados en tablas, donde cada tabla contiene los datos correspondientes a dos muestras.

Seis tablas (5,6,7,8,9 y 10), presentan los datos correspondientes a la evaluación de las muestras, es decir las características significantes evaluadas (nodularidad, densidad y área promedio). La descripción de dichas tablas se hace a continuación :

En la primera columna se localizan las áreas o secciones en las cuales se hicieron las determinaciones en la muestra. Dichas secciones son independientes, de igual longitud y consecutivas.

Las columnas dos y tres representan la nodularidad en por ciento y el número total de partículas de grafito. (partículas nodulares y no nodulares), respectivamente.

En la columna cuatro o sección cuatro (varias columnas), se presentan las áreas cuantificadas de las partículas nodulares que se encuentran localizadas en cada una de las secciones evaluadas a lo largo de toda la muestra. Así mismo el número de áreas medidas o evaluadas en cada sección corresponde al número de partículas nodulares localizadas por sección.

Las columnas cinco y seis, representan el área promedio de las partículas y la densidad de cada sección, respectivamente.

Al final de este agrupamiento de datos, se presenta el valor promedio, mínimo y máximo de cada una de las características evaluadas.

Finalmente la tabla 11, presenta la composición química y nodularidad promedio de cada muestra, así como los valores calculados de magnesio y azufre en solución.

37

[illegible][illegible]

Tabla 6
Valores del análisis metalográfico

MUESTRA 3											
AREAS	DOBLAMIENTOS	PARTICULAS	DE LAS		PARTICULAS	DOBLAMIENTOS	EXP-4 M02		AREAS		RESISTENCIA
		TOTALES							PROMEDIO	EST-0 M02	EXP-0 M02
A1	81.00	11.00	5.57	6.1	1.99	0.33	2.12	6.47	4.17	6.31	0.97
A2	72.00	9.00	11.25	16.51	4.76	5.49	2.29	5.84	13.95		
A3	66.00	1.00	12.00	0.00	1.54	1.33	10.16	19.51	5.5	2.41	
A4	75.00	0.00	1.51	1.21	11.16	13.51					
A5	100.00	5.00	10.71	21.00	1.37	0.46			2.91		
A6	31.00	7.00	27.22	3.00	4.02	1.95			0.84		
A7	60.00	5.00	10.09	17.19	11.94	2.29					
A8	65.00	4.00	4.37	2.90	0.23	11.29					
A9	77.00	6.00	16	1.09	16.31	2.91	1.00	15.69	0.01		
A10	72.00	9.00	20.52	11.29	16.20	1.31	9.46	1.23	0.17		
A11	00.00	5.00	1.31	0.44	16.29	16.13					
A12	93.00	12.00	0.79	10.66	2.67	6.01	5.01	5.6	2.17	2.31	2.55
A13	100.00	4.00	1.1	10.22	15.29						
A14	50.00	0.00	16.67	2.09	20.46						
A15	100.00	4.00	10.52	1.65	11.01		5.15	14.43	7.51		
A16	65.00	11.00	4.93	1.21	0.4	3.12	0.1	7.64	0.02		
A17	71.00	12.00	10.41	9.48	1.37	1.96	1.01				
A18	91.00	11.00	2.69	1.19	1.19	9.6	10.07	10.1	0.04	1.75	1.99
A19	75.00	1.00	2.07	2.75	1.23	3.20	12.62	15.46			
A20	91.00	11.00	1.16	6.51	9.29	7.2	11.01	1.62	1.25	1.25	6.90
PROMEDIO	79.20								6.31		139.10
RESISTENCIA	100.00								3.03		43.21
RESISTENCIA	100.00								14.01		216.40

38

MUESTRA 4											
AREAS	DOBLAMIENTOS	PARTICULAS	DE LAS		PARTICULAS	DOBLAMIENTOS	EXP-0 M02		AREAS		RESISTENCIA
		TOTALES							PROMEDIO	EST-0 M02	EXP-0 M02
A1	93.00	0.00	1.05	4.75	1.13	1.27	6.02	1.49	1.40	3.61	6.67
A2	100.00	5.00	0.34	1.05	1.10	5.06	1.02	1.43	13.99	1.07	6.90
A3	91.00	11.00	5.73	26.17	1.30	6.96	1.31	2.64	1.35	0.21	5.23
A4	100.00	9.00	3.06	5.47	12.40	2.73	1.19	1.29	5.10	1.52	
A5	92.00	12.00	6.14	1.40	3.33	2.09	2.51	4.21	0.02	1.70	6.67
A6	100.00	4.00	26.65	1.36	10.40	1.74					
A7	100.00	3.00	2.66	1.99	7.13						
A8	95.00	7.00	20.00	1.17	1.70	1.74	7.50	7.24			
A9	67.00	6.00	1.10	2.10	1.36	5.49	6.10	2.15	4.54	3.04	3.94
A10	100.00	10.00	11.51	6.64	3.01	2.16	4.10	4.53	3.04	3.94	2.74
A11	100.00	1.00	3.99	0.70	10.33	12.53	6.53				
A12	100.00	6.00	17.64	2.06	6.40	8.04	23.39	1.35			
A13	91.00	11.00	0.31	9.14	5.31	2.30	7.01	3.11	6.77	3.65	3.10
A14	70.00	5.00	5.33	2.04	0.99	1.15	11.16	1.09			
A15	93.00	14.00	0.37	6.12	4.26	2.50	6.26	3.91	10.05	1.40	5.21
A16	100.00	7.00	1.42	5.13	2.00	2.21	5.51	11.91	9.00		
A17	100.00	3.00	3.46	9.57	3.50	1.73	11.24	13.02	2.77		
A18	75.00	0.00	1.11	1.10	11.15	21.00	1.47	1.30			
A19	100.00	0.00	12.51	2.10	2.04	1.22	7.10	1.56			
A20	97.00	15.00	2.47	5.40	2.42	1.04	2.31	2.31	1.00	1.31	2.21
PROMEDIO	91.65										5.00
RESISTENCIA	67.00										2.50
RESISTENCIA	100.00										11.09

139.10
14.30
121.31

Tabla 7

39[illegible]

40

[illegible]

Tabla 9
Valores del análisis metalográfico

				MUESTRA 9					
AREAS	MODULARIDAD	PARTICULAS TOTALES	AREAS	DE	LAS	PARTICULAS	MODULARESXP-4 MM2	AREA PROMEDIO EXP-4MM2	DENSIDAD MOD/MM2
A1	8.00	7.00						0.88	8
A2	10.00	10.00	0.94					0.94	22
A3	20.00	10.00	1.55	7.89				4.12	22
A4	100.00	2.00	8.72	10.54				9.63	45
A5	40.00	5.00	0.96	1.09				1.02	45
A6	13.00	6.00	6.66	14.19				10.42	45
A7	4.00	7.00	4.44	2.41	1.21			4.75	67
A8	40.00	5.00	23.50	3.02				13.66	45
A9	33.00	3.00	10.89	2.90				10.89	22
A10	20.00	10.00	2.90	3.22				3.18	45
A11	100.00	1.00	0.07					0.01	22
A12	25.00	4.00	0.65					0.65	22
A13	75.00	8.00	6.47	4.61	4.21			5.10	67
A14	75.00	8.00	13.65	2.63	1.01			4.61	114
A15	55.00	9.00	1.45	1.87	6.15	1.41	3.13	1.44	112
A16	100.00	5.00	1.94	15.00	3.42	2.30	11.03	7.22	112
A17	62.00	0.00	4.00	4.94	0.96	2.40	2.25	4.44	117
A18	22.00	9.00	4.84	5.66				5.25	45
A19	71.00	7.00	7.00	6.30	5.07	15.41	0.51	0.61	112
A20	50.00	2.00	5.09					5.09	22
PROMEDIO				46.00				6.82	55.00
MINIMO				0.00				0.00	0.00
MAXIMO				100.00				13.66	133.90

MUESTRA 10										
AREAS	MODULARIDAD	PARTICULAS TOTALES	AREAS	DE	LAS	PARTICULAS	MODULARES	EXP-4 MM2	AREAS PROMEDIO EXP-4MM2	DENSIDAD MOD/MM2
A1	46.00	11.00	6.00	5.10	2.84	4.75	5.73		4.92	90
A2	25.00	0.00	8.00	0.67					0.14	45
A3	47.00	7.00	3.07	1.62	0.51				4.06	67
A4	20.00	7.00	6.52	2.02					4.27	45
A5	17.00	4.00	0.80						0.80	22
A6	50.00	4.00	3.14	13.65					1.40	45
A7	40.00	5.00	14.75	10.51					12.63	45
A8	87.00	6.00	9.20	9.31	1.26	1.00	2.75		4.72	112
A9	50.00	5.00	21.25	14.90					10.00	45
A10	60.00	5.00	6.41	9.00	1.35				5.72	67
A11	55.00	9.00	1.24	10.19	2.05	7.91	1.34		4.71	112
A12	67.00	4.00	6.02	1.27	11.03	13.65			0.19	90
A13	50.00	0.00	12.47	3.56	2.90	0.00			4.96	90
A14	33.00	3.00	4.41						4.41	22
A15	40.00	5.00	3.55	1.51					2.53	45
A16	00.00	5.00	12.05	22.02	7.10	9.07			12.96	90
A17	10.00	5.00	4.10						4.10	22
A18	00.00	5.00	9.07	10.40	4.71	7.69			0.16	00
A19	50.00	6.00	10.51	11.01	12.22				14.10	67
A20	43.00	7.00	12.25	7.09	2.29				7.40	67
PROMEDIO	47.00								7.24	61.06
MINIMO	0.00								0.00	22.00
MAXIMO	83.00								10.00	112.03

Tabla 10
Valores del análisis metalográfico

[illegible]

MUESTRA 12

[illegible]

Tabla 11
Composición química de las muestras.

Muestra número	% Azufre inicial Si	% Azufre residual Sr	% *Azufre solución S*10 ⁻⁵	% Magnesio residual Mg*	% *Magnesio solución Mg*10 ⁻⁵
1	0.008	0.006	6.79	0.031	0.027
2	0.009	0.007	4.21	0.048	0.043
3	0.009	0.008	4.39	0.047	0.041
4	0.009	0.005	3.98	0.049	0.045
5	0.007	0.006	1.45	0.045	0.041
6	0.019	0.016	3.92	0.058	0.046
7	0.024	0.016	5.47	0.045	0.033
8	0.040	0.034	11.07	0.042	0.016
9	0.028	0.023	7.32	0.042	0.025
10	0.028	0.020	13.47	0.033	0.013
11	0.044	0.033	8.18	0.047	0.022
12	0.012	0.011	5.86	0.039	0.031

* El cálculo de $\bar{S}$ v $\bar{Mg}$, se ejemplifica en el apéndice 2.

5.2 Resultados

En las tablas cinco a diez se presenta en forma ordenada los valores correspondientes a : nodularidad, densidad y áreas de las partículas nodulares, para cada una de las piezas evaluadas. En promedio cada muestra consta de 19 secciones que se evaluaron a lo largo de cada pieza.

El criterio de selección para la aceptación o rechazo de cada pieza, es función del valor promedio de las características evaluadas. De tal manera, los valores de aceptación especificados para cada una de estas aracterísticas son los siguientes :

- 1.NODULARIDAD PROMEDIO : 75% MINIMO
- 2.DENSIDAD PROMEDIO : 100 NODULOS/ MM² MINIMO
- 3.AREA PROMEDIO TOTAL : $3.14 \cdot 10^{-4}$ MM² MINIMO

La fotografía de la figura 18 representa la microestructura correspondiente a la especificación mínima requerida.

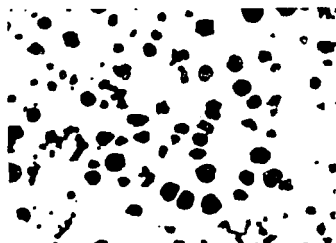


Fig. 18 Fotografía correspondiente a la muestra 7
76% Nodularidad
106 nodulos/mm²
 $8.4 \cdot 10^{-4}$ mm²

La tabla 12 representa los valores promedio de las características evaluadas en cada muestra, (nodularidad, densidad y área promedio total), así como el resultado de la comparación de éstos con los establecidos por la especificación para la aceptación de las piezas.

El resultado de la evaluación de las tres características, depende de los valores promedio de cada una de estas. Así para la aceptación de una muestra, es necesario que dos de las tres características sean aceptadas, es decir, que por lo menos los valores promedio de dos de sus características evaluadas cumplan con el valor mínimo establecido.

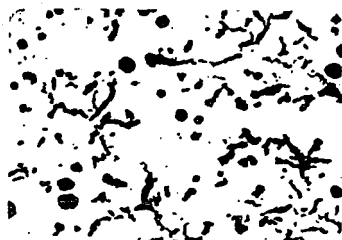
Tabla 12
Evaluación de las muestras.

Número de muestra	Nodularidad promedio %	Densidad promedio nod/mm ²	Área promedio total 10 ⁻⁴	Resultado de la evaluación
1	48	88	4.83	Rechazado
2	80	115	11.00	Aceptado
3	80	133	8.31	Aceptado
4	93	179	5.90	Aceptado
5	85	118	7.73	Aceptado
6	94	186	6.92	Aceptado
7	76	106	8.40	Aceptado
8	47	60	8.34	Rechazado
9	46	56	6.02	Rechazado
10	47	64	7.24	Rechazado
11	63	91	8.27	Rechazado
12	51	60	8.12	Rechazado

De las tres características evaluadas, ubicamos a la nodularidad como la de mayor importancia, ya que de ella depende la aceptación o rechazo de un lote de piezas.

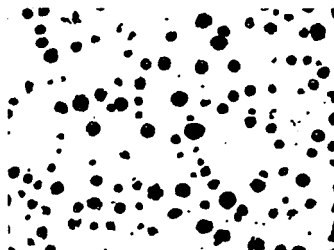
De los resultados obtenidos de la tabla 12, podemos observar que el 50% de las muestra tienen una nodularidad mayor, en todos lo casos, a lo establecido como limite para la aceptación de una pieza: en los casos en que la nodularidad cumple con la especificación (75%), también lo hace la densidad, encontrando una relación directa entre nodularidad y densidad. Por otro lado, el área promedio total no muestra un comportamiento preferencial, es decir, el área de las partículas nodulares es independiente de la nodularidad. Esto se demuestra observando que al valor menor de nodularidad (46%), le corresponde un valor de área promedio total de $6.02 \times 10^{-4} \text{ mm}^2$, y comparandola con la muestra de mayor nodularidad (94%), a la cual le corresponde un valor de área promedio total de $6.92 \times 10^{-4} \text{ mm}^2$. De lo anterior se establece que el tamaño promedio de las partículas nodulares en todo el grupo de muestras está establecido en el rango comprendido entre $3.14 \times 10^{-4} \text{ mm}^2$ y $12.54 \times 10^{-4} \text{ mm}^2$, es decir, cumplen con las especificación determinada.

Las fotografías de la figura 19 muestran que no existe una diferencia notable en cuanto a tamaños de partículas esferoidales entre las muestras de mayor y menor nodularidad.



Muestra 9 : 46% nodularidad
 56 nodulos/mm²
 6.02×10^{-4} mm²

Fig. 19 Fotografías correspondientes a las muestras de mayor y menor nodularidad.



Muestra 6 : 94% nodularidad
 186 nodulos/mm²
 6.92×10^{-4} mm²

A partir de la tabla 11, donde se indica la composición química de interés de las muestras; se presenta a continuación las gráficas y su análisis que se genera a partir de esta.

Siempre se ha sabido que la nodularidad (grafito tipo I y II), en una pieza depende de la cantidad de magnesio que contenga. Esta cantidad de magnesio la hemos llamado residual y depende de factores tales como :

1. Cantidad y tipo de aleación nodulizante.
2. Nivel de azufre en el hierro a tratar.
3. Proceso o método de esferoidización.
4. Eficiencia, (perdidas de magnesio).

Como hemos establecido con anterioridad; la hipótesis de trabajo se sustenta en que el magnesio residual en el hierro está constituido por el magnesio en solución más el magnesio que se encuentra formando sulfuros; donde el magnesio residual, es conocido directamente del resultado que se reporta en el análisis químico de la pieza, mientras que el valor correspondiente al magnesio en solución es función del producto de solubilidad experimental para el sulfuro de magnesio.

De los planteamientos expuestos se desprende la figura 20, donde se presenta la nodularidad vs. el magnesio residual y en solución correspondientes a cada una de las muestras.

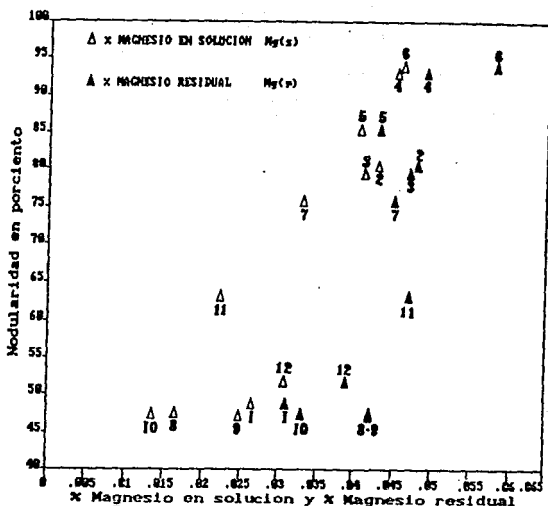


Fig. 20 Representación gráfica de la diferencia existente entre el magnesio residual y el magnesio en solución.

Los puntos correspondientes al magnesio en solución se encuentran corridos hacia el origen. La diferencia existente entre las curvas corresponde al efecto desulfurante, llevado a cabo por el magnesio, es decir, la diferencia entre dos puntos correspondientes a una misma muestra, representa el magnesio consumido para desulfurar dicha muestra, donde una separación amplia entre puntos indica la eliminación de un nivel alto de azufre.

El metal antes del tratamiento de esferoidización, tiene ciertos niveles de azufre que generalmente disminuyen después del tratamiento; a estos dos porcentajes de azufre les hemos llamado, azufre inicial (antes de tratamiento) y azufre residual (después de tratamiento). Donde para todas las muestras tenemos que :

$$\text{azufre inicial} > \text{azufre residual}$$

Evidentemente esto indica que la formación de sulfuros en parte se elimina a través de la escoria, por esto la disminución del nivel de azufre después de la reacción de esferoidización, y en parte forma inclusiones precipitándose durante la solidificación, adicional a la parte que queda en solución. (ver tabla 13).

Tabla 13
Porcentaje de azufre en las muestras.

Muestra	% Azufre residual	=	% Azufre en sol. *10-5	+	% Azufre que forma MgS
1	0.006		6.53		0.00593
2	0.007		4.00		0.00696
3	0.008		4.24		0.00795
4	0.005		3.90		0.00496
5	0.006		4.33		0.00595
6	0.016		3.69		0.01596
7	0.016		5.03		0.01595
8	0.034		8.02		0.03392
9	0.023		6.25		0.02294
10	0.026		9.96		0.02590
11	0.033		6.42		0.03294
12	0.011		5.51		0.01094

En conclusión, establecemos que la diferencia gráfica entre las dos curvas de la figura 20. corresponde al magnesio consumido para la formación de sulfuros.

Analizando independientemente cada curva de la figura 20. tenemos la figura 21 (nodularidad vs. magnesio residual) en donde observamos tres diferentes zonas : la primera que corresponde a nodularidades bajas ($\approx 50\%$), con contenidos de magnesio residual comprendidos entre 0.031 - 0.042%. La segunda zona que corresponde a nodularidades altas ($\approx 75\%$), con contenidos de magnesio residual comprendidos entre 0.045 - 0.058%. Y por último la tercer zona que es de transición entre las dos primeras.

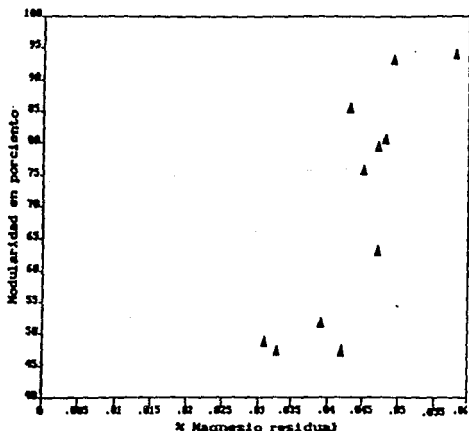


Fig. 21 Nodularidad VS magnesio residual.

La figura 22 (nodularidad vs. magnesio en solución). presenta las mismas zonas que la gráfica anterior, pero con una distribución de los puntos con una tendencia más definida.

La primera zona presenta nodularidades bajas ($\approx 52\%$), y contenidos de magnesio en solución comprendidos entre 0.013 - 0.031%. La segunda zona presenta nodularidades altas ($\approx 75\%$), y contenidos de magnesio en solución comprendidos entre 0.033 - 0.046%. Y una tercera zona que resulta ser de transición entre las dos primeras.

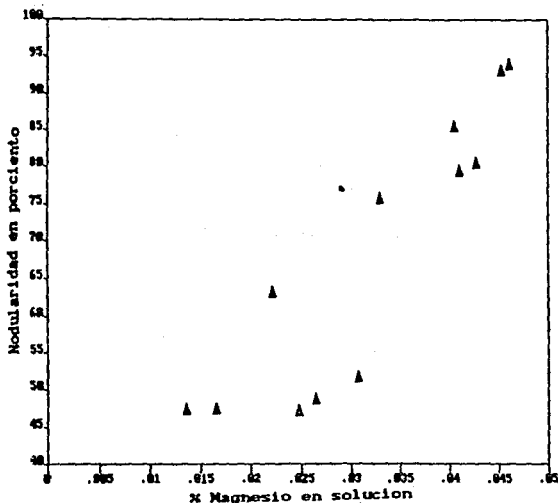


Fig. 22 Nodularida VS magnesio en solución.

Resumiendo tenemos :

	grafica 21	grafica 22
	%Mg residual	%Mg solución
Primera zona (nodularidad $\approx$ 52%)	0.031-0.042	0.013-0.031
Segunda zona (nodularidad $\approx$ 75%)	0.045-0.050	0.033-0.046
Tercera zona (de transición)		

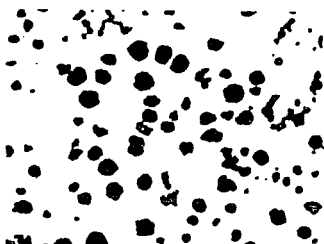
De lo anterior podemos observar que de los intervalos obtenidos en la figura 22 , se requiere de 0.030 - 0.050% de magnesio en solución para obtener resultados favorables en la práctica de fabricación de hierro esferoidal.

Según los resultados obtenidos de magnesio en solución, que es el magnesio ocupado en nodulizar, con contenidos menores a 0.031% los resultados obtenidos son bajas nodularidades, y con contenidos mayores a 0.033% obtenemos nodularidades iguales o mayores a 75%.

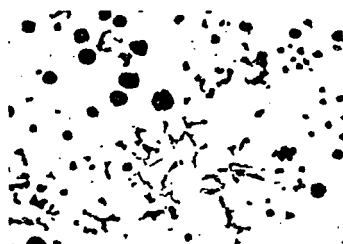
Estos porcentajes de magnesio en solución forman los límites de la llamada zona de transición, donde la diferencia en cuanto a porcentaje de magnesio en solución no es grande (0.020%), pero es notable la diferencia en cuanto a nodularidad (25 puntos).

Las muestras que determinan los límites de dicha zona de transición son la 12 y 7. En la figura 22 podemos observar perfectamente que dentro de esta zona se localiza un punto que corresponde a la muestra 11, los resultados reportados para estas muestras son los siguientes :

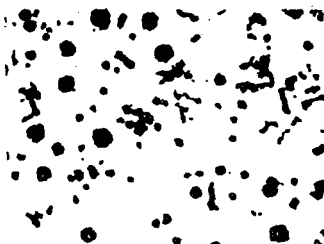
Muestra	Nodularidad	%Mg solución	%S residual
7	76%	0.033	0.016
11	63%	0.022	0.033
12	51%	0.031	0.011



Muestra 7
76% nodularidad
106 nodulos/mm²
 $8.40 \cdot 10^{-4}$ mm²



Muestra 12
51% nodularidad
60 nodulos/mm²
 $8.12 \cdot 10^{-4}$ mm²



Muestra 11
63% nodularidad
91 nodulos/mm²
 $8.27 \cdot 10^{-4}$ mm²

Fig. 23 Fotografías de las muestra 7, 11 y 12.

De los resultados presentados podemos observar que no existe diferencia notable entre las muestra 7 y 12, en cuanto a composición química, pero si en cuanto a nodularidad. Por otro lado la muestra 11 contiene un porcentaje de magnesio en solución menor y un contenido de azufre residual mayor que la muestra 12, y sin embargo muestra una mayor nodularidad.

Por lo anterior, la grafica 22 presenta una zona que le hemos llamado de transición (donde se encuentra la muestra 11), ya que no muestra un comportamiento definido en cuanto a la cantidad de magnesio en solución requerido para asegurar una nodularidad que cumpla con especificación mínima, 75%.

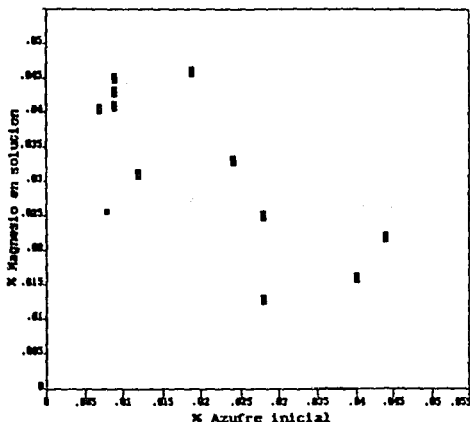


Fig. 24 Azufre inicial VS magnesio en solución.

La figura 24 relaciona el magnesio en solución con el azufre inicial (antes del tratamiento de esferoidización). la figura nos sugiere una tendencia a la disminución de magnesio en solución al aumentar la cantidad de azufre inicial en el metal. De la figura podemos observar que siete muestras caen dentro de la zona comprendida para porcentajes de azufre inicial menores o iguales a 0.020, pero sólo cinco poseen nodularidades dentro de especificación ($\geq 75\%$), todas con contenidos de magnesio en solución mayor a 0.040%. La muestra siete no obstante tener un contenido de azufre mayor a 0.020% (0.025 %S), posee una nodularidad suficiente para cumplir con la especificación, debido a la cantidad de magnesio en solución que contiene y que cumple con lo establecido en la figura 29 (0.033% mínimo).

Finalmente el resto de los puntos tienen valores menores a 0.033% de magnesio en solución y contenidos mayores de 0.025% de azufre inicial, además de tener nodularidades menores a 75%, de tal manera que quedan fuera de especificación.

La figura anterior sugiere otra que con contenidos variables de azufre inicial ($>0.020\%$), obtengamos invariablemente un contenido de magnesio en solución (0.040%), que asegure el cumplimiento de la especificación (75% mínimo de nodularidad); para lo cual es necesario aumentar la cantidad de aleación nodulizante sobre lo requerido para asegurar la cantidad de magnesio en solución y a su vez la nodularidad.

La grafica de la figura 25 esta calculada para 600 kgs de hierro tratado a diferentes eficiencias en cuanto a la reacción de esferoidización, así como para un contenido invariable de 0.040% de magnesio en solución para porcentajes variables de azufre inicial.

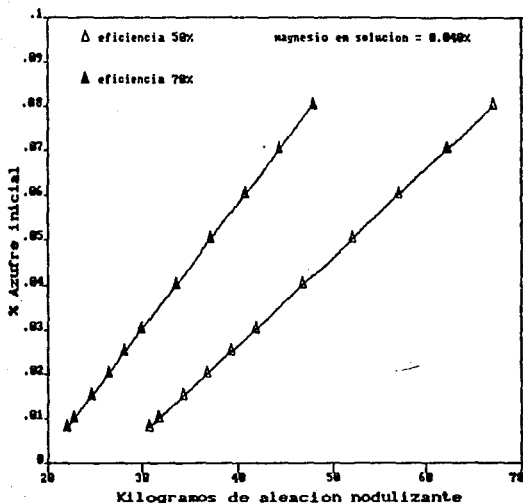


Fig. 25 Azufre inicial VS kilogramos de aleación nodulizante (3%Mg-FeSi).

6. Conclusiones

Las conclusiones que se obtuvieron de las observaciones realizadas son las siguientes:

1. Se estableció la manera de calcular el contenido de magnesio en solución, y se determinó que éste es el parámetro que controla el proceso de formación de grafito esferoidal.

2. En base a los datos de planta se determinó el valor mínimo requerido del contenido de magnesio en solución (0.033%), necesario para obtener una nodularidad dentro de especificación.

3. Se determinó la dependencia del contenido de magnesio en solución en función del contenido de azufre al inicio del tratamiento de esferoidización.

4. Se construyó la gráfica que permite determinar la cantidad de aleación nodulizante que debe agregarse al hierro base en función del contenido inicial de azufre, para obtener una nodularidad dentro de especificación.

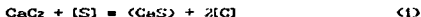
Esta gráfica es de especial interés cuando en la práctica de desulfuración no se obtienen niveles de azufre menores o iguales a 0.020% y una alternativa adicional a la redesulfuración con CaC_2 , sin el consumo mininente de tiempo y otros recursos, es desulfurar durante el tratamiento de esferoidización, para lo cual es necesario conocer la cantidad de magnesio que va a reaccionar con el azufre y por otro lado la cantidad de magnesio ocupada en la esferoidización del grafito.

APENDICE 1

MECANISMO DE DESULFURACION DEL CARBURO DE CALCIO

El proceso de desulfuración del hierro líquido se realizó en la superficie de la partícula de CaC_2 , es decir, la reacción de desulfuración ocurre en la interfase sólido/líquido de la partícula de CaC_2 y del metal. Esto es debido a que la temperatura de solidus de la aleación comercial de CaC_2 (cerca de 1815 C), es mucho mayor que la temperatura del hierro líquido.

El mecanismo de desulfuración se rige por la siguiente reacción:



El CaS que se forma es soluble en la aleación comercial de CaC_2 (ref.15), reportándose soluciones sólidas de CaS-CaC_2 en la interfase CaC_2 /hierro líquido.

Análisis con el MEB, para estudios acerca de la recuperación de CaC_2 durante la desulfuración, indican que el CaS primario, se forma como un producto de reacción en estado sólido en la superficie del CaC_2 . Adicionalmente el CaO que es un componente de la aleación comercial de CaC_2 , reacciona con el silicio y azufre disueltos en el hierro para formar silicatos sólidos

(Ca_2SiO_4 v Ca_2SiO_3), como productos secundarios de la reacción de desulfuración. Estos silicatos se forman en la superficie de la partícula de CaC_2 , provocando una pasivación en la reacción de desulfuración.

El requerimiento estequiométrico de CaC_2 para eliminar 0.1 gr de azufre es según la reacción (1):

$$0.1 \text{ g S} * 64 \text{ g CaC}_2 / 32 \text{ g S} = 0.2 \text{ g CaC}_2$$

Estequiométricamente se requiere el doble de CaC_2 , de la cantidad de azufre a eliminar.

Debido a la consideración anterior, la formación de productos secundarios de reacción en la superficie de las partículas de CaC_2 , retardan el proceso de desulfuración provocando una baja eficiencia de reacción.

APENDICE 2

CALCULO TERMODINAMICO DEL MAGNESIO Y AZUFRE EN SOLUCION EN EL HIERRO

Para determinar la cantidad de magnesio y azufre en solución en el hierro, a partir de los valores residuales reportados de estos elementos, es necesario establecer las siguientes consideraciones:

- * La desulfuración por magnesio sigue la reacción:



- * El producto de solubilidad del magnesio y el azufre está dado por:

$$[\%S][\%Mg] = K_{ps} = 1.8 \times 10^{-6} \quad (2)$$

- * Los valores residuales utilizados para este cálculo son:

$$\%S_{\text{residual}} = 0.015$$

$$\%Mg_{\text{residual}} = 0.025$$

Base para el cálculo 1000 kg de fundición

Sean x los kilogramos de azufre (reactivo limitante), que reacciona de acuerdo a (1).

En el equilibrio tenemos:

$$\text{kg S en solución} = \text{kg S residual} - \text{kg S que forman MgS}$$

$$\text{kg S residual} = 0.015 \% \text{S} \cdot 1000 \text{ kg} / 100\% = 0.15$$

$$\text{kg S que forman MgS} = x$$

$$\text{kg S solución} = 0.15 - x \quad (3)$$

$$\% \text{ S solución} = (0.15 - x) \text{kg} \cdot (100\% / 1000 \text{ kg}) \quad (3')$$

Entonces por cada x kg de azufre que reaccionan se consumen:

$$(24.3 \text{ kg Mg} / 32 \text{ Kg S})x \text{ kg S} = 0.759x \text{ kg Mg.}$$

En el equilibrio tenemos:

$$\text{kg Mg solución} = \text{kg Mg residual} - \text{kg Mg que forman MgS}$$

$$\text{kg Mg solución} = 0.025 \% \text{Mg} \cdot 1000 \text{ kg} / 100\% = 0.25$$

$$\text{kg Mg que forman MgS} = 0.759x$$

$$\text{kg Mg solución} = 0.25 - 0.759x \quad (4)$$

$$\% \text{ Mg solución} = (0.25 - 0.759x) \text{kg} \cdot (100\% / 1000 \text{ kg}) \quad (4')$$

Sustituyendo (3') y (4') en (2) y simplificando tenemos:

$$0.759x^2 - 0.36385x + 0.03732 = 0 \quad (5)$$

Resolviendo la ecuación (5), encontramos que la solución para la ecuación es:

$$x = 0.1487 \quad (6)$$

Sustituyendo (6) en (3') y (4'), tenemos:

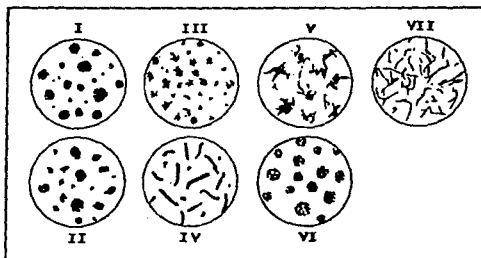
$$\% \text{ S solución} = 1.3 \cdot 10^{-4}$$

$$\% \text{ Mg solución} = 0.013$$

APENDICE 3

ESPECIFICACIONES PARA LA EVALUACION METALLOGRAFICA

El criterio para la selección de partículas nodulares se establece a partir de considerar las partículas de grafito del tipo I y II, según lo establece la norma A247 de ASTM.



Tipo de
grafito

Descripción

I	Grafito Nodular, perfectamente formado
II	Grafito Nodular, imperfectamente formado
III	Agregados de Carbono
IV	Grafito Vermicular/Compactado
V	Grafito en forma de cangrejo
VI	Grafito Explotado
VII	Grafito Laminar, Dividido en cinco subtipos

El análisis se realiza a 200X en un analizador de imágenes conectado a un microscopio óptico. Las muestras a analizar se pulen con Al₂O₃ de diámetros de partícula de 0.1 y 0.05 μ m, y no se atacan.

La determinación de la nodularidad se realiza contabilizando las partículas de grafito tipo I y II y dividiéndolas entre el número total de partículas de grafito, localizadas en la sección analizada.

Las partículas tipo I y II con diámetro menores a 10 μ m se descartan del conteo.

Para determinar la densidad en cada sección que se evalúa, se divide el número de partículas de grafito tipo I y II entre el área de la sección evaluada.

Finalmente el área de cada partícula de grafito tipo I y II, se determina directamente en el analizador de imágenes.

El valor global de cada una de las características evaluadas (nodularidad, densidad y área de las partículas tipo I y II), resulta del promedio de la evaluación parcial de las mismas.

APENDICE 4

MORFOLOGIA DEL GRAFITO



Fig 1 Grafito esferoidal (1000X).

La forma perfectamente esferoidal del grafito (ver figura 1), en raras ocasiones puede encontrarse, y por el contrario, desviaciones en mayor o menor grado se presentan más comúnmente.

La forma del grafito está íntimamente ligada a la presencia de un grupo de elementos, los primeros conocidos como esferoidizantes y los segundos como subversivos que contribuyen al detrimento de la forma esferoidal del grafito, promovida por el primer grupo mencionado.

Las principales desviaciones que se presentan en la forma esferoidal del grafito son las siguientes :

Grafito laminar.

La forma de grafito laminar, en la práctica de fabricación del hierro nodular, es principalmente debida a una cantidad insuficiente de magnesio.

La cantidad de magnesio requerido para el tratamiento del hierro base no se establece fácilmente debido a las consideraciones siguientes :

- a) azufre inicial en el hierro base (antes de tratamiento).
- b) tiempos largos de permanencia del metal tratado antes de vaciarse, provocando una resulfuración a partir de la escoria formada.
- c) pérdidas de magnesio por oxidación.

Una desviación adicional, son las laminillas de grafito intercelular, ilustradas en la figura 2b. Estas son originadas por la presencia de uno o más elementos subversivos, también llamados elementos deteriorantes. La tabla 1, indica sus contenidos máximos tolerables. ref.14.

Tabla 1
Elementos deteriorantes del grafito esferoidal

Elemento	% max. tolerable.
Al	0.040
Sb	0.030
As	0.020
Bi	0.002
Cd	0.010
Pb	0.002
Sn	0.010
Ti	0.030

Finalmente podemos decir que cuando la presencia del grafito laminar es debida a una cantidad insuficiente de magnesio, las laminillas son usualmente cortas y redondeadas en las puntas. Cuando la causa es la presencia de elementos nocivos, las laminillas son largas y puntiagudas, localizandose preferencialmente en los limites de las celdas.

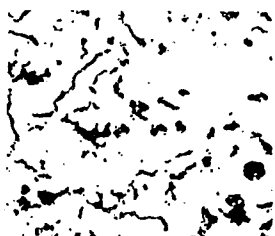
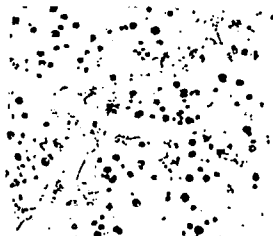


Fig. 2 (a) grafito laminar (50X)



(b) grafito intercelular (50X)

Grafito compactado

Ruff (ref. 8), reportó que el grafito compactado (GC), también referido como vermicular, tiene una configuración similar a la que muestran las laminillas de grafito en el hierro gris, pero con bordes redondeados y puntas sin filo. Sofroni (ref. 9), ha concluido que el grafito compactado es una forma intermedia entre las laminillas y los esferoides de grafito. Cooper (ref. 10), demostró que la estructura del grafito compactado es mucho más parecida a la del grafito esferoidal. (fig. 3).

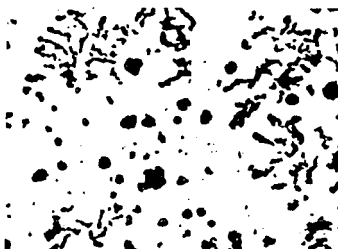


Fig. 3 Grafito compactado (100X)

El mecanismo por el cual el grafito compactado se forma está sujeto a una variedad de interpretaciones. Lux and Mollard (ref.11), propone que el crecimiento del grafito compactado a partir de hojuelas de grafito, ocurre debido a una inclinación del límite de crecimiento, es decir, existe un inestable crecimiento de la interfase $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, el cual es inducido por la presencia de algunos elementos reactivos (Mg, Ce, La, etc.).

Por otro lado, durante el crecimiento del grafito esferoidal

en la cara (0001), la presencia de impurezas tales como azufre, plomo, etc., inhiben el crecimiento en dicha cara del cristal de grafito. Según se ilustra en la fig. 4.

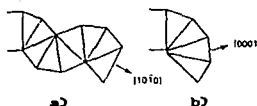


Fig. 4 Cambio en la dirección del límite de crecimiento del grafito, debida a la cantidad de impurezas reactivas presentes en el líquido. (a) Insuficiente esferoidización, (b) esferoidización completa.

Basados en este mecanismo de crecimiento, el grafito compactado puede formarse por la transición de hojuelas o por la degeneración de esferoides, según se observa en la fig. 5.

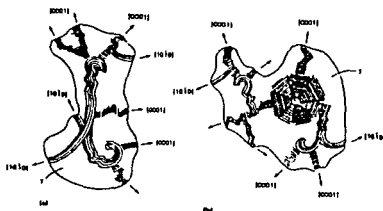


Fig. 5. Transición de laminar (a) y esferoidal (b) a grafito compactado.

La formación de grafito compactado a partir de la degeneración de esferoides, principalmente es debida a la presencia de elementos subversivos (anti-esferoidizantes). Cuando la formación del grafito compactado es debido a la transición de la laminillas de grafito. Su causa principal es una insuficiente cantidad de elementos esferoidizantes que producen un cambio en la dirección de crecimiento (de la A a la C), pero sin llegar a formar partículas esferoidales..

La formación de grafito compactado puede evitarse utilizando aleaciones esferoidizantes que contengan cerio y tierras raras. Por otro lado es importante evitar sobre tratamientos con estas aleaciones, debido a que esto puede provocar un deterioro en la forma de grafito esferoidal resultando así un efecto adverso al deseado.

Las formas deterioradas en la morfología del grafito atribuidas, en parte, a este efecto son : grafito explotado y grafito chunky.

En conclusión , el grafito compactado revela un crecimiento a lo largo del eje A y C, en el cristal hexagonal del grafito, pero debido a su crecimiento predominantemente a lo largo del eje C se le asocia más comúnmente con el grafito esferoidal.

Grafito explotado.

Esta forma de grafito deteriorado, presenta dos variantes en cuanto a su morfología: "flower leaf" y "snow flake", siendo observadas en fundiciones que sufrieron un sobre tratamiento con tierras raras o que presentaron una composición química hipereutéctica (alto carbon equivalente), resultando en flotación de grafito.

La orientación cristalográfica de este tipo de grafito, revela que el crecimiento ocurre a lo largo del eje C, como se ilustra en la fig. 6.

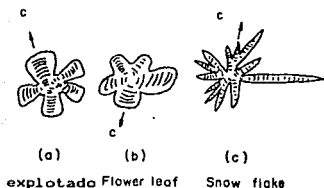


Fig. 6 Representación esquemática de las características de crecimiento de diferentes formas de grafito explotado.

Las diferentes formas de grafito explotado (flower leaf y snow flake), están compuestas por columnas, ramificaciones de cristales de grafito radiales que crecen a partir de un corazón central. Los brazos columnares crecen considerablemente más largos que el radio inicial del esferoide de grafito.

Grafito chunky

Esta es otra forma de grafito deteriorado, y también se presenta en una forma con dos variantes: grafito chunky debido al sobre tratamiento con tierras raras, en fundiciones con grafito compactado, y grafito chunky de secciones gruesa, atribuido a un desbalance entre tierras raras y elementos residuales subversivo (ver la ilustración de estos tipos de grafito en la fig. 7).

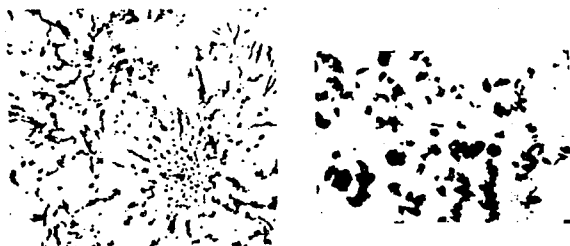


Fig. 7 (a) Grafito chunky (200X) y (b) grafito chunky observado en secciones gruesas.

Cuando este deterioro del grafito se asocia con una pieza de sección gruesa, generalmente ocurre en las últimas partes en solidificar. Se piensa que este deterioro se ocasiona por la segregación de elementos nocivos en combinación con una solidificación retardada, en este caso el efecto se puede controlar por adiciones pequeñas de cerio.

El grafito chunky y explotado, son una forma de grafito deteriorada con una morfología intermedia entre el grafito tipo D y el grafito coral.

Ambos tipos de grafito suelen presentarse con el grafito compactado, es decir, efectos colaterales en la formación de grafito compactado pueden producir la formación de estos tipos de grafito, según se ilustra en la fig. 8.

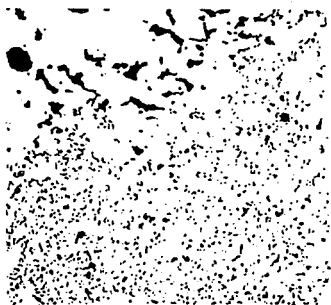


Fig. 8 Forma de grafito intermedia entre tipo D y coral, observado en fundiciones con grafito compactado.

BIBLIOGRAFIA

1. M.B. Zeedijk, Identification of the Nuclei in Graphite Spheroids by Electron Microscopy, J. Iron Steel Inst., July 1965, p.737.
2. P. Poyet and J. Porchon, Contributions to the Study of Graphite Nucleation in the Cast Iron for Ingot Molds, Fonderia, No 277, 1969, p.183.
3. J.C. Mercier et al., Inclusions in Graphite Spheroids, Fonderia, No 277, 1969, p.191.
4. H. Nieswaag and A.J. Zuithoff, The Occurrence of Nodules in Cast Iron Containing Small Amount of Tellurium, paper presented at the 37th International Foundry Congress, Brighton Englang, Sept. 1970.
5. R.J. Warrick, Spheroidal Graphite Nuclei in Rare Earth and Magnesium Inoculated Irons, Trans. AFS, V.76, 1968, p.722.
6. M.M. Jacobs, Basic Processes Controlling the Nucleation of Graphite Nodules in Chill Cast Irons, Metals Technology, V.1, Part II, 1974, p.490.
7. J.C. Margerie, Some Advances in the Science of Cast Iron Solidification, AFS, Transactions, 1975, p.285.
8. G.F. Ruff and J.F. Wallace, Graphite Configuration in Cast Iron, AFS Transactions, 1977, p.167.
9. L. Sofroni, I. Riposan, et al., Some Considerations on the Crystallization Features of Cast Iron With Intermediary Shaped Graphite (Vermicular Type), The Metallurgy of Cast

Iron, 1975, p.179.

10. K.P. Cooper, The Production of Compacted Graphite Cast Iron and Evaluation of Some of its Properties, AFS Transactions, 1981, p.65.
11. B. Lux, F. Mollard and I. Minkoff, On the Formation of Envelopes Around Graphite in Cast Iron, Proceeding of the Second International Symposium on the Metallurgy of Cast Iron, Ginebra, Suiza (1974), p.371.
12. C.S. Kanetkar, H.H. Cornell and D.M. Stefanescu, The Influence of Some Rare Earth (Ce-La-Pr-Nd) and Yttrium in the Magnesium Ferrosilicon Alloy on the Structure of Spheroidal Graphite Cast Iron, AFS, Transactions, V.92, 1984, p.417
13. S. Katz, C.F. Landefeld and Warren, M.I. Plant Studies of Continuous Desulfurization With CaO-CaF₂-C, AFS, Transactions, V.30, 1985, p.215.
14. S.I. Karsay, Ductil Iron, Production Practices, AFS 1975, p.53, 78-83 y 150.
15. R.W. Bartram and S.W. Robinson, Improved Calcium Carbide for Iron Desulfurization, AFS, Transactions, V.63, 1988, p.533.
16. G.A. Irons and R.I.L. Guthrie, The Kinetics of Molten Iron Desulfurization Using Magnesium Vapor, Metall. Trans. B, V.12B, Dec. 1981, p.755.
17. G.M. Dunks and B. Race, Stream Treatment for Processing Nodular Iron, The British Foundryman, May 1981, p.15.
18. C.V. White, R.A. Flinn and P.K. Trojan, An Investigation of Three Different Methods of Nodularity Evaluation in Ductil Cast Iron, AFS, Transactions, V.169, 1981, p.639.
19. S. H. Avner, Introducción a la Metalurgia Física Ed. McGraw-Hill, 1979, p.424.