



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Efecto de las relaciones Cr/V 1/0.5 y 2/0.5 (alto nivel)
en la temperatura eutéctica de un hierro nodular y la formación
de carburos.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

EMMANUEL GRANADOS FERRER



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: EUSEBIO CÁNDIDO ATLATENCO TLAPANCO

VOCAL: JOSÉ ALEJANDRO GARCÍA HINOJOSA

SECRETARIO: ADRIÁN MANUEL AMARO VILLEDA

1er. SUPLENTE: BALBINA OJEDA RAMÍREZ

2° SUPLENTE: AGUSTÍN GERARDO RUIZ TAMAYO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO D

ASESOR DEL TEMA:

Dr. José Alejandro García Hinojosa

SUPERVISOR TÉCNICO:

M en I. Gerardo Agustín Ruiz Tamayo

SUSTENTANTE:

Emmanuel Granados Ferrer

Índice.

	Página
1.0. Introducción.....	1
1.1. Objetivos.....	3
1.2. Hipótesis.....	3
Capítulo 1.0. Antecedentes	4
1.1. Hierros colados.....	4
1.2. Clasificación de los hierros colados.....	4
1.3. Nodularización.....	8
1.4. Inoculación.....	10
1.5. Clasificación de los hierros nodulares	11
1.6. Hierros nodulares austemperizados.....	11
1.7. Métodos de formación de carburos.....	17
Capítulo 2.0. Fundamentos Teóricos.....	19
2.1. Análisis térmico.....	19
2.1.1. Tendencia a la solidificación gris o blanca.....	21
2.2. Diagramas de fases.....	23
2.2.1. Diagrama de fases Fe-Fe ₃ C.....	23
2.2.2. Diagrama de fases Fe-C (grafito)	24
2.3. Transformación eutéctica.....	25
2.4. Fases y microconstituyentes en los hierros colados.....	26
2.4.1. Fases del diagrama estable (Fe-C).....	26
2.4.2. Fases y microconstituyentes en el diagrama metaestable (Fe- Fe ₃ C).....	27
2.5. Variables que afectan a un hierro nodular.....	28
2.5.1. Efecto del balance Carbono-Silicio.....	28
2.5.2. Velocidad de enfriamiento.....	28
2.5.3. Efecto de los elementos de aleación.....	29
2.5.4. Efecto del cromo.....	33
2.5.5. Efecto del vanadio.....	34
2.6. Efecto del silicio.....	35
2.7. Efecto de otros aleantes.....	36
2.8. Elementos nocivos.....	36
2.9. Efecto de elementos de aleación en el diagrama de fases Fe-C.....	37
2.10. Caracterización microestructural de los hierros nodulares.....	39
Capítulo 3.0. Desarrollo experimental.....	42
3.1. Bloque “Y” y molde de arena silicato – CO ₂	42
3.2. Caracterización metalográfica.....	43
3.2.1. Muestreo de la pieza.....	43

3.2.2. Preparación metalográfica y caracterización microestructural.....	44
3.2.3. Relación del porcentaje de carburos y el subenfriamiento.....	45
Capítulo 4.0. Resultados y discusión.....	46
4.1. Composiciones químicas.....	46
4.2. Caracterización del hierro nodular.....	47
4.3. Cuantificación de carburos.....	49
4.4. Curvas de enfriamiento y la relación con la formación de carburos.....	52
Capítulo 5.0. Conclusiones.....	61
Capítulo 6.0. Bibliografía.....	62
Anexo I.....	64

1.0. Introducción.

Uno de los materiales ferrosos que han evolucionado significativamente para la industria metalúrgica son los hierros nodulares, por medio de distintos procedimientos, tratamientos o métodos de fabricación se han conseguido materiales más competitivos en propiedades y capaces de sustituir a piezas de otros materiales, precisamente, en los últimos años se ha dado un énfasis especial en desarrollar nuevas aplicaciones de los hierros, esto se ha logrado con los hierros nodulares con tratamiento térmico (Austempered Ductile Iron y Carbodic Austempered Ductile Iron) que tienen actualmente una creciente demanda a nivel industrial.

Austempered Ductile Iron (ADI) ha sido reconocido desde hace tiempo por su alta resistencia a la tracción (en 1600MPa para el grado 5, de acuerdo con la norma ASTM A-834-95), así los aceros forjados han sido sustituidos en muchas aplicaciones.

Una de las últimas etapas de evolución de los hierros nodulares son los CADI, en el que sus propiedades de alta resistencia al desgaste combinadas con la tenacidad de la matriz, lo hacen un material muy competitivo contra aceros aleados con tratamiento térmico de temple-revenido. Este nuevo tipo de hierro nodular que contiene carburos inmersos en la matriz típica ausferrítica se ha introducido recientemente en el mercado.

Carbodic Austempered Ductile Iron (CADI) describe una familia de hierro colado, estas son fundiciones de hierro con grafito esferoidal con ciertos porcentajes de carburos libres que posteriormente son austemperizadas exhiben buena tenacidad y excelente resistencia al desgaste (La microestructura del CADI se compone de ferrita acicular y austenita estable enriquecida de carbono, llamado ausferrita y la presencia de carburos).

La resistencia a la abrasión de este nuevo material se mejora sobre el de ADI y aumenta con el aumento de contenido de carburos. En un número de aplicaciones de desgaste, puede competir favorablemente con aleaciones resistentes a la

abrasión, aunque también debe esperarse una disminución en la resistencia al impacto y un bajo porcentaje de elongación. [K.L. Hayrynen, K.R. Brandenburg, 2003]

Una característica fundamental antes de la fabricación del hierro CADI, es la obtención del hierro nodular con carburos (SCNI Stable Carbide Nodular Iron) que tengan fracciones controladas de carburos en la matriz y con la suficiente estabilidad para no disolverse durante el tratamiento de austemperizado. Las aplicaciones potenciales de los CADI incluyen para la agricultura: arados, placas de desgaste, recolectores, componentes de máquinas cosechadoras. En la construcción y la minería se incluyen componentes de excavadoras, dientes escarificadores, cortadores, molino de martillos, cubiertas, rampas.

La presencia de carburos promueve el aumento de la dureza y resistencia a la abrasión, aunque con una disminución de la resistencia al impacto y la ductilidad. El desafío en el desarrollo de este material está relacionado con el control de la microestructura que permita obtener un balance óptimo entre resistencia a la abrasión y al impacto. [Arano L., García H., Ruiz T., México, 2012.]

Originalmente la presencia de carburos en los hierros nodulares era indeseable debido a la fragilidad y las dificultades para el maquinado de estos materiales. Actualmente la presencia de fracciones de carburos y el tratamiento de austemperizado está dando lugar a aplicaciones en las que se requiere gran demanda de resistencias al desgaste y abrasión.

Desgraciadamente los antecedentes sobre los CADI son pocos en la literatura. En esta se indica que la presencia de carburos en la matriz puede ser controlada mediante diversos métodos, especialmente la adición de elementos estabilizadores de carburos como Mn, Cr, Mo, V y/o introduciendo carburos por diferentes procesos, sin embargo los métodos más comunes se realizan mediante la adición de elementos aleantes. [Kovacs B. V., 1991 y Laino S., Dommarco R., Sikora J., 2004]

1.1. Objetivos.

- Determinar el efecto que tiene la adición conjunta de Cr y V en relaciones Cr/V de 1/0.5 y 2/0.5 sobre la fracción de carburos formada.
- Determinar el efecto de las relaciones Cr y V (1/0.5 y 2/0.5) en el intervalo de temperaturas eutéctica metaestable-estable.
- Correlacionar la magnitud del subenfriamiento con la fracción de carburos precipitada.

1.2. Hipótesis.

La adición conjunta de Cr y V en hierros nodulares provocará la formación de elevadas fracciones de carburos asociados al desplazamiento y la reducción de la diferencia entre las temperaturas de los diagramas de fases Fe-C estable y metaestable.

Capítulo 1.0. Antecedentes.

1.1. Hierros colados.

Se conocen como hierros colados a una gran variedad de aleaciones, que se componen básicamente de Hierro (Fe) - Carbono (C) - Silicio (Si) que contienen entre 2% y 6.5% de C, y que como su nombre lo indica, se fabrica por procesos de fusión y colada (fundición) para darles la forma final deseada.

El silicio es también un importante elemento presente en los hierros colados ya que ayuda a estabilizar el grafito. El contenido de Si varía entre 1% y 4% en peso. Las fundiciones tienen distintas propiedades dependiendo de los constituyentes en la microestructura de la matriz metálica que pueden ser ferrita, perlita, martensita, ausferrita, ó austenita. La existencia de grafito y la forma que éste adquiere también son determinantes en las propiedades mecánicas [Martínez M., 2007].

Como el alto contenido de carbono en forma de grafito tiende a hacer muy frágil a este tipo de hierro, la mayoría del material fabricado contiene entre 2% y 4% C. Estas aleaciones tienen un amplio rango de resistencia a la tensión y dureza, en la mayoría de los casos son fáciles de maquinar. Pueden alearse para obtener cualidades superiores en términos de desgaste, abrasión y resistencia a la corrosión.

Sin embargo, los hierros colados tienen valores de resistencia al impacto y ductilidad relativamente bajos, y esto limita su uso para algunas aplicaciones. La amplia aplicación industrial de los hierros colados se debe sobre todo a su costo relativamente bajo y sus versátiles propiedades de ingeniería [William F. Smith, 2006].

1.2. Clasificación de los hierros colados.

De acuerdo a la forma en que se combina o precipita el carbono en sus microestructuras se puede distinguir cuatro diferentes grupos de hierros fundidos y básicamente se clasifican como hierro blanco, hierro gris, hierro maleable, hierro dúctil o nodular y hierro vermicular.

En la Tabla 1.1 se presentan los rangos de composición química de la clasificación básica de hierros colados [Walton C. F., 1981].

Tabla 1.1. Composición química de los hierros colados.

<i>Elemento</i>	<i>Hierro gris (%)</i>	<i>Hierro blanco (%)</i>	<i>Hierro maleable (%)</i>	<i>Hierro dúctil (%)</i>
<i>Carbono</i>	2.5 – 4.0	1.8 – 3.6	2.00 – 2.60	3.0 – 4.0
<i>Silicio</i>	1.0 – 3.0	0.5 – 1.9	1.10 – 1.60	1.8 – 2.8
<i>Manganeso</i>	0.25 – 1.0	0.25 – 0.80	0.20 – 1.00	0.10 – 1.00
<i>Azufre</i>	0.02 – 0.25	0.06 – 0.20	0.04 – 0.18	0.03 máx.
<i>Fósforo</i>	0.05 – 1.0	0.06 – 0.18	0.18 máx.	0.10 máx.

Hierro Gris.

El Hierro Gris tiene entre 2.5 y 4.0% de Carbono y de 1.0 a 3.0% de Silicio, Las reacciones químicas internas derivan en la formación de hojuelas de grafito distribuidas a lo largo de la matriz metálica, las cuales actúan como concentradores de esfuerzos cuando el material es sometido a ciclos de carga y, por lo tanto, ayudan a la propagación de grietas.

En la Figura 1.1 se observa una muestra de la microestructura de un hierro gris.

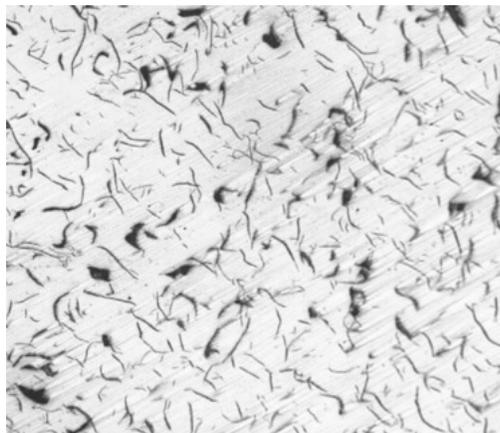


Figura 1.1. Microestructura de un hierro gris sin ataque químico, se identifican en color negro las hojuelas de grafito.

Como resultado de este proceso, las fundiciones de hierro gris presentan resistencia a la tensión del orden de 150 a 400 MPa y no presentan deformación.

El tamaño de las hojuelas de grafito varía de acuerdo a las condiciones de fabricación, normalmente la longitud de las hojuelas es de 0.1 a 1.0 mm.

El nombre de esta aleación, se debe al color de la superficie de fractura, el cual es de color gris debido a las hojuelas de grafito. Sus principales aplicaciones son en motores, bases y superficie de desgaste de máquinas y carcasas de motores eléctricos.

Hierro Blanco.

El Hierro Blanco, contiene entre 1.8 y 3.6% de carbono, este tipo de aleación puede ser utilizado para fabricar partes donde se necesite una alta resistencia a la abrasión, pero las aplicaciones son limitadas ya que es una aleación frágil, debido a que mucho del contenido de carbono está presente como carburos de hierro (Fe_3C), el cual es un compuesto duro y frágil. El nombre de hierro blanco, se debe a que la superficie de fractura presenta un color brillante y más claro en comparación con otras aleaciones de hierro.

En la Figura 1.2 se observa la microestructura de un hierro blanco.

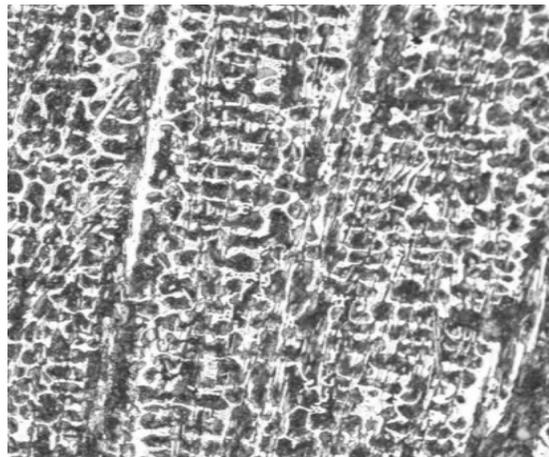


Figura 1.2. Microestructura de un hierro blanco conformada por la fase pseudoledeburita y el microconstituyente perlita.

Utilizado en parte de maquinaria para el proceso de materiales abrasivos, rodillos para trenes de laminación y zapatas de frenos de carros de ferrocarril.

Hierro Nodular o hierro dúctil.

En 1948 la conferencia anual de la American Foundrymen's Society en Filadelfia, publicó un artículo sobre la obtención en condición de colada, de una aleación de hierro que presentaba precipitados de grafito en forma perfectamente esférica. De esta forma se anunció el descubrimiento del hierro dúctil como parte del conjunto de las fundiciones de hierro. Sin embargo, más tarde se encontró que un par de años atrás, la empresa INCO poseía una patente por la producción de hierro nodular como un material novedoso con diferentes características a las fundiciones de hierro comunes. La adición de cerio y algunas tierras raras fue la causa principal por la cual se consiguió la creación de la primer aleación de hierro dúctil o nodular.

El hierro dúctil, al igual que las demás fundiciones de hierro, son el producto de la separación de carbono en forma de grafito a causa de una reacción eutéctica del metal líquido durante su solidificación. En el caso de hierro nodular, los precipitados de grafito tienen forma esférica por consecuencia de la adición de ciertos elementos aleantes que favorecen este fenómeno (magnesio, calcio, cerio, tierras raras). La mejora en propiedades mecánicas del hierro nodular en comparación con las demás fundiciones de hierro, hacen que sea comparable con algunos aceros en diversas aplicaciones. [ASM Metals Handbook, Vol. 1 2004]

Para la formación del grafito esferoidal se debe tener generalmente entre 0.03 a 0.06% de Mg residual en el hierro [Acosta M., 2000 y Martínez M., 2007]; esta es la principal diferencia con la fundición gris. Bajo la presencia del magnesio, el grafito en el proceso de cristalización toma forma esferoidal en vez de laminar. Estos niveles de magnesio elevan la capacidad del hierro al sobre enfriamiento y por tanto, al blanqueado.

Para la fabricación del hierro nodular, se necesitan como materias primas diferentes tipos de chatarras, esto depende del tipo de hierro a realizar, se lleva a cabo un balance de carga en base a la composición que se requiere obtener en el proceso, con ello se ajusta este balance con ferroaleaciones, ya sean de silicio,

manganeso, magnesio, así como recarburante.

Durante el proceso se emplea una técnica de fusión en la que se aplica una desulfuración, ya que para formar los nódulos de grafito se necesita agregar un elemento nodularizante, generalmente magnesio en forma de ferroaleación, sin embargo este magnesio tiende a reaccionar con el azufre en solución para formar sulfuro de magnesio, por lo tanto si hay alto azufre, la nodularización será de muy baja calidad; para evitar lo anterior se desulfura antes de agregar el magnesio al metal fundido.

En la Figura 1.3 se observa la microestructura típica de un hierro nodular.

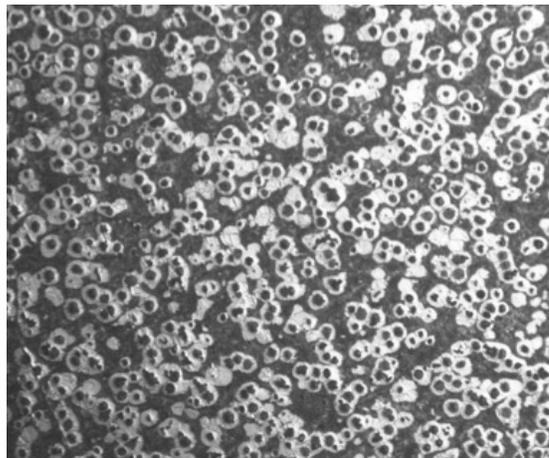


Figura 1.3. Microestructura de un hierro nodular. Se identifica el grafito en forma esferoidal con una matriz perlítica-ferrítica.

1.3. Nodularización.

En la práctica industrial, el material comúnmente utilizado para promover la precipitación de grafito en forma nodular, es el magnesio. La adición debe ser en cantidades tales que los productos de hierro dúctil mantengan un contenido de magnesio residual entre 0.03%-0.06%. A esta etapa del proceso se le llama nodularización, ya que gracias a esta operación el carbono presente en el baño metálico, precipita en forma esférica. La adición de magnesio al metal líquido no

es un procedimiento fácil, debido a que se genera una reacción química violenta y espontánea. Este comportamiento es causado por las condiciones termodinámicas presentes en el sistema, el punto de vaporización del magnesio se alcanza a los 1090°C, mientras que el hierro líquido se encuentra en el intervalo de 1350 a 1500°C. El contacto de estos metales bajo estas condiciones resulta en una reacción violenta provocada por la alta presión de vapor creada por la ebullición de magnesio durante el tratamiento de nodularización. Debido a lo anterior, el hierro líquido sufre una agitación turbulenta, mientras que el magnesio pasa al estado gaseoso y escapa del baño (situación por la cual se deben controlar los tiempos de tratamiento).

La presencia de destellos brillantes acompañados de humo de color blanco (MgO), revelan el desarrollo de esta reacción. Los niveles de azufre deben ser bajos (<0.015%) antes del tratamiento, para impedir la pérdida excesiva de magnesio en forma de MgS y así no se inhiba el efecto del nodulizante. El MgO y MgS resultantes forman una escoria en la superficie del baño (misma que debe ser removida antes del vaciado). Al finalizar el tratamiento, el magnesio remanente continúa oxidándose y depositándose en la superficie del baño, lo cual causa más pérdidas de magnesio útil para la formación de nódulos de grafito. [John R. Brown 2000]

La Figura 1.4 muestra la cantidad de magnesio residual que se requiere para formar precipitados de grafito en forma esférica. El fenómeno que ocasiona el nodulizante es el de disminuir considerablemente la tensión superficial del baño metálico lo que permite a los precipitados de grafito, crecer en geometrías que presentan termodinámicamente una menor energía libre, lo cual propicia la formación de esferas.

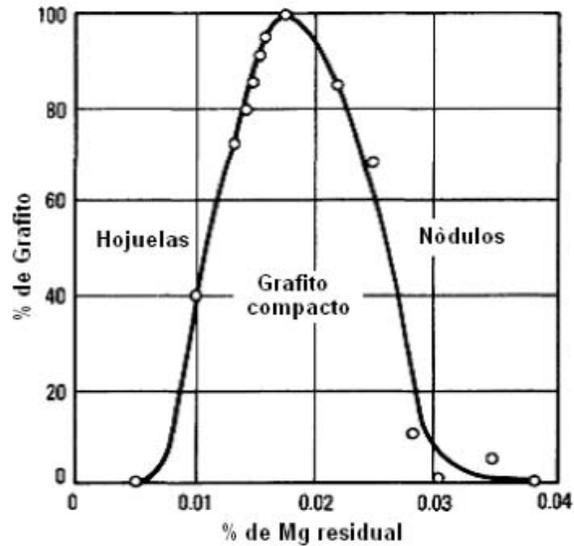


Figura 1.4. Influencia del contenido de magnesio residual sobre la morfología de los precipitados de grafito en las fundiciones de hierro. [ASM Metals Handbook, Vol. 15 2004]

1.4. Inoculación.

Después de la nodularización, es necesario hacer la inoculación, operación que consiste en agregar partículas de un inoculante (FeSi al 75%) al chorro metálico, mientras se vierte el metal en los moldes. Este material crea sitios de nucleación a partir de los cuales el grafito comienza a precipitar y formar nódulos. Las inclusiones y las partículas del agente inoculante generan los sitios principales en donde se forman los núcleos de crecimiento para la formación de las células eutécticas.

Normalmente la inoculación se lleva a cabo adicionando el agente inoculante directamente al chorro de metal mientras se llenan los moldes, sin embargo, en la práctica se ha comprobado que es confiable hacerlo en dos etapas, inoculación del horno a la olla y postinoculación (estas operaciones se pueden ajustar según las condiciones del proceso o el uso de hornos de permanencia).

El tiempo permisible para no perder los efectos del agente inoculante varía según la cantidad de metal tratado. Típicamente este período oscila entre 5 a 10 minutos.

Los inoculantes, que se adicionan son encargados de evitar segregación y la mala distribución de nódulos, aumentando la cantidad de centros de nucleación, son de gran utilidad para la producción de hierro dúctil. La inoculación también previene la formación de carburos, incrementando los contenidos de ferrita.

1.5. Clasificación de los hierros nodulares.

Existen diferentes tipos de clases de hierros nodulares, estos se distinguen por su composición química y con ello también de la microestructura que posee cada clase; en la Tabla 1.2 se muestran las composiciones más comunes de los hierros nodulares, con esta tabla se parte para la elaboración de cada clase ya que esta composición nominal esta normada por la ASTM 536.

Tabla 1.2. Clasificación de los hierros nodulares por composición química [ASTM 536]

CLASE	C	Si	Mn	P*	S	Cr	Ni	Cu
60 - 40 -18	3.50	2.20	0.30	0.50	0.015	0.06	-----	-----
	3.90	3.00	Max	Max	Max	Max		
65 - 45 -12	3.5	2.50	0.40	0.05	0.015	0.10	-----	-----
	3.90	2.80	Max	Max	Max	Max		
80 - 55 -06	3.50	2.20	0.20	0.05	0.015	0.10	-----	0.20
	3.90	2.70	0.50	Max	Max	Max		0.40
100 - 70 -03	3.50	2.20	0.60	0.05	0.015	0.10	**	0.20
	3.80	2.70	Max	Max	Max	Max		0.50
120 - 90 -02	3.50	2.20	0.60	0.05	0.015	0.10	**	0.20
	3.80	2.70	Max	Max	Max	Max		0.50

* Para una optima elongación y propiedades al impacto, el fósforo no debe exceder el 0.30% y el silicio debe mantenerse lo más bajo posible.

1.6. Hierros nodulares austemperizados.

En los últimos años se ha dado un énfasis especial en desarrollar nuevas aplicaciones de los hierros nodulares, esto se ha logrado con los hierros ADI y CADi que tienen actualmente una creciente demanda a nivel industrial.

Es posible utilizar la fundición dúctil tal como se obtiene de colada (“As cast”), sin embargo se pueden aplicar tratamientos térmicos adicionales con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas.

El producto final presenta una interesante combinación de resistencia a la tracción y al desgaste con cierta ductilidad. Las aplicaciones más habituales para las fundiciones dúctiles “austemperizadas” están en la fabricación de engranajes, piezas resistentes al desgaste y al impacto, ejes de cigüeñal, juntas universales, etc. [ASM, vol. 04, 1992]

Austempered Ductile Iron (ADI).

Austempered Ductile Iron (ADI) ha sido reconocido desde hace tiempo por su alta resistencia a la tracción (en 1600MPa para el grado 5, de acuerdo con la norma ASTM A-834-95), así los aceros forjados han sido sustituidos en muchas aplicaciones. [Arano L., García H., Ruiz T., México, 2012.]

También es bien conocida la capacidad de este material para llevar a cabo diferentes mecanismos de desgaste tales como fatiga, la adherencia y la abrasión. ADI ha demostrado comportarse de una manera diferente bajo condiciones abrasivas, pero siempre es posible obtener un buen rendimiento en el desgaste si los parámetros del tratamiento térmico se seleccionan adecuadamente.

En la Figura 1.5 se muestra la microestructura de un hierro dúctil austemperizado (Grado 1; ASTM A-834-95).

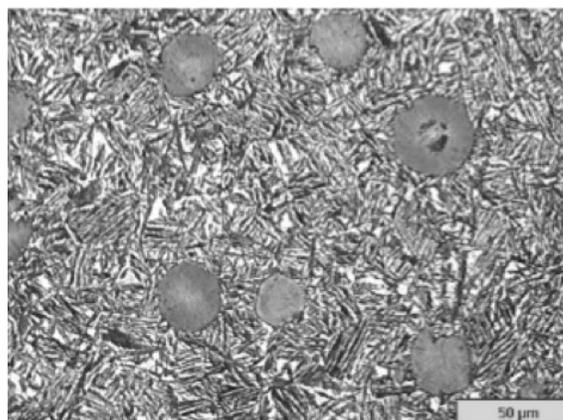


Figura 1.5. Microestructura ADI Grado 1. Se presentan los esferoides de grafito dentro de una matriz ausferrítica.

Durante la producción de hierros nodulares ADI, la eficiencia del tratamiento térmico depende del estricto control de ciertas variables como lo son: la composición química del hierro base, la calidad metalúrgica del hierro nodular (microestructura de la matriz, tamaño del nódulo, nodularidad, densidad de nódulos, etc.), temperatura y tiempo de austenización, temperatura y tiempo del tratamiento isotérmico, entre otros.

Se ha demostrado que a tiempos de permanencia muy prolongados a temperatura isotérmica se promueve la descomposición de la austenita provocando la precipitación de carburos y ferrita (formación de bainita similar a la de los aceros en lugar de la ausferrita, característica que deteriora las propiedades mecánicas de los hierros ADI) [García H. J. A., Atlatenco C., González C., Huerta A., Amaro A., 2007].

Las propiedades mecánicas obtenidas pueden ser variadas, sin embargo en forma genérica se han definido cinco tipos de hierros ADI, especificados por la norma ASTM A-834-95 y mostrados en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Clasificación de ADI por propiedades mecánicas.[ASTM A834 95]

Grado	Esfuerzo de tensión KSI	Esfuerzo de fluencia KSI	Elongación (%)	Energía de impacto (Ft-Lb)	Dureza (BHN)
1	125	80	10	75	269-321
2	150	100	7	60	302-363
3	175	125	4	45	341-444
4	200	155	1	25	388-477
5	230	185	N/A	N/A	444-555

Carbide Austempered Ductile Iron (CADl).

Las fundiciones austemperizadas con carburos (CADl o Carbide Austempered Ductile Iron) son fundiciones de hierro con grafito esferoidal austemperizadas que contienen carburos libres dispersos en la matriz. La presencia de carburos debe promover un aumento en la resistencia a la abrasión, aunque también debe esperarse una disminución de la resistencia al impacto y un bajo % de elongación. Por lo tanto, el desafío en el desarrollo de este material está relacionado con el control de la microestructura que permita obtener un balance óptimo entre resistencia a la abrasión y al impacto [Laino S., Dommarco R., Sikora J., 2005].

En la Figura 1.6 se muestra la microestructura CADl austemperizada a 371 ° C.

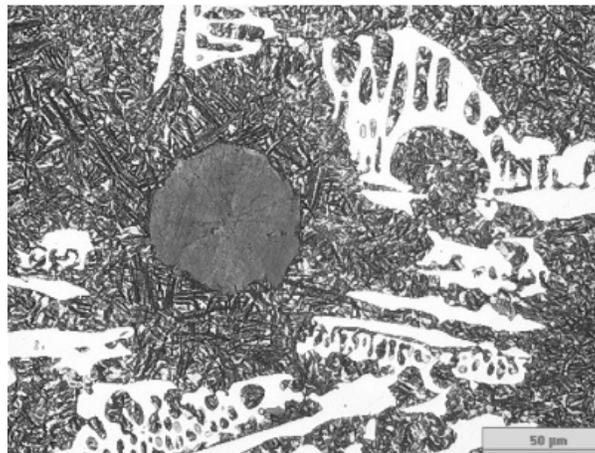


Figura 1.6. Microestructura CADl austemperizadas (371 °C). Esferoides de grafito inmersos en una matriz auferrítica con carburos presentes.

Una característica fundamental antes de la fabricación del hierro CADl, es la obtención del hierro nodular con carburos (SCNI Stable Carbide Nodular Iron) que tengan fracciones controladas de carburos en la matriz y con la suficiente estabilidad para no disolverse durante el tratamiento de austemperizado. Las aplicaciones potenciales de los CADl incluyen para la agricultura: dientes, arados, placas de desgaste, recolectores, componentes de máquinas cosechadoras. En la construcción y la minería se incluyen componentes de excavadoras, dientes escarificadores, cortadores, molino de martillos, cubiertas, rampas.

Método de producción (CADI).

Los métodos más comunes para producir un hierro con carburos son:

(a) Uso de elementos estabilizadores de carburos, tales como cromo, molibdeno, vanadio o titanio, entre otros, que reducen fuertemente el intervalo entre las temperaturas eutécticas estables y metaestables; de esta manera se promueve la solidificación total o parcial según el diagrama estable Fe-Grafito o el diagrama metaestable Fe- Fe₃C.

Hay que tener en cuenta que un subenfriamiento también afecta el tamaño y el número de agentes de nucleación, y por lo tanto, la microsegregación. Cuanto menor sea la velocidad de enfriamiento, mayor será el efecto microsegregación el aumento de la probabilidad de precipitación de carburo en el último para enfriar zonas, por lo tanto, la formación de carburos aleados.

(b) Ajustar la cantidad de elementos grafitizantes (C, Si) y/o aumentarse el grado de subenfriamiento, a fin de promover la formación de cantidades variables de carburos ledeburíticos. El grado de disolución de los carburos dependerá de sus características (composición química y morfología) y de los parámetros de tratamiento térmico. Se ha demostrado que los carburos ledeburíticos producidos, tanto por el control del carbono equivalente, como por una elevada velocidad de enfriamiento (carburos no aleados), son menos estables y por lo tanto se disuelven más fácilmente que los carburos aleados.

Al igual que en el caso (a) el efecto de los elementos estabilizadores de carburos es reducir el intervalo de temperatura entre los eutécticos estable y metaestable, lo cual promueve la solidificación en una competencia entre el diagrama estable Fe-Grafito y el diagrama metaestable Fe- Fe₃C. Asimismo, cuanto menor sea la velocidad de enfriamiento el efecto de la microsegregación será mayor y dará lugar al enriquecimiento en elementos formadores de carburos en las últimas regiones en solidificar (zonas LTF "Last To Freeze") y por tanto, a la formación de carburos aleados. El tamaño y morfología varía desde formas ledeburíticas a

placas delgadas, según las características de la aleación, el tamaño de pieza y las condiciones del proceso de fabricación. [Arano L., García H., Ruiz T., México, 2012.]

En la segunda etapa, el objetivo del austemperizado es producir una microestructura de ferrita acicular (α_{AC}) y austenita estable de alto contenido de carbono (γ_S), llamada ausferrita.

Hay tres etapas en el ciclo de tratamiento térmico de austemperizado: 1) austenización, 2) enfriamiento rápido a la temperatura isotérmica y 3) tiempo de tratamiento a la temperatura de austemperizado.

El control de estas etapas contribuyen en las propiedades finales del hierro CADI. La Figura 1.7 muestra el diagrama del ciclo de tratamiento térmico de austemperizado en donde se puede observar la etapa de austenización zona B-C, enfriamiento rápido en la zona C-D y el austemperizado en la zona D-G.

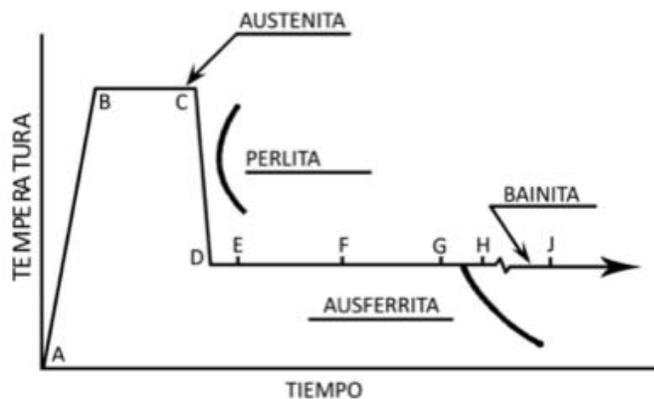


Figura 1.7. Diagrama del ciclo de tratamiento térmico de austemperizado.

1.7. Métodos de formación de carburos.

Como se mencionó en el apartado pasado, las principales vías para producir hierros con carburos es con el uso de elementos estabilizadores de carburos o bien, mediante el ajuste de elementos grafitizantes; otros de los métodos para la introducción de carburos en la matriz son: [Keough J. R. y Hayrynen K. L. (2000)]

- a) Por enfriamiento direccional en la superficie de enfriamiento rápido.
- b) La introducción mecánica de carburos, colocados estratégicamente en el molde.
- c) Uso de elementos formadores de carburos.

Carburos formados en la pieza colada.

Hierro dúctil tratado con magnesio y/o tierras raras como resultado de grafito en forma esferoidal pueden ser inducidas a producir una microestructura con carburos por varios métodos, estos incluyen elementos de aleación estabilizadores de carburos como el cromo, molibdeno, titanio y otros, además se controla el enfriamiento durante la solidificación o ajustando el carbono equivalente para producir un hierro hipoeutéctico. Los carburos producidos a partir de esta técnica pueden ser "disueltos" de manera controlada con el tratamiento térmico de austemperizado.

- a) Temple Direccional en la Superficie.

Estos carburos se producen mediante la colocación de placas con alta conductividad térmica y capacidad térmica adyacente a la superficie de la plancha solidificada. Como el contacto del hierro con la superficie es lo suficientemente alto, la velocidad de solidificación es rápida, lo cual puede crear carburos perpendiculares a la superficie y se extiende a lo largo del cuerpo de la pieza.

Estos componentes pueden o no estar libres de carburos en el centro térmico de la pieza. La profundidad del blanqueado puede, y es, controlado por el análisis químico de la pieza. Estos carburos también pueden ser "disueltos" de manera

controlada con el tratamiento térmico de austemperizado.

b) Carburos Introducidos Mecánicamente.

En la pieza colada: Carburos por Compresión MxCy

Este proceso sólo es practicado bajo la licencia de Sandvik Corporation. Este proceso, comprime los carburos MxCy que están estratégicamente colocados en la cavidad del molde en el lugar deseado. El metal luego llena en torno a los carburos de hierro que resulta en una matriz continua con carburos discretos mecánicamente atrapados en ella.

Es un método específico utilizado para ubicar los carburos durante el llenado del molde. Este método permite al ingeniero la opción de colocar carburos sólo cuando sea necesario que resulte en una matriz de hierro dúctil tradicional en el resto de la fundición. Estos carburos particulares, son esencialmente afectados por el tratamiento térmico de Austemperizado.

c) Uso de elementos formadores de carburos, tales como cromo, molibdeno, vanadio o titanio, entre otros, que reducen fuertemente el intervalo entre las temperaturas eutécticas estable y metaestable.

Capítulo 2.0. Fundamentos teóricos.

2.1. Análisis térmico.

El análisis térmico es, por definición, la medida de los cambios físicos o químicos que ocurren en una sustancia en función de la temperatura mientras la muestra se calienta (o se enfría) con un programa de temperaturas controlado.

La industria de la fundición ha llevado a cabo análisis térmicos durante muchos años. Sin embargo, la evolución reciente de la electrónica y las computadoras han permitido a las fundiciones lograr resultados de análisis térmico más precisos. Las fundiciones de hierro se basan principalmente en el valor de carbono equivalente, contenido de carbono (%) y el contenido de silicio (%) para controlar la composición del baño líquido (como el Si + cualesquiera otros elementos que modifican la temperatura eutéctica).

Los valores teóricos de la temperatura eutéctica del grafito (TEE) y de la temperatura eutéctica del carburo de hierro (TEM), es decir, las temperaturas a las que el carbono precipita como grafito o reacciona con el hierro para formar cementita, también aparecen en la curva. Otros parámetros como subenfriamiento, recalentamiento y temperatura de sólido (T_s) son cada vez más tenidos en cuenta por las fundiciones y los proveedores de equipos de análisis térmico.

Cualquier material, incluyendo una aleación, tiene o genera parámetros eléctricos que son típicos de sus diferentes estados físicos (líquidos, «pastoso», sólido) y de sus cambios de estado. Un material pastoso se conoce como un material que tiene zonas sólidas y líquidas durante un cierto período de tiempo. [Pierre-Marie Cabanne, 2006]

Estos valores eléctricos son luego registrados por el dispositivo de análisis térmico y se transfieren a un gráfico (véase Figura 2.1a) o en valores digitales que luego se muestran en una pantalla.

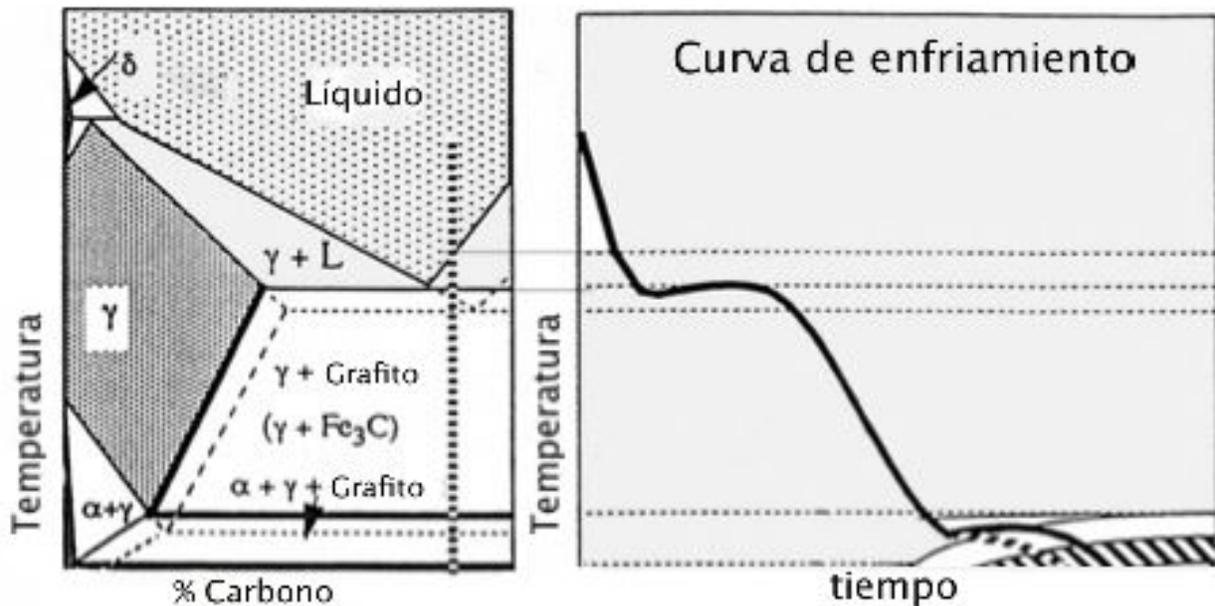


Figura 2.1a. Curva de enfriamiento de un hierro hipereutéctico.

Algunas de las ventajas que nos ofrece el análisis térmico son:

- Determinar la composición química: C equivalente, % C, % de Si.
- Caracterizar el hierro líquido:
 - Tendencia a la formación de carburos.
 - Caracterizar la inoculación; (la cual se observa en el subenfriamiento).

Concretamente, el proceso de solidificación de las fundiciones gráficas esferoidales pone en juego una serie de transformaciones de gran interés industrial, puesto que de ellas depende la formación del grafito, su morfología final y, en gran medida, la estructura de la matriz metálica a temperatura ambiente [T. Skaland (1991)].

En la etapa de solidificación, es habitual la formación de defectos de porosidad en el material asociados a la contracción volumétrica (macrorrechupe y microrrechupe). Este fenómeno es especialmente crítico en el estado semisólido, en el que se producen insuficiencias de aporte de material en las zonas de última solidificación.

A medida que el cambio de estado avanza, el frente de solidificación debe ser alimentado constantemente con metal líquido para evitar la formación de cavidades permanentes en el estado sólido. No obstante, a medida que se reduce la temperatura, la viscosidad del metal líquido aumenta, disminuyendo de manera considerable la capacidad de éste para compensar el fenómeno de contracción. Si bien estos defectos son muy comunes en el mundo de la fundición y los aceros, su incidencia continúa siendo uno de los principales problemas en la actualidad.

En las últimas décadas, el uso de las técnicas de análisis térmico aplicadas a los procesos de fabricación han permitido desarrollar estudios más exhaustivos acerca de las transformaciones de fase. Actualmente, esta técnica es una herramienta adecuada para estudiar las diferentes etapas del proceso de solidificación e incluso caracterizar estructuralmente el material en función de las curvas de análisis térmico obtenidas [P. Larrañaga, J. Sertucha y R. Suárez; 2006].

2.1.1. Tendencia de la solidificación gris o blanca.

Para determinar el tipo de solidificación que tuvo un hierro colado (gris, blanco o ambas, este último también conocido como hierro moteado), sin la observación del color de la fractura o el tipo de microestructura, se puede dar una estimación mediante el uso del análisis térmico y las temperaturas de transformación del diagrama de fases (estable y metaestable).

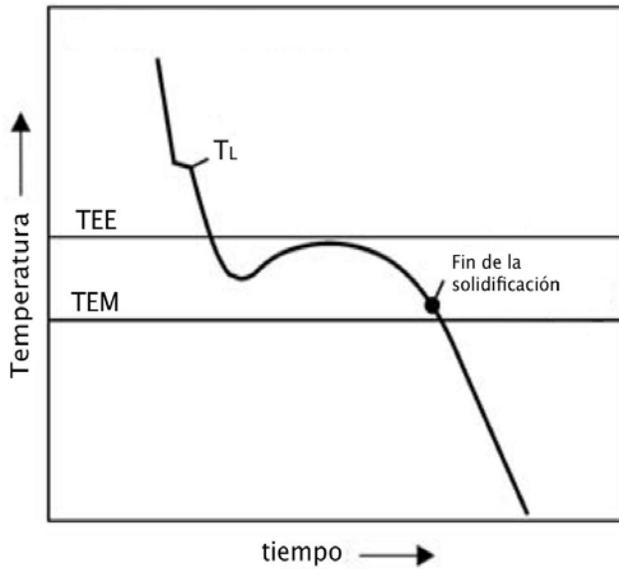
En las Figuras 2.1 (b), (c), (d) y (e) se presentan diferentes curvas de solidificación que corresponden a diferentes hierros colados. Siendo TEE, Temperatura Eutéctica Estable; TEM, Temperatura Eutéctica Metaestable y T_L , Temperatura de liquidus)

Figura 2.1b. Curva típica de la solidificación de un hierro gris.

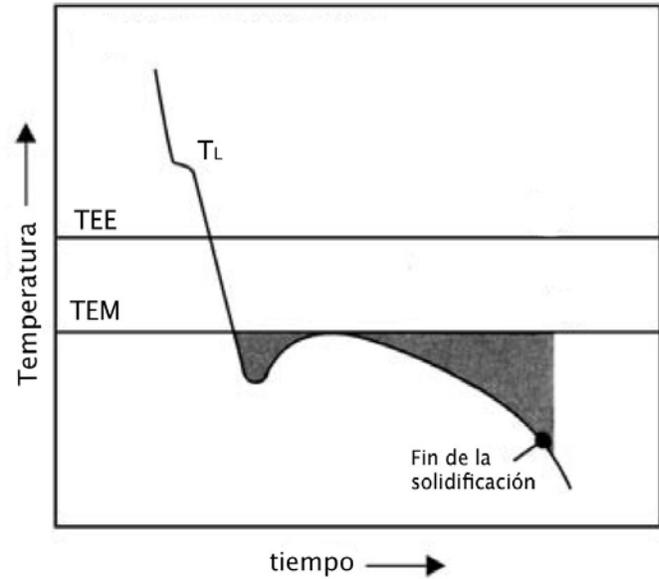
Figura 2.1c. Curva típica de la solidificación de un hierro blanco.

Figura 2.1d. Curva indicativa de la solidificación de un hierro moteado.

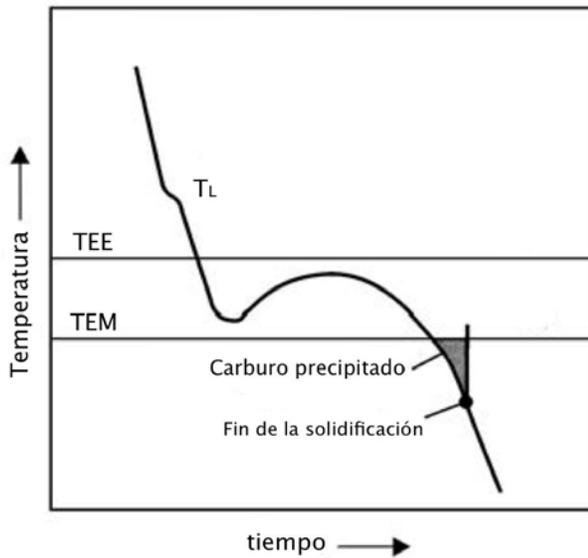
Figura 2.1e. Curva indicativa de la solidificación de un hierro moteado.



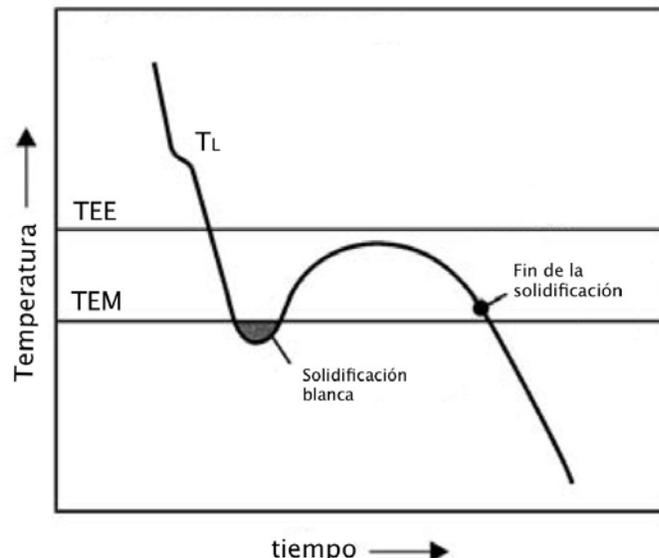
(b)



(c)



(d)



(e)

Figuras 2.1 (b), (c), (d) y (e). Curvas de solidificación que corresponden a diferentes hierros colados.

2.2. Diagramas de fases.

Convivencia de los diagramas de fase Fe-Fe₃C y Fe-C (grafito).

Cuando el carbono en la aleación Fe-C excede su solubilidad en el hierro líquido, el exceso de carbono se presentará como grafito o carburos en la aleación. [Zhou Jiyang, 2009]

2.2.1. Diagrama de fases Fe-Fe₃C.

Durante el proceso de solidificación el hierro y carbono pueden formar una serie de carburos; posiblemente se pueden formar: FeC, Fe₂C, Fe₃C (cementita o también llamado carburo θ), Fe₃C₂, Fe₄C, Fe₅C₂, Fe₆C, Fe₇C₃, Fe₈C, Fe₂₀C₉, Fe₂₃C y Fe₂₃C₆. Muchos de estos solamente son fases de transición, o estables sólo cuando el hierro presenta elementos como impurezas; la Fe₂C llama carburo ϵ y la Fe₅C₂ llama θ carburo se transforman en cementita bajo condiciones particulares.

En la mayoría de los casos, la termoestabilidad de la cementita Fe₃C es mayor que la de los demás carburos de hierro. Además, la cementita es un compuesto intermetálico intersticial; existen átomos de carbono sólo en los espacios de red cristalina de hierro.

Durante la formación de cementita, los átomos de hierro no necesitan difundir lejos de donde nuclean, así la formación de cementita no es difícil. Es por esto que la cementita se considera como una fase, y de esta consideración, el diagrama de fases de hierro-carbono que es ampliamente utilizado es el diagrama de fases Fe-Fe₃C. [Zhou Jiyang, 2009]

Sin embargo, la cementita no es totalmente estable, manteniendo durante mucho tiempo a alta temperatura, la cementita se descompondrá de esta manera: Fe₃C → 3Fe + C (permitiendo la formación de grafito). En comparación con el grafito, la cementita es todavía una fase metaestable, todo esto indica que todas las transiciones en diagrama de fases Fe-Fe₃C están condicionados, es decir, la velocidad de enfriamiento no puede ser ilimitadamente lenta; se trata de un equilibrio relativo. Por lo tanto, las estructuras en el diagrama no son las más estables, se puede llamar metaestable ya que se encuentran en equilibrio relativo.

2.2.2. Diagrama de fases Fe-C (grafito).

En condiciones adecuadas, el carbono en la aleación de hierro por encima de 2,14% se puede cristalizar en forma de grafito. La precipitación de carbono en forma de grafito se puede realizar a través de la descomposición de cementita, a partir del hierro líquido o a partir de la solución sólida; posterior a esto, la aleación solidifica y cristaliza siguiendo el diagrama de fases Fe-C (grafito).

Dado que el grafito tiene mucho menor energía libre que la cementita, termodinámicamente, Fe-C (grafito) es diagrama de fase más estable, y por tanto, el que tiene más posibilidad de existir. (Sin embargo, desde el análisis de la cinética, también es posible que la transformaciones sigan el diagrama de fases Fe-Fe₃C.) [Zhou Jiyang, 2009]

Diagrama de fase Fe-C (grafito) y Fe-Fe₃C sobrepuestos.

Añadiendo en la misma escala el diagrama de fase metaestable Fe-Fe₃C y el diagrama estable Fe-C (grafito) se forma un diagrama de fase sobrepuesto como se muestra en la Figura 2.2.

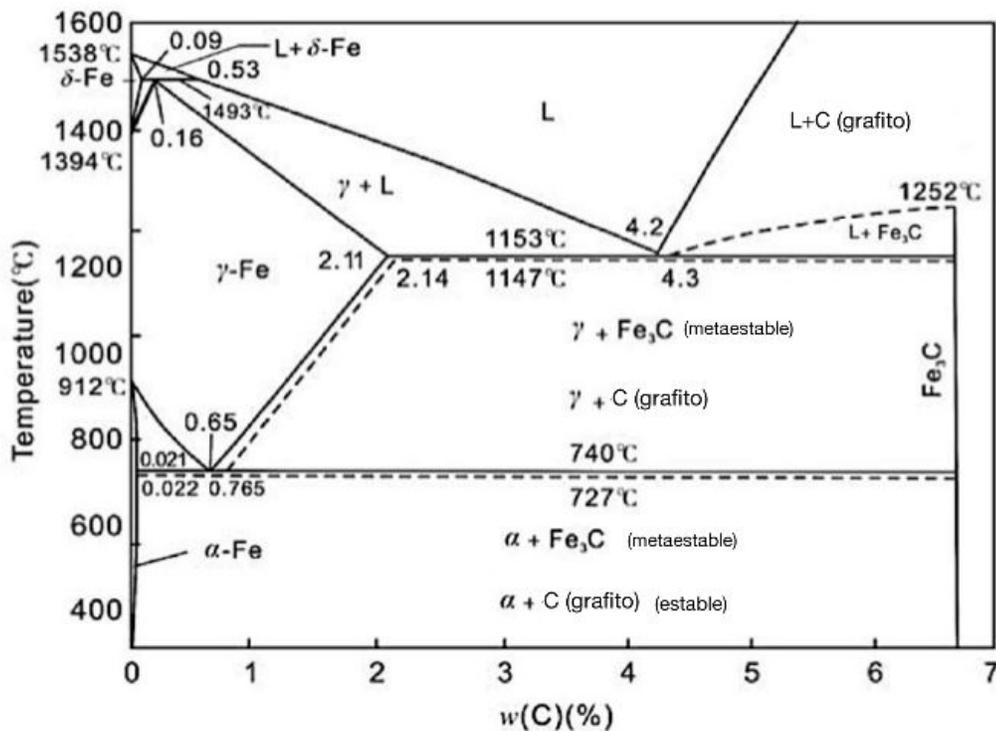


Figura 2.2. Diagrama de fase Fe-Fe₃C y Fe-C (grafito) sobrepuestos.

De acuerdo con la literatura más reciente, la línea continua representa diagrama de fases hierro-grafito, y la línea punteada representa el diagrama de fase hierro-cementita, cuando las líneas se sobreponen solo se utiliza la línea sólida.

Comparando los diagramas, se puede observar que bajo la misma temperatura, la solubilidad del grafito en el líquido y en la austenita es menor que la de cementita. Las temperaturas de la reacción eutéctica y eutectoide de austenita-grafito son 6°C (eutéctico) y 13°C (eutectoide) mayores que la de austenita-cementita, respectivamente; el equilibrio eutéctica y el contenido de carbono eutectoides son 0,1% y 0,11% menor que la de austenita-cementita, respectivamente. [Zhou Jiyang, 2009]

2.3. Transformación eutéctica.

Para la producción de hierro dúctil, los fabricantes trabajan cerca de la composición eutéctica del metal que producen, con el objetivo de promover una solidificación rápida con el punto de fusión más bajo posible. Sin embargo, también se producen fundiciones de hierro dúctil con composiciones situadas antes y después del punto eutéctico, conocidas como hipo e hiper eutécticas, respectivamente.

La cementita (Fe_3C) es un compuesto formado por el enlace entre tres átomos de hierro y uno de carbono. Este microconstituyente forma parte de la estructura del hierro dúctil cuando se tienen condiciones de enfriamiento rápido. La ferrita es una solución sólida de hierro con un máximo de 0.02% C. Al unirse estas dos fases se genera la perlita, fase formada por láminas alargadas y alternadas de ferrita y cementita. Sin embargo, la nucleación de perlita comienza a partir de la fase Austenita la cual es uno de los primeros microconstituyentes que se presentan durante la etapa inicial de la solidificación de un hierro dúctil. [Ganka Z; Zlatanka M; 2008]

2.4. Fases y microconstituyentes de los hierros colados.

A continuación se describen algunas características de las fases principales de los hierros colados de acuerdo al diagrama estable Fe-C (grafito) y el diagrama metaestable Fe-Fe₃C.

2.4.1. Fases del diagrama estable (Fe-C).

Grafito.- Carbono elemental de estructura hexagonal. El más suave de todos los microconstituyentes. Existe en hojuelas (grises), esferoides (nodular), gusano (vermicular). Se presenta en estado libre en algunas clases de fundiciones, ejerciendo una influencia muy importante en sus propiedades y características microestructurales. Estas dependen fundamentalmente de la forma del grafito, de su tamaño, cantidad y de la forma en que se encuentre distribuido.

El grafito mejora la resistencia al desgaste y a la corrosión, disminuye el desgaste por fricción por roce de componentes en piezas de maquinas y motores, ya que en cierto modo actúa como un lubricante. También mejora la maquinabilidad y reduce las contracciones durante la solidificación. Cuando se presenta en forma de nódulos, se incrementa la resistencia y la tenacidad en comparación con los hierros grises. Por ello estas fundiciones tienen mayores resistencias y alargamientos que las fundiciones grises ordinarias [Apraiz B. J., 1977].

Ferrita.- Es el nombre dado a la solución sólida α (alfa). Es una solución intersticial de una pequeña cantidad de carbono disuelto en hierro alfa (BCC). La máxima solubilidad es de 0.025% de C a 723°C, y disuelve sólo 0.008% de C a temperatura ambiente. Es la estructura más blanda de todos los constituyentes, muy dúctil y maleable. Tiene aproximadamente una resistencia de 28 Kg/mm², 35% de alargamiento y una dureza de 90 HBN. [Apraiz B. J., 2002].

Austenita.- Es el nombre dado a la solución sólida γ (gamma). Es una solución sólida intersticial de carbono disuelto en hierro γ (FCC). La máxima solubilidad es del 2% de C a 1130 °C.

Puede contener desde 0 a 1.7% de carbono y es, por lo tanto, un constituyente de composición variable. Todos los aceros y hierros se encuentran formados por cristales de austenita cuando se calientan a temperaturas superiores a las críticas (Ac_3 ó Ac_{cm}). Es un constituyente inestable a la temperatura ambiente.

Es poco magnética, blanda, muy dúctil y tenaz. Tienen gran resistencia al desgaste, siendo el constituyente más denso y generalmente no es estable a la temperatura ambiente.

2.4.2. Fases y microconstituyentes en el diagrama metaestable (Fe-Fe₃C).

Cementita (Fe₃C).- Es carburo de hierro comúnmente llamada “cementita”, contiene 6.67% de carbono y 93.33% de hierro. Es el constituyente más duro y frágil de los hierros, su dureza es superior a 68 Rockwell C y con una estructura cristalina ortorrómbica. Para efectos prácticos se considera estable por debajo de 450 ° C.

Perlita.- Es un constituyente eutectoide formado por capas alternadas de hierro alfa y carburo de hierro, o lo que es lo mismo, de ferrita y cementita. Es de composición química constante y definida y contiene aproximadamente seis partes de hierro y una de carburo, que corresponde a 13.5% de carburo y 86.5% de hierro. Tiene una resistencia de 80 Km/mm² y un alargamiento de 15% aproximadamente. La perlita aparece en general en el enfriamiento lento de la austenita o por transformación isotérmica de la austenita en la zona de los 650° a 750°C.

Debido a la presencia de silicio, el contenido en carbono de la perlita de las fundiciones es inferior al de los aceros. Al variar en las fundiciones el silicio de 0.5 a 3%, varía el porcentaje de carbono de la perlita de 0.8 a 0.5% [Apraiz B. J., 2002].

Ledeburita.- Es el constituyente eutéctico que se forma en el enfriamiento de las fundiciones a 1145°C aproximadamente, en el momento que termina la solidificación. (Se llama así en homenaje a Adolf Lebedur).

Está formada por 52% de cementita y 48% de austenita saturada. La ledeburita no existe a temperatura ambiente en las fundiciones ordinarias, debido a que en el enfriamiento se transforma en cementita y perlita (ledeburita transformada).

A éstas zonas donde existió la Ledeburita se la llama Ledeburita Transformada (ferrita y cementita).

Pseudoledeburita ó Ledeburita Transformada.- Producto de la transformación de la ledeburita a la temperatura eutectoide. Está formado por cementita y perlita proveniente de la transformación de la austenita.

2.5. Variables que afectan al hierro nodular.

La estructura del hierro dúctil ha mostrado ser extremadamente sensitiva a un gran número de variables, ya que determinados elementos en la composición base han mostrado ejercer una influencia controlante sobre la estructura de la matriz, la forma del grafito y sobre la formación masiva de carburos.

2.5.1. Efecto del balance Carbono-Silicio (Carbono equivalente).

Las cantidades combinadas de carbono y silicio son usualmente expresadas como carbono equivalente ($\%C + 1/3\%Si$). La necesidad para mantener un carbono equivalente de alrededor de 4.3% como mínimo es extensamente reportado, como un prerrequisito para obtener un nódulo de buena calidad y previniendo significativamente la formación de carburos [Camacho M., 2009].

2.5.2. Velocidad de Enfriamiento [Apraiz B.J., 1977].

En el caso de las fundiciones es bien sabido que la microestructura del material viene condicionada por el espesor de la pieza, de manera que en función de éste, las propiedades mecánicas nunca pueden tener en el interior los mismos valores que en el exterior de la pieza.

La velocidad de enfriamiento depende del espesor de las piezas, del molde utilizado, y es un factor decisivo en la calidad y microestructura de las fundiciones. Los enfriamientos rápidos producen fundiciones blancas, los lentos favorecen la producción de grafito, y por lo tanto dan como resultado fundiciones grises.

La influencia de la velocidad de enfriamiento es tal que, con una misma composición, al variarse la misma se obtienen diferentes calidades, con distintas durezas y microestructuras.

Los espesores delgados se enfrían más rápido que los gruesos. Un molde metálico, enfría más rápidamente que un molde de arena. En general en los moldes metálicos el enfriamiento de la fundición será más rápido. En algunos casos, para alcanzar las mayores velocidades de enfriamiento, los moldes metálicos son refrigerados con agua.

En el caso de los hierros CADI con elementos de aleación, cuanto menor sea la velocidad de enfriamiento, mayor será el efecto de la micro segregación, la cual dará lugar al enriquecimiento en elementos formadores de carburos de las últimas regiones de líquido que solidifica y por ende, a la formación de carburos muy aleados, cuyo tamaño y morfología podrá variar, desde formas ledeburíticas a placas delgadas, según las características de la aleación, el tamaño de pieza y las condiciones del proceso de fabricación [Giacopini, R. Boeri y J. Sikora, 2001].

2.5.3. Efecto de elementos de aleación.

Algunos de los elementos presentes en los hierros son estabilizadores de la austenita (como manganeso y níquel), otros son estabilizadores de la ferrita (como silicio, cromo y niobio) y algunos son fuertes formadores de carburos (como titanio, niobio, molibdeno y cromo). Los estabilizadores de ferrita y austenita expanden sus respectivos campos de fase. Los estabilizadores de austenita disminuyen la

temperatura eutectoide, expandiendo con esto el campo de estabilidad de la austenita.

En la Tabla 2.1 se presentan algunos de los elementos que pueden estar presentes en la fabricación de un hierro nodular y sus efectos.

Tabla 2.1. Efecto de algunos elementos aleantes. [Castro S, Ramírez C.1999]

Elemento	Efecto
Azufre	Se debe mantener en niveles menores a 0.015% para evitar pérdidas de nodulizante y malformación de nódulos.
Fósforo	Contenidos mayores del 0.1% provocan fragilidad debido a la precipitación de la fase esteadita (Fe_3P) en los límites de grano.
Manganeso	Aumenta la resistencia mecánica al estabilizar la fase perlítica y disminuye la actividad del carbono incrementando su solubilidad.
Carbono	Una parte forma precipitados de grafito, mientras que el resto se disuelve en las fases presentes o forma carburos estables con elementos aleantes presentes.
Silicio	Elemento grafitizante, alfégeno (formador de ferrita y grafito).
Cromo	Actúa en contra de la grafitización, y forma carburos estables.
Cobre	Elemento perlitizante.
Estaño	Cambia la forma del grafito nodular a laminar, y estabiliza la perlita.
Calcio	Cantidades moderadas ayudan a la precipitación de nódulos, en exceso, provoca irregularidades en los nódulos y forma carburos.
Boro	Elemento dañino que provoca irregularidades en los nódulos, además de formar carburos.
Molibdeno	Se adiciona para aumentar la dureza, formando perlita.
Plomo	Elemento indeseable que en cantidades mayores al 0.005%, altera la nodularidad.
Aluminio	Contenidos mayores a 0.13%, afectan la esfericidad de los nódulos.
Níquel	Se emplea para favorecer la grafitización y favorece la formación de la fase perlítica.

Otra manera de clasificar a los elementos aleantes es mediante su poder grafitizante o poder de blanqueo, en la Figura 2.3 se muestra de manera este efecto.

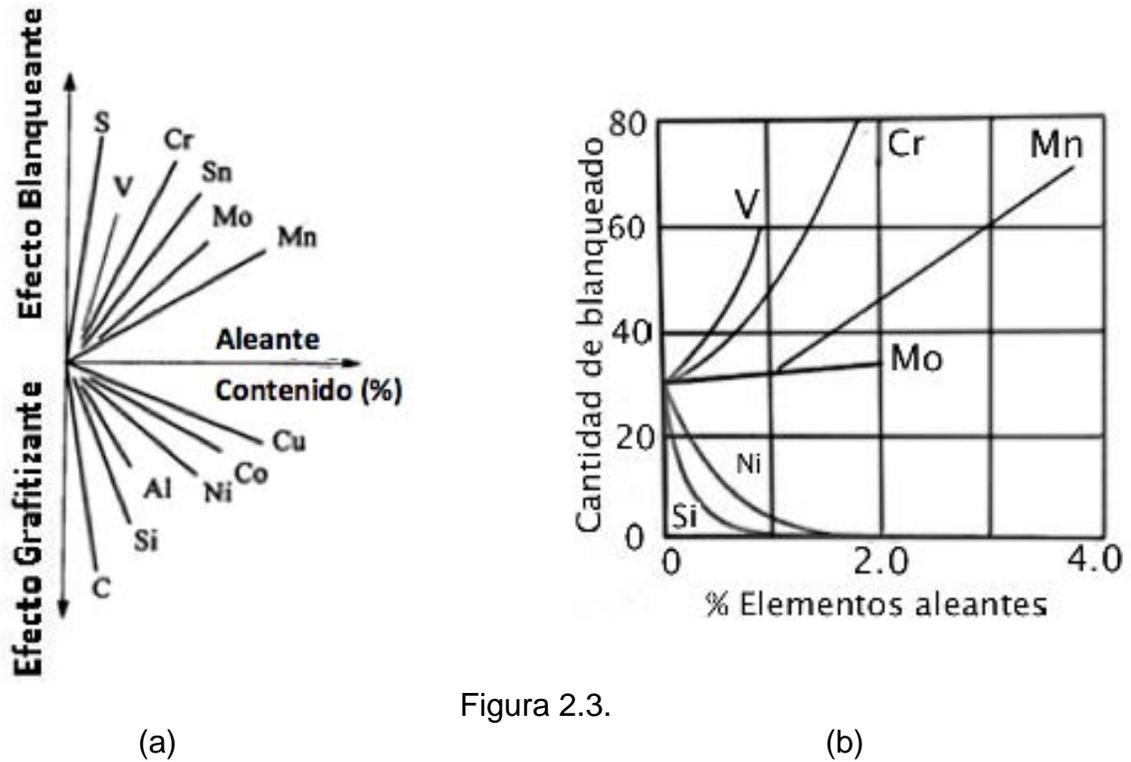


Figura 2.3.

Figura 2.3. (a) Efecto de los elementos de aleación sobre la grafitización y el poder de blanqueo sobre un hierro colado. (b) Efecto de los elementos aleantes sobre la profundidad de blanqueo.

A continuación se profundizara en los elementos que promueven el blanqueo (promotor de carburos), estos elementos son importantes, ya que generan carburos y al momento de austenizar las piezas, los elementos también confieren cierta estabilidad a los carburos, lo cual impide que estos se disuelvan en la austenita (el carburo se descompone en grafito más austenita). En la Tabla 2.2, se presenta en forma resumida el efecto de los principales elementos aleantes en los hierros colados.

Tabla 2.2. Influencia de los Elementos de Aleación en las Fundiciones [Apraiz B. J., 1977].

Elemento	Coefficiente de grafitización	Efecto sobre carburos a Alta Temperatura	Efecto sobre el Grafito	Efecto sobre la Perlita	% de Adición
C	Favorece	Decrece	Engrosa	Decrece Fuerte	----
Si	Favorece (+1)	Decrece	Engrosa	Decrece Fuerte	----
Al	Favorece (+0.5)	Decrece	Engrosa	Decrece Fuerte	0 – 2%
Ni	Favorece (+0.35)	Decrece ligero	Afina ligero	Decrece	0.5 – 3%
Cu	Favorece (+0.2)	Indiferente	Indiferente	Decrece Ligero	0 – 3%
Mn	Opone (-0.25)	Estabilizada	Afina ligero	Aumenta	0.8 – 1.5%
Mo	Opone (-0.3)	Indiferente	Afina fuerte	Aumenta Ligero	0.8 – 1.5%
Cr	Opone (-1)	Estabiliza Fuerte	Afina ligero	Aumenta	----
V	Opone (-1.5)	Estabiliza Fuerte	Afina	Aumenta	----

2.5.4. Efecto del Cromo.

El cromo se introduce a los hierros colados ya sea a través de carga de acero aleado o por aleación intencional (ferroaleación) para proporcionar cambio en algunas propiedades como la resistencia a temperaturas elevadas.

El cromo estabiliza la perlita de la misma manera que el manganeso, mediante el aumento de la solubilidad del carbono en la austenita. Sin embargo, el cromo es un estabilizador de la perlita más potente. En comparación con el manganeso, el cromo produce una estructura de perlita fina aumentando así el contenido Fe_3C de la perlita y suprime la nucleación de grafito aumentando así el riesgo de carburos. Además, el cromo segrega fuertemente durante la solidificación promoviendo así la formación de carburos en las últimas áreas que se solidifique. Esta formación de carburos por segregación es ayudado por el hecho de que los átomos de cromo pueden sustituir átomos de hierro en el carburo normal de hierro (Fe_3C) y así formar $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$.

Esta sustitución resulta en un carburo muy estable que, a niveles de cromo en exceso de 0,1%, puede prevenir incluso la transformación en ferrita durante las operaciones de recocido.

Carburos de Cromo.

M_3C : Este carburo tiene estructura ortorrómbica con parámetros de red $a = 5,060 \text{ \AA}$, $b = 6,739 \text{ \AA}$ y $c = 4,499 \text{ \AA}$. En hierros con contenidos de cromo inferiores a 12% Cr, el carburo eutéctico es M_3C con una dureza de alrededor de 1200 HV. Por debajo de aproximadamente 6% en peso de Cr, este carburo está en una forma continua que limita la tenacidad.

M_7C_3 : Este carburo tiene una estructura pseudo-hexagonal que contiene 56 átomos de hierro y 24 átomos de carbono en una celda unidad con parámetros de red $a = 13,9820 \text{ \AA}$ y $c = 4,5065 \text{ \AA}$. Se ha encontrado que el aumento de los contenidos de cromo y carbono en hierro blanco cambian el carburo eutéctico de M_3C a M_7C_3 , lo que resulta en un aumento de la tenacidad. Por encima de 12% en peso de Cr, los cambios de carburo eutéctico al tipo M_7C_3 , que se describe a menudo como discontinua.

2.5.5. Efecto del Vanadio.

El vanadio combinado con el carbono presente en una aleación de hierro forma partículas de carburo de vanadio (las cuales tienen la siguiente fórmula VC o V_4C_3).

El vanadio promueve la formación de carburos de hierro, los cuales resultan en un incremento de la formación de hierro blanco en secciones delgadas.

Cantidades muy pequeñas de vanadio promueven y estabilizan la estructura perlítica y también hace a la perlita más resistente a la eliminación mediante un tratamiento térmico.

El vanadio tiene este efecto debido a que causa un incremento significativo en la temperatura eutéctica metaestable, y una marcada disminución en la temperatura eutéctica estable.

Como en los hierros grises, la adición de vanadio al hierro nodular, incrementa la formación de carburos y los precipitados que genera indudablemente son los que contribuyen significativamente a la combinación de propiedades obtenidas en estos hierros.

Carburos de Vanadio.

El vanadio puede formar carburo de vanadio, la dureza Vickers de VC es 2800, que es mucho mayor que la de M_7C_3 (HV 1200 ~ 1800) en hierros con alto contenido de cromo. La morfología del carburo de vanadio (VC) puede reducir la división de la matriz, que puede ser útil para obtener dureza superior. El vanadio es soluble en carburos M_7C_3 eutécticas así como en austenita e influye en la transformación de la austenita en hierro de alto cromo. Cuando el contenido de vanadio es superior al 4%, se observa la precipitación de carburos secundarios de dispersión de tipo VC en austenita, que es favorable para la transformación martensítica.

Efecto de los aleantes Cr y V en la formación de carburos.

El efecto de los aleantes cromo y vanadio sobre la formación de carburos en las relaciones 1/0.25 y 2/0.25 fueron estudiadas por José R. Velazco Sainz [Tesis de licenciatura Facultad de Química UNAM, 2015] y se presentan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Efecto de las relaciones Cr/V en la formación de carburos.

Cr / V (%)	%Formación de carburos
1 / 0.25	10.70
2 / 0.25	17.80

2.6. Efecto del silicio.

En los hierros nodulares el contenido de C se encuentra entre 3.5 % y 4.6 % en peso y de silicio entre 3% y 4%. Para lograr la formación de hierro dúctil se deben tomar en cuenta tres factores: potencial de nucleación del líquido, composición química del líquido y velocidad de enfriamiento [Martínez M., 2007].

Las dos primeras determinan el potencial de grafitización y para controlarlas se utilizan inoculantes y grafitizantes. La velocidad de enfriamiento es responsable (junto con el contenido de Si) de la solidificación metaestable o estable y de la microestructura resultante.

El P, Si, Al, Cu y Ni son elementos grafitizantes, el Silicio que es el segundo aleante principal después del carbono en los hierros nodulares modifica las líneas y puntos críticos del diagrama binario Fe-C(grafito) separando las curvas del eutéctico estable y metaestable logrando alcanzar el eutéctico estable antes del metaestable.

En el diagrama estable el resultado es la presencia de austenita y grafito en vez de ledeburita (austenita y Fe₃C) en el eutéctico, para velocidades de enfriamiento moderadas.

2.7. Efecto de otros aleantes.

El cobre y níquel se comportan de manera similar en los hierros. Ellos fortalecen la matriz y disminuyen la tendencia a formar los bordes duros de carburo en las piezas. Dado que son leves grafitizantes, que a menudo son sustituidas por algunos elementos como el Si en el hierro nodular.

Los efectos del cobre y níquel parecen ser benéficos en un sentido de abatimiento de la cantidad de carburos. Para contenidos en exceso del 2%, el cobre puede causar dificultad en la nodularidad y el níquel puede causar la formación de martensita.

El uso de pequeñas cantidades de titanio promueve una matriz perlítica no teniendo un perjuicio aparente en el efecto a la tendencia sobre la formación de carburos en el hierro.

El fósforo tiene un escaso efecto sobre la relación grafito/cementita, pero hace que el metal tenga mucha fluidez indirectamente esto debido al bajo punto de fusión de la producción del constituyente, que es fácilmente reconocida en la microestructura. En la producción de piezas de grandes secciones, el fósforo debe reducirse a alrededor de 0.15% a fin de evitar la formación de esteadita.

El Vanadio tiene un efecto sobre el hierro nodular similar al Mo, pero la concentración debe ser limitada a menos de 0.15% si se quiere evitar la presencia de carburos. Incluso en pequeñas cantidades, el vanadio tiene un efecto beneficioso sobre la elevación de la temperatura de un hierro gris.

2.8. Elementos nocivos.

Existen ciertos elementos de los cuales se debe tener en estricto control, ya que impiden la formación de grafito nodular. Estos elementos deben mantenerse en cantidades mínimas. Los niveles deben mantenerse en; Arsénico < 0.09%, Bismuto < 0.002%, Titanio < 0.04%, así como evitar al máximo la presencia de Antimonio, Selenio y Telurio, los cuales forman parte del grupo de elementos nocivos para la microestructura del hierro dúctil. El carácter dañino de estos elementos, se puede neutralizar con adiciones de Cerio, Calcio y tierras raras. [John R. Brown, 2000.]

2.9. Efecto de los elementos de aleación en diagrama de fases hierro-carbono.

El sistema múltiple en el diagrama de fases Fe-C es extremadamente complicado. Para el estudio de la solidificación de hierro colado, la primera preocupación es el efecto de los elementos de aleación en la temperatura de líquidus y eutéctica. [Zhou Jiyang, 2009]

La tendencia de los elementos de aleación comúnmente utilizados en la temperatura de equilibrio T_{EM} , T_{EE} de los sistemas estables y metaestables se muestra en la Figura 2.4; donde T_{EM} es la temperatura eutéctica metaestable y T_{EE} la temperatura eutéctica estable.

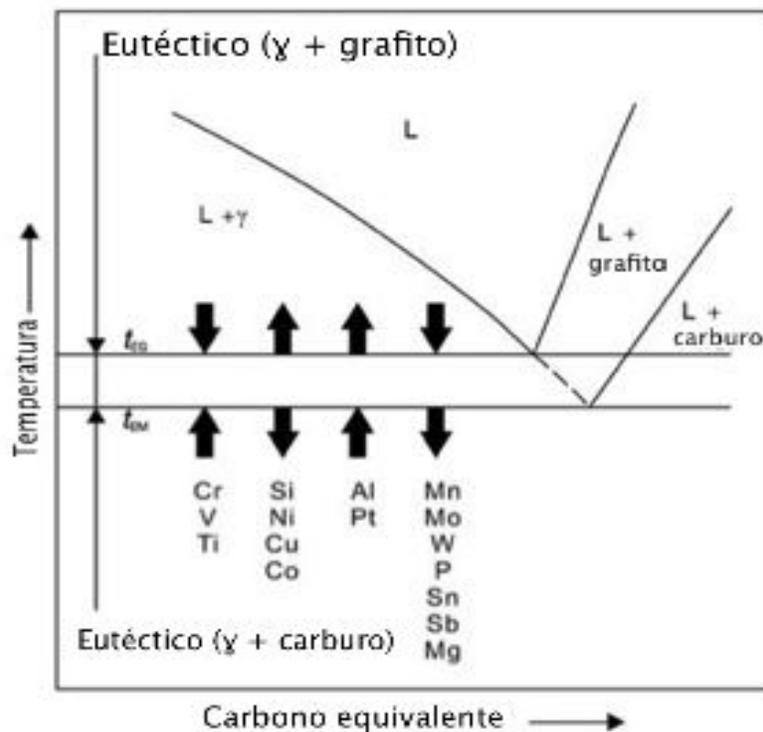


Figura 2.4. Efecto de los elementos de aleación sobre la temperatura eutéctica en los sistemas estable y metaestable. [Zhou Jiyang, 2009]

Las reglas del efecto de los elementos de aleación en T_{EM} , T_{EE} son:

Elementos grafitizantes (Si, Ni, Cu, Co) deprimen simultáneamente temperatura eutéctica metaestable (T_{EM}), y elevan la temperatura eutéctica estable (T_{EE}), dando lugar a la región T_{EM} - T_{EE} más amplia.

Elementos (Cr, V, Ti) son estabilizadores de carburos, por lo tanto, aumentan la temperatura eutéctica metaestable (T_{EM}), y deprimen la temperatura eutéctica estable (T_{EE}), dando lugar a intervalos T_{EM} - T_{EE} reducida.

La adición de silicio a una aleación de hierro-carbono binaria disminuye la estabilidad de Fe_3C , ya que es metaestable, y aumenta la estabilidad de grafito y de las temperaturas de transformación eutéctica y eutectoide.

La susceptibilidad de las aleaciones de hierro-carbono a la grafitización se puede evaluar de sus diagramas de fase por la distancia entre las líneas de metaestable y estable (es decir, a lo largo de las isoterms).

Las temperaturas de transformación eutécticas en el sistema (Fe-C) y sistema (Fe- Fe_3C) para las diferentes aleaciones se pueden calcular usando la Tabla 2.4 y la Ecuación 1 y 2. [M. Sheikholeslami, S.M.A Boutorabi, 2012.]

Tabla 2.4. Coeficientes relacionados con las variaciones de temperatura para un tercer elemento en sistemas Fe-C-X.

Elemento	Factor para el cálculo de la temperatura eutéctica	
	Metaestable C	Estable C'
Silicio	-10 a 20	4
Cobre	-2.3	5
Aluminio	-1.5	8
Cromo	7	-
Manganeso	3	-2

$$TEE = 1154^{\circ}\text{C} + \%wt\ Si\ C'_{Si} + \%wt\ Cu\ C'_{Cu} + \%wt\ Al\ C'_{Al} + \dots \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$TEM = 1148^{\circ}\text{C} + \%wt\ Si\ C_{Si} + \%wt\ Cu\ C_{Cu} + \%wt\ Al\ C_{Al} + \dots \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde TEE y TEM son temperaturas de transformación eutécticas ($^{\circ}\text{C}$) estable y metaestable respectivamente; %wt es el porcentaje en peso de los elementos; C y C' son los coeficientes relacionados con las variaciones de temperatura en los sistemas; 1154°C y 1148°C son las temperaturas de transformación eutécticas de sistemas Fe-c (grafito) y Fe-Fe₃C respectivamente cuando no se añaden elementos de aleación; estas ecuaciones consideran el efecto de los elementos de aleación de acuerdo con el porcentaje en peso de estos. [M. Sheikholeslami, S.M.A Boutorabi, 2012.]

2.10. Caracterización microestructural de los hierros nodulares.

Densidad de nódulos.

Al número de nódulos encontrados, por unidad de área (1 mm^2) en una serie de imágenes metalográficas a 100 aumentos, se le llama densidad de nódulos. La densidad de nódulos de las piezas de hierro dúctil se incrementa considerablemente a medida que el espesor de la pieza disminuye, lo cual se debe a la velocidad de enfriamiento que experimentan las partes delgadas, durante su solidificación.

La AFS “American Foundrymen’s Society”, reporta un atlas metalográfico en el cual se ilustran imágenes convencionales de hierros nodulares, indicando la densidad de nódulos promedio.

En la Figura 2.5 se muestra el patrón para evaluar la densidad de nódulos [American Foundrymen’s Society, 1984].

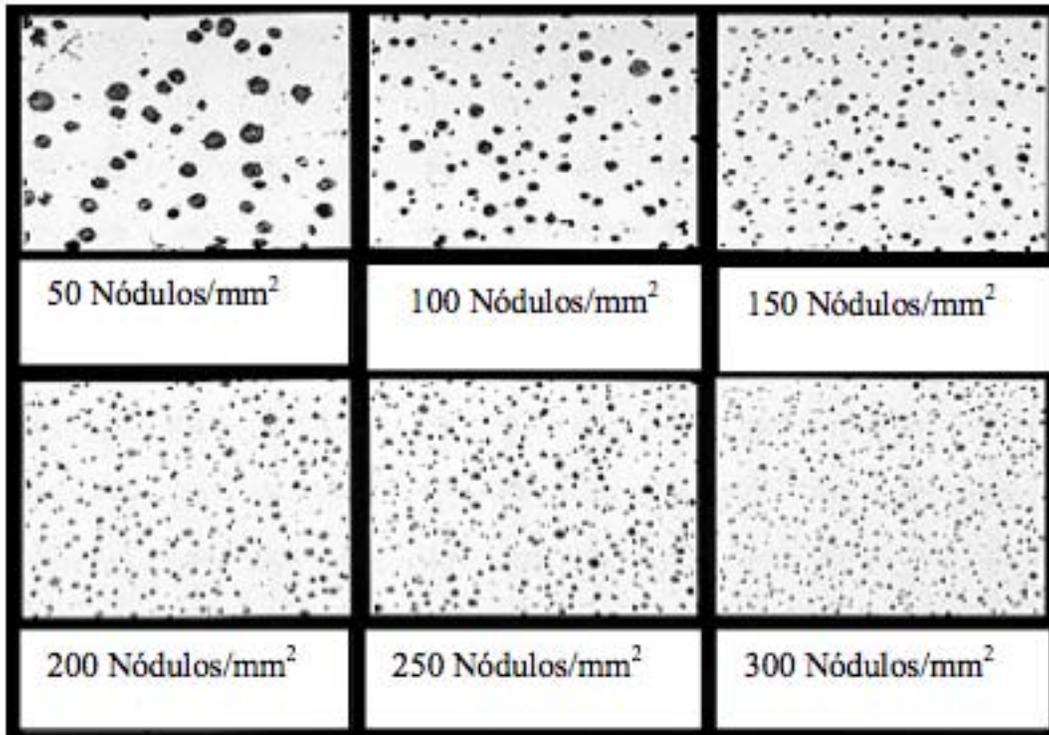


Figura 2.5. Patrón para evaluar la densidad de nódulos [AFS 1984].

Nodularidad.

La nodularidad es una característica microestructural que tiene una gran influencia en las propiedades mecánicas del hierro dúctil. Y se define por la relación ó proporción volumétrica entre los precipitados de grafito con forma esférica y la cantidad total de precipitado [ASTM A644 2003].

En la Figura 2.6 se muestra el patrón para evaluar el porcentaje de nodularidad. [AFS, 1984]

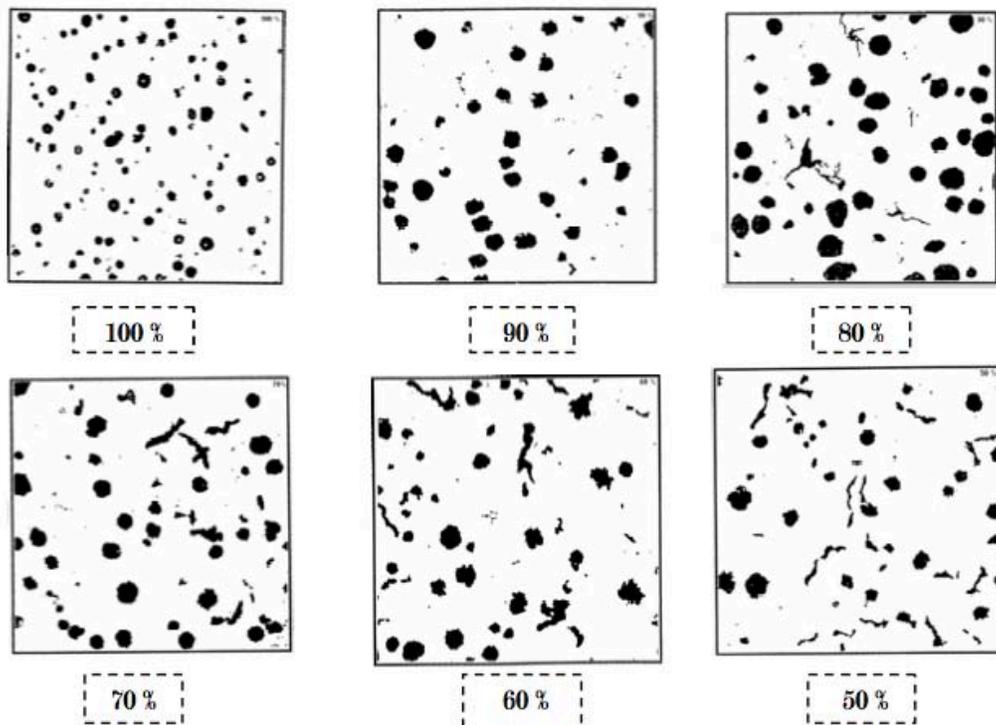


Figura 2.6. Patrón para evaluar el % de Nodularidad [AFS, 1984].

También se presenta el patrón para evaluar el tamaño de esferoide. (Figura 2.7)

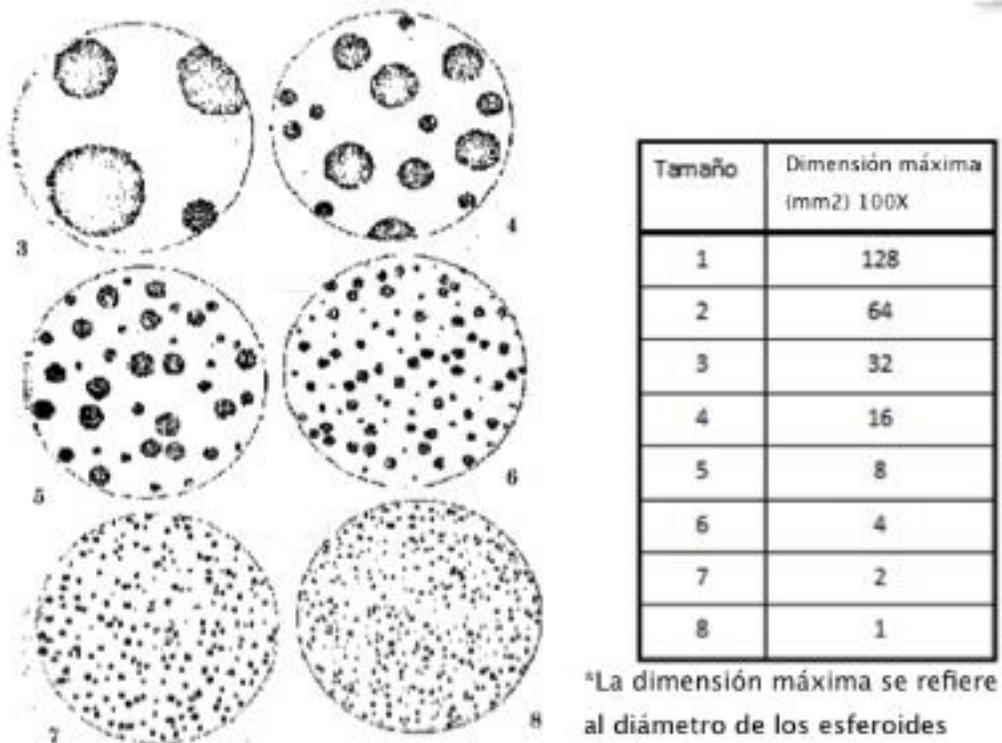


Figura 2.7. Patrón para evaluar el tamaño de nódulo [AFS, 1984].

Capítulo 3.0. Desarrollo Experimental.

Para la fabricación de un hierro nodular Grado 120-90-02 aleado con Cr y V se utilizó un horno de inducción eléctrico de alta frecuencia, se emplearon cargas de chatarra de hierro, acero y ajuste con ferroaleaciones (FeSi, FeMn, FeCr y FeV) y grafito para obtener la composición química deseada, así como la correspondiente inoculación (tanto del horno a la olla y postinoculación) y nodularización.

Se colaron piezas tipo bloque “Y” para la fabricación de piezas de tensión en molde de arena-silicato/CO₂. Dentro de los moldes fueron colocados dos termopares tipo K (uno en el centro de la pieza y otro cerca de la pared) conectados a un sistema de adquisición de datos, el cual fue conectado a su vez a una computadora para registrar la disminución de temperatura en función del tiempo.

3.1. Bloque “Y” y Molde de arena silicato-CO₂.

La geometría del molde y del bloque “Y” fabricados para este trabajo experimental se muestran en la Figura 3.1.

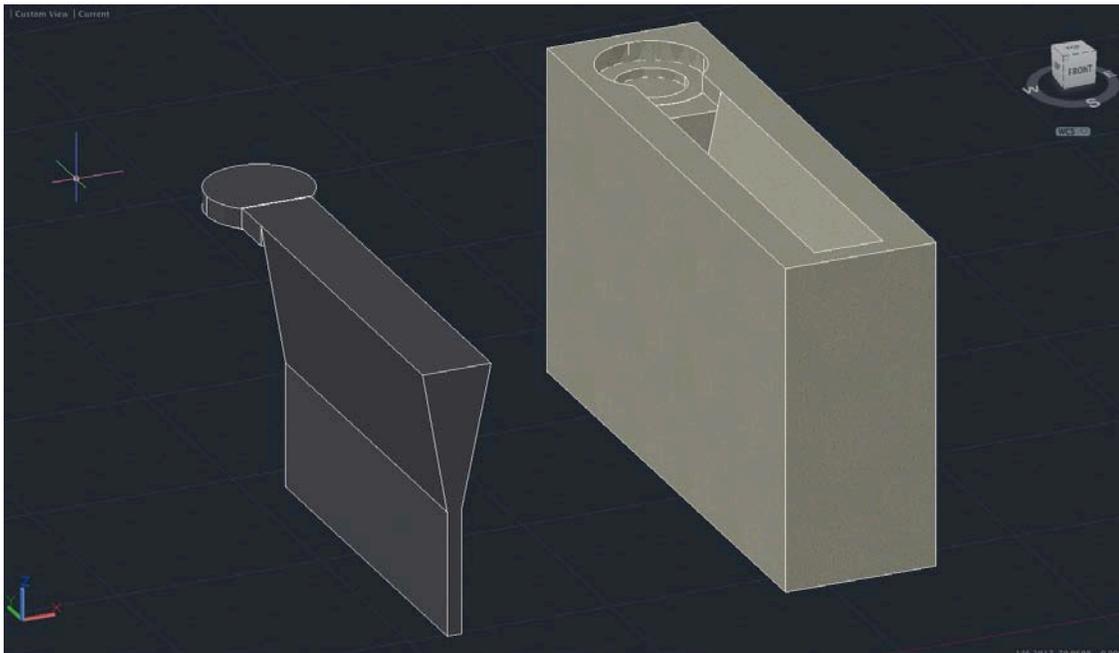


Figura 3.1. Bloque Y (izquierda), Molde de arena silicato-CO₂ (derecha).

En la Figura 3.2 se muestra las dimensiones de la pieza fabricada de hierro nodular con carburos. Identificando también la posición donde los termopares fueron colocados (uno en el centro geométrico de la pieza y el otro a 0.5cm de la pared de la pieza).

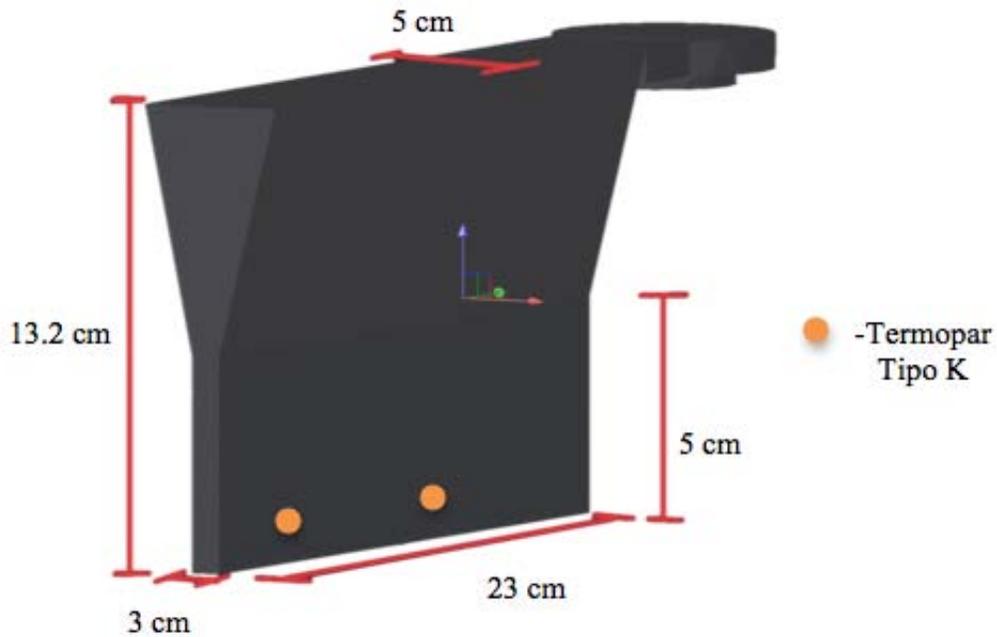


Figura 3.2. Dimensiones de la pieza colada (Bloque "Y").

3.2. Caracterización Metalográfica.

3.2.1. Muestreo de la pieza colada.

Para caracterizar la microestructura de la pieza obtenida (hierro nodular con carburos) se realizaron cortes trasversales a aproximadamente 0.5 cm de cada termopar y se dividió en tres zonas (baja, media, alta), como se observa en la Figura 3.3; obteniéndose seis zonas para análisis.

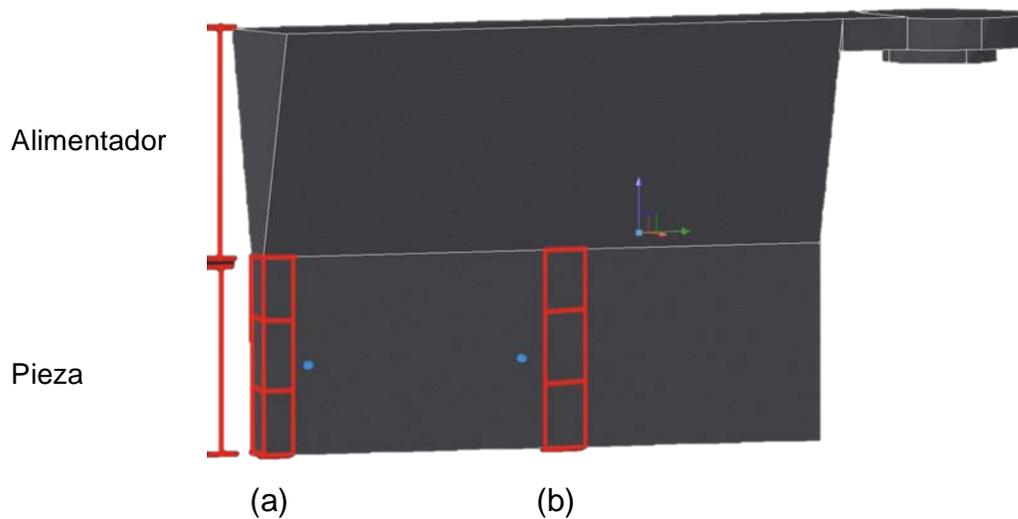


Figura 3.3. Muestras adquiridas de la pieza colada (Bloque “Y”).

(a) Pared (b) Centro

3.2.2. Preparación metalográfica y caracterización microestructural.

La preparación de las muestras se realizó de la siguiente manera:

Se cortó el bloque “Y” como se indicó en la Figura 3.3.

La superficie de cada muestra se preparó mediante un desbaste con lija de carburo de silicio con una secuencia progresiva (No. 120, No. 240, No. 320, No. 400, No. 600) girando la muestra 90° cada cambio de lija, el cual se realizó una vez que la superficie seguía el mismo patrón de líneas hecho por el desbaste.

Se pulió en un paño grueso, empleando como abrasivo alúmina de una micra y posteriormente se pulió en un paño fino, empleando como abrasivo alúmina de 0.3 micras.

Se observó al microscopio cada muestra a diferentes aumentos (50X, 100X, 200X) y con el uso del patrón American Foundrymen's Society, se caracterizó el grafito (tipo, tamaño, densidad y % de nodularidad).

Se atacó químicamente cada muestra con Nital 2 (2% HNO₃ y 98 % Alcohol Etílico) y se determinaron las fases presentes.

Se observaron las muestras al microscopio óptico en las zonas previamente mencionadas, Figura 3.3, y se tomaron imágenes a los diferentes aumentos.

Se realizó otro ataque químico con un reactivo obscurecedor (HNO₃conc. 10mL, HFconc. 4mL y H₂Odest. 87 mL) para obtener contraste de los carburos en la matriz, sumergidas aproximadamente un minuto a temperatura ambiente.

Se tomaron imágenes a 100X y se evaluó el porcentaje de carburos presente (esta caracterización se realizó con la ayuda del software Image Pro Plus).

3.2.3. Relación del porcentaje de carburos y el subenfriamiento.

Se realizó un análisis térmico mediante la examinación de las curvas de enfriamiento (aplicado a cada muestra) obtenidas del adquirente de datos.

Se determinó la temperatura eutéctica estable y metaestable en función de los elementos aleantes y de aleación contenidos en la pieza fabricada (Ver Composición química "Tabla 4.1" y "Tabla 4.2" del capítulo 4).

Con la evaluación del porcentaje de carburos y el subenfriamiento que presenta la aleación, se estableció una relación entre estos puntos.

Capítulo 4.0. Resultados y discusión.

A continuación se muestran los resultados del análisis químico de las fundiciones de hierro dúctil fabricadas. Se realizaron análisis químicos preliminares para ajustar los elementos aleantes y obtener la composición química requerida.

4.1. Composiciones Químicas.

La composición química obtenida para la fabricación del hierro nodular con relación 1%Cr/0.5% V (baja relación) se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Composición química promedio SCNI* (baja relación).

Elemento	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr
\bar{x}	3.723	2.349	0.630	0.016	0.016	1.009
Elemento	%Mo	%Al	%Cu	%V	%Mg	Ceq
\bar{x}	<0.050	0.014	0.334	~0.475	0.0617	4.51

*SCNI (Stable Carbide Nodular Iron)

El carbono equivalente de la pieza obtenida es 4.511% lo cual indica que el comportamiento del material será de un hierro ligeramente hipereutético.

La composición química obtenida para la fabricación del hierro nodular con relación 2%Cr/0.5% V (alta relación) se muestra en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Composición química promedio SCNI (alta relación).

Elemento	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr
\bar{x}	3.699	2.409	0.628	0.019	0.026	1.989
Elemento	%Mo	%Al	%Cu	%V	%Mg	Ceq
\bar{x}	<0.050	0.014	0.334	~0.478	0.0747	4.48

El carbono equivalente de la pieza obtenida es 4.508% lo cual indica que el comportamiento del material será de un hierro ligeramente hipereutético.

4.2. Caracterización del Hierro nodular.

Se caracterizó el hierro nodular mediante los patrones de evaluación de la American Foundrymen's Society (AFS), la evaluación se muestra en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Caracterización del grafito en el hierro nodular.

Nivel	Zona evaluada	Nodularidad (%)	Densidad de nódulos (nod/mm ²)	Tamaño de nódulos
1% Cr / 0.5% V (baja relación)	Centro	90	150	6-7
	Pared	80	200	6-7
2% Cr / 0.5% V (alta relación)	Centro	80	150	6
	Pared	80	200	7

En la Figura 4.1 y 4.2 se presentan las microestructuras del hierro obtenido sin ataque químico.

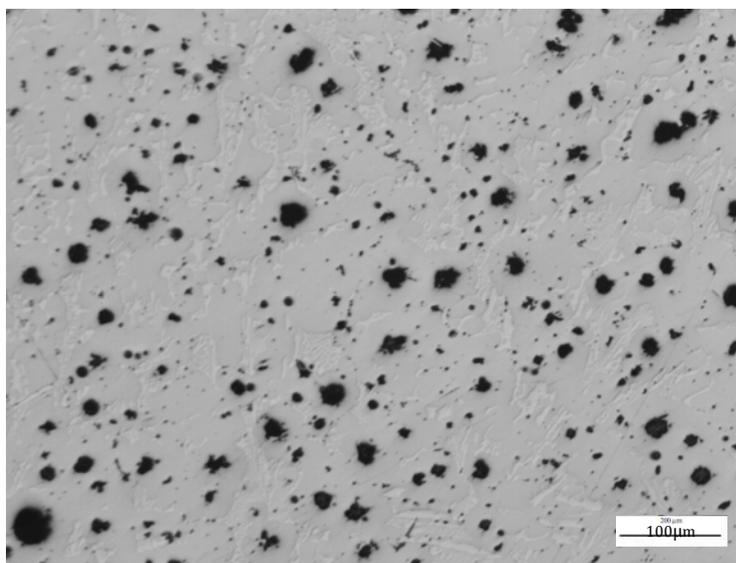


Figura 4.1. Muestra de la zona central sin ataque químico (baja relación). Se observan los esferoides de grafito en color negro.

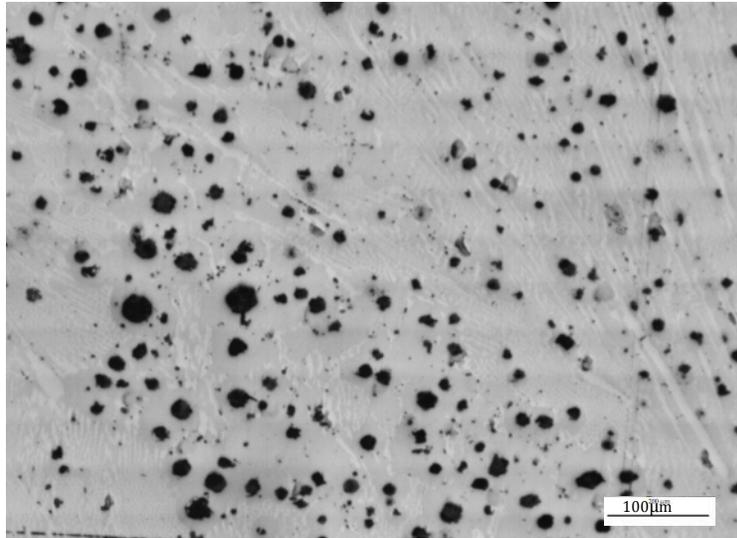


Figura 4.2. Muestra de la zona central sin ataque químico (alta relación). Se observan los esferoides de grafito en color negro.

Una vez atacada la muestra con un reactivo químico (Nital 2), se reveló que el hierro nodular obtenido presenta una matriz con una mezcla de perlita y carburos, esto es visible en las Figuras 4.3 y 4.4.

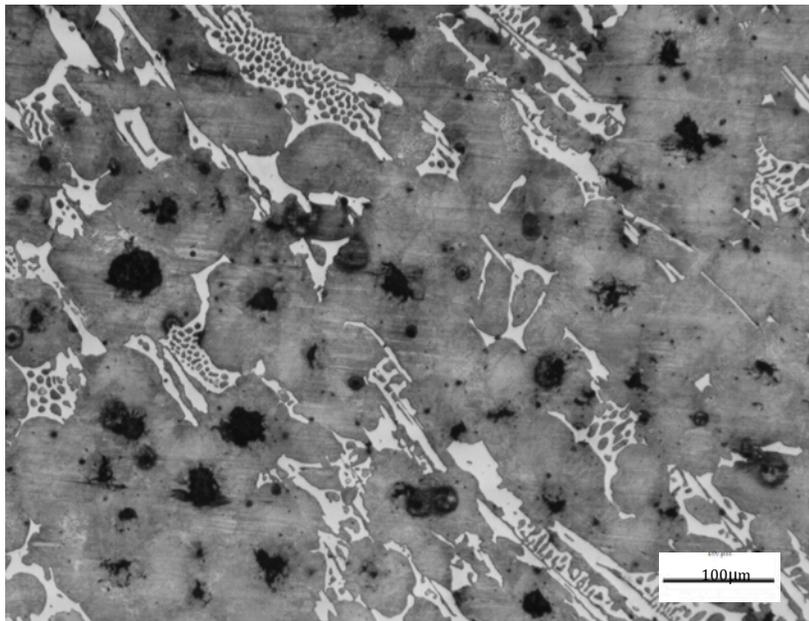


Figura 4.3. Microestructura de la zona central (baja relación). Se observan esferoides de grafito inmersos en una matriz perlítica y la presencia de carburos.

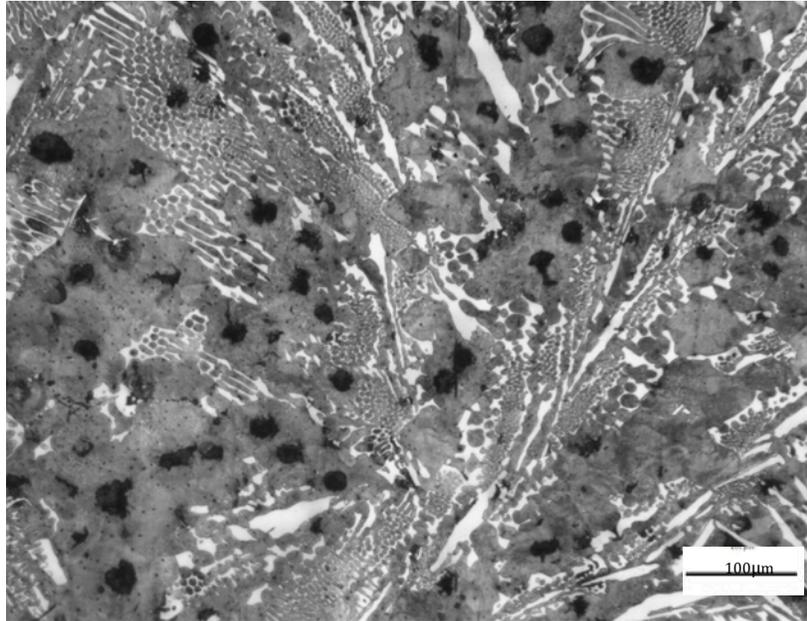


Figura 4.4. Microestructura de la zona central (alta relación). Se observan los esferoides de grafito inmersos en una matriz perlítica y la presencia de carburos.

4.3. Cuantificación de carburos.

El conteo de los carburos se realizó mediante el uso de un software, (Image Pro Plus) las imágenes procesadas fueron tomadas a 100X; para mejorar el contraste las muestras fueron oscurecidas, por lo que solo los carburos presentes se observan en color blanco. Los porcentajes de carburos fueron determinados con base al área total de la imagen, la cual incluye el grafito, la matriz y carburos.

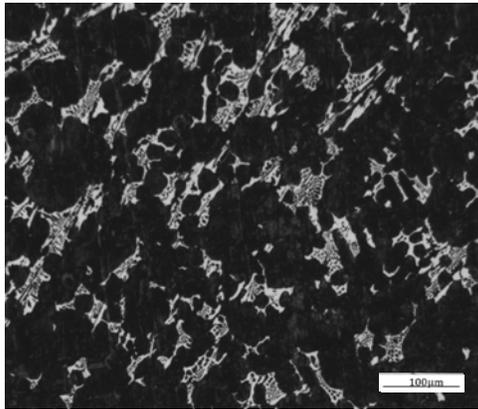
En la Figura 4.5 se observan las imágenes oscurecidas del centro del bloque para la relación 1% Cr / 0.5% V en las posiciones (a), (b), (c), (d), (e), (f).

En la Figura 4.6 se observan las imágenes oscurecidas del centro del bloque para la relación 2% Cr / 0.5% V en las posiciones (a), (b), (c), (d), (e), (f).

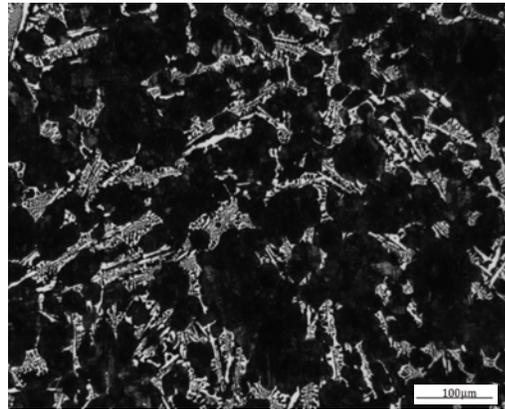
(a) (b)

(c) (d)

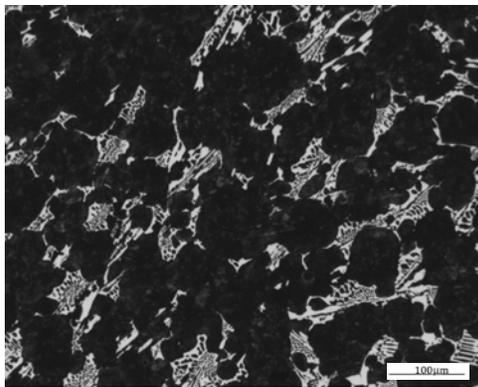
(e) (f)



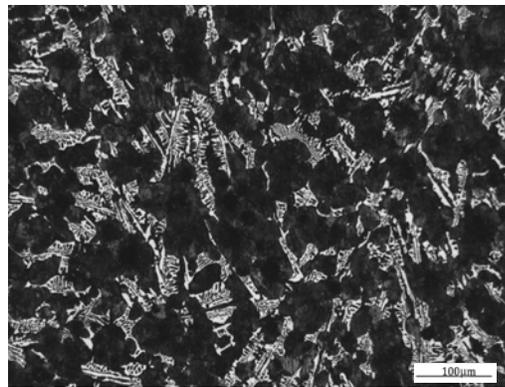
(a)



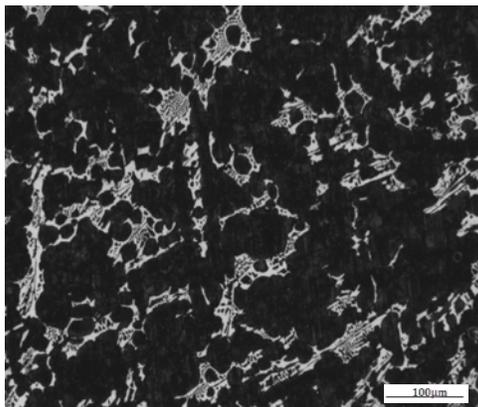
(b)



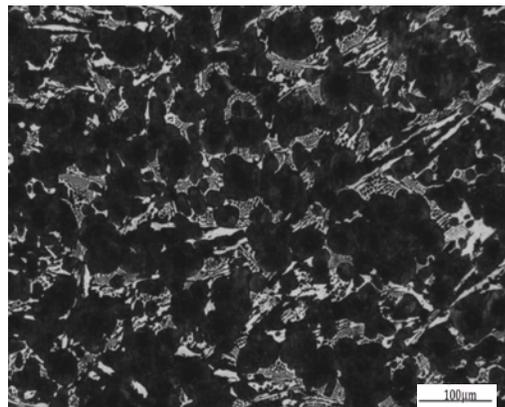
(c)



(d)



(e)



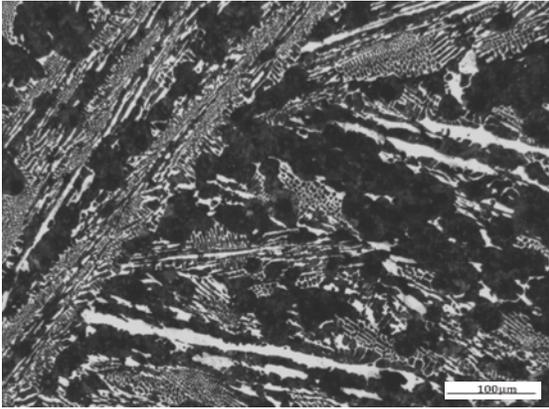
(f)

Figura 4.5. Relación 1%Cr/0.5%V en las posiciones (a), (b), (c), (d), (e), (f). Se presenta la matriz perlítica oscurecida, y los diferentes carburos en color blanco.

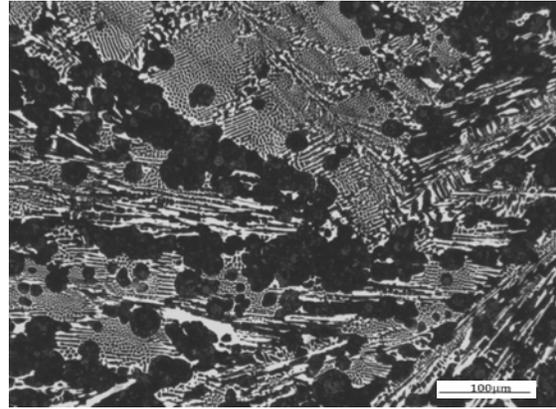
(a) (b)

(c) (d)

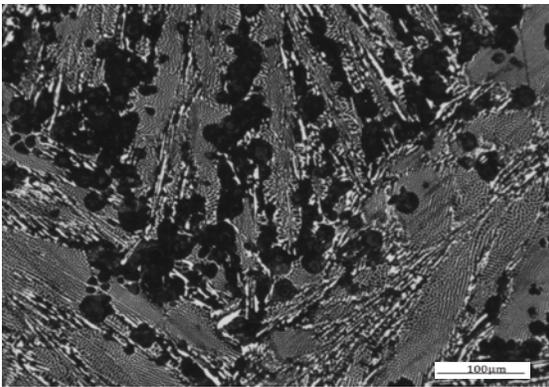
(e) (f)



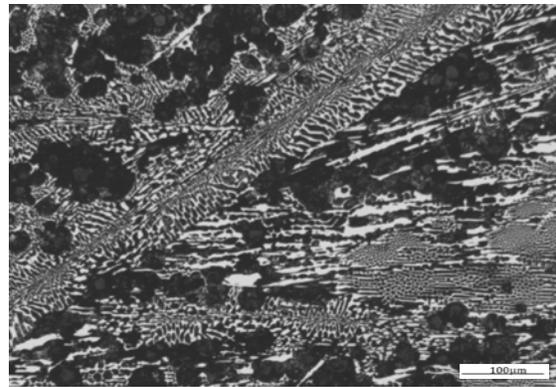
(a)



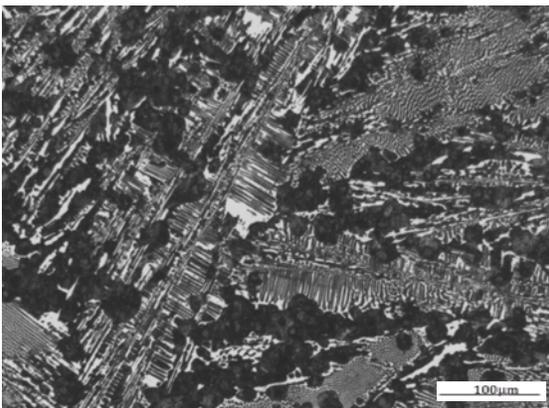
(b)



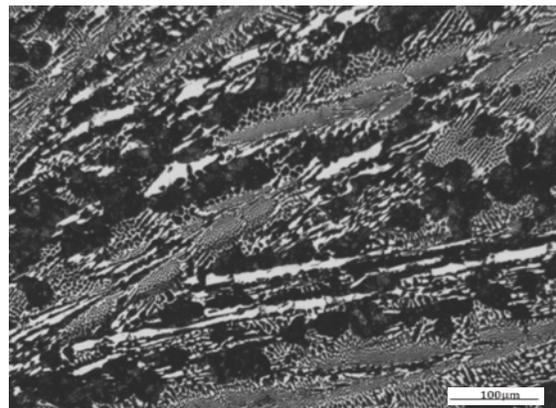
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.6. Relación 2%Cr/0.5%V en las posiciones (a), (b), (c), (d), (e), (f). Se presenta la matriz perlítica oscurecida, y los diferentes carburos en color blanco.

En la Tabla 4.4 se muestra el promedio de los carburos precipitados en las diferentes relaciones con sus respectivas desviaciones estandar.

Tabla 4.4. Porcentaje de carburos.

Nivel	%Carburos (\bar{x})	σ (%)
1% Cr / 0.5% V	14.58	1.90
2% Cr / 0.5% V	21.01	2.41

*En el Anexo I se presentan los detalles del conteo de carburos.

Mediante la imagen de la microestructura y el procesamiento de imágenes, se pueden encontrar marcadas diferencias en la presencia de carburos entre un nivel de cromo y otro, es decir, con la variación de un 1% de cromo, se encontró la presencia de hasta 8% más de carburos.

Asimismo, existe una diferencia (no tan marcada) en la presencia de carburos dentro de la pieza en el mismo nivel de aleación, hay una mayor cantidad de carburos en la pared de la pieza para los dos casos; esto se asocia con las condiciones de enfriamiento locales, la parte central tiene una rapidez de enfriamiento menor, apegándose condiciones estables de enfriamiento.

4.4. Curvas de enfriamiento y la relación con la formación de carburos.

Mediante los datos obtenidos por el adquisidor de datos durante la solidificación del material se realizó la curva Temperatura- tiempo, en la Figura 4.7 y 4.8 se presentan las curvas experimentales de las diferentes relaciones de Cr y V, en la cuales se puede percibir la transformación eutéctica identificadas mediante el cambio de pendiente.

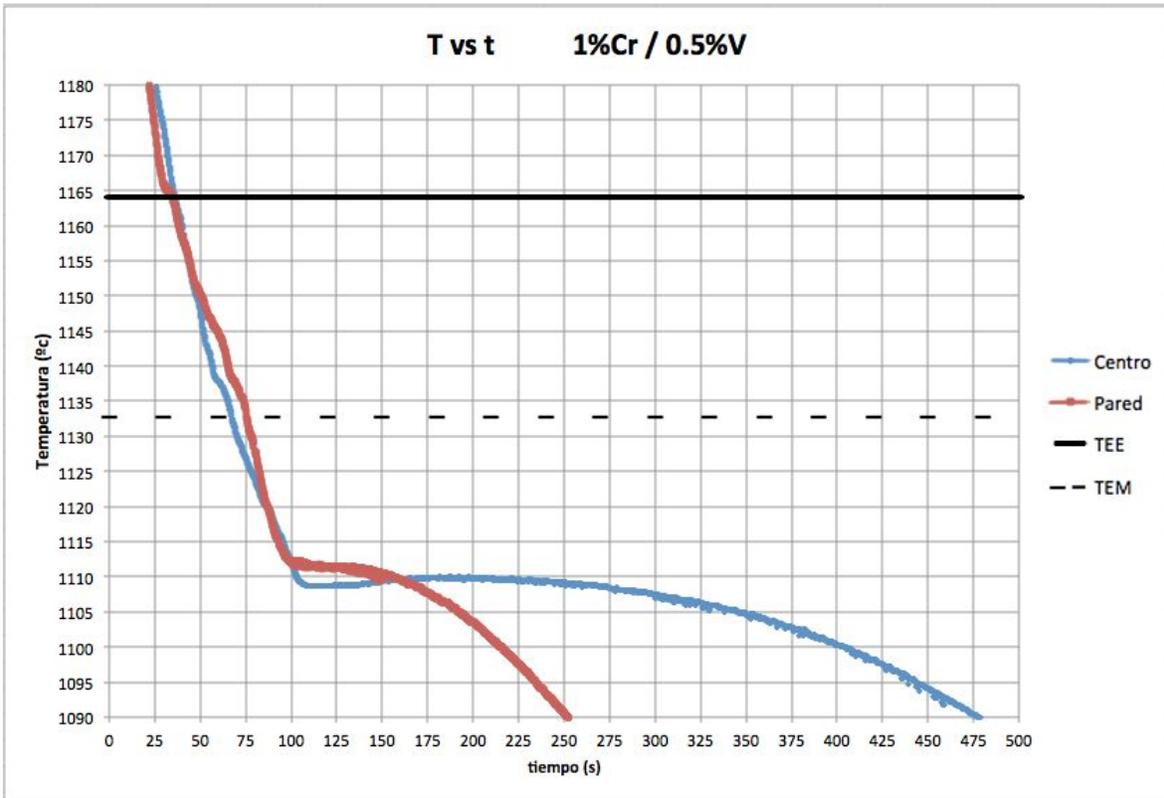


Figura 4.7. Gráfica Temperatura vs tiempo (1%Cr / 0.5%V).

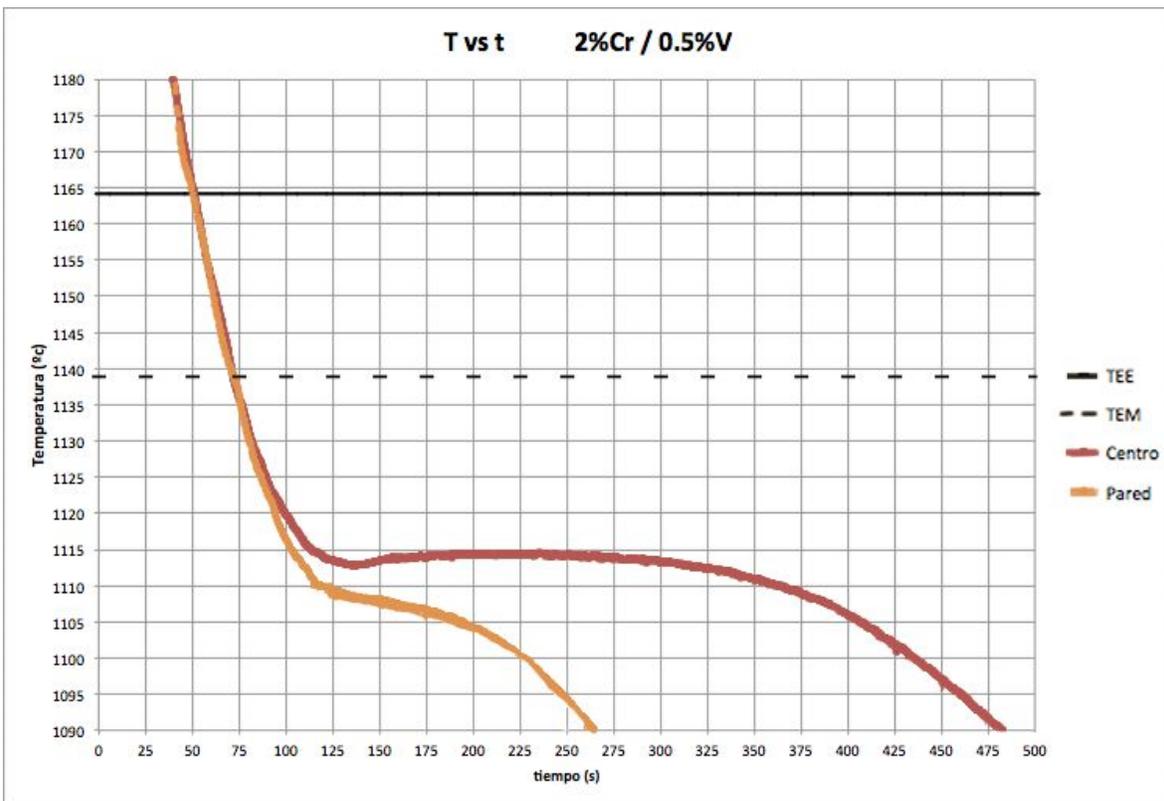


Figura 4.8. Gráfica Temperatura vs tiempo (2%Cr / 0.5%V).

Las dos curvas presentes en cada gráfica representan en centro y la pared de la pieza, se puede notar que la curva de la zona central tiene un enfriamiento más lento que la curva de la zona del extremo como era de esperarse.

Para comparar las temperaturas eutécticas que presentaba cada nivel de aleación, se tomó la curva de la zona central de la pieza de cada relación y se graficó bajo la misma escala. Esta comparación se puede observar en la Figura 4.9.

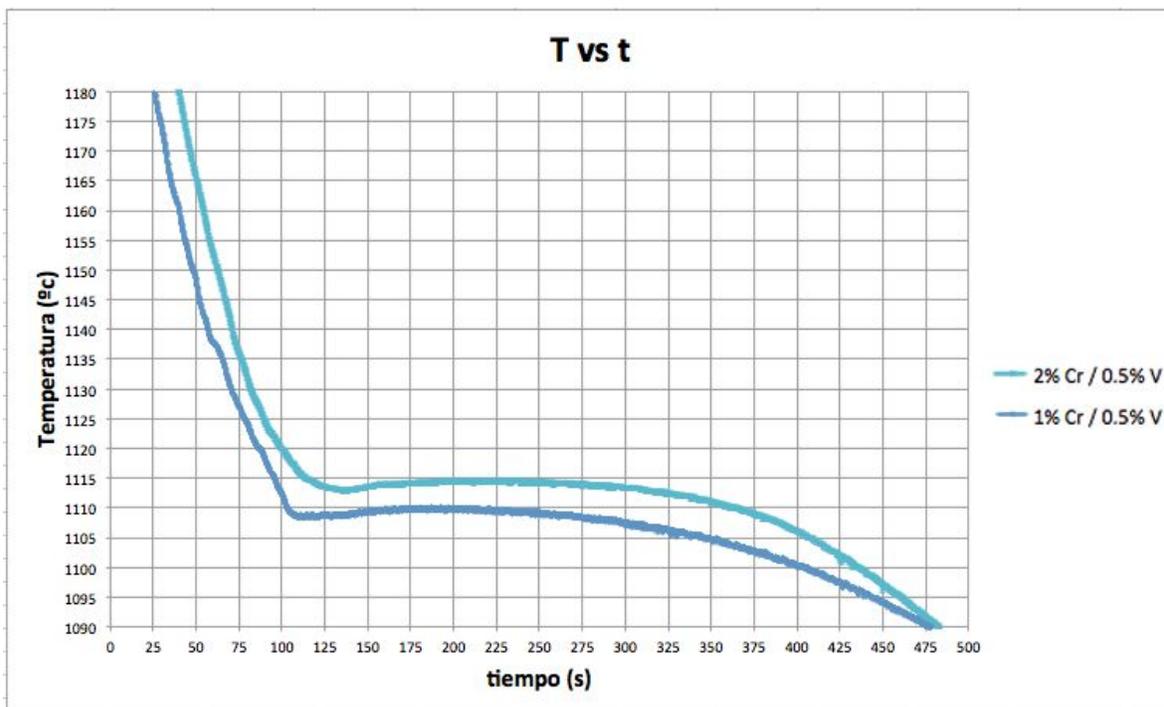


Figura 4.9. Comparación gráfica de la temperatura en la parte central de la pieza (2%Cr / 0.5%V) y (1%Cr / 0.5%V).

Existe una diferencia en las temperaturas eutécticas, la curva identificada con la relación 2%Cr/0.5%V tiene una temperatura superior a la de 1%Cr/0.5%V, esto concuerda con la teoría, ya que uno de los efectos del cromo antes mencionado era que cerraba el intervalo entre la temperatura eutéctica estable y metaestable, el aumento en la cantidad de cromo modificó la temperatura eutéctica aumentando su valor.

Para el cálculo de la temperatura eutéctica estable y metaestable, se utilizaron las ecuaciones 1 y 2 mencionadas en el apartado 2.9. Efecto de los elementos de aleación en diagrama de fases hierro-carbono del capítulo 2, llegando así a cuatro temperaturas para cada relación, para un mejor análisis se calculó la temperatura eutéctica estable y metaestable en dos condiciones, una de estas solo toma al Silicio como elemento aleante (con el coeficiente $C=-10$) y en el otro caso se tomó a los otros elementos involucrados en el cambio de la temperatura eutéctica. En la Tabla 4.5 se muestran los valores de las temperaturas de transformación.

Tabla 4.5. Temperatura eutéctica estable y metaestable a diferentes condiciones.

Nivel	Condición de cálculo	TEE (°C)	TEM (°C)
Fe-C	Sin elementos	1154	1148
1% Cr / 0.5% V	wt%Si C	1163.40	1124.51
	wt%EA C	1163.97	1132.65
2% Cr / 0.5% V	wt%Si C	1163.64	1123.91
	wt%EA C	1164.17	1138.93

*El cálculo no considera el contenido de Vanadio

Conociendo las temperaturas de transformación es posible comparar el valor experimental y teórico con sus diferentes consideraciones. En la Figura 4.10 y 4.11 se muestra gráficamente las temperaturas de transformación eutéctica en las diferentes condiciones para la relación 1%Cr/0.5%V y para la relación 2%Cr/0.5%V respectivamente; igualmente en la Figuras 4.12 y 4.13 se distingue un subenfriamiento, seguido de la recalcancia y posteriormente la parte de la transformación isotérmica para cada nivel respectivamente.

Los datos obtenidos de estas curvas se muestran en la Tabla 4.6.

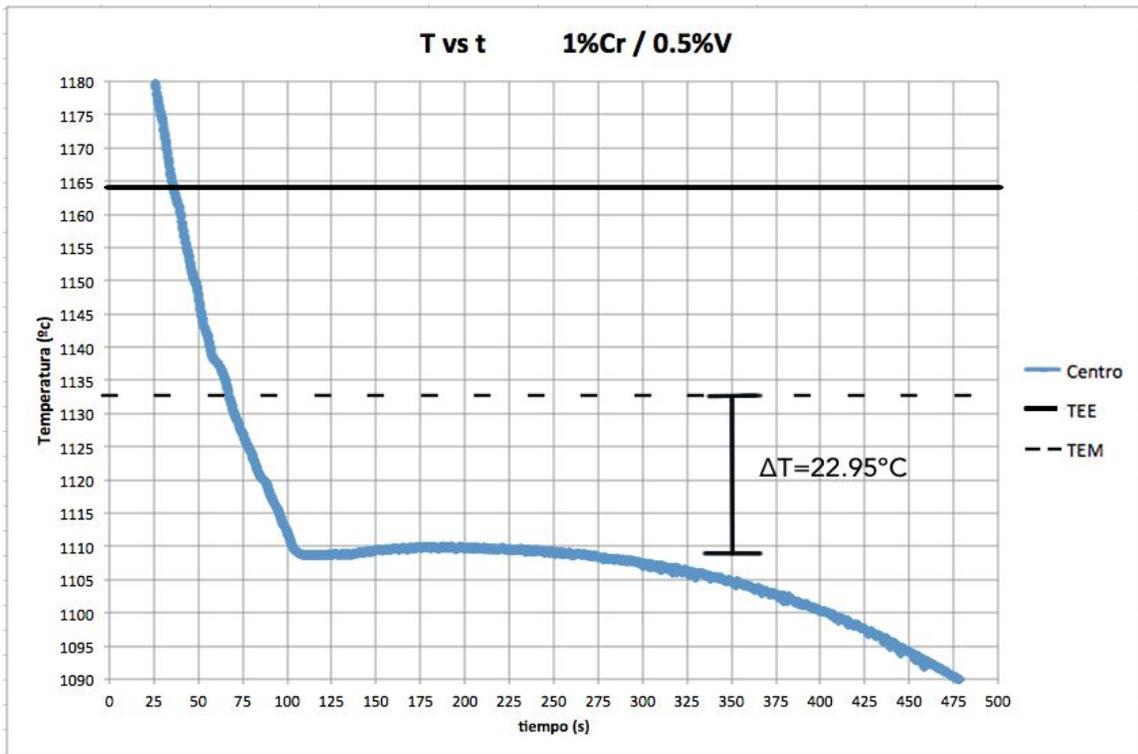


Figura 4.10. Comparación gráfica de la temperatura de transformación eutéctica (1%Cr / 0.5%V).

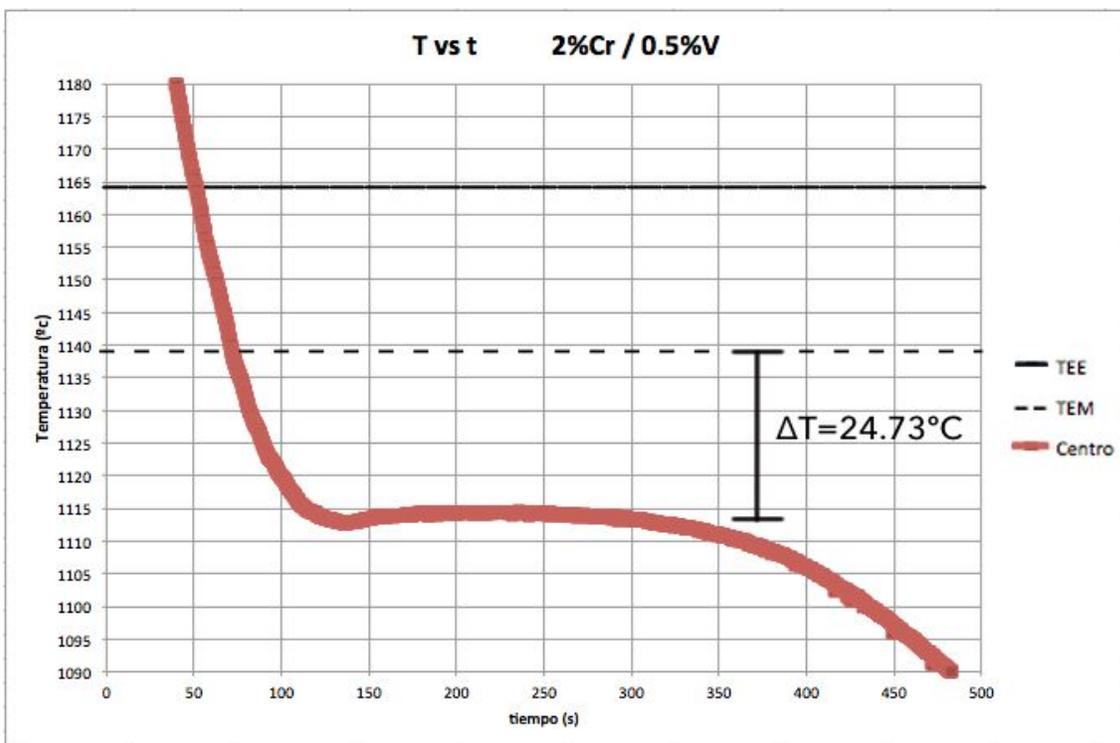


Figura 4.11. Comparación gráfica de la temperatura de transformación eutéctica (2%Cr / 0.5%V).

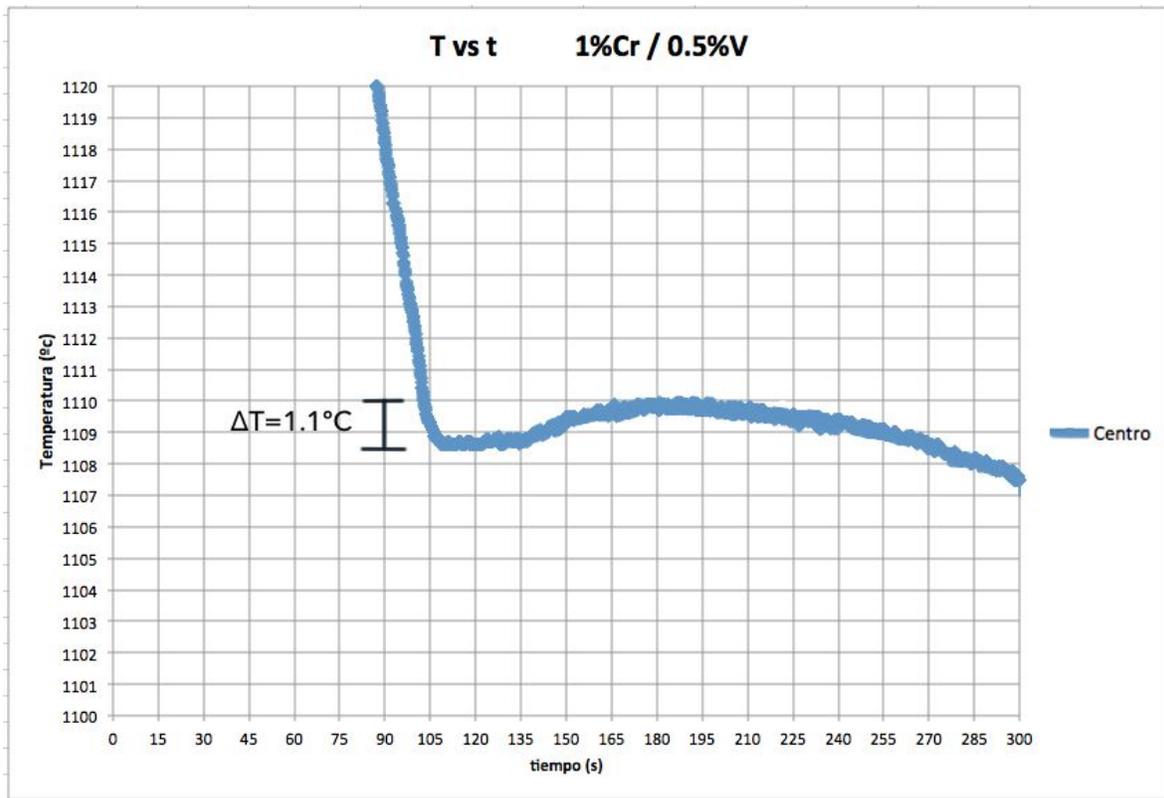


Figura 4.12. Subenfriamiento (1%Cr / 0.5%V).

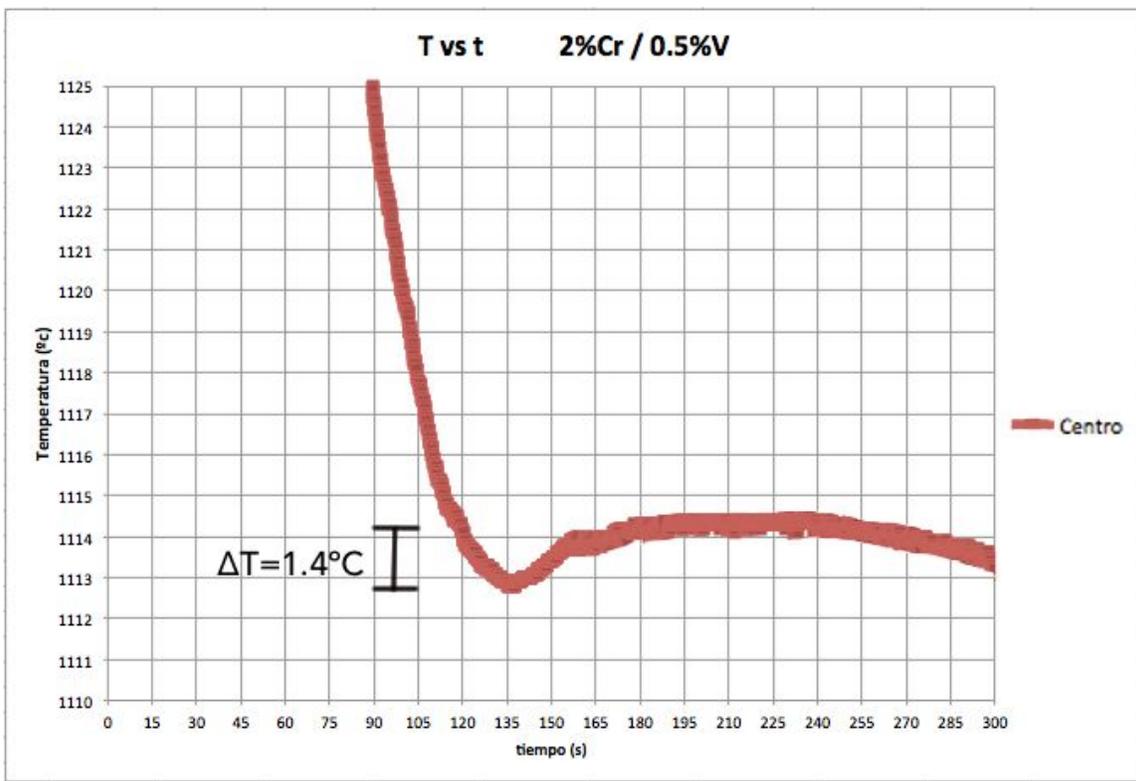


Figura 4.13. Subenfriamiento (2%Cr / 0.5%V).

Tabla 4.6. Temperatura eutéctica metaestable experimental y teórica considerando elementos aleantes.

Nivel	TEM (°C) Teórica	TEM (°C) Experimental	ΔT(°C) Tteo-Texp	Subenfriamiento (°C)
1% Cr / 0.5% V	1132.65	1109.7	22.95	1.1
2% Cr / 0.5% V	1138.93	1114.2	24.73	1.4

Para todas las condiciones, las curvas de enfriamiento atravesaron la línea de transformación eutéctica metaestable y se ve reflejado en la formación de carburos.

Si se considera al silicio como el único elemento aleante que modifica las isotermas de transformación, el intervalo TEE-TEM se amplía significativamente, el Silicio es un agente grafitizante, es decir, estabiliza la formación de carbono grafito libre, por lo tanto, disminuyó la temperatura metaestable dando un mayor rango de transformación estable.

Una vez considerando a los demás elementos, el intervalo entre temperaturas estable y metaestable se ve disminuido.

En ambos casos, la temperatura eutéctica metaestable teórica y experimental no coinciden.

Para la relación **1%Cr/0.5%V** hay una diferencia de temperaturas la parte experimental con la teoría de casi 23°C; teniendo un subenfriamiento de 1.1°C (tomado desde la temperatura más baja hasta la temperatura de transformación).

Para la relación **2%Cr/0.5%V** hay una diferencia de temperaturas la parte experimental con la teoría de casi 25°C; teniendo un subenfriamiento de 1.4°C (tomado desde la temperatura más baja hasta la temperatura de transformación).

Al ser sistemas complejos, tener elementos formadores de carburos y recordando que el cálculo de la temperatura eutéctica no considera el efecto del vanadio, la temperatura eutéctica está muy lejos de parecerse a la temperatura de

transformación estable en el sistema de Fe-C (grafito), de esta misma manera, la temperatura eutéctica experimental supera la temperatura teórica esperada.

Relacionando las temperaturas de transformación eutéctica con el porcentaje de carburos precipitados de las diferentes muestras se generó la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Diferencias de temperatura, subenfriamiento y porcentaje de carburos.

Nivel	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$ Tteo-Texp	Subenfriamiento ($^{\circ}\text{C}$)	%Carburos (\bar{x})	σ (%)
1% Cr / 0.5% V	22.95	1.1	14.58	1.90
2% Cr / 0.5% V	24.73	1.4	21.01	2.41

Dos de los parámetros que se consideran durante la solidificación son el subenfriamiento y la temperatura de transformación eutéctica.

El subenfriamiento es debido a que no existen los sitios de nucleación suficientes para llevar a cabo la transformación, y la temperatura de transformación es una temperatura constante en la cual se presentan los cambios de fase. Al relacionar estos dos parámetros con el porcentaje de carburos se encontró una relación directa, ya que en la presencia de 1%Cr/0.5%V hay una diferencia de 22.95°C entre la temperatura de transformación (teórica y experimental), un subenfriamiento de 1.1°C y un 14.58% de carburos precipitados.

Así mismo para la relación 2%Cr/0.5%V hay una diferencia de 24.73°C entre la temperatura de transformación (teórica y experimental), un subenfriamiento de 1.4°C y un 21.01% de carburos formados.

Esto nos indica que a una mayor diferencia de temperatura eutéctica, es decir, si la temperatura de transformación disminuye y se tiene un mayor subenfriamiento se promueve la formación de carburos.

Considerando los resultados en otros procedimientos experimentales [Velazco S; Tesis de licenciatura, UNAM 2015] se muestra la Tabla 4.8, en esta se observa el porcentaje de carburos formados a diferentes relaciones de cromo y vanadio.

Así mismo los resultados se comparan mediante una gráfica en la Figura 4.14.

Tabla 4.8. Porcentaje de carburos formados a diferentes relaciones Cr/V.

Relación Cr/V (%)	%Carburos (\bar{x})
1/0.25	10.70
2/0.25	17.80
1/0.5	14.58
2/0.5	21.01

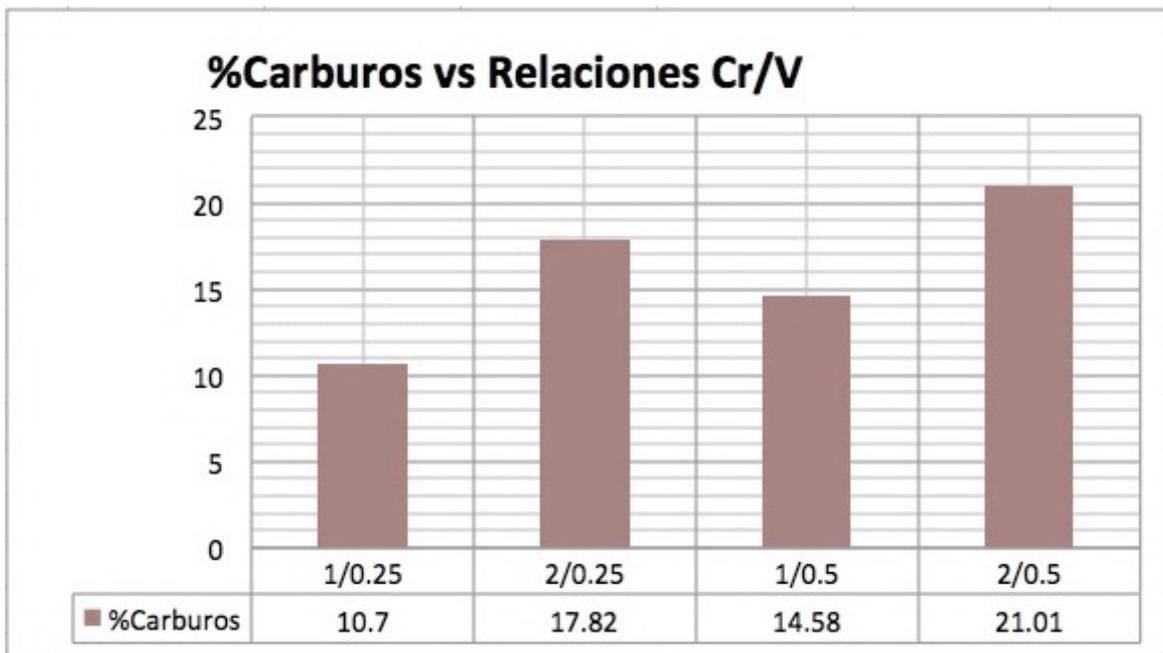


Figura 4.14. Comparación gráfica del porcentaje de carburos formados a diferentes relaciones Cr/V.

Correlacionando la información se observa la tendencia de los dos elementos aleantes estudiados, e indica que el potencial de blanqueo del vanadio tiene una relación similar de 2:1 frente al cromo ya que al aumentar la relación en 0.25% el porcentaje de carburos precipitados tiene un aumento de aproximadamente 4%; mientras que al aumentar 1% de cromo el porcentaje de carburos precipitados aumenta en alrededor de 7.5%.

Capítulo 5.0. Conclusiones.

- En un hierro colado, la adición conjunta del cromo y el vanadio disminuye el intervalo de la temperatura eutéctica estable y metaestable; esto favorece la formación de carburos.
- El aumento en la relación de elementos blanqueadores Cr/V provocó un aumento en la temperatura de transformación eutéctica.
- Al aumentar el nivel de cromo en 1% en la aleación, la temperatura eutéctica metaestable aumenta 4.5°C disminuyendo aún más el intervalo TEE-TEM.
- Las temperaturas eutécticas teóricas no coinciden con las experimentales, esto es debido a que el sistema estudiado es muy complejo, y cada elemento tiene sus efectos sobre la temperatura de transformación haciendo muy difícil un cálculo teórico.
- Las condiciones de enfriamiento local son también un factor en la formación de carburos; una mayor rapidez de enfriamiento favorece la precipitación de carburos.
- La fracción de carburos precipitados está directamente ligada a los parámetros de solidificación.

Para la relación 1%Cr/0.5%V la temperatura de transformación eutéctica está 22.95°C por debajo de la temperatura teórica, generando 14.58% +1.90 de carburos.

Para la relación 2%Cr/0.5%V la temperatura de transformación eutéctica está 24.73°C por debajo de la temperatura teórica, generando 21.01% +2.41 de carburos.

Capítulo 6.0. Bibliografía.

- Acosta M., Martínez M., “El Tratamiento de los Hierros Nodulares en el Mejoramiento de los Materiales en la Industria Automotriz,” publicación Técnica No. 148 del Instituto Mexicano del Transporte, Qro, México. pp.1-57, 2000.
- American Foundrymen’s Society (AFS), Inc. “Foundrymen’s Guide to Ductile Iron Microstructures” Des Plaines, Illinois, USA.
- American Society for Metals (ASM) Casting, Vol.15 Formerly Ninth Edition, Metal’s Handbook, Editorial ASM Intenational, USA.
- Aranda V. Víctor Antonio “Efecto de la Temperatura y Tiempo de Austenización en la Disolución de Carburos en un Hierro Nodular Blanqueado (D 120 / 90 / 02 Modificado)” Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2010.
- Arano L. Gabriela, García H. Alejandro, Ruiz T. Gerardo, Fabricación de una Pieza Prototipo de Hierro CADI, Memorias del XVIII Congreso Internacional anual de la SOMIM. Salamanca, Guanajuato, México, 2012.
- ASM Metals Handbook, Vol. 1 “Properties and Selection Irons Steels and High Performance Alloys” (Principles of the Metallurgy of Cast Iron). 2004.
- Ganka Zlateva, Zlatanka Martinova “Microstructure of Metals and Alloys” CRC Press. Printed in the United States of America, 2008.
- John R. Brown “Foseco Ferrous Foundryman’s Handbook” Butterworth-Heinemann, Great Britain, 2000.
- K.L. Hayrynen, K.R. Brandenburg, — Carbide Austempered Ductile Iron (CADI)—The New Wear Material, AFS 111 (2003).
- Kovacs B. V., “The Effects of Alloying Elements and Their Segregation in ADI,” World Conference on Austempered Ductile Iron, Vol. I, Bloomingdale, Illinois, USA, pp. 241 - 270, 1991.
- L. Hayrynen Kathy, R. Keough John, K.R. Brandenburg, “Applications of Austempered Cast Irons”, Applied Process Technologies Div. Livonia, Michigan, USA. pp.1-10. 2002.

- Laino S., Dommarco R., Sikora J., “Desarrollo de Fundiciones Nodulares Austemperadas con Carburos (CADI)”. Congreso de CONAMET (2005).
- M. Sheikholeslami, S.M.A Boutorabi, A Research On The Calculation Of Graphitization Ability Of Gray Cast Irons, Iranian Journal of Materials Science & Engineering Vol. 9, Number 4, December 2012.
- Martínez Flores Mónica, “Desarrollo y Caracterización de Fundiciones Nodulares Austemperizadas Recubiertas con Zn Mediante Proyección Térmica,” Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería UNAM, 2007.
- P. L. Jain. Principles of foundry technology, McGraw-Hill, Fourth edition, USA 2003, pp. 121-123.
- P. Larrañaga, J. Sertucha y R. Suárez; Análisis del Proceso de Solidificación en Fundiciones Grafíticas Esferoidales. Revista de Metalurgia; Madrid, España; Mayo 2006.
- Pierre-Marie Cabanne, “Thermal Analysis: A Useful Technique for the Foundryman” Sorelmetal Technical Services, D.I. Techniques, March 2006.
- R. Keough John, L. Hayrynen K, “Carbide Austempered Ductile Iron (CADI)” Ductile Applied Process Inc. Technologies Div.- Livonia, Michigan, USA. 28 November 2000.
- Velazco Sainz Jose R. “Efecto de las Relaciones Cr/V 1/0.25 y 2/0.25 en la Temperatura Eutéctica de un Hierro Nodular y la Formación de Carburos” Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2015.
- Walton C. F y Opar T. J., “Iron Casting Handbook Covering Data on Grey, Malleable and Ductile Iron,” Iron Casting Society Inc, New York, pp. 378 - 401, 1981.
- William F. Smith “Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los materiales”, Editorial Mc Graw Hill, 4 edición, México, pp. 363 -366, 430 - 458, 2006.
- Zhou Jiyang, “Colour Metallography of Cast Iron”, Dalian University of Technology, China, February 2009.

Anexo I.

Cuantificación de carburos.

En este apartado se muestra algunos de los datos obtenidos para el conteo de carburos.

Se procesaron las imágenes mediante el software “Image Pro Plus”, el cual calcula mediante el área total de la imagen el porcentaje que ocupan los carburos, la medición se realiza con ayuda del contraste de colores (como se menciona en el Capítulo 3, las imágenes fueron oscurecidas con un reactivo químico dejando todos los carburos en color blanco), de esta manera el programa cuenta todos los porcentajes de área que ocupan los carburos en cada imagen; posteriormente los datos obtenidos se procesan (se suman todos los porcentajes de área) y se obtiene el porcentaje total para cada imagen.

En la Tabla I se muestra los porcentajes de carburos obtenidos tanto para la zona central como para la zona de la pared para el hierro nodular aleado con 1%Cr/0.5%V.

Tabla I. Porcentaje de carburos en diferentes zonas para la relación 1%Cr / 0.5%V

1%Cr / 0.5%V	
% Carburos	
Zona Central	Zona Pared
13.06	20.03
11.33	16.04
14.32	14.73
12.57	16.29
12.98	15.03
14.59	13.58
12.67	17.37
14.84	15.82
13.08	14.73
11.49	16.68
13.71	14.91
14.28	15.73
13.24	15.91

En la Tabla II se muestra los porcentajes de carburos obtenidos tanto para la zona central como para la zona de la pared para el hierro nodular aleado con 2%Cr/0.5%V.

Tabla II. Porcentaje de carburos en diferentes zonas para la relación 2%Cr/0.5%V

2%Cr / 0.5%V	
% Carburos	
Zona Central	Zona Pared
25.21	25.34
17.43	23.11
23.92	19.83
18.11	22.74
20.49	21.43
17.82	21.38
17.56	19.73
18.47	23.92
21.46	21.57
19.53	24.68
18.10	19.18
21.23	22.01
19.94	22.07

Los porcentajes de carburos fueron promediados y también se calculó la desviación estándar que presenta cada nivel de aleación. En la Tabla III se presentan dichos resultados.

Tabla III. Porcentaje de carburos promedio y su desviación estándar.

Nivel	%Carburos (\bar{x})	σ (%)
1% Cr / 0.5% V	14.577	1.903
2% Cr / 0.5% V	21.010	2.411