UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ANALISIS Y COMPARACION DE LA SIMULACION REALIZADA POR EL SOFTWARE THERMO-CALC EN LA PREDICCION DE FORMACION DE CARBUROS EN HIERROS NODULARES ALEADOS CON *Cr*, V Y *Cr*/V

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA:

NESTOR ESCAMILLA MARTÍNEZ

CIUDAD DE MÉXICO AÑO 2016

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: **Profesor: JOSE ALEJANDRO GARCÍA HINOJOSA**

VOCAL: **Profesor: ADRIAN MANUEL AMARO VILLEDA**

SECRETARIO: **Profesor: BALBINA OJEDA RAMIREZ**

1er. SUPLENTE: **Profesor: MARIA GABRIELA GONZALEZ FLORES**

2° SUPLENTE: **Profesor: VICTOR ANTONIO ARANDA VILLADA**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO "D". DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUÍMICA METALÚRGICA

ASESOR DEL TEMA: DR. JOSE ALEJANDRO GARCÍA HINOJOSA _____

SUSTENTANTE (S): NESTOR ESCAMILLA MARTÍNEZ _____

INDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS V
ÍNDICE DE TABLAS VI

INTRODUCIÓN ..... - 1 -
Resumen ..... - 1 -
Objetivos ..... - 3 -
Hipótesis ..... - 3 -

CAPITULO I. ANTECEDENTES ..... - 4 -
1.1 Hierros colados ..... - 4 -
1.2 Hierros nodulares ..... - 5 -
1.2.1 Fabricación del hierro nodular ..... - 5 -
1.3 Hierros CADI ..... - 8 -
1.3.1 Formación de carburos ..... - 10 -

CAPITULO II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS ..... - 11 -
2.1 Diagrama de fases Fe-Fe_3C ..... - 11 -
2.2 Diagrama de fases Fe-C (grafito) ..... - 12 -
2.3 Diagrama de fase Fe-C (grafito) y Fe-Fe_3C sobrepuestos. ..... - 12 -
2.4 Efecto de elementos de aleación en diagrama de fases hierro-carbono.. - 13 -
2.4.1 El Efecto del Cromo ..... - 16 -
2.4.2 El Efecto del Vanadio ..... - 16 -
2.4.3 Formación de carburos ..... - 17 -
2.4.3.1 Carburos de Cromo ..... - 18 -
2.4.3.2 Carburos de Vanadio ..... - 18 -
2.5 Software Thermo-calc ..... - 19 -
2.6 Proceso de solidificación ..... - 20 -
2.6.1 Modelo de Scheil-Gulliver ..... - 21 -

CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL ..... - 23 -
3.1 Casos a analizar ..... - 23 -
3.2 Generación de proyecto ..... - 23 -
3.2.1 Tipo de proyecto ..... - 23 -
3.2.2 Definición del sistema ..... - 24 -
3.2.3 Cálculo del equilibrio ..... - 26 -
3.2.4 Procesador de gráficos ..... - 27 -

CAPITULO IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS ..... - 29 -
4.1 Hierro nodular no aleado (hierro nodular base)..... - 29 -
4.2 Hierro nodular base aleado con Cromo ..... - 30 -
4.2.1 Comparación de temperaturas experimental, Thermo-calc y teóricas .. - 32 -
4.2.2 Cantidad de fases presentes (% mol) predichas por Thermo-calc..... - 33 -
4.2.3 Diferencia de temperatura eutéctica entre el hierro base y aleado con Cr…..... - 34 -
4.3 Hierro nodular base aleado con vanadio..... - 35 -
4.3.1 Comparación de temperaturas experimental, Thermo-calc y teóricas. . - 36 -
4.3.2 Cantidad de fases presentes (% mol) predichas por Thermo-calc..... - 38 -
4.3.3 Diferencias de temperatura eutéctica del hierro base y los aleados con V..... - 39 -
4.4 Hierro nodular base aleado simultáneamente con Cr y V ..... - 40 -
4.4.1 Comparación de temperaturas experimental, Thermo-calc y teóricas .. - 42 -
4.4.2 Cantidad de fases presentes (% mol) predichas por Thermocalc ..... - 43 -
4.4.3 Diferencias de temperatura eutéctica del hierro base y aleado simultáneamente con Cr y V ..... - 45 -

V. CONCLUSIONES ..... - 49 -

VI. REFERENCIAS ..... - 50 -

ÍNDICE DE FIGURAS

Designación de figura	Descripción de la Figura	Página
CAPITULO I. ANTECEDENTES		
1	Diagrama del ciclo de tratamiento térmico de austemperizado.	**8**
CAPITULO II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS		
2	Diagrama estable y metaestable Fe-C sobrepuesto.	**12**
3	Efecto de los elementos de aleación sobre la temperatura eutéctica en los sistemas estable y metaestable.	**13**
4	Potencial grafitizante y de blanqueo de algunos elementos aleantes.	**14**
5	La redistribución de solutos para la solidificación de no equilibrio para DS = 0 y DL = ∞	**21**
CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL		
6	Se presenta las opciones de proyectos que contempla Thermo-calc.	**24**
7	Elementos que contempla la base de datos aplicables para diversos tipos de aceros y hierros.	**25**
8	Se presenta la pantalla de definición del sistema, destacando las opciones de base de datos, especies, fases, componentes.	**26**
9	Se presenta la pantalla de calculadora de equilibrio, donde se plantean las condiciones del sistema y la forma de procesamientos de los equilibrios.	**27**
10	Se presenta la pantalla de procesador de gráficos donde se observa la opción de modificar las variables de ejes y el ajuste visual de estos.	**28**
11	Influencia del silicio en la temperatura eutéctica.	**48**

ÍNDICE DE TABLAS

Designación de Tabla	Descripción de la Tabla	Página
CAPITULO I. ANTECEDENTES		
1	Rango de composición química perteneciente a los diferentes hierros colados.	**5**
2	Rango de composición química perteneciente a los diferentes hierros colados.	**7**
3	Ventajas y desventajas de hierros CADI.	**9**
CAPITULO II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS		
4	Coeficientes de equilibrio de partición referente a elementos aleantes.	**15**
CAPITULO IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS		
5	Composición química experimental del hierro nodular base.	**29**
6	Composición química experimental del hierro nodular con 1.5% Cr.	**30**
7	Composición química experimental del hierro nodular con 2% Cr.	**31**
8	Composición química experimental del hierro nodular con 2.5% Cr.	**31**
9	Reúne los datos de Temperatura eutéctica teóricos, experimentales y predichos por Thermo-calc para el caso del hierro base y los hierros base aleados con Cr	**32**
10	Reúne los datos de cantidad de fases (% mol) predichos por Thermo-calc para el caso del hierro base y los hierros base aleados con Cr y se anexa el %área de carburos obtenidos experimentalmente.	**33**
11	Reúne los datos de diferencia de temperatura entre el hierro base y los hierros aleados con Cr tanto para el caso experimental como el predicho por Thermo-calc en conjunto con la cantidad de carburos predichos.	**34**

12	Composición química experimental del hierro nodular con 0.28% V.	**35**
13	Composición química experimental del hierro nodular con 0.48% V.	**35**
14	Composición química experimental del hierro nodular con 1.22% V.	**36**
15	Reúne los datos de Temperatura eutéctica teóricos, experimentales y predichos por Thermo-calc para el caso del hierro base y los hierros base aleados con V.	**37**
16	Reúne los datos de cantidad de fases (% mol) predichos por Thermo-calc para el caso del hierro base y los hierros base aleados con V y se anexa el % área de carburos obtenidos experimentalmente.	**38**
17	. Reúne los datos de diferencia de temperatura entre el hierro base y los hierros aleados con V tanto para el caso experimental como el predicho por Thermo-calc en conjunto con la cantidad de carburos predichos.	**39**
18	Composición química experimental del hierro nodular con 1% Cr y 0.25% V	**40**
19	Composición química experimental del hierro nodular con 2% Cr y 0.25% V.	**40**
20	Composición química experimental del hierro nodular con 1% Cr y 0.5% V.	**41**
21	Composición química experimental del hierro nodular con 2% Cr y 0.5% V.	**41**
22	Reúne los datos de Temperatura eutéctica teóricos, experimentales y predichos por Thermo-calc para el caso del hierro base y los hierros base aleados con Cr/V.	**42**
23	Reúne los datos de cantidad de fases (% mol) predichos por Thermo-calc para el caso del hierro base y los hierros base aleados con Cr/V y se anexa el % área de carburos obtenidos experimentalmente.	**44**
24	Reúne los datos de diferencia de temperatura entre el hierro base y los hierros aleados con Cr/V tanto para el caso experimental como el predicho por Thermo-calc en conjunto con la cantidad de carburos predichos	**45**

INTRODUCIÓN

Resumen

En la actualidad se ha dado un gran enfoque en generar nuevos materiales para la fabricación de piezas de ingeniería, buscando un aumento en propiedades en respuesta a su uso, esto ha llevado a la búsqueda de una mejora de procesos de materiales ya existentes. Tal es el caso del hierro nodular, posicionado como una fundición de gran importancia en la industria de fundición ferrosa, debido a la morfología del grafito libre que posee (esferoidal) y a sus propiedades mecánicas, además de su densidad por debajo de la del acero. Hoy en día se tiene un gran estudio del hierro nodular y se busca incrementar algunos valores de las propiedades mecánicas principalmente en la resistencia a la abrasión y al impacto y tener así un balance óptimo entre estas propiedades. Por lo tanto es de interés destacar nuevas mejoras o modificaciones de este material.

Bajo lo antes mencionado se conoce la fabricación de piezas de hierro CADI es decir hierros nodulares con carburos y una matriz de ausferrita obtenida después de un tratamiento de austemperizado, donde se involucra la fabricación de hierros nodulares con carburos (etapa de fundición), destacando la formación de carburos finos y distribuidos homogéneamente en la matriz.

Considerando lo anterior, en esta tesis se estudia mediante el empleo de un software llamado Thermo-calc, el efecto que genera tanto en las fases presentes como en las temperaturas de transformación la adición de diferentes cantidades de elementos, tales como Cr (concentraciones de 0 a 2.5%) y V (concentraciones de 0 a 1.5%) individual o conjuntamente a un hierro nodular base con composición similar a un hierro 90-120. Destacando en primer lugar la simulación del sistema multicomponente para los diferentes casos de estudio.

Posterior a la simulación se obtuvieron los resultados predichos por el software para así poder ser analizados y finalmente comparados con resultados obtenidos experimentalmente con las mismas composiciones, para poder confrontar y validar los resultados que genera el software Thermo-calc en la predicción de la

formación de carburos y el efecto en la temperatura de transformación. Finalmente se determinó la capacidad que tiene Thermo-calc como herramienta (software) que generen información cuantitativa y cualitativa sobre la predicción de microestructuras, generados para ser utilizados en los diversos sectores tanto académico como industrial, con el objetivo de hacer cálculos que puedan predecir o ayudar en la comprensión de aleaciones multicomponentes complejas y sistemas no metálicos.

Objetivos

- Confrontar y validar los resultados que genera el software Thermo-calc en la predicción de formación de carburos con los resultados experimentales obtenidos en trabajos previos respecto a hierro nodular sin alear, aleado solamente con cromo, con vanadio y aleados simultáneamente con cromo y vanadio.
- Evaluar alcances en la utilización de Thermo-calc.

Hipótesis

- El incremento en la adición de elementos blanqueadores incrementará el contenido de carburos formados.
- El potencial de blanqueo (formación de carburos) debe ser diferente y dependiente del contenido de elemento aleante.
- El potencial de blanqueo debe ser afectado al agregar dos elementos blanqueadores en forma simultánea (caso de la adición de Cr y V).

CAPITULO I. ANTECEDENTES

1.1 Hierros colados

Los hierros colados son aleaciones ferrosas aleadas principalmente por C y Si. Estos se diferencian de los aceros por su composición química (contenido de C igual o mayor al 2% y contenidos de silicio mayores al 2%) además de la estructura que exhibe cada uno, destacando la posible presencia del carbono en su forma libre o combinada, haciendo referencia al carbono grafito o cementita respectivamente.

Dependiendo de la composición química (potencial de nucleación), tratamiento al metal líquido y la rapidez de enfriamiento. El hierro colado puede solidificar de acuerdo al sistema estable Fe-Cg o al sistema metaestable Fe-Fe_3C. Destacando que un alto contenido de elementos grafitizantes resultará en un hierro que comience a solidificar mediante el diagrama estable generando grafito como la fase rica en carbono, por otro lado al tener un bajo potencial de grafitización resultará un hierro que comience a solidificar mediante el diagrama metaestable, originándose así un hierro con carburos de hierro.

Se puede obtener una amplia gama de propiedades mecánicas tales como resistencia, dureza, ductilidad, tenacidad todo esto dependiendo del porcentaje de C, Si y elementos aleantes además del empleo de tratamientos térmicos. [1]

Los hierros se pueden dividir en dos grupos los obtenidos por fundición tales como: los hierros blancos, grises, vermiculares y nodulares y los obtenidos mediante fundición y un tratamiento térmico adicional como: hierros ADI (austempered ductil iron), hierros CADI (carbide austempered ductil iron).

En la **Tabla1** se muestra el rango de composiciones de elementos principales que caracterizan a los diferentes tipos de hierros colados.

Tabla1. Rango de composición química perteneciente a los diferentes hierros colados [2]

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

1.2 Hierros nodulares

Este tipo de hierro también conocido como hierro dúctil, hierro grafito esferoidal o hierro esferulítico, es un hierro colado en el que el grafito en lugar de precipitar en forma de hojuela (hierro gris), precipita en forma de esferoides. Dichos esferoides interrumpen la continuidad de la matriz en menor medida que las hojuelas de grafito. Dando como resultado un mayor nivel de resistencia y tenacidad comparada con la estructura de un hierro gris. Este tipo de hierro necesita 2 tratamientos al metal líquido, la inoculación y la nodularización. [2]

Durante la nodularización se agrega magnesio, en la mayoría de los casos diluida como una ferroaleación compuesta de Fe, Si y Mg. Destacando que es esencial una inoculación, para promover la nucleación heterogénea.

La formación de esferoides se realiza durante la solidificación, dicho fenómeno está asociado a que los niveles de azufre y de oxigeno se han reducido a niveles muy bajos mediante la adición de magnesio al metal liquido antes de ser colado; el magnesio reacciona con el azufre y el oxígeno, ocasionando que estos elementos no puedan interferir con la formación de los esferoides de grafito.[3]

1.2.1 Fabricación del hierro nodular

El material base o materia prima para su fabricación es principalmente chatarra de hierro, retornos y ferroaleaciones.

En primer lugar es necesario realizar un balance de carga con la materia prima con el objetivo de alcanzar la composición deseada, posteriormente se define la secuencia de carga, destacando el empleo de las ferroaleaciones para el ajuste de composición, igualmente se definen las temperaturas de fusión, de trabajo y de colada. Después de esto se lleva a cabo la desulfuración con compuestos que poseen elementos altamente reactivos con el azufre tales como el Ca, Mn, Mg y Na con el objetivo de mantener un nivel de S por debajo de 0.015% para evitar que interfiera en el tratamiento al metal líquido llamado nodularización. Para generar los nódulos de grafito se necesita agregar un elemento nodularizante que en general es el magnesio, es en esta parte donde se destaca la importancia de la desulfuración debido a que el magnesio es muy afín al azufre; generando sulfuro de magnesio y por consecuencia si existe un nivel alto de azufre generará una nodularización pobre. Para la formación del grafito esferoidal se debe tener generalmente entre 0.03 a 0.06 % de Mg residual en el hierro, esta es la principal diferencia con la fundición gris, la presencia de este elemento genera que el grafito en el proceso de cristalización asuma la forma esferoidal. Dicho tratamiento al metal líquido se lleva a cabo por diferentes técnicas tales como: el método de olla abierta, método sándwich, método tundish y nodularización en el molde.

Posteriormente a la nodularización se prosigue con la inoculación, proceso cuya finalidad es generar centros de nucleación, haciendo que la solidificación ocurra con subenfriamientos menores, disminuyendo así la formación de carburos y favoreciendo la precipitación del carbono en forma de carbono grafito libre, generando un crecimiento de nódulos de forma semejante y así obtener una estructura homogénea. Hay que destacar que otro de los objetivos de la inoculación es aumentar la densidad de nódulos y generar una distribución de estos en toda la pieza. Debido a que es un tratamiento al metal líquido existen diversas técnicas para su realización, tales como: inoculación en la olla (inoculación temprana), inoculación en el molde (post-inoculación). En donde el material base para realizar dicho tratamiento es una ferroaleación llamada ferro-silicio, compuesta principalmente por estos dos elementos y otros en menor cantidad pero de gran importancia tales como Ca y Mg, con el objetivo de generar

sus respectivos óxidos y poder así fácilmente obtener centros de nucleación.

Es importante destacar la combinación de los dos tratamientos al metal liquido puesto que el magnesio es el agente que promueve la esferoidización pero en realidad si solamente se realizara la nodularización se tendría como resultado una fundición blanca por lo tanto la acción combinada con el agente inoculante (FeSi) produce el carbón grafito libre con morfología esferoidal.[4]

La mayor parte de las clasificaciones de los hierros nodulares se basan en las propiedades mecánicas, la ASTM plantea siglas y valores que indican la resistencia a la tracción y el límite elástico (ksi ó MPa). A continuación en la **Tabla 2** se presentan algunos hierros nodulares con su correspondiente clasificación en base a sus propiedades mecánicas y aplicaciones.

Tabla 2. Algunas clases de hierros nodulares con sus respectivas propiedades mecánicas según ASTM A 535[1]

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

El hierro nodular en estado líquido posee una muy buena fluidez, presenta un amplio rango de propiedades debido a la morfología del grafito, ya que al tener el grafito en forma de esferoide posee una mayor resistencia al desgaste tenacidad y ductilidad y evita la acumulación de esfuerzos.

1.3 Hierros CADI

Los hierros nodulares austemperizados con carburos o CADI (carbide austempered ductil iron) es una fundición dúctil que posee carburos. Los cuales son generados ya sea de forma térmica (velocidades de enfriamiento) y mecánicamente (adición de elementos estabilizadores de carburos), al cual posteriormente se le realiza un tratamiento térmico de austemperizado con el objetivo de producir una microestructura caracterizada por una matriz de ausferrita con una cantidad controlada de carburos.

El surgimiento de estos hierros se debe a las propiedades que adquieren después de su tratamiento, destacando una alta resistencia al desgaste en conjunto con una alta tenacidad generada por su matriz ausferrítica, convirtiéndolo en material bastante competitivo contra aceros aleados y tratados térmicamente.

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. 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[5]. En la **Figura 1** se observa en resumen las etapas del ciclo de tratamiento térmico de austemperizado.

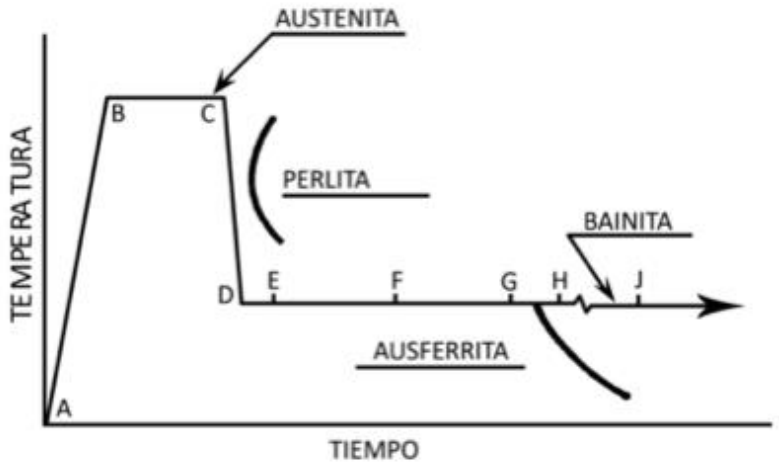

Figura 1. Diagrama del ciclo de tratamiento térmico de austemperizado.

Para tener un hierro CADI de alta calidad antes de proceder a aplicarle el tratamiento de autemperizado se debe tener un control de la fracción de carburos en la matriz, además de que posea la suficiente estabilidad para que los presentes carburos no se disuelvan durante el tratamiento de austemperizado.

El tamaño y morfología de los carburos varía desde formas ledeburíticas a placas delgadas, según las características de la aleación, el tamaño de pieza y las condiciones del proceso de fabricación. [6]

Este tipo de hierros requiere de una matriz perlítica con carburos para su posterior tratamiento térmico de austemperizado, este tratamiento es isotérmico con temperatura que comprenden entre 850 a 950 °C y varía en función de los tiempos de permanencia de las piezas en el horno, que pueden alcanzar hasta los 240 minutos. A su vez el tiempo de permanencia está en función de la geometría, temperatura y espesor de la pieza. El tratamiento disuelve la mayoría de los carburos obtenidos por el subenfriamiento (velocidad de enfriamiento), manteniendo los carburos formados por elementos aleantes, inmersos en una matriz de ausferrita. Se realiza un enfriamiento rápido en sales con temperatura que van desde los 235 a 450 °C y tiempo de 1 hasta 6 horas. [7]

En la **Tabla 3** se describen las ventajas y desventajas principales correspondientes a los hierros CADI.

Tabla 3. Ventajas y desventajas de hierros CADI[6]

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Mayor resistencia al desgaste que hierros ADI y algunos aceros templados o revenidos	Incremento de costo cuando se emplean elemento aleantes de elevado costo como (Mo, Ti)
Menor costo en comparación con algunos hierros blanco aleados (alto contenido de Cr)	Debe tenerse un control estricto del tratamiento térmico para evitar disolver los carburos.

1.3.1 Formación de carburos

El hierro nodular se obtiene a partir del hierro líquido bajo en azufre (0-015 % máx.), y su posterior tratamiento de nodularización con Mg o tierras raras combinado con el tratamiento de inoculación para dar como resultado la precipitación del carbono en forma de carbono grafito esferoidal.

El control de la matriz se realiza mediante diversos métodos, ya sea por adición de elementos aleantes o por velocidades de enfriamiento.

Para el caso de la formación de carburos ante estos dos aspectos antes se destaca un mayor efecto por parte de la adición de elementos estabilizadores de carburos o también llamados elementos blanqueadores, como lo son el Cr, Mo, Ti, V, Mn entre otros. Dichos elementos 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- Fe_3C. Este método de formación de carburos tiene una gran ventaja puesto que la cantidad necesaria de estos elementos son muy bajas, además de que este tipo de carburos son estables ante tratamientos térmicos posteriores.

En general para el caso de la velocidad de enfriamiento, cuando ésta es lo suficientemente alta puede generar carburos incluso sin la presencia de elementos formadores de estos, pero será complicado mantener una microestructura homogénea bajo esta condición puesto que será muy difícil mantener la misma velocidad de enfriamientos en una pieza completa.

Otra forma es ajustar la cantidad de elementos grafitizantes (C, Si) o aumentar el grado de subenfriamiento, promoviendo la formación de cantidades variables de carburos ledeburíticos, donde el grado de disolución de los carburos dependerá de sus características (composición química y morfología) y de los parámetros de tratamiento térmico, teniendo como inconveniente su fácil disolución en algún tratamiento térmico posterior.[6]

CAPITULO II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Diagrama de fases Fe-Fe_3C

El diagrama metaestable posee importancia respecto a sus diversas transformaciones de fase, tanto en su reacción eutectoide (transformación de un sólido en dos sólidos $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$) y eutéctica (transformación de un líquido en dos sólidos $L \rightarrow \gamma + Fe_3C$). [5]

Durante el proceso de solidificación el hierro y carbono pueden formar una serie de carburos, posiblemente se pueden formar FeC, Fe_2C, Fe_3C (cementita o también llamado carburo θ), Fe_3C_2, Fe_4C, Fe_5C_2, Fe_6C, Fe_7C_3, Fe_8C, $Fe_{20}C_9$, $Fe_{23}C$ y $Fe_{23}C_6$. Muchos de estos solamente son fases de transición, o estables sólo cuando el hierro presenta ciertos elementos como impurezas. Al Fe_2C se le llama carburo ε y al Fe_5C_2 se le llama θ carburo, estos se transforman en cementita (Fe_3C) bajo condiciones particulares. En la mayoría de los casos, la termoestabilidad de la cementita Fe_3C es mayor que la de los demás carburos. 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, átomos de hierro no necesitan difundir lejos de donde nuclean, generando así una fácil formación de esta fase. Es por esto que la cementita se considera como una fase, y de esta consideración, que del diagrama de fases de hierro-carbono que es ampliamente utilizado se desprende el diagrama de fases Fe-Fe_3C.Sin embargo, la cementita no es totalmente estable, manteniendo durante mucho tiempo a alta temperatura, la cementita se descompondrá de esta manera: $Fe_3C \rightarrow 3Fe + C$ (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-Fe_3C 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. [8]

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 mucha menor energía libre que la cementita, termodinámicamente, Fe-C (grafito) es el 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-Fe_3C.). [8]

2.3 Diagrama de fase Fe-C (grafito) y Fe-Fe_3C sobrepuestos.

Al comparar en la misma escala ambos diagramas, se forma un diagrama de fase sobrepuesto como se muestra en la **Figura 2**.

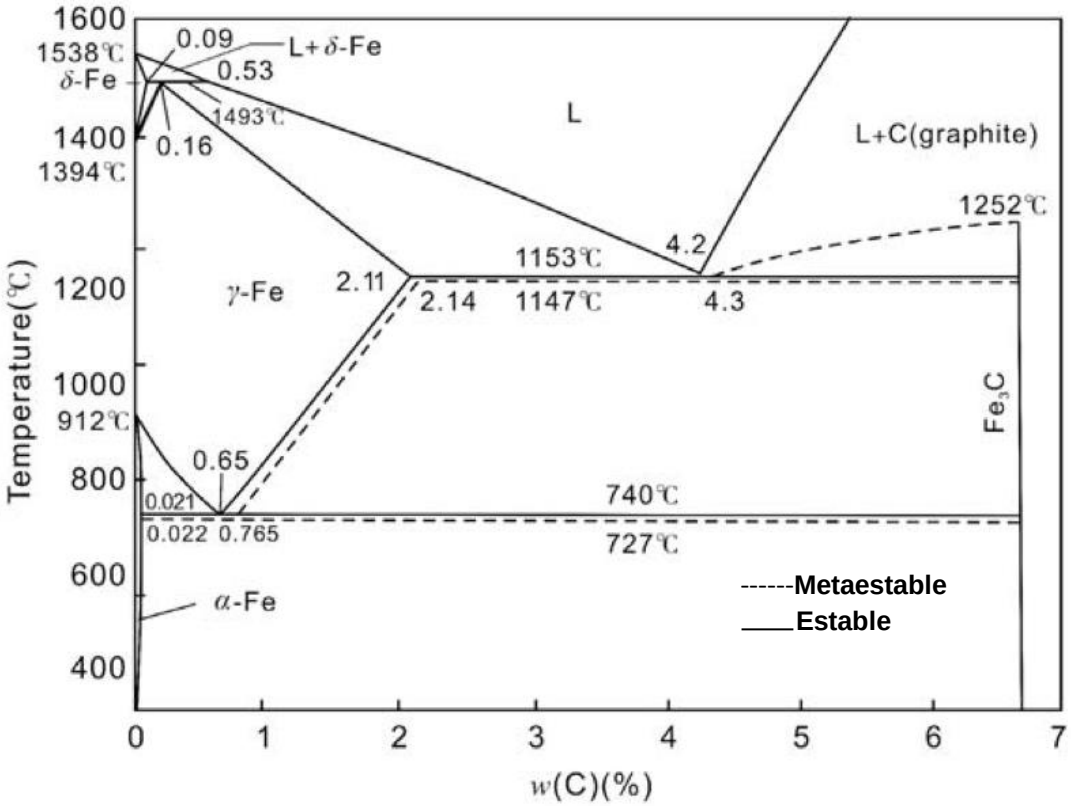

Figura 2. Diagrama estable y metaestable Fe-C sobrepuesto. [8]

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 carbono 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 6ºC (eutéctico) y 13ºC (eutectoide) mayores que la de austenita-cementita, respectivamente; el equilibrio eutéctico y el contenido de carbono eutectoides son 0,1% y 0,11% menor que la de austenita-cementita, respectivamente. [8]

2.4 Efecto de elementos de aleación en diagrama de fases hierro-carbono

Como se sabe, los sistemas reales con los que se trabaja en la actualidad son sistemas multicomponentes o múltiples, los cuales son difícilmente representados bajo el diagrama de fases Fe-C, por lo cual uno de los aspectos a considerar en su evaluación es el efecto de los elementos de aleación en la temperatura eutéctica. Para ello se ha investigado la tendencia y su efecto sobre dicha temperatura. A continuación se muestra en la **Figura 3** el comportamiento que siguen los elementos de interés de este trabajo respecto a la temperatura eutéctica estable y metaestable.[9]

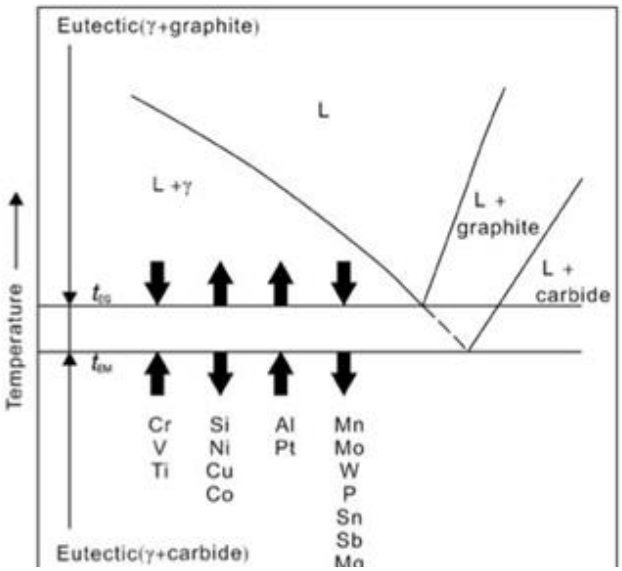

Figura 3. Efecto de los elementos de aleación sobre la temperatura eutéctica en los sistemas estable y metaestable.[9]

Bajo el análisis de la **Figura 3** se encuentra que es importante destacar lo siguiente:

- Elementos grafitizantes (Si, Ni, Cu, Co) deprimen simultáneamente temperatura eutéctica metaestable (TEM), y elevan la temperatura eutéctica estable (TEE), dando lugar una región TEM-TEE más amplia. [9]
- Elementos (Cr, V, Ti) son estabilizadores de carburos, por lo tanto, aumentan la temperatura eutéctica metaestable (TEM), y deprimen la temperatura eutéctica estable (TEE), dando lugar a intervalos TEM-TEE reducidos.[9]

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

Dentro de los puntos claves a destacar se encuentra que 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 metaestable y estable (es decir, a lo largo de las isotermas). También hay que destacar la capacidad que tienen ciertos elementos tanto de grafitización como de formación de carburos, como se muestra en la **Figura 4.**

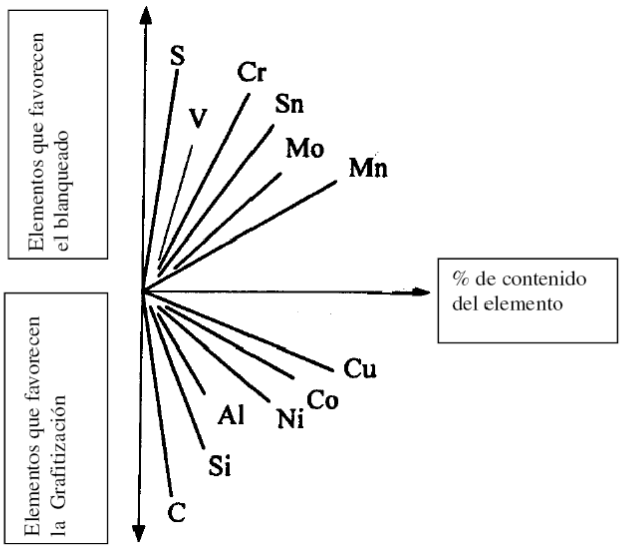

Figura 4. Potencial grafitizante y de blanqueo de algunos elementos aleantes [1]

Se sabe que las temperaturas de los diagramas de fases binarios solamente consideran el efecto respectivo de los elementos que componen dicho sistema, por lo tanto esto significa que las temperaturas de transformación reales en un sistema multicomponente variarán con respecto a las temperaturas del diagrama representativo. En este trabajo se busca generar información de sistemas reales (multicomponentes), para lo cual es necesario tener temperaturas de transformación que considere el mayor efecto posible de los componentes del sistema. Por lo tanto para el cálculo teórico específico de las temperaturas eutécticas estable y metaestable se plantean factores o coeficientes de partición termodinámicos manejados en la literatura con el propósito de plantear temperaturas lo más cercanas a las reales.

A continuación se muestra la **Tabla 4** con dichos coeficientes y las ecuaciones 1 y 2 correspondientes a la temperatura eutéctica estable y metaestable que consideran el efecto de los elementos.

Tabla 4. Coeficientes de equilibrio de partición referente a elementos aleantes[10]

	COEFICIENTE DE EQUILIBRIO DE PARTICIÓN	
ELEMENTO	**Equilibrio metaestable (f)**	**Equilibrio estable (f)**
Si	-10	4
Mn	3	-2
Cr	7	--
Cu	-2.3	5
Al	-15	8
V	7	--

$$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE} = 1154 + \%Si*fSi + \%Mn*fMn + \%Cu*fCu + \%Al*fAl \quad (1)$$

$$T_{EUTÉCTICATEÓRICAMETAESTABLE} = 1148 + \%Si*fSi + \%Mn*fMn + \%Cr*fCr + + \%V*fV + \%Cu*fCu + \%Al*fAl \quad (2)$$

Donde %t (siendo t los diversos elementos presentes), hace referencia al porcentaje en peso de estos, f son los factores o coeficientes relacionados con el efecto por parte de cada elemento en la variación de temperatura eutéctica de los sistemas. 1154°C y 1148°C son las temperaturas de transformación eutéctica de los sistemas $Fe\text{-}C_{grafito}$ y $Fe\text{-}Fe_3C$ respectivamente; cuando no se añaden elementos de aleación. Estas ecuaciones consideran el efecto de los elementos de aleación sobre el porcentaje en peso de estos. [10]

2.4.1 El Efecto del Cromo

El cromo se introduce a los hierros colados ya sea a través de carga de acero aleado o mediante ferroaleación con el objetivo de proporcionar cambio en algunas propiedades entre ellas 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 la probabilidad de aparición de carburos. Además, el cromo se segrega fuertemente durante la solidificación promoviendo así la formación de carburo 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 $(Fe, Cr)_3C$.

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.

2.4.2 El 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 formula VC o V_4C_3).

Dicho elemento 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.

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.

2.4.3 Formación de carburos

Existen dos factores que favorecen la formación de carburos en las fundiciones de hierro: el cinético y el termodinámico. El factor cinético se refiere a que una alta velocidad de enfriamiento tiende a producir fundición blanca (con carburos ledeburíticos) mientras que el enfriamiento lento favorece la formación de grafito.

El factor termodinámico está relacionado con la variación de composición química originada por la microsegregación que ocurre durante la solidificación. Los elementos grafitizantes (Si, Cu, Ni) varían las temperaturas del eutéctico estable y metaestable, reduciendo la posibilidad de formación de carburos ledeburíticos, estos elementos segregan hacia el interior de las celdas eutécticas, por lo que su contenido es menor en las zonas intercelulares. En cambio los elementos formadores de carburos (Cr, Mo, Mn, V) disminuyen la diferencia de temperaturas entre el eutéctico estable y el metaestable, segregan hacia las zonas intercelulares, pudiendo llegar a formar carburos intercelulares aleados y/o ledeburita.[12]

2.4.3.1 Carburos de Cromo

M_3C: Este carburo tiene estructura ortorrómbica con parámetros de red a = 5,060 Å, b = 6,739 A y C = 4,499 Å. En hierros con contenidos de cromo inferiores a 12% Cr, el carburo eutéctico es M_3C con una dureza Vickers 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. Cuando la cantidad de Cr es de aproximadamente 8-10% en peso de Cr, los carburos eutécticos son menos continuos y pueden ser duplex, que consta de un núcleo interno de M_7C_3 y una corteza exterior de M_3C.

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 Å y C = 4,5065 Å, 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. Este carburo tiene una mayor dureza de alrededor de 1400 a 1600 HV, en comparación con el carburo de M_3C continuo con una dureza de aproximadamente 1200 HV. Esto da como resultado una tenacidad mejorada y mayor resistencia al desgaste en comparación con los hierros con contenido de cromo inferiores. En hierros hipoeutécticos que contienen entre 20-35% en volumen de carburos eutécticos, el carburo eutéctico se nuclea al azar del líquido en las zonas interdendríticas entre dendritas primarias de austenita, y luego crece con una interfaz celular. [11]

2.4.3.2 Carburos de Vanadio

El vanadio puede formar carburo de vanadio, la dureza Vickers de este tipo de carburos es de 2800 HV, 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 del tipo M_7C_3, 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. [11]

2.5 Software Thermo-calc

El avance tecnológico que se tiene en la actualidad es sorprendente, el cual contempla una gran diversidad de áreas de estudio, en este caso el área de fundición no se queda atrás; existen un gran número de software cuyos objetivos son simular procesos o realizar cálculos que puedan ser comparables con resultados teóricos y/o experimentales.

La importancia de conocer el diagrama de fase para una aleación diseñada con más de tres elementos de aleación es muy grande, debido a que en la industria se trabaja con aleaciones más complejas que las presentadas en los diagramas de fase tradicionales, por ejemplo los aceros o fundiciones. Conocer su comportamiento termodinámico es de gran ayuda para predecir su evolución microestructural e incrementar sus propiedades mecánicas para obtener un mejor desempeño de las aleaciones.

En este trabajo se empleará un software llamado Thermo-calc perteneciente a Thermo-Calc Software, cuyas funciones principales son realizar cálculos termodinámicos para poder generar diagramas de fases, predecir cantidad de fases y microconstituyentes, así como determinar temperaturas de transformación, todo esto para sistemas multicomponentes como lo es un Hierro nodular. Thermo-Calc es considerado como un paquete de software confiable y potente para realizar cálculos termodinámicos.

Es ampliamente utilizado para una variedad de cálculos incluyendo: equilibro de fases heterogéneas estables y metaestables, determinación de fases y sus composiciones, datos termoquímicos como entalpías, capacidad caloríficas y actividades, temperaturas de transformación como líquidus y sólidus, generación de diagramas de fase (binario, ternario, multicomponente) e incluso simulación de solidificación respecto al modelo de Scheil-Gulliver. [15]

Cabe resalta que el software cuenta con una amplia selección de base de datos de alta calidad para diversos propósitos que incluyen una gran variedad de materiales, dichas bases de datos son producidos por expertos; bajo evaluaciones sistemáticas de datos experimentales y teóricos.

El software Thermo-Calc, presenta una interface gráfica muy fácil de utilizar que permite realizar cálculos termodinámicos para el estudio científico, o cálculos para aplicaciones ingenieriles en la industria. [15]

2.6 Proceso de solidificación

El proceso de solidificación es demasiado complejo, puesto que conjuga varios fenómenos fisicoquímicos a la vez, tales como: la difusión de especies, la transferencia de calor, entre otros. Dicho proceso es determinante en la calidad del producto final, puesto que durante este evento se producen los defectos mas comunes, repercutiendo tanto en propiedades mecánicas como en la apariencia de las piezas. Por ello es de suma importancia la investigación de los efectos que tienen las condiciones de operación durante la solidificación al igual que el efecto que tiene cada elemento que forman parte de la aleación.

La solidificación se conoce como el proceso mediante el cual un sólido crece a expensas de un líquido con el cual se encuentra en contacto. Para el caso de la solidificación de metales puros, una vez que se forma un núcleo de sólido en un metal en proceso de enfriamiento, la transformación se completa a menudo por crecimiento de este núcleo sólido y no por nucleación posterior.

Referente a la solidificación de aleaciones, cuando una aleación solidifica, el sólido que se forma generalmente tiene una composición diferente a la del líquido del cual se está solidificando. Por tal motivo, la distribución del soluto en el sólido generalmente será diferente a la que tenía el líquido antes de solidificar. esta redistribución del soluto producida por solidificación se denomina frecuentemente segregación. [14]

2.6.1 Modelo de Scheil-Gulliver

Existen dos consideraciones en relación al proceso de solidificación, la primera se refiere a donde la solidificación ocurre en el equilibrio y se asumen difusión infinita tanto en la fase sólida como en la fase líquida. La otra establece que la difusión en el sólido es cero mientras que en el líquido es infinita, esta última se conoce como el modelo de Scheil o de la regla de la palanca del no equilibrio

Al comienzo de la solidificación, la situación es idéntica a la de la solidificación de equilibrio. Posteriormente debido a que no hay ninguna difusión en el sólido, pero en el líquido es infinita; se establecerá un gradiente de concentración entre la composición sólida inicial $k \cdot C_o$ y la composición sólida en el momento intermedio (o la temperatura, T *), que es CS *. En el líquido, la composición es homogénea e igual a C_L *> C_o, ya que la difusión es muy rápida. La composición del sólido continuará creciendo hasta el final de la solidificación, y finalmente alcanzará el máximo de solubilidad en la solución sólida en el diagrama de fases, C_{SM}.[14]

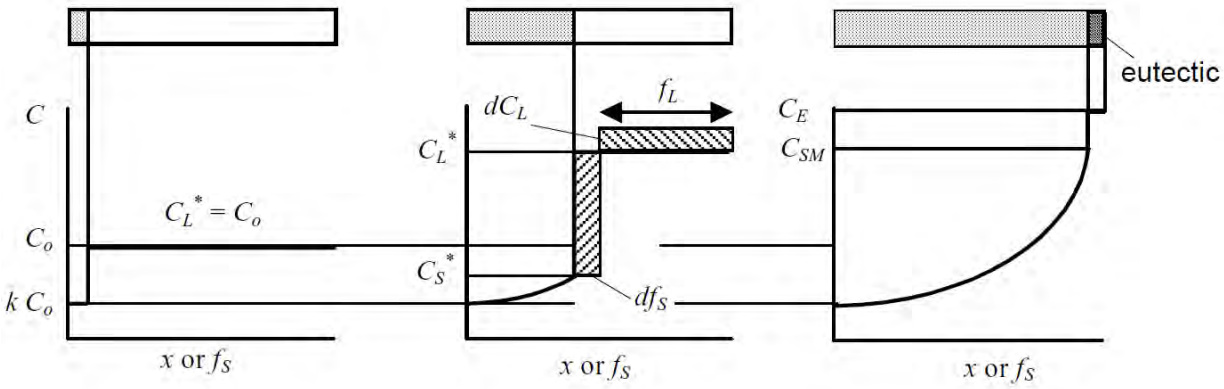

Figura 5. Redistribución de solutos para la solidificación de no equilibrio para DS = 0 y DL = ∞.[14]

Dicho modelo plantea una ecuación para la composición del sólido como una función de la fracción sólida, donde se emplean las ecuaciones de balance de materia.

En la derivación original de Gulliver (1913) y Scheil (1942) plantean el siguiente balance de materia en la interfase: [14]

Soluto rechazado cuando se forma dfs = aumento de soluto en el líquido

Es decir:

$$\left(C_L^* - C_S^*\right) df_S = \left(1 - f_S\right) dC_L \qquad (3)$$

Estableciendo desde CL = CS / k, y dCL = DCS / k, en la integración de esta ecuación se convierte en:

$$\int_0^{f_S} \frac{df_S}{1 - f_S} = \frac{1}{1-k} \int_{kC_o}^{C_S} \frac{dC_S}{C_S} \quad \text{or} \quad C_S = kC_o\left(1 - f_S\right)^{k-1} \qquad (4)$$

Esto se conoce como la ecuación Scheil (más recientemente Gulliver-Scheil), o la regla de la palanca de no equilibrio.

CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El presente trabajo contempla confrontar la información que brinda el software Thermo-Calc contra la información experimental existente, tomada de trabajos previos de investigación (referencias 16, 17 y 18). En este caso la técnica de recolección de información se llevó a cabo bajo el manejo del software y fue generada a partir del planteamiento de los parámetros correspondientes a cada caso de análisis experimental.

3.1 Casos a analizar

- Un hierro nodular no aleado (hierro nodular base) de composición similar a la clase 100-90-02 de composición química experimental.
- Un hierro nodular base aleado con diferentes niveles de Cromo (1.5, 2, 2.5 %Cr).
- Un hierro nodular base aleado con diferentes niveles de vanadio (0.28, 0.48 y 1.22 %V).
- Un hierro nodular base aleado simultáneamente con Cr y V (1/0.25 %Cr/V, 2/0.25 %Cr/V, 1/0.5 %Cr/V, 2/0.5 %Cr/V).

A continuación se muestra el proceso de generación de datos a partir del manejo del software Thermo-Calc

3.2 Generación de proyecto

Se generó un proyecto correspondiente a cada caso de estudio, es decir 10 proyectos, 3 para el caso de Cr, 3 para el caso de V y 4 para el caso Cr/V. A continuación se describe en pasos generales la generación de un proyecto y su obtención de resultados (fases presentes y su cuantificación respecto a la temperatura).

3.2.1 Tipo de proyecto

En primer lugar se planteó el tipo de proyecto a realizar, dentro de las opciones a elegir se tuvieron: equilibrio singular en un punto, diagrama de propiedades, diagrama de fases, simulación de solidificación Scheil, cálculo binario y cálculo ternario.

En este caso la opción indicada para generar las fases presentes durante la solidificación fue el diagrama de propiedades, en dicha opción se generó información de fases presentes al igual que su cuantificación. En la **Figura 6** se observa las diferentes opciones antes mencionadas destacando la opción que se eligió.

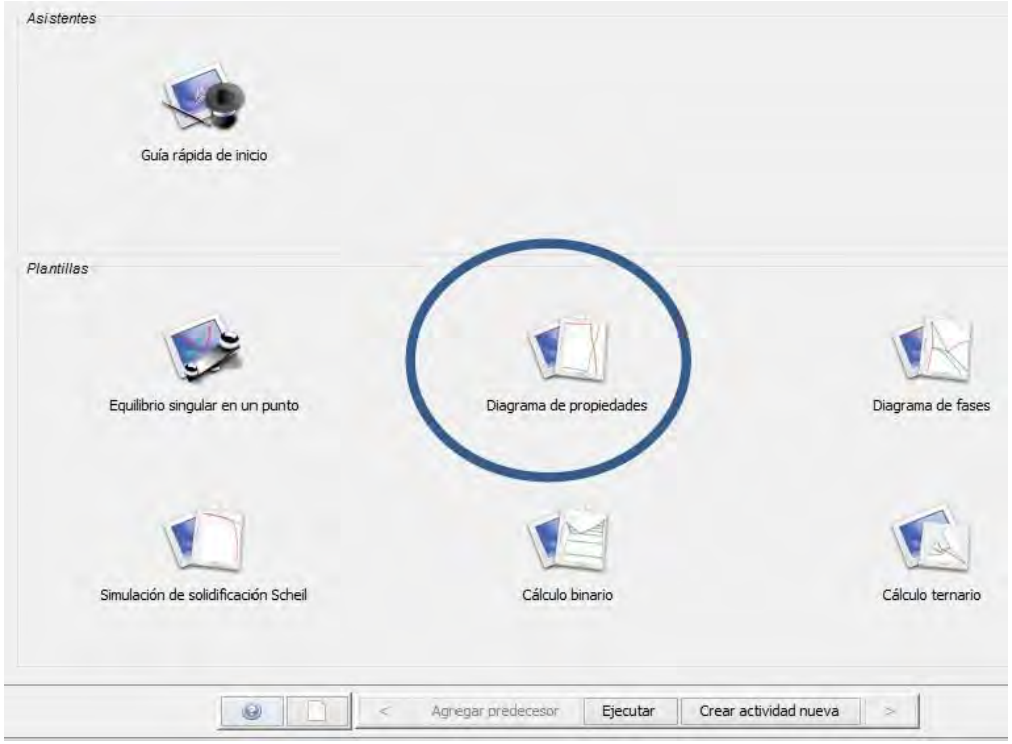

Figura 6. Opciones de proyectos que contempla Thermo-calc.

3.2.2 Definición del sistema

En esta parte se selecciona la base de datos a trabajar, los elementos químicos que componen al sistema (Hierro nodular ya sea aleado o sin alear), las especies y fases que se desea que considere el software (hacer énfasis y poner atención en la posible formación de carburos, grafito o cementita), al igual que las unidades de referencia de temperatura y presión.

Es importante resaltar el tipo de bases de datos que maneja Thermo-calc, puesto que nos da una idea del alcance que puede tener. Se cuenta con una amplia variedad de bases de datos, entre las que resaltan: TCFE8 relacionada para sistemas tales como aceros y fundiciones, TCNI8 para super-aleaciones a base de niquel, TCAL4 para aleaciones a base de aluminio, TCMG4 enfocada en aleaciones a base de magnesio, TCSLD3 para aleaciones de soldadura, entre muchas otras.

Para el caso de estudio se empleó la correspondiente base de datos referida a fundiciones, la cual hace referencia a TCFE8, caracterizada por estar compuesta de 27 elementos (Ar, Al, B, C, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, H, Mg, Mn, Mo, N, Nb, O, P, S, Si, Ta, T, V, W, Zn, Zr). La base de datos es aplicable para diversos tipos de aceros / Fe-aleaciones con un mínimo de Fe-50% en peso, a continuación en la **Figura 7** se muestra los elementos aleantes y de aleación que presenta la base de datos a emplear con sus respectivos límites de composición recomendadas (en porcentaje en peso). Y para el caso de la **Figura 8** se muestra la pantalla del software donde se definieron los elementos presente en las aleaciones analizadas.

The database is applicable for various types of steels/Fe-alloys with a Fe-minimum of 50wt%, and for alloying elements the recommended composition limits (in weight percent) are as follows:

Element	max	Element	max	Element	Max	Element	max
Al	5.0	Cu	5.0	Ni	20.0	Ti	3.0
B	Trace	Mg	Trace	O	Trace	V	15.0
C	7.0	Mn	20.0	P	Trace	W	15.0
Ca	Trace	Mo	10.0	S	Trace	Y	*
Co	20.0	N	5.0	Si	5.0	Zn	**
Cr	30.0	Nb	5.0	Ta	10.0	Zr	10.0

Figura 7. Elementos que contempla la base de datos aplicables para diversos tipos de aceros y hierros.[15]

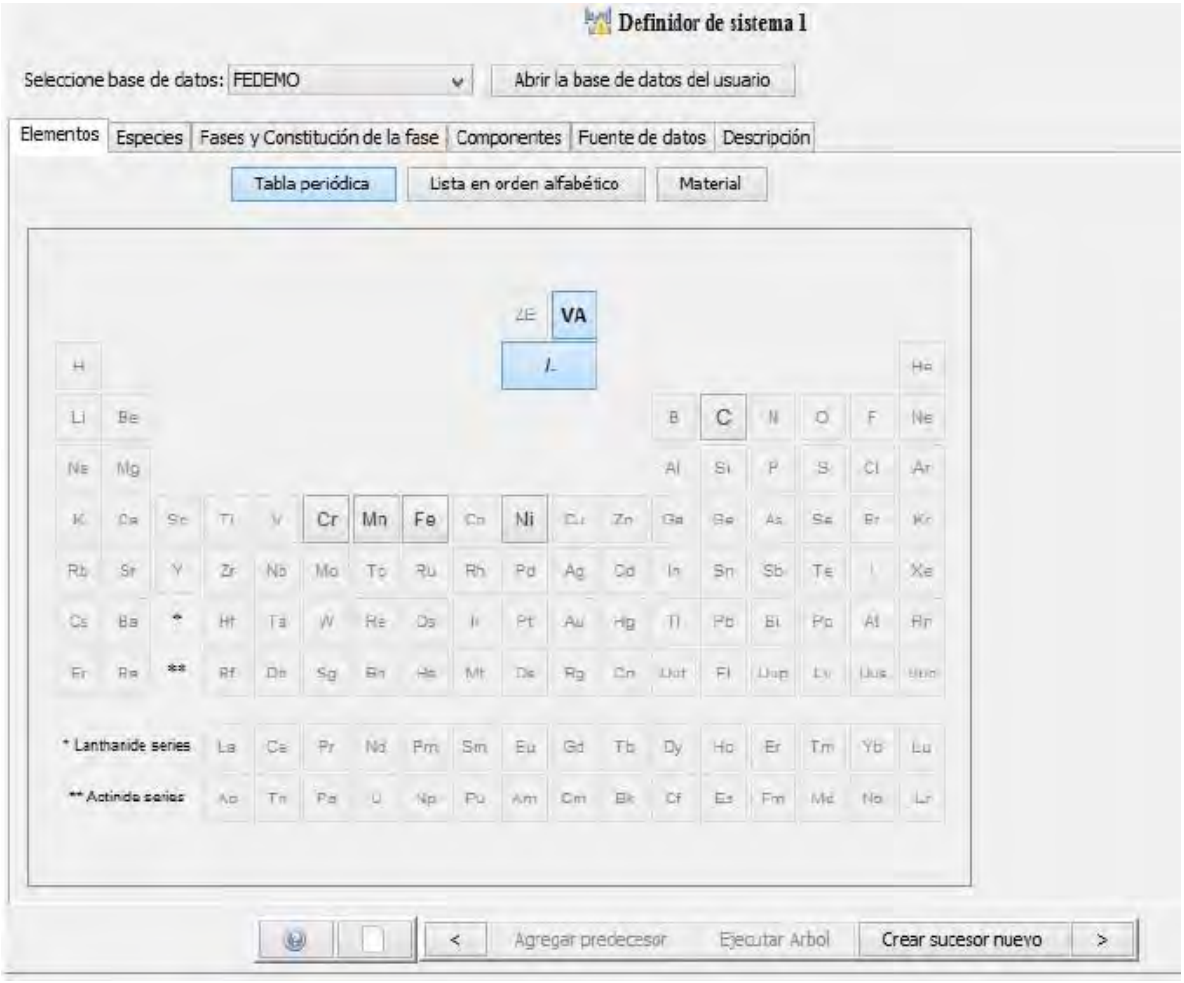

Figura 8. Pantalla de definición del sistema, destacando las opciones de base de datos, especies, fases, componentes.

3.2.3 Cálculo del equilibrio

En esta parte se plantearon las condiciones de temperatura, presión, dimensión del sistema (unidades de concentración de las fases), al igual que la composición de cada componente del sistema (elementos), finalmente se elige las magnitudes o rangos de temperatura a las cuales se quieren realizar los cálculos termodinámicos (se plantea la temperatura de fusión), el número máximo pasos de cálculo o iteraciones que se desea realizar, el número de equilibrios y la precisión requerida. En la **Figura 9** se destaca la pantalla en donde se introducen los parámetros antes mencionados.

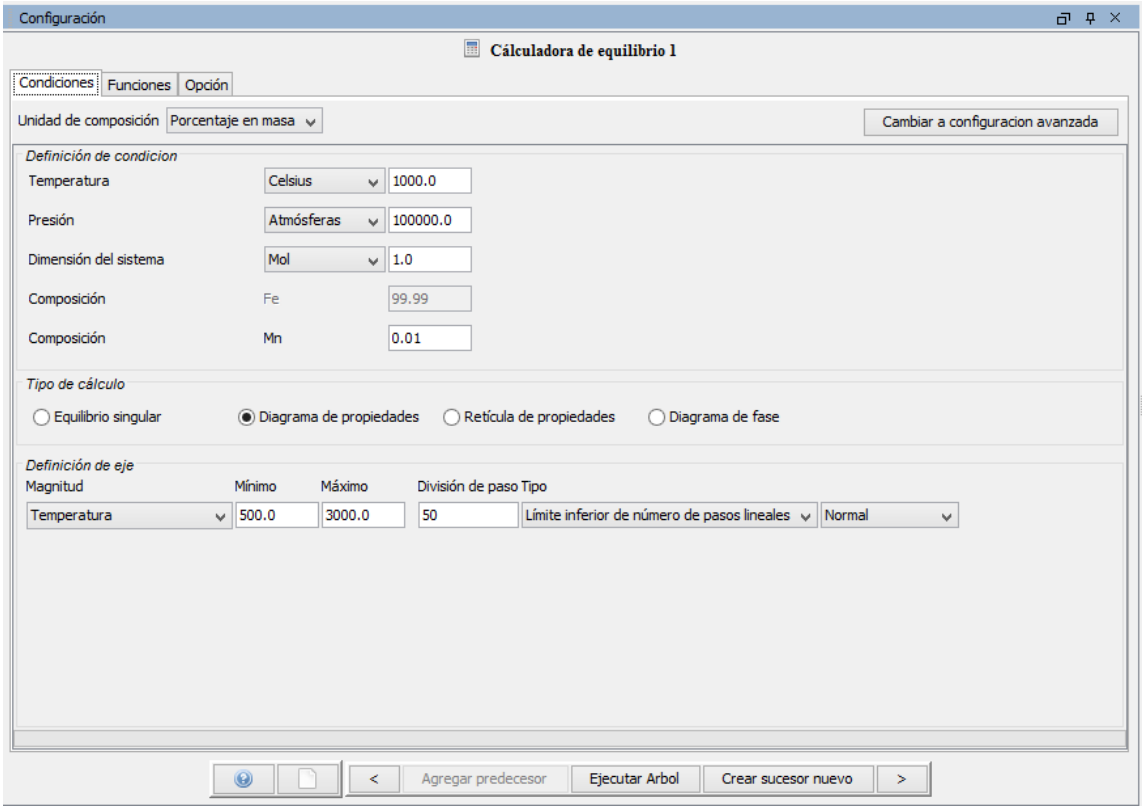

Figura 9. Pantalla de calculadora de equilibrio, donde se plantean las condiciones del sistema y la forma de procesamientos de los equilibrios.

3.2.4 Procesador de gráficos

El software genera una visión de resultados de forma gráfica, en donde puedes modificar las variables de los ejes, dependiendo el interés del análisis. Se puede variar entre temperatura, presión, composición, cantidad de fase, cantidad del componente, cantidad del componente en la fase, actividad del componente, potencial químico del componte, composición de una fase, volumen, energía de Gibbs, energía interna, entalpia, entropía entre otras. Para los fines de este trabajo se generó información gráfica de temperatura vs cantidad de fases. En la **Figura 10** se destaca la pantalla en donde se puede realizar la modificación de variables a analizar.

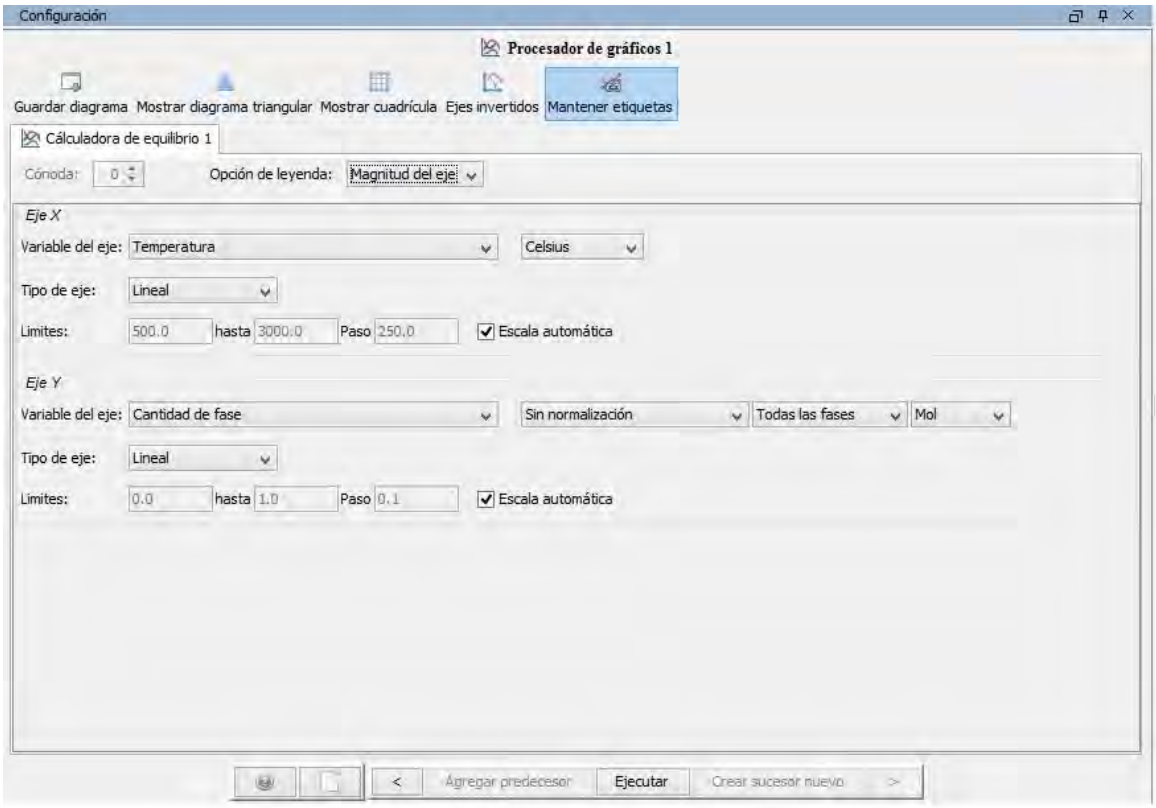

Figura 10. Pantalla de procesador de gráficos donde se observa la opción de modificar las variables de ejes y el ajuste visual de estos.

Es importante mencionar que el software cuenta con la opción de generar un procesador de tabla, en donde se pueden obtener en forma tabulada los datos correspondientes al gráfico generado con el objetivo de tener a detalles dichos resultados, los cuales pueden ser exportados a documentos de texto o xls (Excel).

Finalmente al ejecutar el árbol (definidor del sistema, calculadora de equilibrio y procesador de gráficos o tablas), se generará el grafico y tabla de resultados correspondientes, destacando igualmente que el gráfico resultante podrá ser exportado en una serie de formatos de alta resolución.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se generó información sobre la microestructura resultante y las temperaturas de transformación durante la solidificación de cada aleación, poniendo especial énfasis en la temperatura de transformación eutéctica, posteriormente se realizó un análisis y una comparación con datos teóricos y experimentales obtenidos previamente en trabajos de investigación.

A partir del planteamiento de los coeficientes de equilibrio de partición y su efecto en las temperaturas eutécticas estable y meta estable mencionados en la introducción se procedió a calcular la temperatura eutéctica estable y metaestable teórica de acuerdo a cada composición perteneciente de cada de hierro y así poder tener una referencia teórica para posteriormente comparar con predicción por parte del software Thermo-calc.

4.1 Hierro nodular no aleado (hierro nodular base).

En la **Tabla 5** se presenta los valores de la composición química del hierro nodular base similar a la clase 100-90-02 de composición química experimental. Destacando la nula presencia de vanadio y un nivel muy bajo de cromo.

Tabla 5. Composición química experimental del hierro nodular base

% C	% Si	%Mn	% Cr	% Cu	% V	% Ni	% Al	% P	% S	% Mg	% Fe	CEq
3.62	2.45	0.597	0.1347	0.33	0.00	0.0418	0.0119	0.0129	0.0119	0.0449	Bal	4.436

A partir de los valores de composición química experimental del hierro nodular base, se emplearon las ecuaciones 1 y 2, para poder determinar la temperatura eutéctica estable y metaestable teóricas, como se muestra a continuación.

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+2.45*4+0.597*(-2)+0.33*5+0.0119*8

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ = 1164.35 °C

$T_{EUTÉCTICATEÓRICAMETAESTABLE}$ =1148+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cr*fCr+%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICATEO.METAESTABLE}$=1148+2.45*(-10)+0.597*(3)+0.1347*(7)+0.33*(-2.3)
+0.0119*(-15)

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ METAESTABLE}$ = 1125.29 °C

En la **Tabla 6**, **Tabla 7** y **Tabla 8** se presenta los valores de la composición química experimental del hierro nodular base aleado con diferentes niveles de cromo, haciendo énfasis en porcentajes muy cercanos a 1.5, 2 y 2.5 % de Cr.

4.2 Hierro nodular base aleado con Cromo

Tabla 6. Composición química experimental del hierro nodular con 1.5% Cr.

% C	% Si	%Mn	% Cr	% Cu	% Ni	% Al	% P	% S	% Mg	% Fe	CEq
3.761	2.485	0.601	1.343	0.3348	0.0416	0.0155	0.01	0.02	0.0902	Bal	4.589

A partir de los valores de composición química experimental del hierro nodular base que fue aleado con Cr, se emplearon las ecuaciones 1 y 2, para poder determinar la temperatura eutéctica estable y metaestable teóricas, como se muestra a continuación. Esto se realizó para los tres porcentajes de cromo analizados.

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+2.485*4+0.601*(-2)+0.334*5+0.0155*8

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$= 1164.53 °C

$T_{EUTÉCTICATEÓRICAMETAESTABLE}$ =1148+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cr*fCr+%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICATEO.METAESTABLE}$=1148+2.485*(-10)+0.601*(3)+1.343*(7)+0.33*(-2.3)
+0.0155*(-15)

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ METAESTABLE}$=1133.36 °C

Tabla 7. Composición química experimental del hierro nodular con 2% Cr.

% C	% Si	%Mn	% Cr	% Cu	% Ni	% Al	% P	% S	% Mg	% Fe	Ceq
3.824	2.303	0.629	1.951	0.345	0.0262	0.014	0.016	0.018	0.0615	Bal	4.591

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+2.303*4+0.629*(-2)+0.3451*5+0.014*8

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$=1163.79 °C

$T_{EUTÉCTICATEÓRICAMETAESTABLE}$ =1148+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cr*fCr+%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICATEO.METAESTABLE}$=1148+2.303*(-10)+0.629*(3)+1.951*(7)+0.3451*(-2.3)
+0.014*(-15)

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ METAESTABLE}$= 1139.51 °C

Tabla 8. Composición química experimental del hierro nodular con 2.5% Cr.

% C	% Si	%Mn	% Cr	% Cu	% Ni	% Al	% P	% S	% Mg	% Fe	CEq
3.78	2.341	0.597	2.485	0.306	0.0411	0.0158	0.017	0.025	0.0864	Bal	4.56

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+2.341*4+0.597*(-2)+0.3065*5+0.0158*8

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$=1163.72 °C

$T_{EUTÉCTICATEÓRICAMETAESTABLE}$ =1148+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cr*fCr+%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICATEO.METAESTABLE}$=1148+2.341*(-10)+0.597*(3)+2.485*(7)+0.3065*(-2.3)
+0.0158*(-15)

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ METAESTABLE}$=1142.83 °C

A partir del software Thermo-calc, se realizó el cálculo de equilibrio de la solidificación para cada tipo de hierro nodular mencionado anteriormente, haciendo referencia a la temperatura, fases presentes y su respectiva composición respecto al sistema. Todo esto representado por un procesador de tablas perteneciente al software Thermo-calc, se obtuvo un archivo de datos que contenía dichos resultados.

Los resultados que se muestran a continuación en la **Tabla 9** pertenecen a la temperatura donde deja de coexistir la fase líquida y se presentan dos fases sólidas diferentes es decir la temperatura eutéctica de cada sistema, e igualmente se muestra la solidificación final representada por fases presentes a temperatura donde ya no existe transformación.

4.2.1 Comparación de temperaturas experimental, Thermo-calc y teóricas

Tabla 9. Datos de Temperatura eutéctica teóricos, experimentales y predichos por Thermo-calc para el caso del hierro base y los hierros base aleados con Cr

COMPARACIÓN DE TEMPERATURAS (°C)				
% Cr	**T eutéctica E Teórica**	**T eutéctica M Teórica**	**T eutéctica Thermo-calc**	**T eutéctica Experimental**
Hierro nodular no aleado	1164.35	1125.29	1171	1133.5
Hierro nodular aleado con Cr (1.5%)	1164.53	1133.36	1150.6	1115.3
Hierro nodular aleado con Cr (2%)	1163.79	1139.51	1144.4	1113.6
Hierro nodular aleado con Cr (2.5%)	1163.72	1142.83	1130.7	1111.5

En la **Tabla 9** comparativa se puede observar como la $T_{eutéctica}$ para el caso experimental y predicho por Thermo-calc se ve influenciada por la cantidad de elemento aleante (Cr) presente en cada hierro, destacando una disminución considerable de la temperatura eutéctica conforme la cantidad de elemento aleante va en aumento, resaltando que para el caso experimental se presenta un menor rango de disminución o caída de temperatura (de 1133.5 a 1111.5 °C) aproximadamente 20°C respecto a la predicción realizada por el software (de 1171 a 1130 °C) que se observó un disminución de alrededor de los 40 °C.

4.2.2 Cantidad de fases presentes (% mol) predichas por Thermo-calc

El resultado de las fases obtenidas y su cuantificación posteriormente a la simulación se presenta en la **Tabla 10** junto con su comparativo experimental tomado de trabajos previos.

Tabla 10. Datos de cantidad de fases y microconstituyente principales (% mol) predichos por Thermo-calc para el caso del hierro base y los hierros base aleados con Cr junto con el %área de carburos obtenidos experimentalmente.

CANTIDAD DE FASES PRESENTES PREDICHAS POR THERMO-CALC				EXPERIMENTAL
% Cr	**%mol carburos**	**% mol grafito**	**% mol perlita**	**% área carburos**
Hierro nodular no aleado	-	14.5	85.2	--
Hierro nodular aleado con Cr (1.5%)	2.9 (Cr_7C_3)	13.89	82.5	7.3
Hierro nodular aleado con Cr (2%)	4.38 (Cr_7C_3)	13.81	81.33	16.86
Hierro nodular aleado con Cr (2.5%)	5.5 (Cr_7C_3)	13.23	80.67	23.07

Cabe resaltar y es objetivo del presente trabajo conocer y comparar la cantidad precipitada de carburos generados por la adición de elementos promotores de estos, la cual fue predicha por Thermo-calc y fue relacionado con el caso experimental. El software permitió determinar las fases que acompañan a estos carburos. Al analizar la **Tabla 10**, se encuentra que el Cr en el hierro nodular genera cierta cantidad de carburos estables del tipo Cr_7C_3 para los tres casos, destacando un aumento de la cantidad de carburos conforme se incrementa la cantidad de elemento aleante, es importante mencionar la relación de incremento de elemento aleante que se consideró, destacando que no se observa una relación proporcional respecto a la cantidad de carburos generados, observándose un mayor incremento de carburos para el caso de 2% de Cr; al analizar en

conjunto el caso experimental y el caso predicho por Thermo-calc, se encontró que es difícil realizar una comparación cuantitativa puesto que la cantidad de carburos predichos experimentalmente está basada en conocer el % área que ocupan dichos carburos en cierta superficie analizada y no se basa en la cantidad o composición (%mol) que ocupan dentro del sistema los carburos como lo hace Thermo-calc. Lo que si hay que resaltar es que para el caso experimental igualmente se observó un mayor aumento de carburos en el caso donde se tiene un 2% de Cr. Haciendo énfasis en que las cantidades de carburos difieren debido a la forma en que se expresa en cada caso la cantidad de carburos.

4.2.3 Diferencia de temperatura eutéctica entre el hierro base y aleado con Cr

En la **Tabla 11** se presenta el efecto (decremento) que se generó sobre la temperatura de transformación eutéctica al adicionar elementos aleantes, esto se comparó con el caso experimental y con la cantidad de carburos predichos.

Tabla 11. Datos de decremento de temperatura entre el hierro base y los hierros aleados con Cr tanto para el caso experimental como el predicho por Thermo-calc en conjunto con la cantidad de carburos predichos.

% Cromo	Decremento Experimental (°C)	Decremento Thermo-calc (°C)	% mol Carburos
Hierro nodular Sin Cr	---	---	0
Hierro nodular aleado con Cr (1.5%)	18.2	20.4	2.9 (Cr_7C_3)
Hierro nodular aleado con Cr (2%)	19.9	26.6	4.38 (Cr_7C_3)
Hierro nodular aleado con Cr (2.5%)	22	40.3	5.5 (Cr_7C_3)

Es importante relacionar en conjunto el efecto térmico y microestructural generado por la adición de elementos blanqueadores en un hierro nodular, se encontró que la presencia de este tipo de elementos específicamente Cr genera una disminución de la temperatura de transformación eutéctica con respecto a la temperatura eutéctica del hierro nodular no aleado o hierro nodular base e igualmente genera la formación de cierta cantidad de carburos. Conforme se aumenta el nivel de Cr se tiene un mayor abatimiento de la temperatura eutéctica y una mayor cantidad generada de carburos estables. Al evaluar la disminución

de temperaturas predichas y experimentales se obtuvo que para el caso de la predicción por parte del software, el Cr genera un mayor decaimiento de la temperatura en comparación con el experimental, bajando la temperatura eutéctica hasta 40 °C, esto se presentó para el caso del hierro nodular con 2.5 %Cr.

4.3 Hierro nodular base aleado con vanadio

En la **Tabla 12**, **Tabla 13** y **Tabla 14** se presenta los valores de la composición química experimental del hierro nodular base aleado con diferentes niveles de vanadio, haciendo énfasis a porcentajes de 0.28, 0.48 y 1.22 % de V.

Tabla 12. Composición química experimental del hierro nodular con 0.28% V.

% C	% Si	%Mn	% Cr	% Cu	% V	% Ni	% Al	% P	% S	% Mg	% Fe	CEq
3.81	2.20	0.667	0.06	0.349	0.28	0.030	0.012	0.01	0.014	0.065	Bal	4.546

A partir de los valores de composición química experimental del hierro nodular base que fue aleado con V, se emplearon las ecuaciones 1 y 2, para poder determinar la temperatura eutéctica estable y metaestable teóricas, como se muestra a continuación. Esto se realizó para los tres porcentajes de vanadio analizados.

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+2.2*4+0.667*(-2)+0.349*5+0.012*8

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$= 1163.3 °C

$T_{EUTÉCTICATEÓRICAMETAESTABLE}$=1148+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cr*fCr+%V*Fv +%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICATEO.METAESTABLE}$=1148+2.2*(-10)+0.667*(3)+0.06*(7)+0.28*(7)+0.349*(-2.3) +0.012*(-15)

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ METAESTABLE}$=1129.39°C

Tabla 13. Composición química experimental del hierro nodular con 0.48% V.

% C	% Si	%Mn	% Cr	% Cu	% V	% Ni	% Al	% P	% S	% Mg	% Fe	CEq
3.79	2.414	0.652	0.045	0.350	0.48	0.025	0.014	0.014	0.019	0.06	Bal	4.599

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cr*fCr+%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+2.414*4+0.652*(-2)+0.35*5+0.014*8

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$=1164.21 °C

$T_{EUTÉCTICATEÓRICAMETAESTABLE}$ =1148+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cr*fCr+%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICATEO.METAESTABLE}$=1148+2.414*(-10)+0.652*(3)+0.045*(7)+0.48*(7)+0.35*(-2.3)
+0.014*(-15)

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ METAESTABLE}$= 1128.47 °C

Tabla 14. Composición química experimental del hierro nodular con 1.22% V.

% C	% Si	%Mn	% Cr	% Cu	% V	% Al	% P	% S	% Mg	% Fe	CEq
3.76	2.22	0.633	0.068	0.336	1.22	0.011	0.013	0.015	0.049	Bal	4.505

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cr*fCr+%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+2.22*4+0.633*(-2)+0.336*5+0.011*8

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$= 1163.38 °C

$T_{EUTÉCTICATEÓRICAMETAESTABLE}$=1148+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cr*fCr+%V*fV
+%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICATEO.METAESTABLE}$=1148+2.22*(-10)+0.633*(3)+0.068*(7)+1.22*(7)+0.336*(-2.3)
+0.011*(-15)

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ METAESTABLE}$= 1135.77 °C

4.3.1 Comparación de temperaturas experimental, Thermo-calc y teóricas.

Los resultados que se muestran a continuación en la **Tabla 15** pertenecen a la temperatura donde deja de coexistir la fase liquida y se presentan dos fases sólidas diferentes es decir la temperatura eutéctica de cada sistema, se realizó un comparativo del caso predicho por el software con los datos experimentales y cálculos de temperatura teóricos calculados previamente.

Tabla 15. Datos de Temperatura eutéctica teóricos, experimentales y predichos por Thermo-calc para el caso del hierro base y los hierros base aleados con V.

COMPARACIÓN DE TEMPERATURAS (°C)				
% V	**T eutéctica E Teórica**	**T eutéctica M Teórica**	**T eutéctica Thermo-calc**	**T eutéctica experimental**
Hierro nodular no aleado	1164.35	1125.29	1171	1133.5
Hierro nodular aleado con V (0.28%)	1163.30	1129.39	1162.2	1122
Hierro nodular aleado con V (0.48%)	1164.21	1128.47	1150	1112
Hierro nodular aleado con V (1.22%)	1163.38	1135.77	1137.3	1105

En este caso se presenta la comparación de un segundo elemento estabilizador de carburos como lo es el vanadio, donde se observó en el caso de la predicción por Thermo-calc un comportamiento similar al caso de Cr, es decir sucedió una disminución de la temperatura de transformación pero destacando que el decremento de la temperatura de transformación eutéctica no fue de una forma tan pronunciada, generando un rango de disminución de temperatura para el mayor nivel de vanadio de 34°C. En el caso experimental igualmente se observó una disminución de la temperatura eutéctica pero en un menor rango, observando un abatimiento de temperatura máximo de 28°C, cercano al predicho por el software.

Debido a que no se tiene una relación constante de aumento de cantidad de elemento aleante no se distingue de una forma sencilla realmente la relación entre cantidad de vanadio y disminución de temperatura, solo se puede destacar que la disminución de temperatura no generó un decremento proporcional conforme a la cantidad de vanadio.

4.3.2 Cantidad de fases presentes (% mol) predichas por Thermo-calc

El resultado de las fases obtenidas y su cuantificación posteriormente a la simulación se presenta en la **Tabla 16** junto con su comparativo experimental tomado de trabajos previos.

Tabla 16. Datos de cantidad de fases (% mol) predichos por Thermo-calc para el caso del hierro base y los hierros base aleados con V y se anexa el % área de carburos obtenidos experimentalmente.

CANTIDAD DE FASES PRESENTES PREDICHAS POR THERMO-CALC				**EXPERIMENTAL**
% V	**%mol carburos**	**% mol grafito**	**% mol perlita**	**% área carburos**
Hierro nodular no aleado	-	14.5	85.2	--
Hierro nodular aleado con V (0.28 %)	0.656	14.785	84.065	0.5
Hierro nodular aleado con V (0.48%)	1.109	14.482	83.908	3
Hierro nodular aleado con V (1.22%)	2.834	13.652	83.141	19

A partir de la **Tabla 16**, se observa que el efecto de agregar vanadio generó la aparición de carburos; conforme la cantidad de vanadio se incrementó, se generó igualmente mayor cantidad de carburos.

Al analizar cualitativamente el caso experimental y el predicho por Thermo-calc difieren respecto al último nivel (1.22% V) puesto que el caso experimental presentó un gran salto respecto a la cantidad de carburos generados, en cambio en el caso predicho por Thermo-calc si se observó que es el caso en donde se

incrementa en mayor cantidad la cantidad de carburo pero no de manera tan elevada como en el experimental.

4.3.3 Diferencias de temperatura eutéctica del hierro base y los aleados con V

En la **Tabla 17** se presenta el efecto que se generó sobre la temperatura de transformación eutéctica al adicionar elementos aleantes, esto se comparó con el caso experimental y con la cantidad de carburos predichos

Tabla 17. Datos de diferencia de temperatura entre el hierro base y los hierros aleados con V tanto para el caso experimental como el predicho por Thermocalc en conjunto con la cantidad de carburos predichos.

% Vanadio	Decremento Experimental (°C)	Decremento Thermo-calc (°C)	% Carburos
Hierro nodular base (sin V)	---	---	0
Hierro nodular aleado con V (0.28%)	11.5	8.8	0.656
Hierro nodular aleado con V (0.48%)	21.5	21	1.109
Hierro nodular aleado con V (1.22%)	28.5	33.7	2.834

En la **Tabla 17** se reúne los efectos térmicos y microestructurales, destacando la gran similitud respecto al decremento de temperatura eutéctica del hierro base y la temperatura del hierro base aleado, es decir se observó una predicción bastante cercana comparada con el caso experimental por parte del software, destacando dicha predicción con respecto a la predicción para el caso del cromo.

4.4 Hierro nodular base aleado simultáneamente con Cr y V

En la **Tabla 18**, **Tabla 19**, **Tabla 20** y **Tabla 21** se presenta los valores de la composición química experimental del hierro nodular base aleado simultáneamente con diferentes niveles tanto de cromo como de vanadio, se hizo énfasis en porcentajes muy cercanos a 1.0 % Cr con 0.25% V, 2% Cr con 0.25% V, 1.0% Cr con 0.5% V y1.0% Cr con 0.25% V.

Tabla 18. Composición química experimental del hierro nodular con 1% Cr y 0.25% V

% C	% Si	%Mn	% Cr	% Cu	% V	% Al	% P	% S	% Mg	% Fe	CEq
3.72	2.19	0.64	0.98	0.34	0.2412	0.005	0.01	0.015	0.038	Bal	4.46

A partir de los valores de composición química experimental del hierro nodular base que fue aleado con Cr y V, se emplearon las ecuaciones 1 y 2, para poder determinar la temperatura eutéctica estable y metaestable teóricas, como se muestra a continuación. Esto se realizó para los 4 casos

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cr*fCr+%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+2.19*4+0.642*(-2)+0.3471*5+0.005*8

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$=1163.25 °C

$T_{EUTÉCTICATEÓRICAMETAESTABLE}$=1148+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cr*fCr+%V*fV +%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICATEO.METAESTABLE}$=1148+2.19*(-10)+0.642*(3)+0.98*(7)+0.2412*(7) +0.3471*(-2.3) +0.005*(-15)

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ METAESTABLE}$=1135.7 °C

Tabla 19. Composición química experimental del hierro nodular con 2% Cr y 0.25% V

% C	% Si	%Mn	% Cr	% Cu	% V	% Ni	% Al	% P	% Mg	% Fe	CEq
3.79	2.34	0.627	2.005	0.35	0.23	0.042	0.01	0.019	0.07	Bal	4.58

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cr*fCr+%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+2.341*4+0.627*(-2)+0.3536*5+0.01*8

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$= 1163.95 °C

$T_{EUTÉCTICATEÓRICAMETAESTABLE}$=1148+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cr*fCr+%V*fV
+%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICATEO.METAESTABLE}$=1148+2.341*(-10)+0.627*(3)+2.005*(7)+0.2359*(7)
+0.3436*(-2.3) +0.01*(-15)

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ METAESTABLE}$= 1141.21 °C

Tabla 20. Composición química experimental del hierro nodular con 1% Cr y 0.5% V

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Al	%Cu	%V	%Fe	Ceq
3.72	2.34	0.630	0.016	0.016	1.009	0.014	0.344	~0.475	Bal.	4.51

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+2.349*4+0.63*(-2)+0.344*5+0.014*8

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$=1163.96 °C

$T_{EUTÉCTICATEÓRICAMETAESTABLE}$ =1148+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cr*fCr+%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICATEO.METAESTABLE}$=1148+2.349*(-10)+0.63*(3)+1.009*(7)+0.475*(7)
+0.344*(-2.3) +0.014*(-15)

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ METAESTABLE}$= 1135.78 °C

Tabla 21. Composición química experimental del hierro nodular con 2% Cr y 0.5% V

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Al	%Cu	%V	%Fe	Ceq
3.69	2.409	0.628	0.019	0.026	1.989	0.014	0.334	~0.478	Bal	4.48

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$ =1154+2.409*4+0.628*(-2)+0.3434*5+0.014*8

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ ESTABLE}$= 1164.62 °C

$T_{EUTÉCTICATEÓRICAMETAESTABLE}$ =1148+%Si*fSi+%Mn*fMn+%Cr*fCr+%Cu*fCu+%Al*fAl

$T_{EUTÉCTICATEO.METAESTABLE}$=1148+2.409*(-10)+0.628*(3)+1.989*(7)+0.478*(7)
+0.3434*(-2.3) +0.014*(-15)

$T_{EUTÉCTICA\ TEÓRICA\ METAESTABLE}$= 1142.06 °C

4.4.1 Comparación de temperaturas experimental, Thermo-calc y teóricas

Los resultados que se muestran a continuación en la **Tabla 22** pertenecen a la temperatura donde deja de coexistir la fase líquida y se presentan dos fases sólidas diferentes es decir la temperatura eutéctica de cada sistema. Destacando su comparación entre la temperatura teórica, experimental y predicha por el software.

Tabla 22. Reúne los datos de Temperatura eutéctica teóricos, experimentales y predichos por Thermo-calc para el caso del hierro base y los hierros base aleados con Cr/V.

COMPARACIÓN DE TEMPERATURAS (°C)				
% Cr / %V	**T eutéctica E teórica**	**T eutéctica M Teórica**	**T eutéctica Thermo-calc**	**T eutéctica experimental**
Hierro nodular no aleado	1164.35	1125.29	1171	1133.5
Hierro nodular aleado con Cr y V 1/0.25)	1163.25	1135.7	1170	1123.8
Hierro nodular aleado con Cr y V 2/0.25)	1163.95	1141.21	1150	1113.4
Hierro nodular aleado con Cr y V 1/0.5)	1163.96	1135.78	1168	1109.7
Hierro nodular aleado con Cr y V 2/0.5)	1164.162	1142.06	1140	1114.2

En este caso se generó información con el objetivo de conocer cuál fue el comportamiento que se originó al combinar 2 elementos estabilizadores de carburos al mismo tiempo, encontrándose que en primer lugar el decremento respecto a la temperatura eutéctica es demasiado grande para el caso predicho, puesto que la mayor diferencia de temperatura eutéctica respecto al hierro base fue de 31 °C para el caso en donde se tenía mayor cantidad de elementos aleantes, contrastando con el dato experimental de 23.8 °C correspondiente al segundo caso con menor cantidad de elemento aleante.

Se observó y se encontró que la predicción realizada por Thermo-calc se alejó demasiado respecto al caso experimental, observándose además un nulo decremento de temperatura para los casos con 1% de Cr y 0.25% de V y con 2% Cr y 0.5% de V. Este análisis refleja una diferencia en el comportamiento puesto que para la predicción por Thermo-calc el caso donde la suma de los elementos aleantes es mayor genera un mayor descenso de la temperatura de transformación eutéctica, en cambio en los resultados experimentales los casos que presentan mayor descenso en la temperatura eutéctica son los casos intermedios de cantidad de total de elemento aleante y posteriormente el de mayor cantidad.

4.4.2 Cantidad de fases presentes (% mol) predichas por Thermo-calc

En la **Tabla 23**, ahora se presenta los resultandos relacionados con las fases predichas por Thermo-calc y su comparativo con el caso experimental para el caso de la cantidad de carburos, destacando la cantidad individual de cada carburo y el total de carburos generados.

Tabla 23. Datos de cantidad de fases (% mol) predichos por Thermo-calc para el caso del hierro base y los hierros base aleados con Cr/ V y se anexa el % área de carburos obtenidos experimentalmente.

CANTIDAD DE FASES PRESENTES PREDICHAS POR THERMO-CALC						EXPERIMENTAL
% Cr / %V	**%mol carburos**		**Total de carburos**	**% mol grafito**	**% mol perlita**	**% área carburos**
	Cr	**V**				
Hierro nodular no aleado	-	-	-	14.5	85.2	--
Hierro nodular aleado con Cr y V 1/0.25)	2.09	0.626	2.716	13.95	82.99	10.7
Hierro nodular aleado con Cr y V 2/0.25)	4.402	0.584	4.986	13.35	81.09	17.8
Hierro nodular aleado con Cr y V 1/0.5)	2.019	1.24	3.229	13.72	82.77	14.58
Hierro nodular aleado con Cr y V 2/0.5)	4.239	1.24	5.449	12.96	81.31	21.01

La **Tabla 23**, generó información bastante relevante puesto que plantea que combinación y proporción de elementos aleantes brindaron una mayor cantidad de carburos, la predicción de Thermo-calc plantea que el caso donde hay mayor cantidad total de elemento aleante producirá mayor cantidad de carburos, destacando que si comparamos el caso de 2% de Cr con 0.25% de V con el de 2%Cr y 0.5% de V; aunque se tenga la misma cantidad de Cr, la presencia de una mayor cantidad de vanadio, favoreció a la aparición de más carburos de cromo.

4.4.3 Diferencias de temperatura eutéctica del hierro base y aleados simultáneamente con Cr y V

En la **Tabla 24** se presenta el efecto respecto al decremento de la temperatura de transformación eutéctica para los cuatro casos donde se combinó simultáneamente Cr y V.

Tabla 24. Datos de disminución de temperatura entre el hierro base y los hierros aleados con Cr y V tanto para el caso experimental como el predicho por Thermo-calc en conjunto con la cantidad de carburos predichos.

% peso Cr/V	Decremento experimental (°C)	Decremento Thermo-calc (°C)	% Mol Carburos
Hierro nodular no aleado	---	---	0
Hierro nodular aleado con Cr y V 1/0.25)	9.7	1	2.716
Hierro nodular aleado con Cr y V 2/0.25)	20.1	21	4.986
Hierro nodular aleado con Cr y V 1/0.5)	23.8	3	3.229
Hierro nodular aleado con Cr y V 2/0.5)	19.3	31	5.449

Finalmente tenemos la diferencia de temperaturas generadas por la adición de elementos aleantes, destacando que en la predicción para el caso donde la cantidad de Cr es del 1% combinado con 0.5 y 0.25 % de V , generó un efecto donde la temperatura básicamente no disminuyó, en cambio para el caso donde la cantidad de Cr es de 2 %, la temperatura eutéctica respecto a la temperatura del hierro nodular base disminuyó en gran medida, aún más para el caso de 2% Cr y 0.5 %V, como era de esperar. Para el caso experimental la disminución de temperatura se mantuvo básicamente constante, resaltando solamente el caso de menor cantidad de elementos aleantes, en donde se obtuvo una menor diferencia de temperatura.

En términos generales conforme a la predicción generada por el software Thermo-calc y los datos experimentales trabajados, tenemos un indicativo de que a mayor contenido de elementos estabilizadores de carburos se genera mayor cantidad de carburos estables, destacando que la relación cantidad de elemento aleante-cantidad de carburos no se relaciona linealmente, es decir, la adición en exceso de elemento aleante no generará en todos los casos una mayor cantidad de carburos precipitados, cabe destacar que para el caso del hierro nodular base aleado con Cr el caso en el que se presentó un mayor efecto comparado con el nivel anterior es para el caso del 2% de Cr, ya que para el caso de 2.5 %Cr la cantidad de carburos obtenidos fue mayor pero dicho aumento de cantidad de carburos fue muy bajo. En el caso del vanadio se presentó un fenómeno diferente, puesto que el efecto que tuvo el adicionar el 1,22 % de V generó tanto experimentalmente como predicho por Thermo-calc un despunte en la cantidad de carburos generados comparado con los nivel de 0.28 y 0.48 %V llegando a más del triple de la cantidad de carburos generados por el nivel de 0.48. Finalmente el caso combinado de elementos aleantes Cr/V generó un caso más controlado del aumento de la cantidad de carburos precipitados, observándose un comportamiento creciente conforme la cantidad total de elemento aleante aumentaba, en el caso de la predicción generado por Thermo-calc se pudo cuantificar la cantidad de carburos generados específicamente por el Cr y por el V, destacando un mayor aporte del Cr. Cabe destacar que la comparación que se realizó se basó en comportamientos generados tanto por resultados experimentales como predichos por el software, debido a que se presentó una diferencia respecto a la forma en que fue cuantificada la fracción de carburos precipitados, ya que para el caso experimental se empleó una técnica de cuantificación de área y en el caso del software el método que emplea es cuantificar en términos de concentración ya sea másica o molar.

El análisis en base a la temperatura de transformación eutéctica estimada por Thermo-calc comparada con el análisis experimental de trabajos previos muestran o evidencia el efecto que tiene el añadir a la aleación un elemento promotor de carburos generando una abatimiento de la temperatura de

transformación eutéctica, destacando que conforme aumenta la presencia de dichos elementos la disminución de temperatura se ve más remarcada. Algo que cabe destacar es la diferencia de temperatura entre el caso predicho y el experimental, aclarando que la temperatura en el caso experimental se vio afectada tanto por el efecto de velocidad de enfriamiento como por el efecto de elemento aleante. Dicha diferencia en un principio podría generar una desconfianza respecto a las temperaturas predichas por Thermo-calc, es importante destacar que el cálculo de dichas temperaturas en el software se genera a partir de cálculos de equilibrio termodinámico y no considera velocidades de enfriamiento.

Cabe mencionar algunos detalles que se encontraron respecto al software destacando principalmente que en una primera simulación, el efecto del silicio no fue considerado por el software, en específico por su función como elemento generador de la forma libre del carbono; contribuyendo y teniendo efecto a la cantidad de carbono equivalente, puesto que las fases que se generaban correspondían a un hierro blanco (el carbono aparecido en forma de cementtita en lugar de carbón grafito libre), destacando que se tenía para todos los casos una cantidad de carbono equivalente mayor al del punto eutéctico y por lo tanto se esperaría encontrar carbono grafito, por lo que se procedió a realizar nuevas pruebas de simulación solamente que en estas nuevas pruebas se consideró de forma directa el efecto del Si dentro del carbono, haciendo el cálculo manual de carbono equivalente e introduciéndolo en el parámetro de cantidad de carbono y omitiendo la composición de Si puesto que ya estaba considerado dentro de la composición del carbono, el resultado de esta simulación fue que bajo esta consideración se observó el cambio y efecto de dicho elemento grafitizante, destacando la presencia de carbono grafito y una contribución secundaria después de la contribución de los elementos blanqueadores en la disminución de la temperatura eutéctica, coincidiendo con la literatura tal y como se puede ver en la **Figura 11**, en donde se muestra la influencia de este elemento.

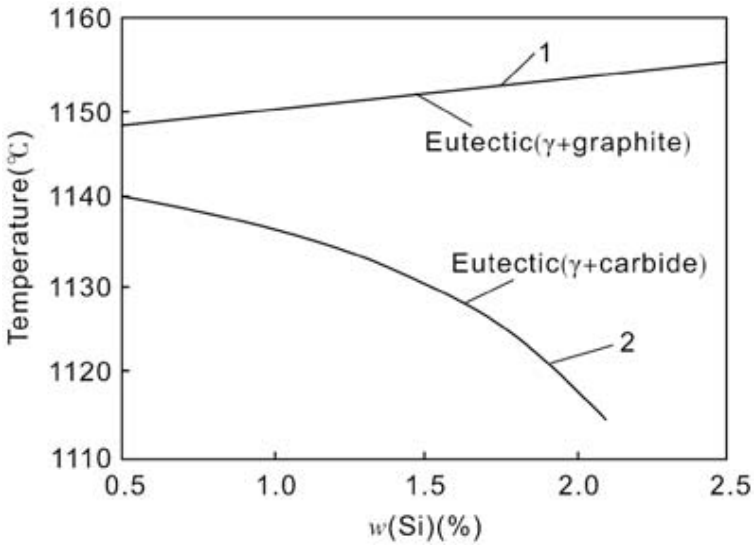

Figura 11. Influencia del silicio en la temperatura eutéctica.[10]

Otro punto a destacar es la forma de cuantificar la cantidad de carburos, por parte de Thermo-calc está basada en concentración, en cambio para el caso de los datos experimentales; el cálculo de la cantidad de carburos está basado en % área es decir a partir de una superficie atacada se cuantifican empleando la diferencia de contraste o tonos, esta diferencia ocasionó que no se pudiera realizar una comparación cuantitativa respecto a la cantidad de carburos predichos por el software y los obtenidos experimentalmente; para resolver este problema se plantea que se dará seguimiento en un trabajo posterior donde se analizaran las piezas experimentales mediante una técnica adecuada con el objetivo de obtener la cantidad de carburos en términos de concentración y poder así realizar una comparación adecuada.

V. CONCLUSIONES

- La predicción realizada por Thermo-calc junto con la referencia experimental confirman que la adición de Cr y V generan la formación de carburos e igualmente un decremento de la temperatura de transformación eutéctica.
- La adición conjunta de Cr y V genera un comportamiento de mayor formación de carburos comparada con la adición individual de estos elementos.
- El aumento en el contenido de elementos blanqueadores provocó un mayor decremento en la temperatura eutéctica, que a su vez generó mayor fracción de carburos precipitados.
- La comparación cualitativa entre Thermo-calc y datos experimentales en la formación de carburos, presentan la misma tendencia, destacando un buen desempeño del software en el ámbito de predicción de fases.
- La comparación cuantitativa de la cantidad de carburos generados por la predicción de Thermo-calc y la parte experimental no se pudo obtener debido a que software genera información en % mol y la parte experimental se tiene en % área.
- Las temperaturas eutécticas obtenidas a partir de Thermo-calc comparadas con las teóricas y experimentales tiene el mismo comportamiento pero no coinciden respecto a valor, esto se debe a que las temperaturas que arroja el software no considera el efecto de subenfriamiento generado por parte de la velocidad de enfriamiento como en el caso experimental.

VI. REFERENCIAS

[1] Metals Handbook, “Properties and selection: Irons, Steel and High-Performance Alloys”. Vol. 1. 10 ^{h}edition, ASM, pp.23-30, 226-231 (2001).

[2] C.F Walton (ed), Iron Sating Handbook. Iron Casting Society 1981.

[2] Walton C, “Gray and ductile: Iron Casting Handbook” Iron Casting Society, New York. pp 378-400, 1981.

[3] Acosta E. M., Martínez M., López J., “El Tratamientos de los Hierros Nodulares en el Mejoramiento de los Materiales en la Industria Automotriz”, Instituto Mexicano del Transporte, Publicación Técnica No. 148 pp 1-57 (200)

[4]Avner S, “Introducción a la Metalurgia Física”, 2da edición, Editorial McGraw Hill, pp446-449, México DF, Enero de 195.

[5] Catalán Calderón Jonathan. “Fabricación de un hierro nodular con fracción controlada de carburos”, Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, pp. 13-46,2010.

[6]Keough J. R., Hayrynen K. L., “Carbidic Austempered Ductil Iron (CADI),”, Ductil Iron News , Issue 3, pp. 1-9, 2000.

[7] Gabriela, Arano, L., “Fabricación de una pieza prototipo de hierros CADI para aplicaciones marinas”. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2012.

[8] Zhou Jiyang, “Colour Metallography of Cast Iron”, Dalian University of Technology, China, February 2009.

[9] Hasse Fredriksson, M. Hillert. (1985). The Physical Metallurgy of Cast Iron. Elsevier Science Publishing Company, Stockholm, Sweden. (Pag. 253-270).

[10] 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.

[11] Apraiz B.J. “Fundiciones”, 3ra edición, Editorial Dossat S.A. Madrid España, pp. 71-77, 89-90, 1977.

[12] Juárez Tamayo H. “Cinética de la disolución de carburos en un hierro nodular aleado con 2.2 % de Cr” Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, pp.30-31, 42-43, 2013.

[13] D. Verhoeven, “Fundamentos de Metalurgia Física”, Departamento de Metalurgia Iowa State University , Ames Iowa, Editorial Limusa, `Primera edición, 1987, pp. 265,285.

[14] Stefanescu D.M. 2002, Science and Engineering of Casting Solidification, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, pp. 342-344.

[15] Thermo-Calc Graphical Mode User Guide Version 2015a, Foundation of Computational Thermodynamics Stockholm, Sweden, 2015.

[16] Granados Ferrer Emmanuel. “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 de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2015.

[17] Velasco Sainz José Roberto. “Efecto de la relación Cr/V 1/0.25 y 2/0.25 en la temperatura eutéctica del hierro nodular y la formación de carburos”. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2015.

[18] Mayorga Vergara Álvaro José. “Análisis térmico de hierros nodulares aleados con cromo y relación con carburos precipitados”. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 2015.

.