



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Química

Efecto de inoculación en hierro nodular aleado con vanadio
sobre la velocidad de corrosión

Tesis

Para obtener el título de
Ingeniero Químico Metalúrgico

Presenta

Clemente Bustamante Cózart

Ciudad universitaria, Cd.Mx. 2018



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: José Alejandro García Hinojosa

Vocal: Agustín Gerardo Ruiz Tamayo

Secretario: José Fernando Flores Álvarez

1er. Suplente: Blanca Paz Díaz

2do. Suplente: Paola Roncagliolo Barrera

Sitio donde se desarrolló el tema.

Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad universitaria, Facultad de Química, Edificio D

Asesor del tema:

Dr. José Alejandro García Hinojosa

Supervisor técnico:

M. en I. Paola Roncagliolo Barrera

Sustentante:

Clemente Bustamante Cózart

ÍNDICE

RESUMEN.....	6
AGRADECIMIENTOS	7
1 OBJETIVOS	8
1.1 Objetivo General.....	8
1.2 Objetivos Particulares.....	8
2 HIPÓTESIS	8
3 ANTECEDENTES TEÓRICOS.....	9
3.1 Fundición	9
3.1.1 Diagrama de fases Hierro-carbono.....	9
3.1.1.2 <i>Diagrama metaestable (Fe-Fe₃C)</i>	10
3.1.2 Fases y microconstituyentes.....	10
3.1.3 Hierros nodulares.	11
3.1.4 Composición química. Elementos de aleación y aleantes	13
3.1.5 Proceso de inoculación en fundiciones de hierro.....	16
3.1.6 Mecanismo de Inoculación.....	17
3.1.7 Métodos de inoculación:	18
3.1.8 Efecto del Silicio sobre la microestructura.	20
3.1.9 Efecto del Vanadio	21
3.1.10 Velocidad de enfriamiento.	23
3.1.11 Análisis Térmico	23
3.2 CORROSIÓN.....	24
3.2.1 Definición	24
3.2.2 Clasificación de los procesos de corrosión	26
3.2.3 Clasificación según la forma.....	27
3.2.4 Corrosión en hierros colados en medios naturales.	27
3.2.5 Corrosión de hierros colados por ambientes industriales.....	29
3.2.6 Mecanismo de reacción.....	30
3.3 Técnicas electroquímicas para determinar la velocidad de corrosión	32
3.3.1 Potencial a circuito abierto (PCA)	32

3.3.2	Polarización.....	32
3.3.1	Curvas de polarización (CP)	33
3.3.2	Resistencia a la polarización (Rp).....	35
3.3.3	Teoría del potencial mixto.....	36
3.3.1	Densidad de corriente y Velocidad de Corrosión	37
4	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	39
4.1.1	Fabricación de moldes y termopares.....	39
4.1.2	Preparación de materia prima	40
4.1.3	Balance de carga.	41
4.1.4	Colada:	48
4.2	Preparación metalográfica.....	50
4.3	Evaluación de la velocidad de corrosión.....	51
5	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	53
5.1	Resultados.....	53
5.1.1	Análisis Químico.....	53
5.1.2	Curvas de enfriamiento.	54
	Cálculo de temperaturas eutécticas estables y metaestables.....	56
5.1.3	Caracterización metalográfica.	60
5.2	ANÁLISIS DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN	66
5.2.1	Velocidad de corrosión obtenida mediante la técnica de Resistencia a la polarización.....	66
5.2.2	Velocidad de corrosión obtenida mediante Polarización potenciodinámica	66
5.2.3	Imágenes metalográficas de las piezas posterior a las pruebas de corrosión.....	70
6	CONCLUSIONES.....	74
7	BIBLIOGRAFÍA.....	75
8	ANEXOS.....	77
8.1	Anexo 1. Curvas de enfriamiento.	77
8.1.1	0.1%	77
8.1.2	0.1% Acercamiento	78
8.1.3	0.2%	79
8.1.4	0.2% Acercamiento	80

8.1.5	0.3%	81
8.1.6	0.3% Acercamiento	81
8.2	Curvas de polarización.....	82

RESUMEN

La fabricación de hierros nodulares aleados con carburos precipitados en su matriz, presentan elevadas resistencias al desgaste y a la abrasión, estos son cada vez más demandantes por la industria (cementera, minera, automotriz, etc.). Sin embargo, la presencia de carburos puede afectar la resistencia a la corrosión de estos materiales.

En esta tesis se fabricará un hierro nodular clase 120-90-02 aleado con 1 % V en horno de inducción y vaciado en molde de arena en verde. Las piezas obtenidas, una vez frías se desmoldan para realizar la caracterización microestructura de la aleación bajo estudio.

La pieza principal será cortada en muestras pequeñas con dimensiones de 3cm x 2cm para evaluar las características del grafito y la matriz: tamaño de nódulo, % de nodularidad, conteo de nódulos (nod/mm²), % ferrita, % perlita y % de carburos precipitados, ya que el vanadio es un elemento que promueve su formación.

Una vez caracterizado el material en condiciones de colada, se evaluarán dichas piezas a través de técnicas electroquímicas en una solución de cloruro de sodio al 3% en peso para determinar la velocidad de corrosión en función del porcentaje de inoculación.

Las pruebas de corrosión se realizarán bajo las siguientes condiciones: Se utilizará una celda de tres electrodos; plata/cloruro de plata como referencia, grafito como contraelectrodo y el hierro como electrodo de trabajo. Dichas técnicas serán: Potencial de corrosión a circuito abierto en función del tiempo, resistencia a la polarización y polarización potenciodinámica, todas se realizarán bajo norma ASTM (G5-94 y G59-97) por triplicado con un área de exposición de 1 cm².

Posterior a las pruebas electroquímicas se realizará una inspección del ataque que ocurre en el área expuesta con el objetivo de observar la morfología de ataque en la microestructura del hierro y determinar si existe relación con el porcentaje de nódulos.

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis de Licenciatura fue realizada gracias a los recursos otorgados por el Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología con la referencia: Proyecto Ciencia Básica 239938.



1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Determinar el efecto en la velocidad de corrosión con respecto a la fracción producida de grafito del hierro nodular 120-90-02 en función del nivel de inoculación, a través de técnicas electroquímicas.

1.2 OBJETIVOS PARTICULARES.

- Analizar el efecto que tiene la inoculación sobre el hierro mediante curvas de enfriamiento.
- Analizar la calidad metalúrgica del material determinando aspectos como matriz, densidad de nódulos, nodularidad, tamaño de nódulo y conteo de grafito mediante caracterización metalográfica
- Utilizar y comparar las técnicas de resistencia a la polarización (RP) y polarización potenciodinámica para determinar la velocidad de corrosión

2 HIPÓTESIS

- Al aumentar el nivel de inoculación, el porcentaje de grafito reflejado en la densidad de nódulos aumentará.
- Así mismo la cantidad de carburos de hierro formados se verá afectada debido al aumento en el nivel de inoculación
- La velocidad de corrosión se va a ver afectada debido al cambio en la cantidad precipitada de carbón grafito libre

3 ANTECEDENTES TEÓRICOS

3.1 FUNDICIÓN

3.1.1 Diagrama de fases Hierro-carbono

El diagrama Hierro – carbono es un sistema binario que describe las transformaciones que sufren las aleaciones de hierro, ya sean los aceros o hierros colados, mediante la composición de estos y la temperatura a los cuales son sometidos.

Las aleaciones de hierro- carbono se pueden separar en dos grupos, los aceros, los cuales contienen una cantidad igual o menor al 2.11% en peso de carbono, mientras que los llamados hierros colados contienen una cantidad mayor a 2.11% de carbono hasta un 6.67%(1)Kalpakjian, Schmid, “Manufactura Ingeniería y tecnología). Existen dos tipos de diagramas Hierro-carbono denominados diagrama estable y diagrama metaestable.

3.1.1.1 Diagrama de fases Estable (Fe-C)

Este diagrama se sigue para fundiciones de hierro en las cuales se encuentra carbón grafito precipitado como lo son los hierros grises y nodulares.

En la figura 1, donde se muestra el diagrama estable se nota que las líneas de transformación de fase se encuentran desplazadas hacia arriba y a la izquierda respecto al diagrama metaestable, representado en la Figura 2, por lo tanto, la composición y temperatura de las aleaciones eutécticas y eutectoides varían con el contenido de silicio, teniendo un porcentaje de Carbono menor pero una temperatura de transformación de fase mayor.

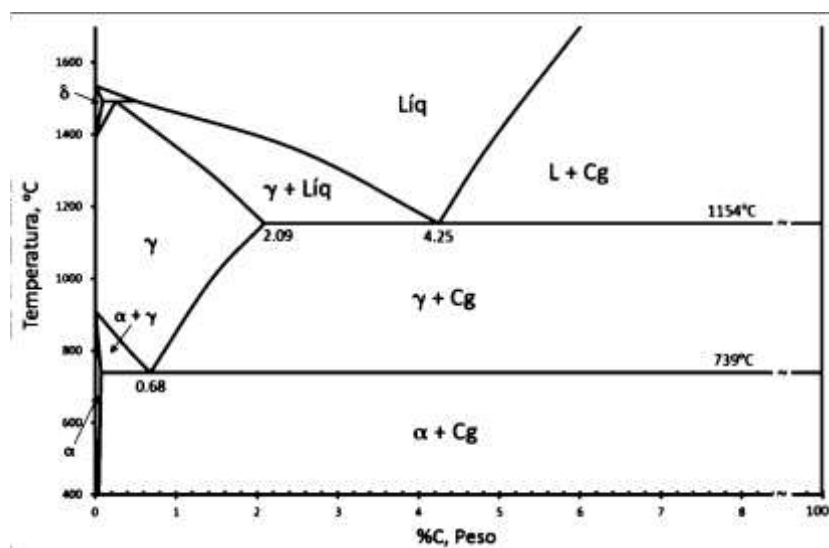


Fig. 1 Diagrama Fe-C estable [1]

3.1.1.2 Diagrama metaestable (Fe-Fe₃C)

Este diagrama representa la transformación del carburo de hierro, también conocida como cementita, la cual es una fase no estable, pero dada la lentitud de su transformación, este diagrama es útil para el estudio de los aceros.

El diagrama metaestable también es utilizado para comprender el comportamiento y los microconstituyentes de un hierro blanco, ya que este considera la generación de carburos en lugar de grafito precipitado.

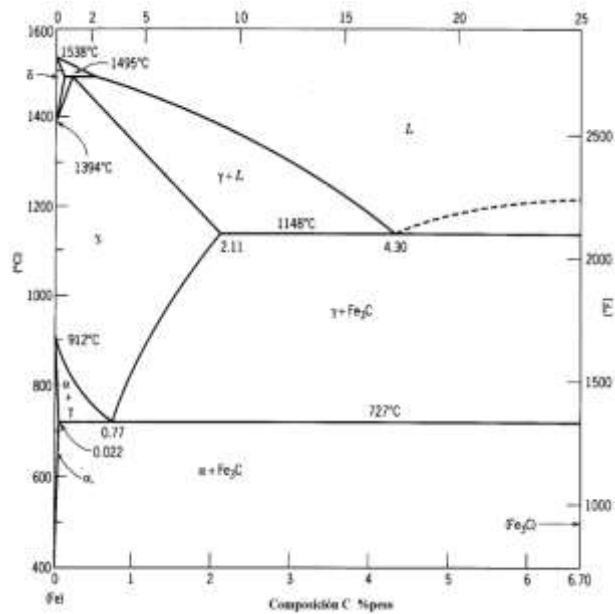


Fig. 2 Diagrama Fe-Fe₃C metaestable [2]

3.1.2 Fases y microconstituyentes.

En cada diagrama de fases se puede analizar fases y microconstituyentes presentes en las diferentes aleaciones de hierro-carbono, las cuales brindarán al material de diferentes propiedades.

Fase: Se puede definir a una fase como toda porción que puede incluir a la totalidad de un sistema, que es físicamente homogénea dentro de sí misma y limitada por una superficie.

Microconstituyente: Fase o mezcla de fases en una aleación que tiene una apariencia distintiva. Normalmente una microestructura se describe en términos de los microconstituyentes y no de las fases reales.

Las fases y microconstituyente que pueden estar presentes en las aleaciones de hierro carbono son:

Carbono grafito: El grafito es la forma más estable del carbono termodinámicamente hablando. La formación se presenta en aleaciones con altas concentraciones de carbono como es el caso de los hierros colados y particularmente en presencia de silicio o en la cuales se llevó a cabo un enfriamiento lento desde el estado líquido.

Ferrita (α): Consiste en átomos de hierro con estructura cristalina BCC y átomos de carbono dentro de los sitios intersticiales. La cantidad de átomos de carbono presentes en la ferrita es pequeña. La ferrita es una fase con una baja dureza, además presenta una ductilidad alta y propiedades paramagnéticas.

Austenita (γ): Consiste en átomos de hierro con una estructura FCC y átomos de carbono intersticiales. Puede contener hasta 1.7% de carbono. Es una fase estable a altas temperaturas, sin embargo, a bajas temperaturas es un microconstituyente inestable.

Carburo de hierro (Fe_3C): Es un compuesto intermetálico también denominado cementita que presenta una alta dureza, pero gran fragilidad.

Perlita: Es un microconstituyente que resulta de la reacción eutectoide del diagrama Fe- Fe_3C . Dicha reacción permite que la austenita se transforme en ferrita y cementita, ambas en estado sólido presentes en láminas de cada una de estas fases. Posee una dureza considerable, aunque en menor grado que la que posee la cementita.

3.1.3 Hierros nodulares.

Los hierros nodulares o dúctiles son aleaciones de hierro con carbono grafito precipitado, similares al hierro gris. Sin embargo, en este caso el grafito libre presente es de morfología esferoidal en lugar de láminas como se muestra en la Figura 3.

En el hierro gris, las láminas de grafito presente crean discontinuidades y grandes concentradores de esfuerzos, lo que da lugar a un material relativamente frágil y poco resistente. A diferencia de este, el hierro nodular carece de dichas discontinuidades gracias a la morfología del grafito resultando así un material con propiedades deseables como alta ductilidad (de ahí su nombre), resistencia a la tracción, buen maquinado y tenacidad.

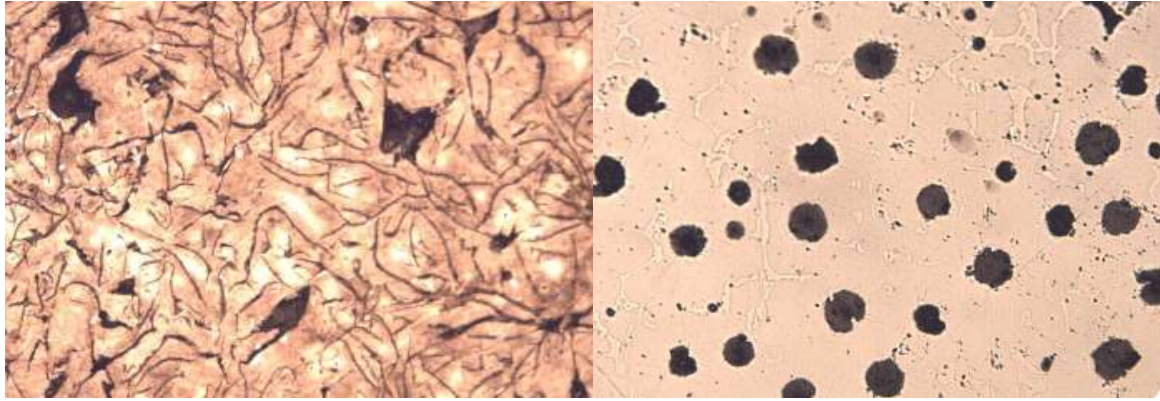


Fig. 3 Hierro gris (izquierda) con láminas de grafito características. Hierro nodular (derecha) con nódulos de carbón grafito.

La estructura de grafito esferoidal se debe a la adición de algunos elementos como magnesio y cerio, sin embargo, en la industria el Mg es el agente mayormente utilizado debido a que es más versátil desde un punto de vista económico, además de que el Ce es más efectivo en hierros hipereutécticos, en los cuales el alto porcentaje de carbono no es el ideal para este tipo de hierros. Es importante que el material de carga contenga la menor cantidad posible de azufre, ya que el magnesio tiene gran afinidad no solamente con el oxígeno, sino también con el azufre y, por lo tanto, al combinarse con este último, no se dispondrá de magnesio residual necesario para llevar a cabo una correcta nodularización.

La proporción de magnesio residual decae con el tiempo en metal líquido, de modo que una pieza deba vaciarse en 10 minutos después del tratamiento. Otro aspecto importante es el punto de fusión del Mg, que es bajo y en la zona de temperatura de fusión del hierro, el Mg desarrolla una presión de vapor alta, haciendo que la reacción que se lleva a cabo en la nodularización sea violenta. Debido a esto es que se debe de llevar a cabo el tratamiento con precaución.

Actualmente existen varios procesos de esferoidización para hierro nodular y que se utilizan industrialmente como el método sándwich, tundish-Cover y convertidor. Sin embargo, en esta ocasión este trabajo se centrará en el método del Sándwich por ser el que tiene un uso más común.

3.1.3.1 Método del sándwich

Es el más común y eficiente usado a nivel industrial, el termino sándwich se basa en el hecho de que el material nodulizante se cubre con troquel de acero, teniendo como finalidad principal de retardar el comienzo de la reacción y asimismo enfriar el metal líquido en la vecindad inmediata de la reacción de magnesio e incrementando su recuperación cuando la temperatura disminuye. La recuperación de magnesio se aprovecha en este proceso hasta el 40-45%, teniendo como

principal ventaja que el tiempo de tratamiento es corto, simple y con menos producción de escoria, sin embargo, la principal desventaja es el excesivo calentamiento que se lleva para poder fundir el troquel de acero del sándwich. El nodulizante se coloca en el fondo de la olla y se cubre con una cama de troquel de acero y se coloca una tapa en la parte superior de la olla para evitar la absorción de oxígeno el baño como se observa en la Figura 4

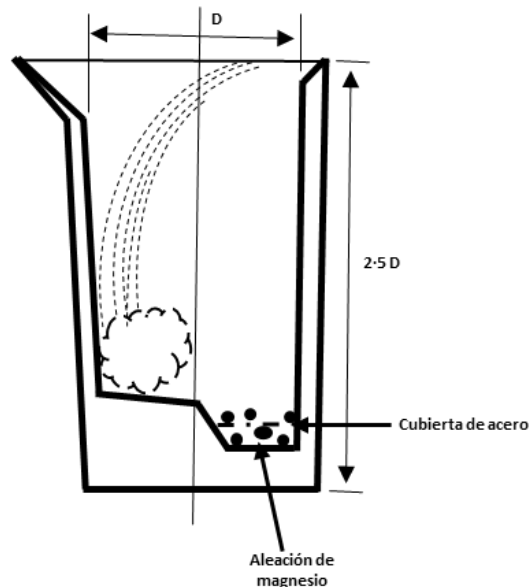


Fig. 4 Diagrama del proceso de nodularización. Método del sándwich. [3]

La cantidad de magnesio necesario para lograr que el grafito tenga la morfología esferoidal es denominada como magnesio residual y es de entre 0.03% y 0.04%. Para llegar a esta cantidad esto se debe tomar en cuenta varios factores que afectan o merman la cantidad de Mg que se adiciona como lo son la cantidad de magnesio que se oxida, la cantidad de Mg que reacciona con el azufre presente en el metal líquido y el Mg que se evapora debido a la gran presión de vapor que tiene dicho elemento.

3.1.4 Composición química. Elementos de aleación y aleantes

Es importante determinar la composición química de un hierro colado y en especial el de un hierro nodular debido a que de esta manera se controlará la matriz obtenida y por ende las propiedades mecánicas.

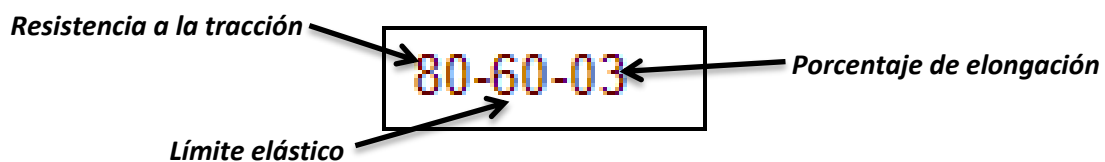
Debido a la gran importancia industrial que tienen los hierros colados, estas composiciones son manejadas bajo normas y seguimientos que determinan los rangos y elementos en la composición del metal como lo son las normas ASTM, ISO, EN (European Standard), DIN (Alemania), entre otras.

A continuación, se presenta la tabla 1 en la cual se muestran las composiciones químicas bajo norma de diferentes tipos, o mejor dicho grados de hierros nodulares.

Tabla 1. Composiciones químicas de diversos hierros nodulares [4]

USA	Germany	ISO	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Mg	%Cu	%Sn
60-40-18	GGG40	400-18	3.50-3.70	2.80-2.85	0.2-0.5	0.03-0.06	0.02-0.035	0.020-0.060	-	-
65-45-12	GGG40	450-10	3.30-3.80	2.40-2.90	0.2-0.6	0.03-0.06	0.02-0.040	0.020-0.060	-	-
70-50-05	GGG50	500-7	3.20-3.60	2.30-2.90	0.4-0.6	0.03-0.06	0.02-0.040	0.030-0.055	<0.4	-
80-60-03	GGG60	600-3	3.00-3.50	2.40-2.80	0.3-0.5	0.03-0.06	0.02-0.040	0.035-0.050	0.30-0.40	-
100-70-03	GGG70	700-2	3.65-3.90	1.70-1.90	0.3-0.5	<0.06	<0.03	0.035-0.050	0.30-0.40	0.03-0.06

Como se puede observar en la primera columna de la tabla 1, existe una nomenclatura, la americana, la cual representa el grado del hierro nodular. Los primeros dígitos representan la resistencia a la tracción, el segundo par representa el límite elástico y por último se representa el porcentaje de elongación.



Los primeros cinco elementos que muestra la Tabla 1, son denominados elementos de aleación, ya que estos son elementos que siempre estarán presentes en cualquier tipo de hierro colado, aunque claro, pueden estar presentes en diferentes proporciones, de hecho, en algún tipo de hierro la cantidad de cierto elemento de aleación puede ser perjudicial para el desempeño del material, mientras que para otro puede ser beneficioso.

El sexto elemento presente en la tabla es el magnesio, un elemento que como se mencionó anteriormente siempre estará presente en hierros nodulares debido a su capacidad de brindar la morfología esferoidal al carbón grafito. A continuación, se detallarán cada uno de los elementos de aleación y los efectos que tienen estos sobre la matriz y sobre las propiedades de un hierro colado.

Carbono (C): Es el elemento principal en cualquier aleación ferrosa ya que las fases y microconstituyentes presentes en la matriz constan de átomos de hierro y carbono.

Silicio (Si): Este elemento es de suma importancia para hierros con carbón grafito precipitado, tales como el hierro gris, nodular y vermicular debido ya que al ser un elemento grafitizante ayuda

a la nucleación del carbono. Además, es un agente alfégeno, el cual promueve la formación de ferrita.

Manganeso (Mn): Es un agente que promueve la formación de carburos y estabilizador de la perlita, por tanto, aumenta la dureza del material, además es un elemento necesario para contrarrestar el efecto del azufre.

Fósforo (P): Es considerado una impureza no deseada en la fundición, aumenta la fluidez del metal fundido. En la producción de piezas de grandes secciones, el fósforo debe reducirse a alrededor de 0.3% a fin de evitar la porosidad por contracción. También puede producir un intermetálico llamado esteadita que consiste en el eutéctico entre ferrita y fosfuro de hierro (Fe_3P) el cual genera fragilidad al material.

Azufre (S): Este elemento tiende a reaccionar y formar sulfuro de hierro (FeS), un intermetálico que posee un bajo punto de fusión y que puede ocasionar fisuras y fragilidad en caliente. Reduce la fluidez y provoca rechupes y cavidades en piezas fundidas, es perjudicial porque obstaculiza la grafitización, hace la fundición dura y frágil. Obtener un contenido de azufre inferior a 0.02% en el hierro líquido es una necesidad básica para la esferoidización del grafito.

Debido a que el silicio y otros elementos de aleación reducen la cantidad de carbono contenida en el eutéctico se creó el concepto de carbono equivalente que se define como la suma del carbono real presente más la influencia que tienen los elementos silicio y fósforo llamados grafitizantes en cuanto que favorecen la formación de grafito.

$$\%C_{eq} = \%C + \frac{1}{3}(\%Si + \%P) \quad \text{Ecuación (1)}$$

Dónde:

$\%C_{eq}$: carbón equivalente

$\%C$: Porcentaje de carbono

$\%Si$: Porcentaje de silicio

$\%P$: Porcentaje de fósforo

Los elementos aleantes son elementos que no se encuentran en la composición química típica de un hierro colado pero que se adicionan para modificar la matriz, mejorar las propiedades y neutralizar el efecto de otros elementos de aleación. Por ejemplo, para un hierro CADI o hierro nodular austemperizado con carburos, se debe partir de la fabricación por colada de un hierro nodular con carburos y para esto se agregan algunos elementos de aleación como cromo (Cr),

vanadio (V), molibdeno (Mb) y titanio (Ti) debido a que son elementos promotores y estabilizadores de carburos.

También se pueden utilizar otros elementos aleantes como cobre (Cu) y níquel (Ni) que, aunque son elementos grafitizantes, son utilizados debido a que fortalecen la matriz y disminuye la tendencia a formar bordes duros de carburos en este tipo de hierros.

3.1.4.1 Hierro nodular con carburos.

Los hierros nodulares con carburos o CDI por sus siglas en inglés (Carbide ductile iron) son hierros nodulares principalmente con una matriz perlítica y presencia de carburos de hierro o aleados. Estos hierros además de poseer las características propias del hierro nodular como lo es la ductilidad, también poseen una gran resistencia al desgaste debido a la presencia de los carburos.

Normalmente este tipo de hierro es importante debido a que su producción es un paso previo en el proceso de la fabricación del hierro nodular austemperizado con carburos o mejor conocido por sus siglas en inglés CADI (Carbide Austempered Ductile Iron), el cual tiene una gran importancia a nivel industrial debido a sus grandes propiedades físicas brindadas por la matriz ausferrítica, la cual le otorga una excelente tenacidad adicionada a la resistencia al desgaste que aporta la presencia de los carburos.

Para la fabricación de los hierros mencionados anteriormente es importante la adición de elementos promotores y estabilizadores de carburos como lo son cromo, vanadio, manganeso, azufre entre otros y analizar el efecto que estos causan en las fundiciones de hierro.

3.1.5 Proceso de inoculación en fundiciones de hierro

La inoculación es un proceso el cual permite controlar la estructura y las propiedades de la fundición de hierro mediante la formación de núcleos que favorecen la formación de carbono grafito libre en forma, ya sea de hojuelas, nódulos o vermículos.

La inoculación elimina la tendencia al blanqueo y aumenta las características como la resistencia mecánica y la maquinabilidad. En el caso de un hierro nodular incrementa también la densidad de nódulos.

Los principales inoculantes son ferroaleaciones basadas en silicio pero que además contienen otros elementos aleantes que tienen ciertos efectos en la fundición de hierro, como lo son:

Aluminio: Normalmente presente en el ferrosilicio y con bajo efecto de inoculación que debe ser limitado al 1,5% para evitar defectos de "pinholes" en el caso de piezas moldeadas mediante el proceso de moldeo en verde.

Bario: Los inoculantes que contienen Bario son interesantes para tiempos largos de desvanecimiento o de solidificación como es el caso de piezas con grandes secciones. Contenidos de Bario por encima del 3% son innecesarios y pueden provocar generación de escoria.

Calcio: Elemento de potencia de inoculación media a menudo adicionado en combinación con otros elementos como el Aluminio y el Bario. Particularmente interesante para fundición gris con cantidades bajas de azufre (0.03 0.05%) y fundición esferoidal con secciones de tamaño medio.

Estroncio: Los Inoculantes con alrededor del 1% de estroncio son muy efectivos para la fundición gris con medio y alto contenido de azufre y piezas de espesor pequeño. En el caso de la fundición esferoidal los resultados su utilización deberá limitarse a contenidos menores del 1% de Tierras raras en los nodulizantes.

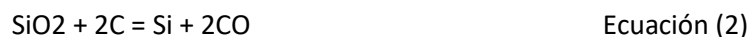
Circonio: Los inoculantes con circonio tienen muy buenas propiedades de inoculación y resistencia al desvanecimiento. Son también muy interesantes como neutralizadores de nitrógeno en piezas con presencia importante de machos.

3.1.6 Mecanismo de Inoculación.

Teoría de contornos de fases o de la burbuja

La Teoría de la Burbuja expone que las burbujas diminutas en el metal líquido, creado por la evolución de gas, son sitios ideales para núcleos que darán lugar al crecimiento de nódulos de grafito. El grafito tiende a cristalizar sobre una superficie como poros, grietas, inclusiones y él puede formarse si su cristalización está protegida por la presencia de alguna especie de contorno de fase como el CO y de no ser así se llega a formar carburo o diamante.

La presencia de los contornos de fase son suministrados por la presencia de las burbujas de óxido de carbono en el metal líquido y que surgen de la reacción:



En el caso de grafito laminar se forman grandes burbujas cuyas superficies se cubren parcialmente con una delgada capa de grafito y la superficie del grafito naciente absorbe pronto el CO del interior desapareciendo la burbuja dando lugar aún grupo irregular de laminillas de grafito con orientación radial algo imprecisa más o menos interconectadas.

Para formar los esferoides de grafito, en el tratamiento se disminuye el contenido de oxígeno hasta un intervalo de 30 a 100 ppm y asimismo el azufre, la inoculación proporciona partículas submicroscópicas activas (centros de nucleación) y debido elementos tenso activos como magnesio se evita el crecimiento en forma de película.

Teoría de la frecuencia de ramificación de las dendritas:

En esta teoría se decía que el crecimiento del esferoide de grafito empezaban como laminillas de grafito similares a las de hierro gris y crecían en forma dendrítica, si la frecuencia de ramificación es baja se forman laminillas y si no por la presencia del esferoidizante (Mg.) la frecuencia se hace grande y las ramas se superponen unas a otras resultando el nódulo de grafito.

Teoría de la descomposición de la Cementita

En los primeros años los tratamientos térmicos eran esenciales para obtener una estructura nodular que estaba totalmente libre del cementita. Por tanto, no es sorprendente que una de las primeras teorías estuviera basada en que los nódulos fueran formados por la descomposición de la cementita. Esta teoría estuvo después de todo, en existencia más de 40 años con respecto a la formación de la hojuela de grafito del hierro gris. Según Morrogh [7], uno de los pioneros en este campo, un nódulo de grafito nunca se formó en la fusión, pero siempre por la descomposición de cementita. [8] Dunphy y Pellini declararon que se forman nódulos en la vecindad de las dendritas existentes, poco antes del comienzo de la reacción eutéctica. Se forman regiones locales de metal fundido súper saturado cerca de los brazos dendríticos y es en estas regiones locales líquidas que forman los nódulos. Más allá del crecimiento de los nódulos, tiene lugar por la descomposición del cementita, que se forma alrededor del nódulo.

Teoría de la energía superficial

La presencia de elementos activadores en la superficie como el silicio (tensoactivos) que en el caso de hierros tiende a deshacer la reacción de Fe_3C dejando al carbono libre, este crece en forma de laminillas grafito de acuerdo con la estructura cristalográfica y con la fuerza de la cohesión que existe dentro de una pared a otra del plano basal, sin embargo, con la presencia de elementos esferoidizantes como el magnesio o calcio, la dirección de crecimiento se acelera y crece perpendicular al plano basal. Se cree que con la minimización de elementos como el azufre y oxígeno, la absorción de los elementos esferoidizantes es por los planos prismáticos de cristal de grafito y se ha demostrado que la energía interfacial es mayor entre el hierro con grafito esferoidal que entre el líquido y el plano basal. Este fue un modelo sugerido por Double y Hallawell. [6]

3.1.7 Métodos de inoculación:

Existen diversos métodos de inoculación del hierro colado, los cuales se describen a continuación.

- 1) *Inoculación Temprana o inicial*: Se lleva a cabo al momento de vaciar el metal líquido del horno de inducción o de cubilote a la olla de colada. Se puede adicionar de varias maneras (Fig. 5)
 - a) Inoculante a granel mediante un dispensador
 - b) Inoculante a granel mediante inyección con aire comprimido
 - c) Inoculante en hilo, suministrado mediante un tambor giratorio

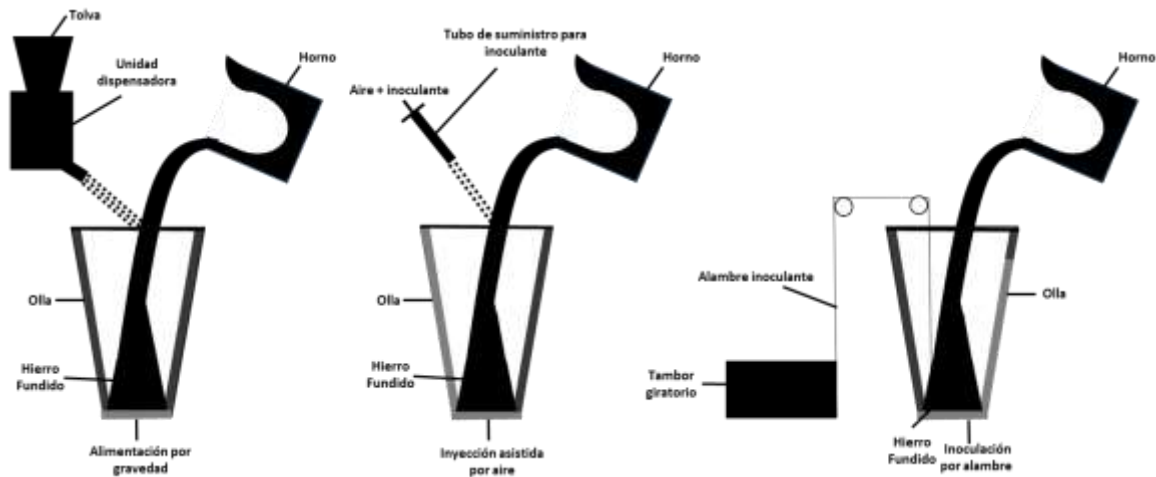


Fig. 5 Esquema de variantes de inoculación temprana

- 2) *Inoculación Tardía o post-inoculación*: Este método de inoculación se presenta cuando se vacía a moldes. Este método puede presentar un grado uniforme de nucleación
- 3) *Inoculación dentro del molde*: En la fabricación del molde se diseñará una cámara de reacción donde se introducirá el inoculante (Fig. 6). También se pueden introducir insertos que se disolverán con el metal fundido.

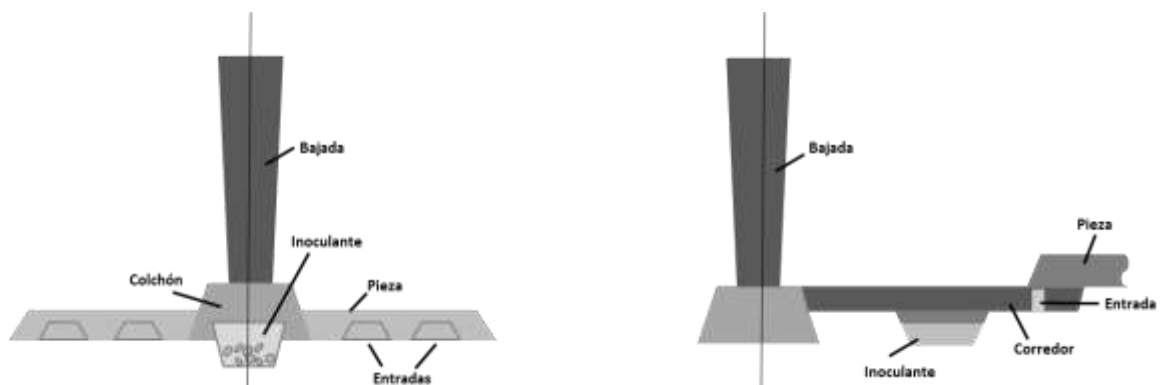


Fig. 6 Esquemas de insertos y cámara para inoculación en el molde

3.1.8 Efecto del Silicio sobre la microestructura.

Como las ferroaleaciones a base silicio son los principales inoculantes utilizados, es importante notar el efecto que tiene este elemento en las fundiciones de hierro.

El silicio es un elemento grafitizante que además de promover la formación de este, distribuye homogéneamente el carbón grafito libre.

El efecto grafitizador del silicio se puede explicar observando como modifica las temperaturas eutécticas en los diagramas estable y metaestable. (Fig. 7) La separación de ambas temperaturas da lugar a que la curva de solidificación típica de las aleaciones hipoeutécticas permita completar la solidificación sin que se haya atravesado la línea eutéctica metaestable y así obtener una estructura ausente de cementita

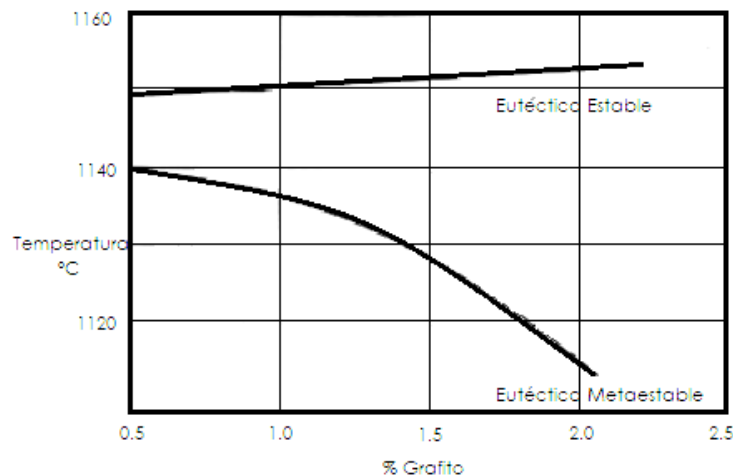


Fig. 7 Efecto del silicio en las temperaturas eutécticas estable y metaestable

Es evidente que la velocidad de enfriamiento juega un papel fundamental en este proceso, y eso puede llevar a variar el contenido de silicio en el caso de tener espesores delgados o bien a utilizar otras técnicas localizadas para minimizar las velocidades en esos puntos.

Además, algunos autores (Krause [1969], Janowak [1982] entre otros) plantean que el silicio disminuye la solubilidad del carbono en la austenita y favorece la difusión del carbono, por lo que promueve la formación de grafito a partir de la descomposición de los carburos primarios.

También se puede mencionar la propiedad alfégena que posee el Silicio. Esto quiere decir que la adición de este elemento promoverá la fase ferrita (α) en la microestructura del hierro colado como se muestra en la figura 8.

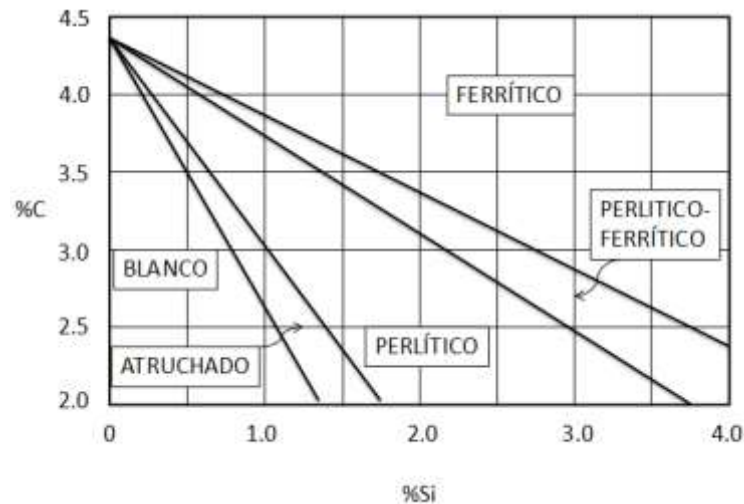


Fig. 8 Efecto del balance de C – Si en la microestructura de los hierros colados

Con esto, se puede hacer una determinación del carbono equivalente y a su vez del nivel de inoculación óptimo para así obtener la matriz y fases deseadas en un hierro colado, sin tomar en cuenta la adición de otros elementos aleantes que puedan tener efectos diversos como lo es el caso del Vanadio, el cual se abordará más adelante.

3.1.9 Efecto del Vanadio

El vanadio es un elemento que se utiliza en las fundiciones de hierro debido a su capacidad de aumentar propiedades como lo son la resistencia a la tensión y la resistencia al desgaste mecánico.

Esto es gracias a que el vanadio es un fuerte estabilizador y promotor de carburos y a su vez es un estabilizador de perlita y un inhibidor de ferrita.

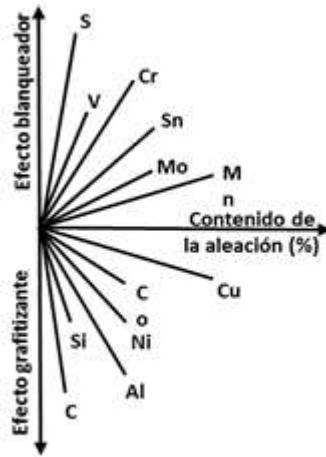


Fig. 9 Potencial comparativo de grafitización y blanqueo de diversos elementos [9]

Como se puede notar en la figura 9, el vanadio es un fuerte elemento “blanqueador” y de igual modo antigrafitizante después del azufre, pero este último no se puede adicionar a una fundición de hierro nodular debido a su capacidad de formar intermetálicos que fragilizan el metal, sin mencionar que reacciona en gran manera con el magnesio, elemento necesario para la fabricación de dicho hierro.

El vanadio influye en el equilibrio de las temperaturas eutécticas del diagrama estable (Fe – Cg) y metaestable (Fe – Fe₃C) acortando la distancia entre ambas temperaturas favoreciendo la formación de cementita e impidiendo la formación de carbón grafito libre. La figura 10 muestra el efecto de algunos aleantes en el desplazamiento de la temperatura eutéctica estable y metaestable.

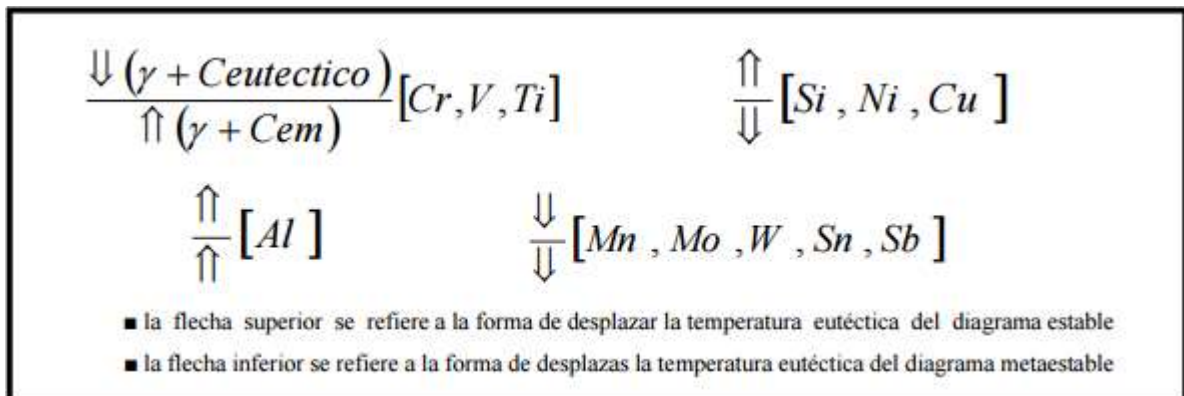


Fig. 10 Efecto de algunos aleantes en el desplazamiento de la temperatura eutéctica estable y metaestable. [10]

El vanadio es capaz de segregar hasta las últimas áreas en solidificar, lo que genera carburos altamente aleados como lo pueden ser VC o V₃C₄, los cuales son más estables y difíciles de disolver que los carburos ledeburíticos que lleguen a precipitar.

Se debe tomar en cuenta que este trabajo está enfocado a la fabricación de hierros CADI por lo que la adición del vanadio es fundamental, ya que se generarán carburos estables que en principio no se disolverán en la etapa de austenización cuando se lleve a cabo el tratamiento de austemperizado para promover la formación de una matriz de ausferrita con carburos sin disolver.

3.1.10 Velocidad de enfriamiento.

Un factor importante para la fabricación de hierros colados es la velocidad de enfriamiento, ya que, dependiendo si esta es alta o baja definirá si el hierro obtenido será un hierro blanco o un hierro gris.

Si la velocidad de enfriamiento es alta seguramente se obtendrá un hierro blanco, debido a que no se tiene el tiempo suficiente para que el carbón grafito nucleee y precipite, incluso si se tiene elementos grafitizantes como silicio o cobre no se puede garantizar la producción de un hierro gris o nodular.

En cambio, si la velocidad de enfriamiento es baja el carbono grafito tiene el tiempo suficiente para precipitar a pesar de que no se haya adicionado ningún elemento grafitizante; en ese caso la cantidad de grafito será muy baja en comparación a un hierro al cual se le haya agregado un elemento con esta capacidad como el silicio.

Un factor que puede afectar a la velocidad de enfriamiento es el material con el que sea fabricado el molde ya que si este tiene una alta capacidad calorífica el metal líquido vertido en este se enfriará de manera más rápida. Otro factor importante es la geometría de la pieza. Secciones delgadas solidificarán más rápido a diferencia de las secciones con mayor espesor de la pieza. Esto si no es bien controlado puede ocasionar que tengamos zonas de la pieza con mayor cantidad de carbono grafito precipitado y zonas con carburos en donde probablemente no sean deseados.

3.1.11 Análisis Térmico

El análisis térmico es un registro y estudio de las temperaturas por las que pasa una colada, desde el momento en el que es vaciado hasta que solidifica y se enfría totalmente el metal. Estos se llevan a cabo mediante curvas de enfriamiento obtenidas con la ayuda de un software que registran la temperatura en función del tiempo mediante termopares instalados previamente en el molde a vaciar.

Este análisis es de gran importancia en el estudio de las fundiciones ya que nos puede ayudar a determinar temperaturas de transición de las fases, tanto para metales puros como aleaciones.

Como base, analizaremos un caso típico de una curva de enfriamiento en la cual podemos localizar importantes puntos como el inicio de la solidificación, el subenfriamiento, la recalcencia y el final del proceso de solidificación, mostrado a continuación en la Figura 11.

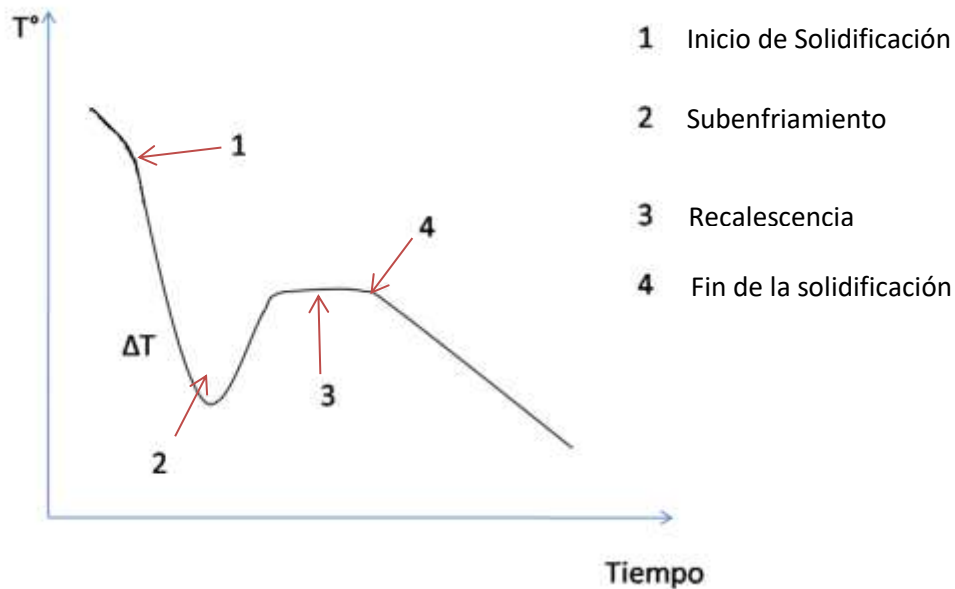


Fig. 11 Curva de enfriamiento típica para un metal puro o aleación

El subenfriamiento es importante analizarlo. En este se presenta un ΔT en el que la temperatura vuelve a incrementar, esto ocurre ya que cuando existe suficiente sólido formado, éste libera una cantidad apreciable de calor latente de transformación, lo que eleva la temperatura del material. Es importante analizar el subenfriamiento en el caso de los hierros al carbono ya que este, si rebasa la línea de la temperatura eutéctica metaestable (TEM) es posible la formación de carburos. Además uno de los efectos de la inoculación es abatir dicho subenfriamiento, lo que en ciertos hierros grises o nodulares es de suma importancia.

3.2 CORROSIÓN

3.2.1 Definición

La corrosión es el deterioro indeseable de un metal o de una aleación a consecuencia de la interacción que tiene el material ante un ambiente con el cual se puede obtener una reacción química o electroquímica. Lo dicho anteriormente concluye en una pérdida o disminución de las propiedades del material expuesto.

Para estudiar el fenómeno de la corrosión se deben involucrar algunos factores importantes cómo: las características estructurales del metal, la naturaleza del ambiente y las reacciones que ocurren en la interface del metal con el ambiente. Los factores más importantes que deben ser considerados de manera resumida son los siguientes:

- Metal o aleación: La composición, la estructura atómica, propiedades mecánicas (tensión, compresión y fatiga) y la heterogeneidad macroscópica y microscópica.
- Ambiente: La naturaleza química, concentración de las especies reactivas, impurezas perjudiciales, la presión y la temperatura.
- Interface metal /ambiente: La cinética de oxidación del metal, cinética de reducción de las especies en la solución, la naturaleza y la localización de los productos de la corrosión; crecimiento y disolución de la capa.

Tomando en cuenta lo anterior se puede notar que la corrosión es compleja, debido a que sus mecanismos abarcan varios fenómenos físicos, químicos y metalúrgicos, como lo son, la electroquímica, transferencia de masa, transferencia de energía, bacteriología, comportamiento mecánico, entre otros.

En términos de simplicidad se puede considerar que el principio que gobierna el comportamiento de los metales en ambientes específicos es una reacción química heterogénea que ocurre en la interface del metal con un no metal, la cual involucra al metal mismo, como uno de los reactivos. Por lo tanto, la corrosión puede ser expresada por una simple reacción química:



Donde A es el metal y B es el no metal del ambiente, los cuales son los reactivos, mientras que C y D son los productos de la reacción. Uno de los productos de la reacción (por ejemplo C) pueden ser los óxidos provenientes del metal, mientras que D serían los productos reducidos del no metal.

En la interacción de un metal con un no metal bajo condiciones específicas del ambiente, la naturaleza química del no metal, las propiedades físicas y químicas de los productos de la reacción y las condiciones ambientales como lo son temperatura, presión, viscosidad, velocidad, etc., son claramente importantes para determinar la forma, el grado y la velocidad de reacción. La heterogeneidad asociada con el metal puede ser clasificada como atómica, microscópica (visible bajo microscopios ópticos) y macroscópicas. Como se muestra a continuación en la Tabla 2:

Tabla 2. Heterogeneidad asociada con el material.

Atómico	Microscópico	Macroscópico
Sitios dentro de una capa superficial (sitios normales), los cuales varían de acuerdo al plano cristalino particular.	Límites de grano. Normalmente son más reactivos que el interior del grano.	Límites de grano.
Sitios en los bordes de capas parcialmente completas.	Fases metálicas en caso de aleaciones.	Discontinuidades en la superficie del metal.
Defectos puntuales en la capa superficial como las vacancias		Pares bimetálicos de metales distintos.
Dislocaciones en la capa superficial.		Factores geométricos (diseño, Crevice y contacto con materiales no metálicos).

3.2.2 Clasificación de los procesos de corrosión

La corrosión puede afectar de diversas maneras al metal dependiendo de la naturaleza y las condiciones ambientales predominantes por lo que se optó por clasificarlos en varias formas o tipo de corrosión como se muestra en la figura 12

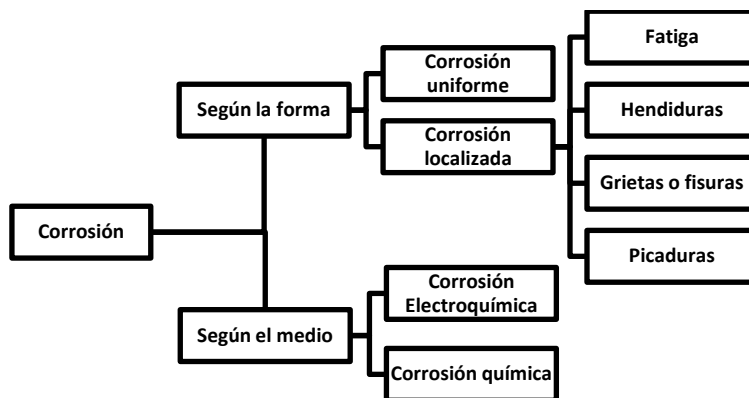


Figura 12 Clasificación de los tipos de corrosión

3.2.3 Clasificación según la forma

3.2.3.1 *Corrosión uniforme.*

En este tipo de corrosión todas las áreas son corroídas o atacadas de manera homogénea. Algunos ejemplos de esto son la oxidación, la disolución activa en medio ácido, la oxidación anódica y la pasivación

3.2.3.2 *Corrosión localizada.*

En este tipo de corrosión ciertas áreas del metal son atacadas o corroídas en mayores grados que en otras zonas debido a la heterogeneidad del material, el medio ambiente al que es sometido o a la estructura geométrica. El ataque puede variar de ser ligeramente localizada a presentar picaduras. La corrosión por Crevice es un ejemplo de corrosión localizada en la cual se presenta únicamente en los resquicios que forme la geometría del metal.

3.2.3.3 *Corrosión por Picaduras.*

Este es un tipo de corrosión altamente localizada en áreas específicas resultando con pequeños puntos que penetran en el metal hasta poder perforarlo. Como ejemplo se encuentra la picadura en metales pasivados como los aceros inoxidable, aleaciones de aluminio, etc. Además, este fenómeno ocurre en presencia de iones específicos como el ion cloruro (Cl⁻).

3.2.3.4 *Corrosión por fatiga*

Se conoce como corrosión bajo tensiones. Se presenta cuando un metal está sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y de tensiones mecánicas de tracción. Se forman fisuras que pueden ser intergranulares o transgranulares y que se propagan hacia el interior del metal, se puede llegar hasta la fractura del metal. La velocidad de propagación oscila en general entre 1 y 10 mm/hora.

3.2.4 Corrosión en hierros colados en medios naturales.

Debido a que las piezas existentes de hierro colado son normalmente de secciones pesadas, los ataques de corrosión relativamente de menor grado que son asociados a la corrosión atmosférica no constituyen un problema, por lo que no existen grandes cantidades de trabajo e investigación para combatir este fenómeno. Uno de los trabajos más extensos en este tema lo hizo A.S.T.M. en 1958 y los resultados se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Datos de corrosión atmosférica obtenidos por A.S.T.M. [g/m²d]

Locación		Rural			Marino			Industrial		
Duración (Años)		1	3	12	1	3	12	1	3	12
Metal	Condición									
H.N. ferrítico	Colado	0.90	0.36	0.11	1.51	0.85	0.72	1.29	0.51	0.17
	Maquinado	0.56	0.31	0.09	0.90	0.63	0.60	0.88	0.36	0.12
H.N. perlítico	Colado	0.62	0.30	0.10	0.96	0.53	0.37	1.15	0.43	0.15
	Maquinado	0.50	0.22	0.07	0.82	0.47	0.27	0.70	0.30	0.10
Hierro maleable >0.1%S	Colado	0.75	0.40	0.15	1.41	1.11	0.75	1.53	0.70	0.20
Acero dulce	Laminado	0.97	0.52	0.23	3.02	2.01	1,38	1.75	0.81	0.27

3.2.4.1 Corrosión por medio de suelos.

Debido a que uno de los grandes usos del hierro colado es la fabricación de tubería, el problema de la corrosión de estructuras enterradas es de gran importancia. La corrosión observada en una tubería enterrada en el suelo es el resultado de dos efectos por separado:

1. Interacción del metal con electrolitos presentes en el suelo.
2. Desarrollo de una celda galvánica a muy grande escala, debido, por ejemplo, a las variaciones en la concentración de sal, disponibilidad de oxígeno de un punto a otro a lo largo de la tubería o la presencia de corrientes eléctricas presentes de manera accidental

En un programa extensivo de pruebas de suelos llevada a cabo por la Oficina nacional de estandarización en Estados Unidos entre 1922 y 1955, muchas características de suelos fueron medidas pero solo uno daba una correlación útil con la agresividad de los suelos y esa era la resistividad. Incluso esta correlación es pobre, pero en el Reino Unido se asume que todos los suelos que tienen una resistividad de alrededor de 3000Ω.cm no son agresivos, mientras que suelos que tienen una resistividad menor son proporcionalmente más corrosivos.

3.2.5 Corrosión de hierros colados por ambientes industriales

3.2.5.1 Corrosión por ácidos

En general, el hierro gris sin alear o el hierro blanco no poseen una resistencia útil a soluciones de minerales ácidos. En varias disoluciones acidas la presencia de aire, o de otros agentes oxidantes como lo son algunas sales, aparentemente incrementan la velocidad de corrosión. Si la velocidad de corrosión se encuentra por debajo de 0.25 mm/y en soluciones moderadamente aireadas, es imprudente exceder una concentración total de ácido de 0.001 N independientemente del ácido en cuestión.

En el caso de los ácidos minerales como el ácido sulfúrico, nítrico y fosfórico son muy agresivos y la velocidad de corrosión, en un hierro sin elementos aleantes, aumenta gravemente a centímetros por año en algunos casos. Mientras que, en el caso de soluciones de ácidos orgánicos, el ataque a hierros colados es de manera que no perjudica al material, sin embargo, la temperatura puede ser un factor que aumente la agresividad de este medio.

Las soluciones salinas también pueden ser un medio corrosivo, pero esto depende de la naturaleza de los iones presentes en la solución. Las sales que dan una reacción alcalina retardarán la corrosión del hierro en comparación con la corrosión de agua pura, y aquellas sales que dan una reacción neutra normalmente no aumentara la velocidad de corrosión apreciablemente, excepto en caso de que se incremente la conductividad de la solución en comparación con agua, la cual llega a permitir efectos galvánicos.

Los cloruros son peligrosos debido a la capacidad de los aniones de penetrar barreras impermeables que proveen los productos de corrosión.

3.2.5.2 Corrosión bajo tensión.

Un hierro colado no es afectado por fracturas de corrosión, aunque se ha sugerido que esto puede suceder a hierros nodulares expuestos a fuertes soluciones alcalinas. Los hierros expuestos a condiciones de tensión cíclica (fatiga) pueden sufrir de corrosión bajo tensión.

Por su naturaleza es difícil dar valores absolutos de resistencia a la corrosión por fatiga ya que esta depende de varios factores como la duración y la frecuencia de los ciclos y la agresividad del medio al que es expuesto. En un estudio se expusieron algunos especímenes de hierro en una máquina de fatiga Wöhler siendo rociados con agua mineralizada, solución de cloruro de sodio al 3% y agua desmineralizada mezclada con algunos inhibidores, utilizando una frecuencia cíclica de alrededor de 3000 ciclos/min y una duración de cincuenta millones o cien millones de ciclos. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4 Limites elásticos por corrosión bajo tensión [MN/m²]

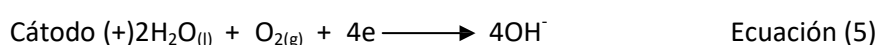
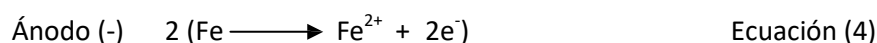
	Aire	Agua	Solución NaCl 3%
Hierro gris Perlítico	126	100	39
Hierro gris ferrítico	93	77	23
Hierro nodular Perlítico	270	224	46
Hierro nodular ferrítico	208	178	46

Debido a esto se encontró que la corrosión por fatiga debida al agua en spray pudo ser eliminada o mitigada por algunos de los sistemas inhibidores examinados, pero fue aparentemente más fácil disminuir el daño en hierros grises que en el hierro nodular los cuales solo se inhibieron gracias a una solución de cromato de potasio a 0.25%, se sugiere que esto se debe a la ineficacia de otros sistemas para mantener una capa pasiva continua en el hierro.

3.2.6 Mecanismo de reacción

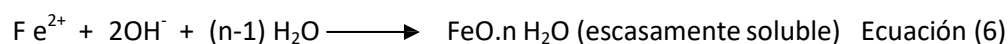
Debido a los puntos de diferente potencial que se encuentran sobre la superficie (micro electrodos), el trozo de Fe junto con el medio agresivo se convierte en un gran conjunto de micro pilas.

Reacciones que ocurren en los electrodos de estas micro pilas:



Reacciones primarias.

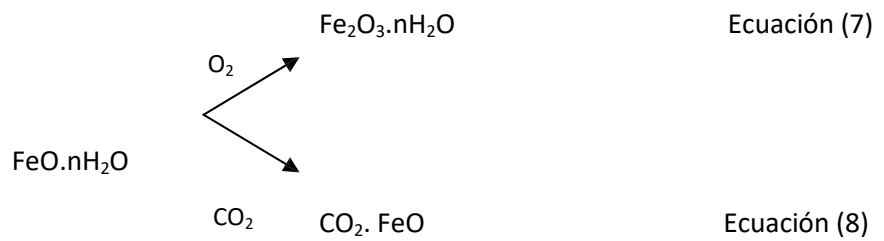
Los iones Fe^{2+} y OH^- generados en diferentes puntos de la superficie de contacto metal-solución acuosa se desplazan en sentidos opuestos en un medio que además tiene gas oxígeno, y en las zonas en que se encuentran forman óxido hidratado (hidróxido) de Fe(II).



Las sustancias que como el hidróxido de Fe(II) resultan de la primera de una serie de reacciones que comienzan con la combinación del catión con el anión disponible se llaman productos inmediatos de la corrosión.

Reacciones secundarias.

En una oxidación interior, ajena al proceso de corrosión electroquímica en sí el “hidróxido” de Fe(II) se oxida a “hidróxido” de Fe(III). A continuación, ambos hidróxidos irán absorbiendo paulatinamente CO_2 del medio agresivo, produciéndose carbonato de hierro. El depósito o mancha de “hidróxidos” y “carbonatos” de hierro se denominan herrumbre.

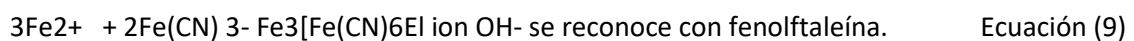


Si el medio agresivo contiene otros aniones fuera del anión hidróxido, por ejemplo, cloruros o sulfatos (ambos se hallan en el agua de mar) se formarán también como productos las correspondientes sales de Fe.

La capa formada puede ser débil o porosa o bien adherente y protectora. En el caso del Fe las capas de herrumbre formadas no son lo suficientemente protectoras (se rompen y despegan fácilmente) y el metal sigue siendo corroído. No ocurre esto por ejemplo con Al, Zn, Cr, etc. o algunas de sus aleaciones en que la capa de óxido formada resulta realmente protectora.

Se advierte que el área catódica es de mayor aeración que el área anódica, y como la capa de herrumbre generada por corrosión actúa como barrera entre el metal subyacente y el oxígeno del medio agresivo, resulta que la corrosión genera un área de superficie metálica poco expuesto al aire. De aquí, pues que la corrosión produce otra área anódica con lo que se renuevan las condiciones necesarias para que opere el mecanismo electroquímico antes descrito, es decir, la corrosión se propaga. Reconocimiento de los productos finales:

El ión Fe^{2+} se reconoce con hexacianoferrato (III) de potasio con el que da un compuesto azul (precipitado) hexaciano ferrato (III) de Fe (II)



3.3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA DETERMINAR LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

3.3.1 Potencial a circuito abierto (PCA)

Es conocido que, no existe forma de medir la diferencia de potencial en la interfase metal-solución, pero sí es posible, hacerlo frente a otra interfase que se la denomina electrodo de referencia. De este modo, tomando arbitrariamente el potencial del electrodo de referencia igual a cero, se tiene una escala de medición de potenciales metal-solución. El electrodo al cual se le ha asignado un potencial igual a cero es el electrodo de hidrógeno.

Cabe recalcar que, en la práctica, el uso del electrodo de hidrogeno resulta muy engorroso, por esta razón es común el usar otros electrodos de referencia, cuyo potencial respecto a dicho electrodo es bien conocido. A continuación, se detalla en la tabla 5 una lista de los electrodos comúnmente utilizados, junto con el potencial de cada uno con respecto al electrodo estándar de hidrogeno.

Tabla 5. Valores de potencial para electrodos de referencia, tomando como referencia al SHE

Electrodo	Reacción de Media Celda	Potencial V vs. SHE
Mercurio/Sulfato Mercuroso	$\text{HgSO}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-} +$	- 0.615
Cobre/Sulfato de Cobre	$\text{CuSO}_4 + 2\text{e}^- = \text{Cu} + \text{SO}_4^{2-}$	- 0.318
Calomel Saturado (SCE)	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	- 0.241
Plata/Cloruro de Plata	$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	- 0.222
Hidrogeno Estándar (SHE)	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0.000

3.3.2 Polarización

Dado que el proceso de corrosión electroquímica corresponde a los procesos que tienen lugar en los electrodos de una pila galvánica, corresponde conocer los potenciales de los mismos cuando a través de ellos circula corriente, es decir cuando el circuito se ha cerrado (pila cortocircuitada).

La determinación de los potenciales de los electrodos de una pila cuando por ellos circula corriente muestra que dichos potenciales varían apreciablemente. Esta variación en el potencial de los electrodos cuando se hace circular corriente por los mismos se conoce como *polarización*. Es decir que la polarización es el cambio en el potencial de un electrodo a medida que la corriente fluye de o hacia él.

Existen diversas causas de la polarización entre ellas se considera:

a) Concentración iónica localizada en las zonas anódicas y catódicas aumentada o disminuida debido a que la difusión de iones en un medio líquido es lenta.

b) Películas de superficie. Las películas de superficie pueden estar presentes desde antes del instante en que el metal y medio se pongan en contacto, pero también pueden formarse posteriormente como productos de las reacciones de corrosión.

Las sustancias que las constituyen pueden ser sólidas (por ejemplo: un producto anódico insoluble, digamos, un óxido) o gaseosas (por ejemplo: películas o aún burbujas de gases como oxígeno o hidrógeno). Estas películas disminuyen o impiden la difusión de iones o sustancias sin carga que forman parte de las reacciones de corrosión (por ejemplo: la llegada de gas oxígeno).

Si el electrodo se recubre completamente por una película de este tipo, la corrosión ya no puede proseguir y entonces se dice que el metal está *pasivados*

c) Existen otras causas de polarización y las cuales suelen actuar simultáneamente y la contribución individual de cada una de ellas no es fácil de estimar.

3.3.1 Curvas de polarización (CP)

Otro tipo de curva de polarización es la determinada curva potencioestática, para obtenerlas se lo hace aplicando un potencial constante y determinando la forma en la que varía la corriente. Estas curvas potencioestática requieren un equipamiento más complejo que las anteriores, pero son las que encuentran mayor aplicación en los estudios de corrosión de metales.

Las curvas de polarización muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (relaciones i vs. E). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado.

Otra forma de determinar la relación i - E es aplicando un potencial constante y determinando la forma en que varía la corriente. En la figura 2.2 se muestran las formas posibles que puede tomar una curva de polarización anódica

Si la sobretensión es pequeña se suele observar una relación lineal entre la sobretensión y el logaritmo de la corriente. Como se puede observar en la figura 13 en la zona 1-2 se dice que el metal se disuelve en forma activa.

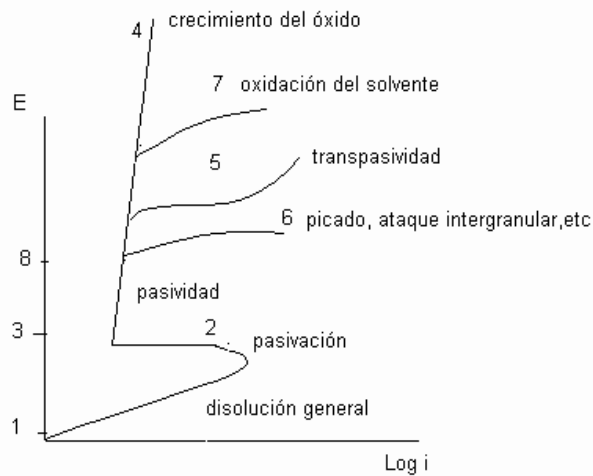


Fig. 13. Curvas de polarización anódica. (E-log i).

En la zona 2-3 aparece una zona de pasividad (sobre el metal se forma una película muy delgada de óxido que dificulta su disolución). Si la película pasivante es aislante, al aumentar el potencial el óxido pasivante irá aumentando su espesor sin que se note un aumento importante de la corriente, es la zona 3-4. (por ejemplo: Al, Zr, Te, etc). Se dan otros casos en que ocurren otros fenómenos como los indicados por las curvas 5, 6, 7. Curva 5: cuando la película pasivante está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles, se nota también un aumento de la corriente acompañada por disolución del metal. Este fenómeno se conoce como transpasividad, y lo presentan elementos tales como el cromo, o el manganeso, así como las aleaciones de que forman parte. Curva 6: por encima de cierto potencial cuando hay presentes ciertos iones "agresivos" cloruros, nitratos, bromuros, etc. La película pasivante puede perder estabilidad y se produce un fenómeno de corrosión localizada, el picado y lo presentan metales tales como el hierro, cromo, etc. (El picado crea problemas muy serios). Curva 7: Si el óxido es buen conductor de electrones una vez alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, la solución comenzará a descomponerse y se notará aumento en la corriente de corrosión. Si el potencial se puede mantener entre los valores 3 y 8 la corrosión será despreciable y se dice que hay protección anódica. Por debajo de 1 también la corrosión se torna imposible.

Las características más frecuentes de las curvas de polarización catódica es la presencia de corriente límite como se encuentra indicada en la figura 14:

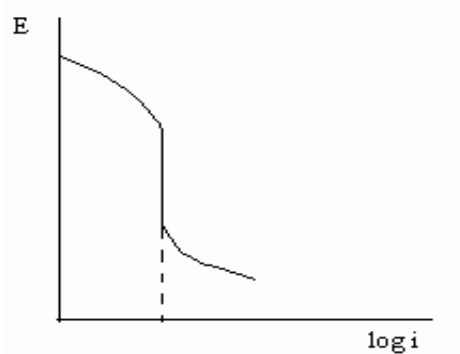


Fig. 14. Curvas de polarización catódica. (E-log i).

3.3.2 Resistencia a la polarización (Rp)

La técnica electroquímica resistencia a la polarización (Rp), fue desarrollada por Stern- Geary, la cual consiste en desplazar ligeramente el sistema (proceso de corrosión) de su potencial de equilibrio (Ecorr), a otro valor de potencial en un intervalo que incluye las direcciones anódicas y catódicas de una reacción redox, registrándose las variaciones de potencial ΔE y de corriente ΔI en el sistema. La técnica Rp se utiliza para medir las velocidades de corrosión, generalmente expresadas mm/año. La ecuación para el cálculo de la velocidad de corrosión desarrollada por Stern y Geary toma el nombre de los investigadores y se presenta en la ecuación

$$i_{corr} = \left(\frac{\Delta i_{app}}{2.3 \Delta E} \right) \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \quad \text{Ecuación (10)}$$

Ordenando

$$i_{corr} = \left(\frac{1}{2.3 R_p} \right) \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \quad \text{Ecuación (11)}$$

Donde Rp es la resistencia a la polarización ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), asignado por $\partial E / \partial i$ en $t = \infty$ y ΔE tiende a 0.

La ecuación de Stern y Geary establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión i_{corr} , es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización, la constante B sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel. Queda claro a partir de esta relación, que es indispensable la

existencia del comportamiento Tafeliano en el sistema electroquímico, para que la ecuación sea aplicable. Otra forma de ver la resistencia a la polarización es a través de un circuito eléctrico (Figura 15) para simular la corrosión de la interfase del metal y la solución. La suma de las resistencias óhmica de la impedancia resultante más el capacitor, dan como resultado la resistencia a la polarización, ya que, estos son valores conocidos. La relación que se da por la tasa de pérdida de material por la corrosión puede ser un poco alta, pero esto puede ser corregido a través del uso de la electroquímica.

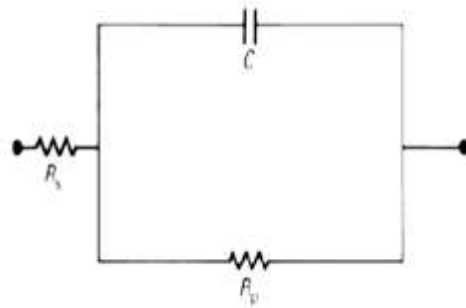


Figura 15. Modelo de un circuito eléctrico que simula de forma simple las resistencias entre el metal, electrolito e interfase. R_s es la resistencia de la solución, R_p la resistencia a la polarización, C es la capacitancia de la doble capa

3.3.3 Teoría del potencial mixto

Consideramos 2 procesos no competitivos que se desarrollan simultáneamente sobre la superficie del electrodo:



Cada uno es caracterizado por su potencial de equilibrio termodinámico e_{1t} y e_{2t} y por su curva de polarización (ver figura 16):

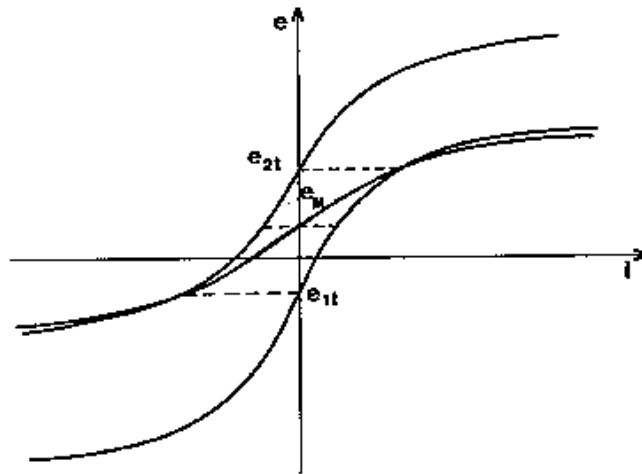


Fig. 16. Curva de potencial mixto

Sobre la base de la regla de aditivita, la curva de polarización global es la resultante de la suma de las dos reacciones.

3.3.1 Densidad de corriente y Velocidad de Corrosión

Densidad de corriente y velocidad de corrosión Está claro, que existe una relación entre la velocidad a la cual transcurre una reacción electroquímica (r) y la densidad de corriente involucrada (i):

$$r = \frac{i}{n \cdot F} \quad \text{Ecuación (14)}$$

Donde i está expresada en A/cm, F en Coul/equiv y n en equiv/mol, la velocidad de la reacción electroquímica (r), estará dada en moles/(cm²*s)

Esta velocidad de reacción puede ser transformada en velocidad de corrosión (w) o de pérdida de peso (en términos de masa disuelta por unidad de área expuesta al electrolito y por unidad de tiempo), multiplicándola por la masa atómica (A) del elemento en cuestión:

$$w \left[\frac{g}{cm^2 \cdot s} \right] = \frac{i \left[\frac{A}{cm^2} \right] \cdot A \left[\frac{g}{mol} \right]}{F \left[\frac{C}{eq} \right] \cdot n \left[\frac{eq}{mol} \right]} \quad \text{Ecuación (15)}$$

En electroquímica, al cociente A/n se lo denomina Peso equivalente electroquímico (PE) del elemento y tiene unidades de g/equiv. Cuando se trata de una aleación, el Peso equivalente electroquímico de la misma se calcula como:

$$P E = \sum \frac{f_i * A_i}{n_i} \quad \text{Ecuación (16)}$$

Donde f_i , A_i y n_i son la fracción atómica en la aleación, la masa atómica y el número de electrones intercambiados de cada elemento i de la ecuación.

Así, la ecuación (14) se transforma en:

$$W = \frac{i * P E}{F} \quad \text{Ecuación (17)}$$

Cuando se desea transformar la velocidad de pérdida de peso por unidad de área, en términos de velocidad lineal del ataque corrosivo (en longitud por unidad de tiempo), a la expresión (15) se la divide por la densidad del elemento o la aleación en cuestión:

Conocida la densidad de corriente (intensidad de la corriente) a que se disuelve un metal, es posible calcular la velocidad de corrosión del mismo expresada como

$$v \left[\frac{cm \ g}{s} \right] = \frac{i \left[\frac{A}{cm^2} \right] * A \left[\frac{g}{mol} \right]}{F \left[\frac{C}{eq} \right] * n \left[\frac{eq}{mol} \right] * \rho \left[\frac{g}{cm^3} \right]} \quad \text{Ecuación (18)}$$

4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se fabricó un hierro nodular grado 120-90-02 en horno de inducción con capacidad máxima de 100 kg utilizando chatarras de hierro gris y de acero con alto contenido de manganeso. Se utilizaron también ferroaleaciones como material de ajuste (FeSi, FeV, FeMn) además de recarburante.

Se fabricaron piezas tipo bloque “Y” sección mediana con 3 niveles diferentes de inoculación (0.1, 0.2 y 0.3) y con un nivel de vanadio de 1% vaciados en moldes de Silicato - CO₂.

Se colocaron dos termopares en cada bloque, uno a un centímetro de la pared y otro a la mitad del bloque y se registró con ayuda de un adquisidor de datos las curvas de enfriamiento de dichos bloques.

Se determinó un análisis metalográfico, pasando previamente por una preparación y con dicho análisis se evaluó la calidad microestructural (densidad de nódulos, tamaño de nódulo, nodularidad, matriz, presencia y caracterización de carburos)

4.1.1 Fabricación de moldes y termopares.

- Se preparó la mezcla de arena utilizando arena sílice con un AFS 90-100 y silicato sódico hidratado.
- Se moldeó en una caja especialmente fabricada para bloques en “Y”, utilizando un modelo de madera, incluyendo tina de bajada y sistema de colada.
- Posteriormente se insufla CO₂ con un flujo de $5 \frac{L}{min}$ hasta que la rigidez del molde sea total.
- Fabricación de moldes con arena en verde en forma de lingoteras para el metal sobrante.
- Se fabrican dos termopares tipo k para cada pieza que van a ser ubicados, uno a 1 cm de las paredes y otro al centro del bloque (mostrados en la figura 17).

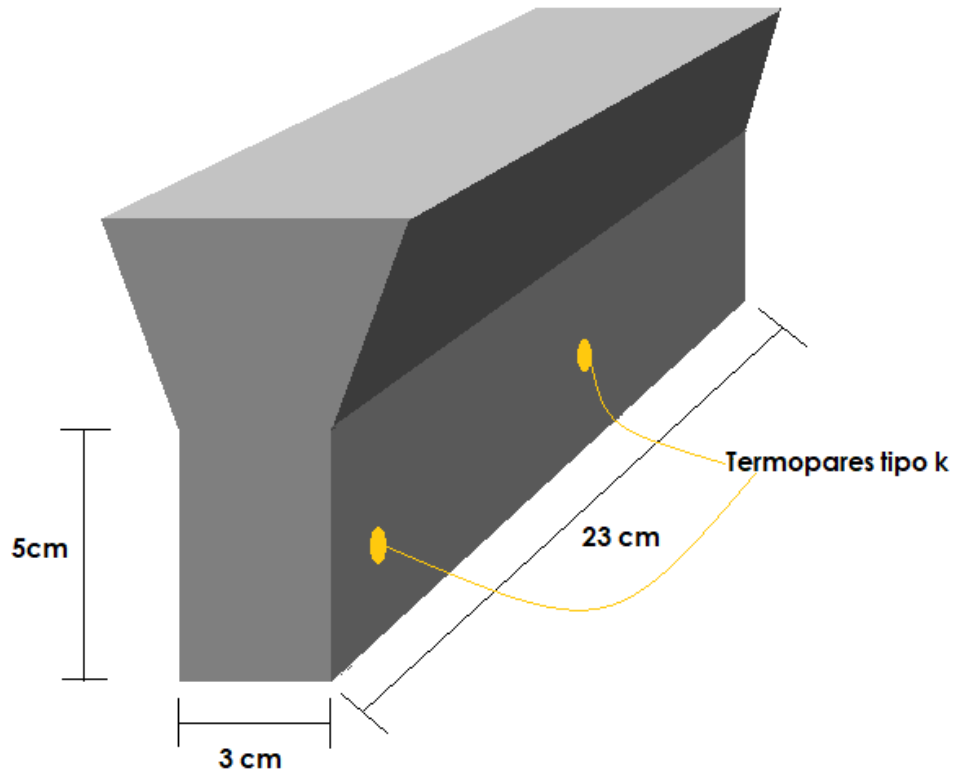


Figura 17. Diagrama de bloque en "Y"

4.1.2 Preparación de materia prima

Se fabricaron bloques en "Y", con un peso aproximado de 9kg por pieza colada, utilizando 3 niveles de inoculación distintos, 0.1%, 0.2% y 0.3% con un duplicado cada uno. Todas las piezas tendrán una cantidad constante de vanadio de 1%.

Se realizó un cálculo de carga de chatarras para posteriormente pesarlas, además de preparar las ferroaleaciones y demás materiales de ajuste y de tratamiento al metal líquido. En las Tablas 6 y 7 se muestran la composición química de norma para un hierro nodular grado 120-90-02 y la composición buscada en la fabricación del presente trabajo. Así mismo en las Tablas 8 y 9 se muestra la composición química de las chatarras a utilizar. Los cálculos del balance de carga se muestran a continuación.

4.1.3 Balance de carga.

Tabla 6. Composición química por norma de un hierro nodular grado 120-90-02.

%C	%Si	%Mn	%S	%P
3.6 – 3.8	1.8 – 2.8	0.2 - 1	<0.015	<0.05

Tabla 7. Composición química deseada.

%C	%Si	%Mn	%S	%P
3.7	2.5	0.6	0.010 max	0.04 max

Mezcla de Carga:

- 75% Tubería de Acero (Chatarra)
- 25% Piezas de hierro nodular con Vanadio

Tabla 8. Composición química de Tubería de Acero.

%C	%Si	%Mn	%S	%P
0.0564	0.0248	0.512	0.0102	0.0123

Tabla 9. Composición química de piezas de hierro nodular.

%C	%Si	%Mn	%S	%P	%V
3.79	2.43	0.65	0.0194	0.0143	0.49

Materias para ajuste:

- “Ferro silicio 75” (FeSi75): 75% de silicio
- “Ferro manganeso 74” (FeMn74): 74% de manganeso
- Recarburante: 99.8% de carbono
- Nodulizante (FeSiMg): 45.43% de silicio y 6.42% de magnesio

Cantidades aportadas por materias primas.

$$\text{Hierro Nodular. } 25\% \left(\frac{25}{100} \right) (80kg) = 20kg$$

$$\text{Tubería de acero. } 75\% \left(\frac{75}{100} \right) (80kg) = 60kg$$

Aporte de Azufre.

$$\text{Hierro Nodular. } 20kg \left(\frac{0.0194}{100} \right) = 0.0038 kgS$$

$$\text{Tubería de Acero. } 60kg \left(\frac{0.0102}{100} \right) = 0.0061 kgS$$

Total de Azufre aportado: 0.0099 kgS

Cantidad de magnesio requerido para reaccionar con el azufre.

*Cada kilogramo de azufre reacciona con 0.76 kilogramos de magnesio.

$$Mg_{\downarrow S} = 0.099 kgS \left(0.76 \frac{kgMg}{kgS} \right) = 0.0075 kgMg$$

Nodularización. Cálculo de magnesio residual.

*Para llevar a cabo la nodularización se buscará un magnesio residual de 0.045%Mg

$$Mg_r = 20.2kg_{\text{olla}} \left(\frac{0.045}{100} \right) = 0.009kgMg$$

$$Mg \text{ a agregar: } Mg_r + Mg_{\downarrow S} = 0.009kgMg + 0.0075kgMg = 0.0166kgMg$$

Noduloy.

*Cada 100 kg de "Noduloy R6" aporta 6.42 kg de magnesio.

Sabiendo esto, se calcula la cantidad de noduloy a adicionar en cada olla de colada

$$\left(\frac{100 kg \text{ Noduloy}}{6.42 kgMg} \right) (0.0166kgMg) = 0.258 kg \text{ Noduloy}$$

Pero se toma en cuenta la eficiencia del Noduloy del 50%.

$$\text{Noduloy total a agregar} = 0.677kg \text{ Noduloy} \left(\frac{100}{50} \right) = 0.516 kg \text{ Noduloy}_{\text{olla}}$$

Cantidad de silicio aportado por Noduloy.

*Por cada 100 kg de Noduloy se aporta 45.43 kg de silicio. Por lo tanto:

$$0.516 \text{ kg Noduloy} \left(\frac{45.43 \text{ kg Si}}{100 \text{ kg Noduloy}} \right) = 0.234 \text{ kg Si}$$

*Esta cantidad de silicio aportada es por cada olla de colada, por lo tanto la cantidad de silicio aportado por el tratamiento de nodularización en total es:

$$0.234 \text{ kg Si} * 3 = 0.703 \text{ kg Si}$$

Cantidades requeridas (kg) de cada elemento en base a composición química deseada.

$$\text{kg C} = \frac{80 \text{ kg} \left(\frac{3.7}{100} \right)}{\left(\frac{98}{100} \right)} = 3.02 \text{ kg C}$$

$$\text{kg Mn} = \frac{80 \text{ kg} \left(\frac{0.6}{100} \right)}{\left(\frac{98}{100} \right)} = 0.49 \text{ kg Mn}$$

$$\text{kg P} = \frac{80 \text{ kg} \left(\frac{0.05}{100} \right)}{\left(\frac{98}{100} \right)} = 0.04 \text{ kg P}$$

$$\text{kg V} = \frac{80 \text{ kg} \left(\frac{1}{100} \right)}{\left(\frac{100}{100} \right)} = 0.8 \text{ kg V}$$

$$(0.1\%) \quad \text{kg Si} = \frac{80 \text{ kg} \left(\frac{2.5 - 0.1}{100} \right)}{\left(\frac{99}{100} \right)} = 1.939 \text{ kg Si} - 0.703 \text{ kg Si} = 1.236 \text{ kg Si}$$

$$(0.2\%) \quad \text{kg Si} = \frac{80 \text{ kg} \left(\frac{2.5 - 0.2}{100} \right)}{\left(\frac{99}{100} \right)} = 1.858 \text{ kg Si} - 0.703 \text{ kg Si} = 1.155 \text{ kg Si}$$

$$(0.3\%) \quad \text{kg Si} = \frac{80 \text{ kg} \left(\frac{2.5 - 0.3}{100} \right)}{\left(\frac{99}{100} \right)} = 1.777 \text{ kg Si} - 0.703 \text{ kg Si} = 1.074 \text{ kg Si}$$

Cantidades aportadas por materias primas.

Cantidad del elemento = (Carga total)(Proporción de materia prima)*(C.Q. deseada)

$$C_{\text{Hierro Nodular}} = (80\text{kg}) \left(\frac{25}{100}\right) \left(\frac{3.79}{100}\right) = 0.75 \text{ kgC}$$

$$C_{\text{Tuberia Acero}} = (80\text{kg}) \left(\frac{75}{100}\right) \left(\frac{0.0564}{100}\right) = 0.033 \text{ kgC}$$

$$C_{\text{Aportado}} = 0.75 \text{ kgC} + 0.033 \text{ kgC} = 0.783 \text{ kgC}$$

$$Si_{\text{Hierro Nodular}} = (80\text{kg}) \left(\frac{25}{100}\right) \left(\frac{2.43}{100}\right) = 0.486 \text{ kgSi}$$

$$Si_{\text{Tuberia Acero}} = (80\text{kg}) \left(\frac{75}{100}\right) \left(\frac{0.0248}{100}\right) = 0.014 \text{ kgSi}$$

$$Si_{\text{Aportado}} = 0.486 \text{ kgSi} + 0.014 \text{ kgSi} = 0.5 \text{ kgSi}$$

$$Mn_{\text{Hierro Nodular}} = (80\text{kg}) \left(\frac{25}{100}\right) \left(\frac{0.65}{100}\right) = 0.13 \text{ kgMn}$$

$$Mn_{\text{Tuberia Acero}} = (80\text{kg}) \left(\frac{75}{100}\right) \left(\frac{0.512}{100}\right) = 0.30 \text{ kgMn}$$

$$Mn_{\text{Aportado}} = 0.13 \text{ kgMn} + 0.30 \text{ kgMn} = 0.43 \text{ kgMn}$$

$$P_{\text{Hierro Nodular}} = (80\text{kg}) \left(\frac{25}{100}\right) \left(\frac{0.0143}{100}\right) = 0.00286 \text{ kgP}$$

$$P_{\text{Tuberia Acero}} = (80\text{kg}) \left(\frac{75}{100}\right) \left(\frac{0.0123}{100}\right) = 0.00738 \text{ kgP}$$

$$P_{\text{Aportado}} = 0.00286 \text{ kgP} + 0.00738 \text{ kgP} = 0.010 \text{ kgP}$$

$$S_{H.N.} + S_{T.A.} = 0.099 \text{ kgS}$$

(Los cuales ya reaccionaron con el Mg del proceso de nodularización)

Tabla 10. Aporte total.

C	Si	Mn	S	P	V
0.783 kg	0.5 kg	0.43 kg	-	0.010 kg	0.098 kg

Tabla 11. Cantidades requeridas para llegar a composición deseada.

C	Si (0.1%)	Si (0.2%)	Si (0.3%)	Mn	S	P	V
3.02 kg	1.236 kg	1.155 kg	1.074 kg	0.49 kg	-	0.04 kg	0.8 kg

Inoculación temprana.

Para la inoculación temprana se tomará como base un nivel de 0.05% para posteriormente ajustar mediante la inoculación tardía o en el molde.

Por lo tanto los cálculos para las cantidades de FeSi75 son:

*La olla de vaciado tiene una capacidad de 20.2 kg de hierro

$$20.2kg \left(\frac{0.05}{100} \right) = 0.01 kgSi$$

Para calcular la cantidad de FeSi75 se calcula lo siguiente.

$$0.01kgSi \left(\frac{100kgFeSi75}{75kgSi} \right) \left(\frac{100}{98} \right) = 0.013kgFeSi75 = 13.7gFeSi75$$

Como se mencionó anteriormente, el total del material son 80kg por lo que se vaciarán 4 ollas.

Tabla 12 Composición química de ferro silicio 75.

Grado	Composición química (%)							
	Si	Al	Ca	Mn	Cr	P	S	C
#75	75 min	1.2 max	0.5 max	0.4 max	0.3 max	0.04 max	0.02 max	0.2 max

Inoculación tardía o en el molde.

Para realizar los cálculos de la inoculación tardía, se toma en cuenta el volumen del molde y la masa de la pieza para así asegurar el nivel de inoculación buscado.

$$V_{molde} = 1176.78 \text{ cm}^3$$

$$M_{pieza} = (V_{molde})(\rho_{Hierro}) = (1176.78 \text{ cm}^3) \left(7.2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) = 8472.8 \text{ g}$$

$$(0.1\%) \rightarrow 0.05\%$$

$$8472.8 \text{ g} \left(\frac{0.05}{100} \right) = 4.23 \text{ gSi}$$

$$4.23 \text{ gSi} \left(\frac{100 \text{ gFeSi75}}{75 \text{ gSi}} \right) \left(\frac{100}{98} \right) = 5.76 \text{ gFeSi75}$$

$$(0.2\%) \rightarrow 0.15\%$$

$$8472.8 \text{ g} \left(\frac{0.15}{100} \right) = 12.70 \text{ gSi}$$

$$12.70 \text{ gSi} \left(\frac{100 \text{ gFeSi75}}{75 \text{ gSi}} \right) \left(\frac{100}{98} \right) = 17.28 \text{ gFeSi75}$$

$$(0.3\%) \rightarrow 0.25\%$$

$$8472.8 \text{ g} \left(\frac{0.25}{100} \right) = 21.18 \text{ gSi}$$

$$21.18 \text{ gSi} \left(\frac{100 \text{ gFeSi75}}{75 \text{ gSi}} \right) \left(\frac{100}{98} \right) = 28.81 \text{ gFeSi75}$$

Ajuste.

Carbono. (Recarburante)

*Contiene 99.5% de carbono con una eficiencia del 95%.

$$kgC = \text{Requerido} - \text{Aportado} = 3.02 \text{ kgC} - 0.783 \text{ kgC} = 2.237 \text{ kgC}$$

$$kg\text{Recarburante} = 2.237 \text{ kgC} \left(\frac{100 \text{ kgRec}}{99.5 \text{ kgC}} \right) \left(\frac{100}{95} \right) = 2.36 \text{ kgRec}$$

Silicio. (FeSi75)

*Contiene 75% de silicio con una eficiencia del 98%

$$0.1) \text{ kgSi} = \text{Requerido} - \text{Aportado} = 1.236 \text{ kgSi} - 0.5 \text{ kgSi} = 0.736 \text{ kgSi}$$

$$\text{kgFeSi75} = 0.736 \text{ kgSi} \left(\frac{100 \text{ kgFeSi75}}{75 \text{ kgSi}} \right) \left(\frac{100}{98} \right) = 1.00 \text{ kgFeSi75}$$

$$0.2) \text{ kgSi} = \text{Requerido} - \text{Aportado} = 1.155 \text{ kgSi} - 0.5 \text{ kgSi} = 0.655 \text{ kgSi}$$

$$\text{kgFeSi75} = 0.655 \text{ kgSi} \left(\frac{100 \text{ kgFeSi75}}{75 \text{ kgSi}} \right) \left(\frac{100}{98} \right) = 0.89 \text{ kgFeSi75}$$

$$0.3) \text{ kgSi} = \text{Requerido} - \text{Aportado} = 1.074 \text{ kgSi} - 0.5 \text{ kgSi} = 0.574 \text{ kgSi}$$

$$\text{kgFeSi75} = 0.574 \text{ kgSi} \left(\frac{100 \text{ kgFeSi75}}{75 \text{ kgSi}} \right) \left(\frac{100}{98} \right) = 0.78 \text{ kgFeSi75}$$

Manganeso. (FeMn74)

*Contiene 74% de manganeso con una eficiencia del 95%.

$$\text{kgMn} = \text{Requerido} - \text{Aportado} = 0.49 \text{ kgMn} - 0.43 \text{ kgMn} = 0.06 \text{ kgMn}$$

$$\text{kgFeMn74} = 0.06 \text{ kgMn} \left(\frac{100 \text{ kgFeSi75}}{74 \text{ kgSi}} \right) \left(\frac{100}{95} \right) = 0.08 \text{ kgMn}$$

Vanadio. (Ferrovanadio)

*Contiene 78% de vanadio con 100% de eficiencia.

$$kgV = \text{Requerido} - \text{Aportado} = 0.8kg - 0.098kg = 0.702kgV$$

$$kg FeV = 0.702kgV \left(\frac{100kgFeV}{78kgV} \right) = 0.9kg \text{ de Ferrovanadio}$$

A manera de resumen, en la Tabla 13 se reportan las cantidades de los materiales de ajuste a adicionar.

Tabla 13. Materiales a adicionar

Material	0.1%	0.2%	0.3%
Recarburante	2.36g		
FeSi75 _{INOC TEMP}	13.7g c/olla de vaciado		
FeSi75 _{INOC TARD}	5.76g c/molde	17.28g c/molde	28.81g c/molde
FeSi75 _{AJUSTE}	1.00kg	0.89kg	0.78kg
FeMn	80g		
FeV	900g		

4.1.4 Colada:

A continuación en la Figura 18 se muestra la técnica de colada que se llevó a cabo en la fabricación de los bloques.

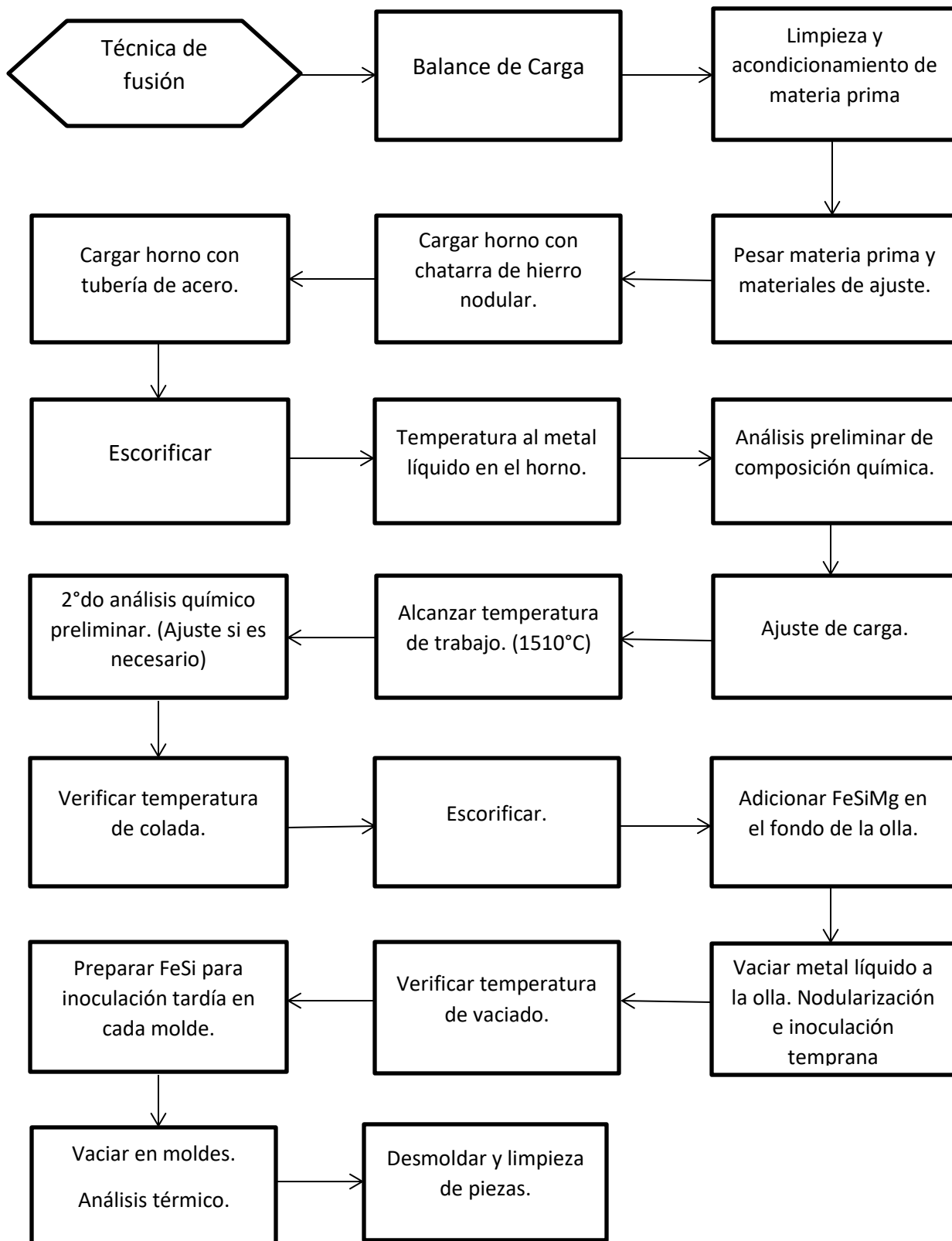


Figura 18. Diagrama de flujo de la técnica de fusión.

4.2 PREPARACIÓN METALGRÁFICA.

- Se cortaron secciones de 3cm x 5cm de los bloques para analizar distintas secciones. (Fig. 19)
- Se realizó una preparación metalográfica convencional en sus etapas de desbaste (lijas 240, 360, 400 y 600), seguida de pulido con alúmina de 0.3 micras.
- Se observó sin ataque a 100X para evaluar las características del grafito (% de nodularidad, tamaño de nódulo y conteo de nódulos por mm²). Se capturaron las imágenes utilizando una cámara para microscopía óptica marca Infinity.
- Se realizó un ataque químico utilizando como reactivo Nital 2 para revelar y evaluar la matriz de la pieza. Se capturaron las imágenes utilizando una cámara para microscopía óptica marca Infinity.
- Se observó con reactivo químico que oscurece la matriz, para realizar el conteo de carburos y nódulos mediante sistema de análisis de imágenes Image Pro Plus. Se tomaron imágenes en dos cortes de la pieza bloque Y, un corte en la pared de la pieza y otro en la parte central.

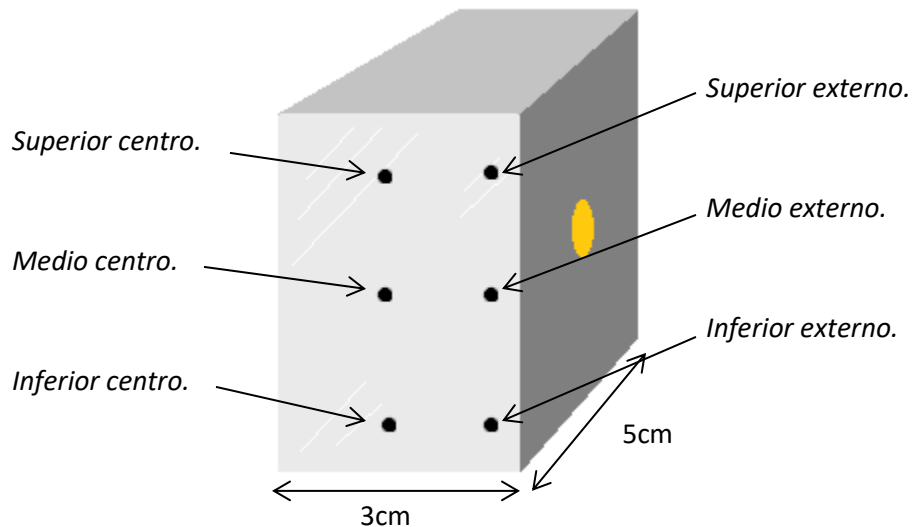


Figura 19. Diagrama de corte y mapeo de localización de zonas a analizar en microscopio.

- Se repite la preparación de desbaste hasta lija 1500 para posterior prueba de corrosión

4.3 EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

- Se hizo una preparación adecuada de superficie a las piezas, bajo la norma ASTM G1.
- Se preparó un litro de solución de cloruro de sodio al 3%
- Se preparó una celda electrolítica de policarbonato, se montó la pieza dejando un área descubierta (área de contacto) de 1cm^2 .
- Se conecta el sistema a un Potenciostato/Galvanostato de marca GillAC a su vez conectado al software llamado ASM Instruments como se muestra en la Figura 20.

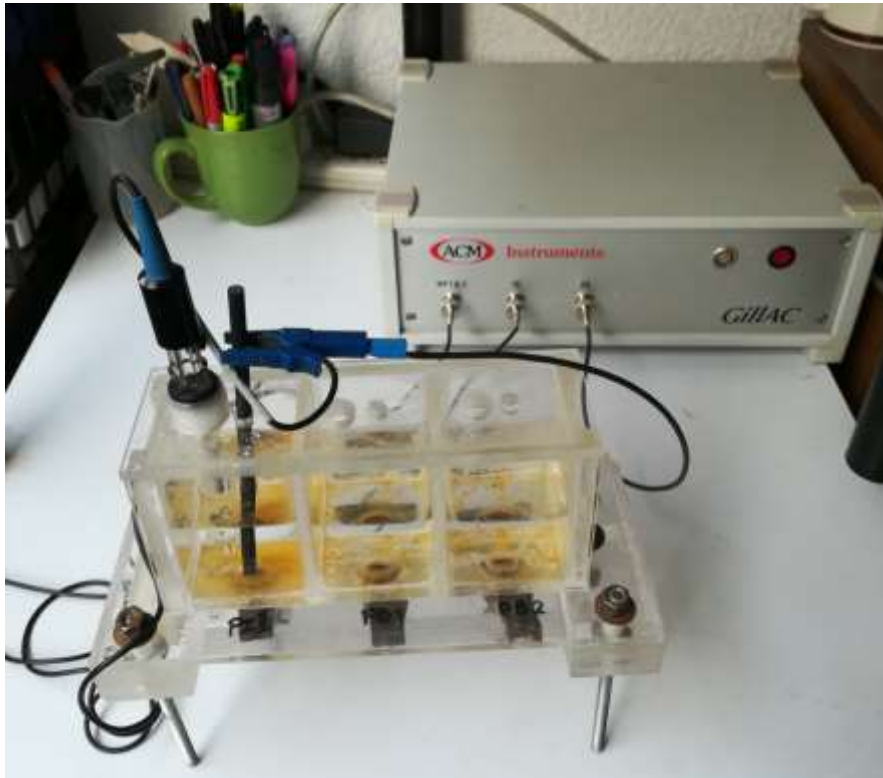


Figura 20. Celda electrolítica con muestras conectado a equipo GillAC.

- La prueba se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones:
 - Se utilizó un electrodo de referencia de Plata, cloruro de plata (Ag/Ag Cl)
 - Se utilizó un contraelectrodo de grafito
 - La prueba de potencial vs tiempo se realizó durante 15 min
 - La prueba de resistencia a la polarización se realizó a $\pm 20\text{mV}$ por norma y una velocidad de barrido de $10\text{mV}/\text{min}$
 - La prueba de polarización potenciodinámica se realizó con una extrapolación de -500mV a 500mV y una velocidad de barrido de $60\text{mV}/\text{min}$

- Posterior a la eliminación de los productos de corrosión se hizo un análisis utilizando un microscopio óptico a 100 aumentos para determinar las zonas en las que se llevó a cabo el ataque.
- Se analizaron y procesan todos los datos obtenidos.

5 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 RESULTADOS

5.1.1 Análisis Químico.

A continuación, en las tablas 14 a 16 se presentan los resultados de análisis químico para cada vaciado o cada nivel de inoculación, obtenidos mediante la técnica de espectrometría de emisión atómica.

Tabla 14. Composición química de la primera colada. (Nivel de inoculación 0.1%)

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	V	C eq.
Porcentaje	3.76	2.34	0.69	0.016	0.011	0.15	0.047	>0.51	4.56

Tabla 15. Composición química de la segunda colada. (Nivel de inoculación 0.2%)

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	V	C eq.
Porcentaje	3.5	2.55	0.68	0.019	0.018	0.10	0.045	>0.51	4.35

Tabla 16. Composición química de la tercera colada. (Nivel de inoculación 0.3%)

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	V	C eq.
Porcentaje	3.73	2.62	0.70	0.015	0.012	0.18	0.048	>0.51	4.60

Es importante notar que el vanadio presenta un valor de >0.51 debido a que los valores de contenido de vanadio son mayores a los de la curva de calibración del espectro de emisión atómica.

Utilizando la ecuación (1) se calculó el valor de carbono equivalente en base a las tablas anteriores obteniendo así valores muy similares para las tres coladas.

5.1.2 Curvas de enfriamiento.

Como se citó en la sección 1.1.11 de la introducción, es importante analizar si se presentó un abatimiento del subenfriamiento en las curvas para corroborar el efecto que tuvo el tratamiento de inoculación. En la Figura 21 se muestra de manera representativa como es que se determinó el subenfriamiento (ΔT).

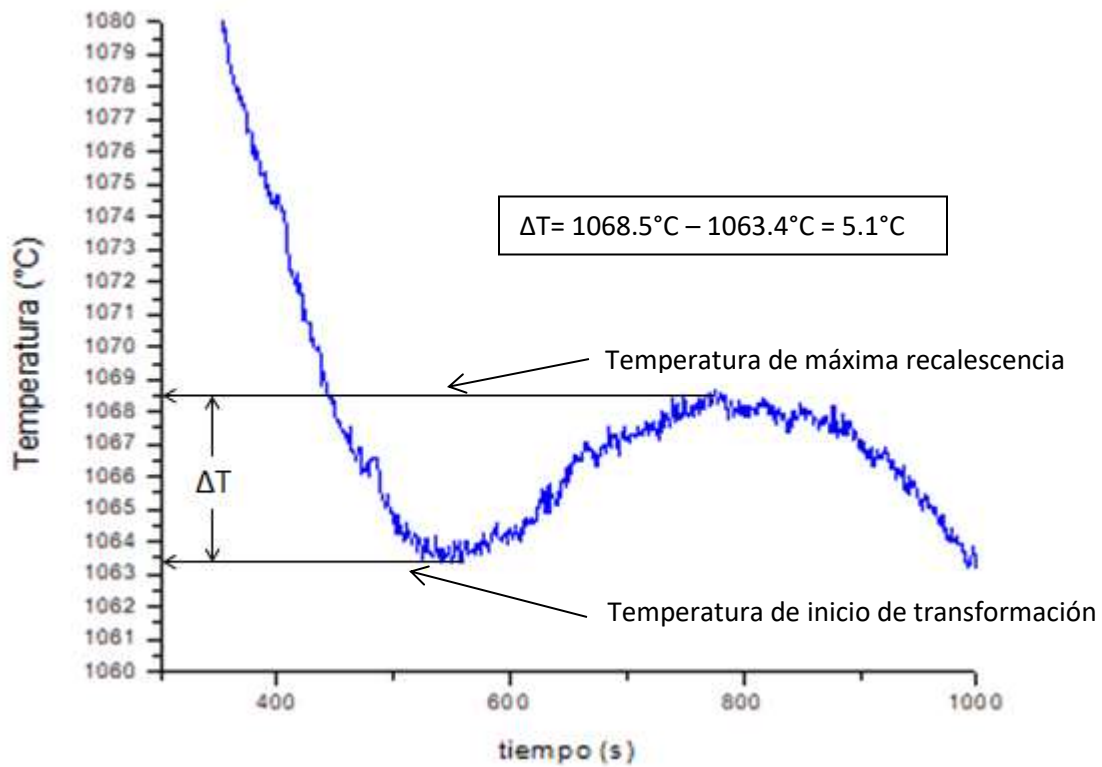


Figura 21. Determinación de ΔT en subenfriamiento en las curvas de enfriamiento.

Se determinaron los valores de ΔT analizando el subenfriamiento que presentaba cada gráfico obtenido en la experimentación (Reportadas en Anexo.), sin embargo en la tabla 17 se presentan los valores promediados para cada nivel de inoculación en el centro y en el extremo de las piezas experimentadas.

Tabla 17. Valores de subenfriamiento (ΔT).

Nivel de inoculación	ΔT Centro	ΔT Extremo
0.1%	1.7 °C	0.9 °C
0.2%	No presenta	0.8 °C
0.3%	(*)	5.1 °C

(*) Debido a que los termopares en la zona centro de las piezas con 0.3% de inoculación fallaron al momento del vaciado, no se obtuvieron los datos correspondientes de temperatura por lo cual no se tiene información del subenfriamiento para dichas piezas en específico.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos, se observa que todas las curvas presentan un subenfriamiento y en algunos no presenta ningún subenfriamiento, solo se presenta un cambio de pendiente. Esto indica que en todos los casos el tratamiento de inoculación fue correcto al igual que el nivel utilizado para lograr la nucleación de grafito. Sin embargo en 0.3% se muestra un aumento en el ΔT , que aunque no es significativo para el proceso de grafitización, si rompe con la tendencia que debería seguir de que a mayor nivel de inoculación, menor el subenfriamiento. Esto se podría deber a que probablemente hubo errores en el momento de realizar el tratamiento al no incorporar el inoculante correctamente sobre el chorro del metal líquido, en inoculación temprana o tardía.

En la gráfica comparativa mostrada en la figura 22 se nota claramente lo mencionado anteriormente. Se observa como el subenfriamiento es casi inexistente en las tres curvas, siendo más notorio en las curvas que representan a las piezas inoculadas con un nivel de 0.1% y 0.2% mientras que en 0.3% si se obtiene un ΔT de 5.1°C (Tabla 17). En la figura 22b se presenta a detalle la transformación eutéctica.

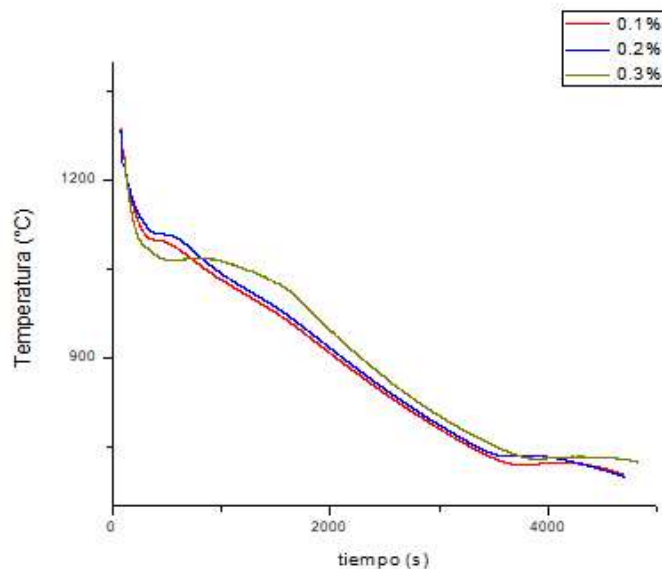


Figura 22. Curvas de enfriamiento comparativas para cada nivel de inoculación.

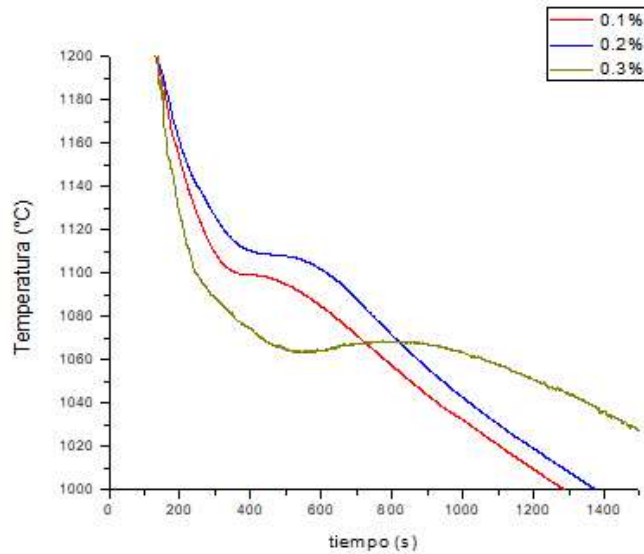


Figura 22b. Acercamiento de curvas de enfriamiento comparativas.

Cálculo de temperaturas eutécticas estables y metaestables.

Las temperaturas de transformación eutéctica estable y metaestable se obtuvieron con las siguientes ecuaciones:

$$TEE(\gamma + C_G) = 1154^{\circ}\text{C} + (\%Si * f_{Si}) + (\%Mn * f_{Mn}) + (\%Cu * f_{Cu}) + (\%Al * f_{Al}) + (\%Cr * f_{Cr})$$

(Ecuación 19)

$$TEM(\gamma + Fe_3C) = 1148^{\circ}\text{C} + (\%Si * f_{Si}) + (\%Mn * f_{Mn}) + (\%Cu * f_{Cu}) + (\%Al * f_{Al}) + (\%Cr * f_{Cr})$$

(Ecuación 20)

Dónde:

- 1154°C = Temperatura de transformación eutéctica del diagrama Fe-C_G (Estable)
- 1148°C = Temperatura de transformación eutéctica del diagrama Fe-Fe₃C (Metaestable)
- % = Porcentaje en peso experimental de los elementos
- *f* = Coeficiente relacionado con las variaciones de temperatura para cada elemento mostrados den Tabla 18.

Tabla 18. Coeficientes para cada elemento.

Elemento	Coeficientes	
	TEE	TEM
Si	4	-10 a 20
Cu	5	-2.3
Al	8	-1.5
Cr	-	7
Mn	-2	3
V	-	-

Con los datos de las tablas 14, 15, 16 y 18, y las ecuaciones 19 y 20 se calcularon las temperaturas de transformación eutéctica estable y metaestable obteniendo así los siguientes valores. (tabla 19).

Tabla 19. Valores de TEE y TEM calculados.

Nivel de inoculación	TEE (Fe-C ₆)	TEM (Fe-Fe ₃ C)	ΔT
0.1%	1162.77°C	1138.84°C	23.93°C
0.2%	1163.38°C	1137.36°C	26.01°C
0.3%	1164.02°C	1136.91°C	27.10°C

Se observa que al aumentar el nivel de inoculación, la temperatura de transformación eutéctica estable aumenta ligeramente mientras que la temperatura de transformación eutéctica metaestable disminuye. El Vanadio no se tomó en cuenta debido a que no se reportan valores del coeficiente en las tablas 19 y 20. En las figuras 23, 24 y 25 se muestran las curvas con las líneas isotérmicas de las temperaturas eutéctica estable y metaestable calculadas para poder analizar el comportamiento de la solidificación.

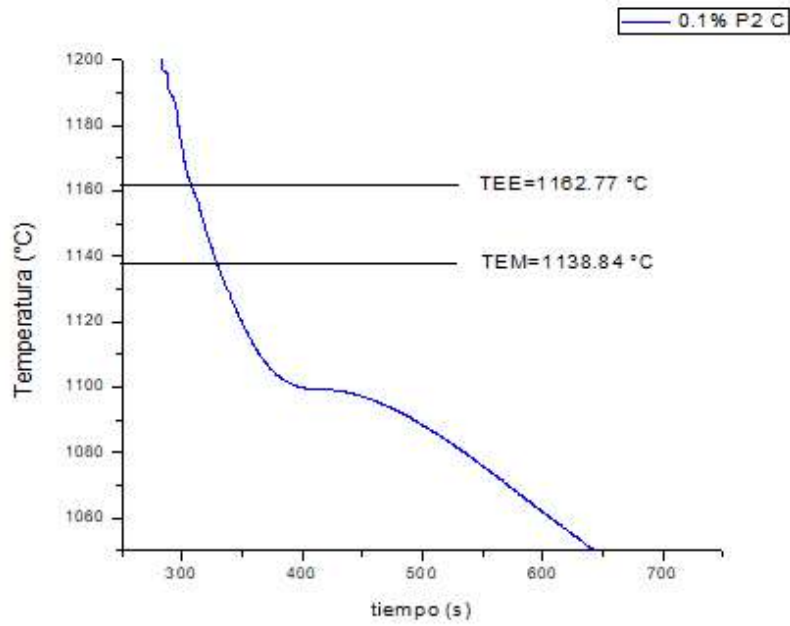


Figura 23. Curva de enfriamiento de pieza con nivel 0.1% con las isothermas de TEE y TEM caculadas.

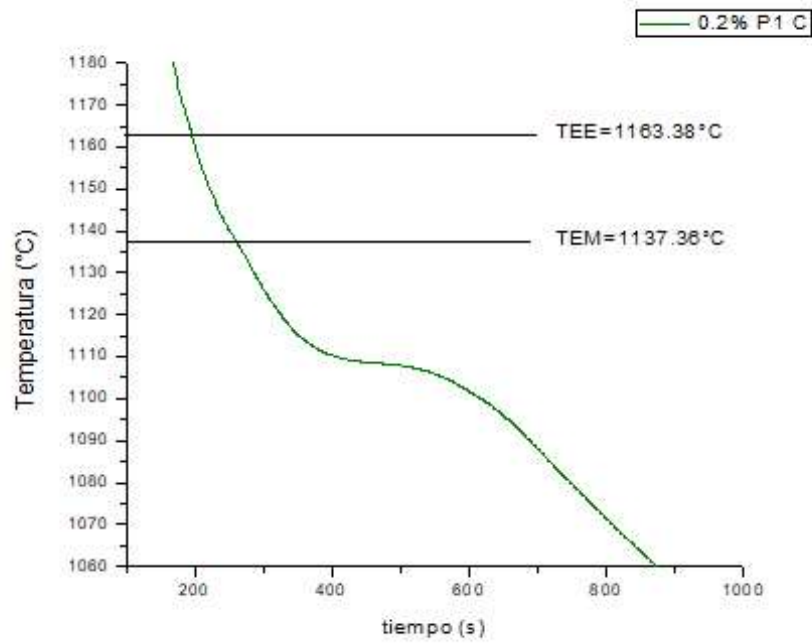


Figura 24. Curva de enfriamiento de pieza con nivel 0.2% con las isothermas de TEE y TEM calculadas.

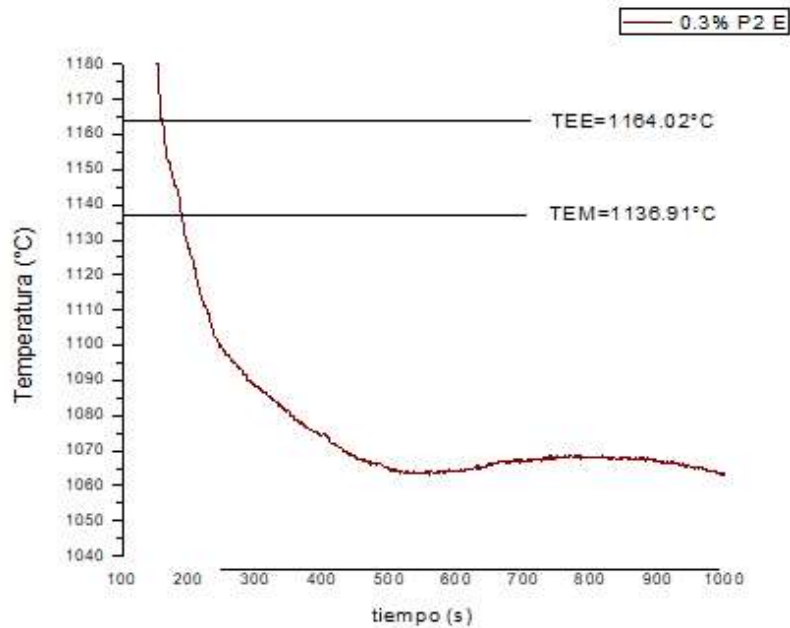


Figura 25. Curva de enfriamiento de pieza con nivel 0.2% con las isoterma de TEE y TEM calculadas.

Analizando los valores de las TEE y TEM se puede notar como estas se separan entre sí, es decir su ΔT aumenta a medida que se sube el nivel de inoculación. La teoría indica que al aumentar el nivel de inoculación y la cantidad de silicio estas temperaturas se separan, y aunque en los resultados se nota esta tendencia es muy ligera. Sin embargo hay que tomar en cuenta que este material fue aleado con vanadio el cual es un promotor de carburos desplazando las líneas de temperatura eutéctica estable y metaestable en sentido contrario al del efecto que causa el silicio. Esto provoca que la separación entre estas temperaturas sea ligera. En las figuras 23, 24 y 24 que corresponden a los niveles de inoculación de 0.1%, 0.2% y 0.3% respectivamente se observa que el subenfriamiento se encuentra por debajo de la temperatura eutéctica metaestable calculada a partir de la ecuación 20 lo cual es un indicador de que la solidificación y enfriamiento del material fue siguiendo el diagrama estable como el metaestable habiendo así la presencia carburos de hierro.

5.1.3 Caracterización metalográfica.

Un análisis muy importante en todas las fundiciones de hierro nodular es la caracterización metalográfica, en la cual se analiza el porcentaje de nodularidad, la densidad de nódulos, el tamaño del nódulo, la matriz y la cantidad de grafito presente en la microestructura.

Para el análisis del porcentaje de nodularidad se usó un patrón de la AFS (Fig. 26), en el cual se muestran imágenes metalográficas a 100x con diferentes porcentajes de nodularidad. En la Figura 27 se muestra una imagen microestructural sin ataque a 100x como ejemplo de la comparación con el patrón citado.

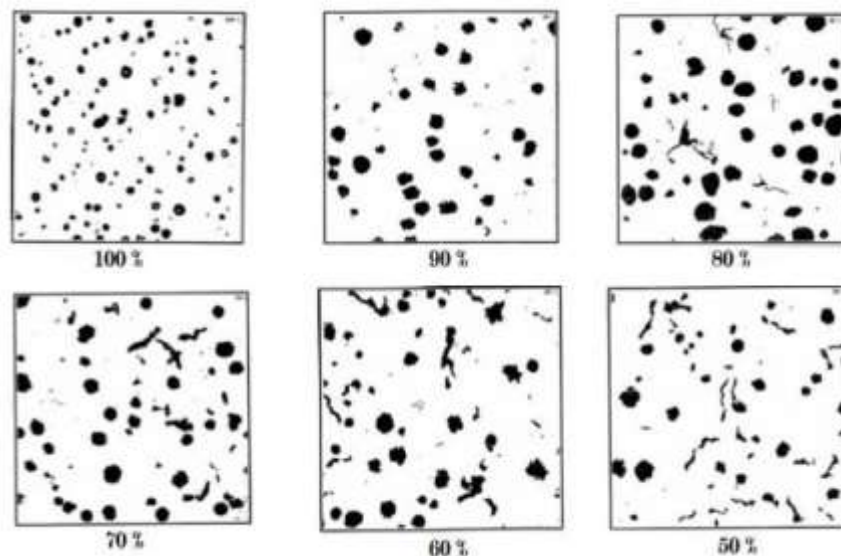


Fig. 26. Patrones AFS para determinar el % de nodularidad a 100x [4]

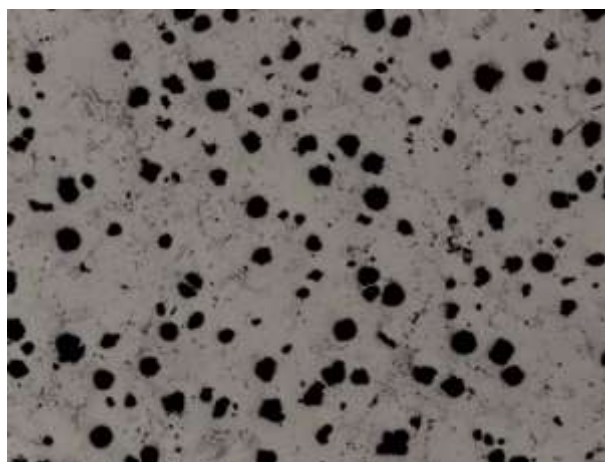


Fig. 27. Imagen microestructural sin ataque a 100x

En la figura 27, se hace la comparación con los patrones de la AFS (Sociedad Americana de fundidores por sus siglas en inglés) determinando así que el hierro presenta una nodularidad del 90%.

Para determinar la densidad de nódulos y el tamaño del nódulo se usó de la misma manera patrones de la AFS los cuales se muestran en las figuras 28 y 29 que fueron comparados con cada una de las muestras obtenidas en este trabajo.

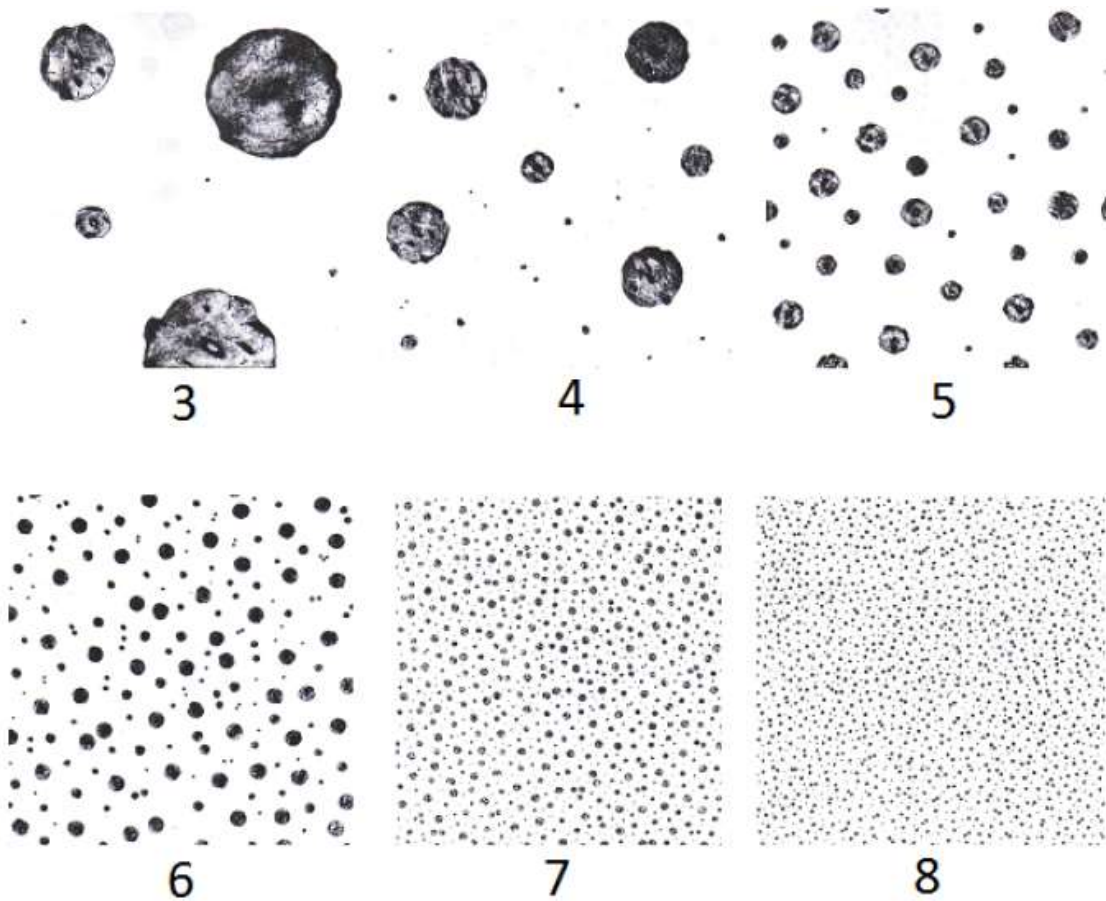


Fig. 28. Patrones AFS para determinar tamaño de nódulos (solo reportados del 3 al 8) a 100x [4]

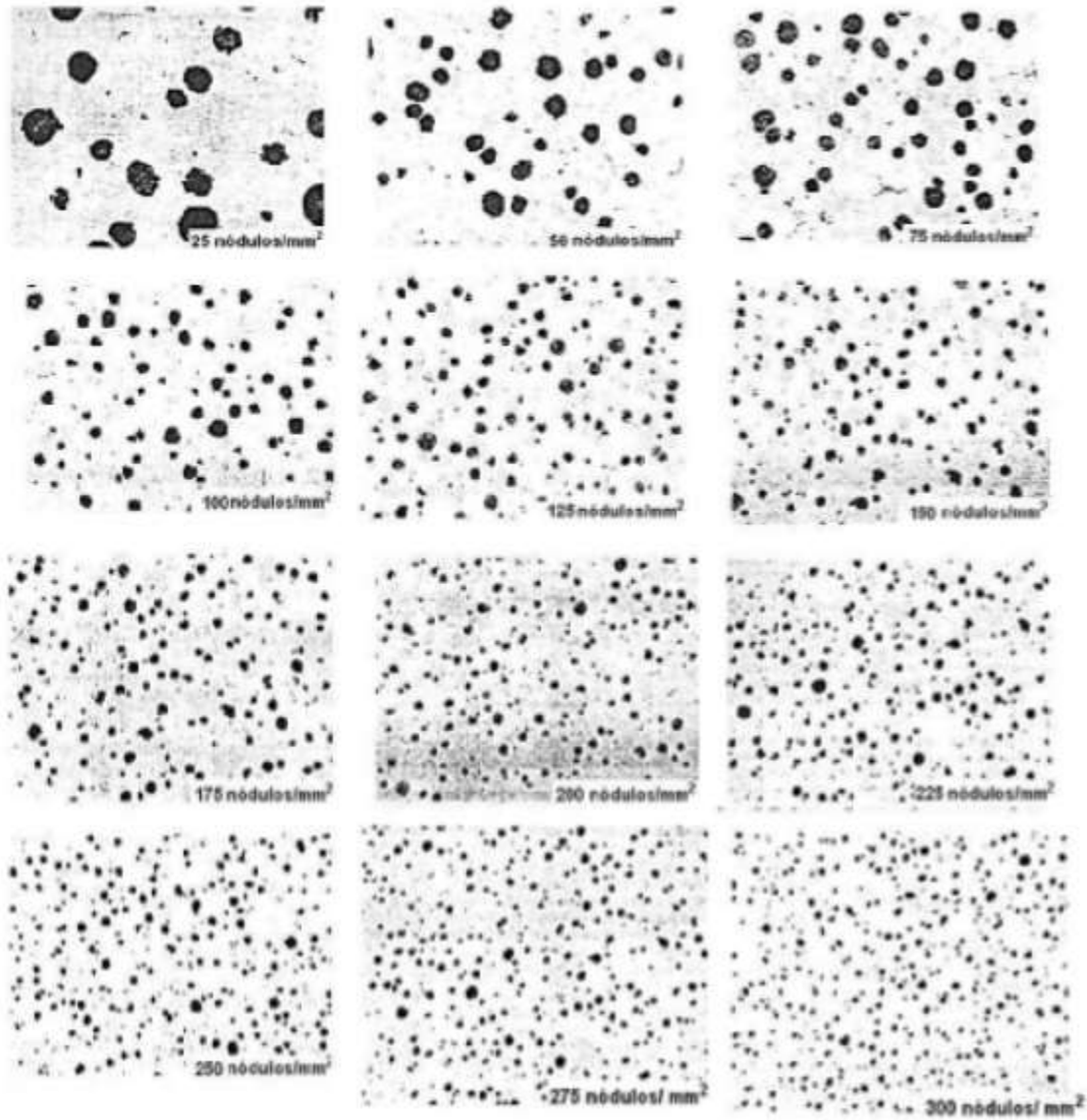


Fig. 29. Patrones AFS para determinar densidad de nódulos [nódulos/mm²] a 100x [4]

Para determinar las características de la matriz en las piezas bajo análisis se atacaron con Nital 2 para revelar matriz.

Para evaluar el porcentaje de grafito en la microestructura se utilizó el software *Image Pro Plus* sin ataque. La tabla 20 y figura 30 se muestran los resultados.

Tabla 20. Porcentaje de grafito para cada nivel de inoculación.

Nivel de inoculación	Porcentaje de Grafito
0.1%	11.4%
0.2%	14.8%
0.3%	12.8%

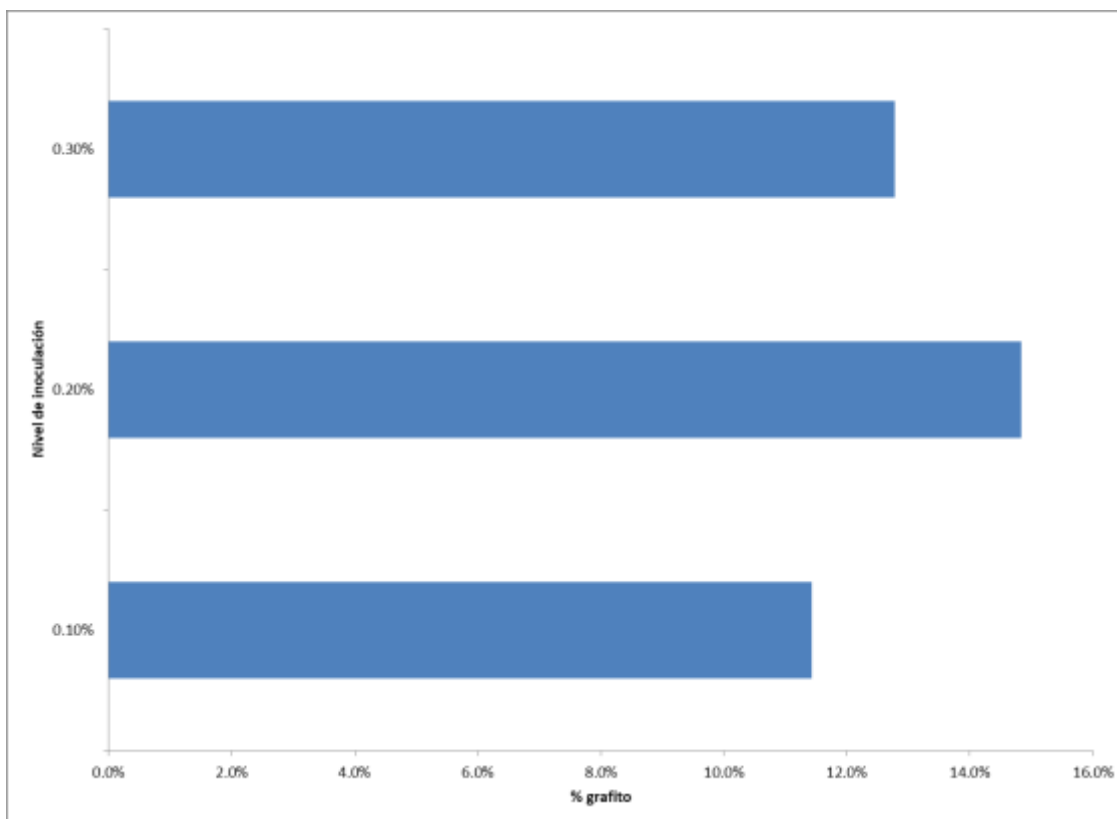


Figura 30. Comparativa de porcentaje de grafito en función del nivel de inoculación.

La tabla 21 muestra los valores obtenidos en la caracterización microestructural, realizadas a cada imagen obtenido sin ataque y con ataque para la determinación de la matriz. La evaluación se realizó en dos zonas de la pieza, una zona inferior y una zona superior y se reportó el promedio de dicha evaluación.

Tabla 21. Caracterización metalográfica.

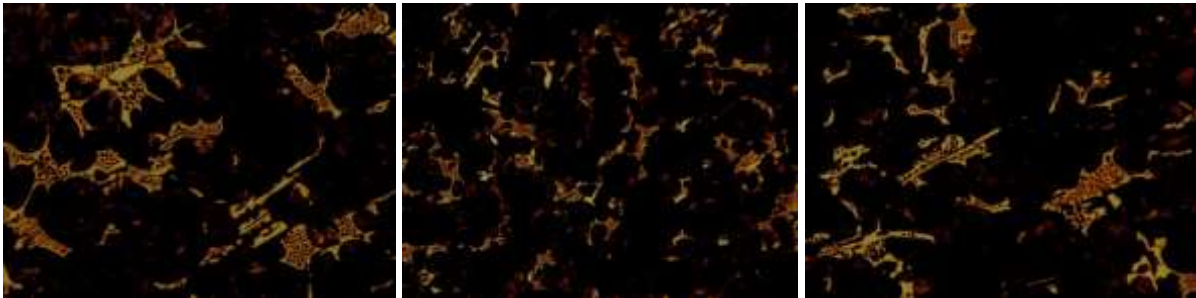
Nivel de Inoc.	% Nod.		Densidad Nod.		Tamaño Nod.		% Grafito	Matriz
	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.		
0.1%	>80%	>80%	125 Nod/mm ²	25 Nod/mm ²	6	5	11.4%	100% Perlítica
0.2%	>80%	>80%	125 Nod/mm ²	75 Nod/mm ²	6	5	14.8%	
0.3%	90%	90%	100 Nod/mm ²	50 Nod/mm ²	6	5	12.8%	

Tomando en cuenta los datos reportados de densidad de nódulos y % de grafito, los cuales dependen directamente del tratamiento de inoculación, se observó un decaimiento en la tendencia esperada. La teoría indica que a mayor nivel de inoculación tanto la densidad de nódulos como el porcentaje de grafito presente aumentan, sin embargo para las piezas con un nivel de inoculación de 0.3% estos disminuyen.

Comparando estos resultados metalográficos con lo analizado anteriormente en las curvas de enfriamiento se nota una tendencia contraria en las piezas inoculadas con un nivel de 0.3%, indica una posible falla en la técnica del tratamiento de inoculación a las piezas tratadas con dicho nivel.

Como se mencionó en las curvas con las temperaturas eutécticas estable y metaestable el subenfriamiento sobrepasa la temperatura eutéctica metaestable, lo cual indica la formación de carburos. Esto se valida en la la figura 31, la cual muestra las metalografías oscurecidas mediante inmersión de persulfato de amonio revelando los carburos precipitados.

En los tres niveles de inoculación se observa una cantidad similar de carburos precipitados. Comparando con los patrones de la Sociedad Americana de fundidores (Figura 32) se nota una presencia de aproximadamente 12% de carburos.



a)

b)

c)

Figura 31. Metalografía mostrando los carburos precipitados para los tres niveles de inoculación. a) 0.1%, b) 0.2%, c) 0.3%. A 100x

En los tres niveles de inoculación se observa una cantidad similar de carburos precipitados. Comparando con los patrones de la Sociedad Americana de fundidores (Figura 32) se nota una presencia de aproximadamente 13% de carburos.

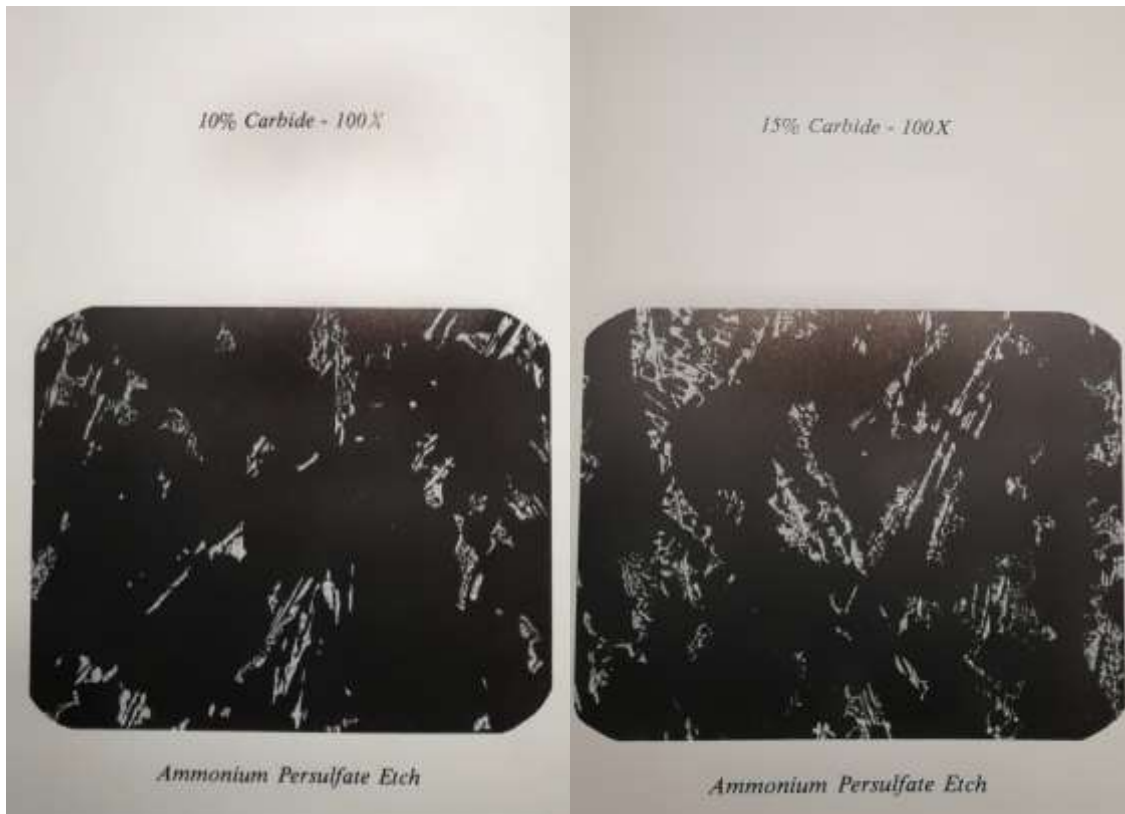


Figura 32. Patrones AFS de revelado de carburos en hierro nodular 100x

5.2 ANÁLISIS DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

5.2.1 Velocidad de corrosión obtenida mediante la técnica de Resistencia a la polarización.

Las velocidades de corrosión reportadas a continuación son el promedio de los resultados obtenidos de las pruebas por triplicado.

Se utilizó la técnica de resistencia a la polarización utilizando el valor de 0.026 como constante B. De esta manera se obtuvieron las siguientes velocidades de corrosión para cada muestra reportadas en la tabla 22.

Tabla 22. Velocidad de corrosión obtenida mediante técnica de RP.

	RP(ohm*cm2)	Icorr(A/cm2)	Vcorr [mmy]	Vcorr [mpy]
0.1%	1525.7	1.70409E-05	0.210	8.295
0.2%	10558.2	2.46253E-06	0.031	1.241
0.3%	14400.5	1.80549E-06	0.023	0.933

Como se puede notar la velocidad de corrosión disminuyó cuando se aumentó a 0.2% el nivel de inoculación en un orden de magnitud lo que representa un cambio significativo, sin embargo, a un nivel de inoculación de 0.3% no disminuye en gran manera, solo 0.31 mili pulgadas por año, la cual es una diferencia despreciable.

5.2.2 Velocidad de corrosión obtenida mediante Polarización potenciodinámica

Para el cálculo de la velocidad de corrosión por medio de la técnica de polarización potenciodinámica se calcularon las pendientes anódica y catódica de tafel; a partir de estas se calculó la densidad de corriente y posteriormente la velocidad de corrosión mediante la siguiente formula:

$$Vel_{corr} = i_{corr} \left(\frac{1C}{1A s} \right) \left(\frac{1eq}{96500C} \right) \left(\frac{1mol}{1eq} \right) \left(\frac{56g}{1mol} \right) \left(\frac{1cm^3}{7.4g} \right) \left(\frac{10mm}{1cm} \right) \left(\frac{3600s}{1h} \right) \left(\frac{24h}{1d} \right) \left(\frac{365d}{1y} \right) [=] \frac{mm}{y}$$

(Ecuación 21)

$$Vel_{corr} = i_{corr} \left(\frac{1C}{1A s} \right) \left(\frac{1eq}{96500C} \right) \left(\frac{1mol}{1eq} \right) \left(\frac{56g}{1mol} \right) \left(\frac{1cm^3}{7.4g} \right) \left(\frac{10mm}{1cm} \right) \left(\frac{3600s}{1h} \right) \left(\frac{24h}{1d} \right) \left(\frac{365d}{1y} \right) \left(\frac{1in}{25.4mm} \right) \left(\frac{1000mp}{1in} \right) [=] \frac{mp}{y}$$

(Ecuación 22)

Cabe mencionar que las ecuaciones 20 y 21 de igual manera nos dan como resultado la velocidad de corrosión, con la única diferencia que utilizando la ecuación 20 el resultado nos da en milímetros por año, mientras que en la ecuación 21 las unidades resultantes son mili pulgadas por año.

Como se mencionó anteriormente, para obtener el valor de la velocidad de corrosión se obtiene primero las pendientes de tafel, y de esta manera obtener la densidad de corriente. Los valores de pendientes de tafel y densidades de corriente obtenidos en esta experimentación se reportan en la tabla 23.

Tabla 23. Pendientes de Tafel

0.1%	0.2%	0.3%
$E_{corr} = -560.4 \text{ mV}$	$E_{corr} = -858.8 \text{ mV}$	$E_{corr} = -911.7 \text{ mV}$
$b_c = 190.0 \text{ mV/DEC}$	$b_c = 188.1 \text{ mV/DEC}$	$b_c = 112.7 \text{ mV/DEC}$
$b_a = 116.9 \text{ mV/DEC}$	$b_a = 166.0 \text{ mV/DEC}$	$b_a = 103.3 \text{ mV/DEC}$
$i_{corr} = 14.407 \mu\text{A/cm}^2$	$i_{corr} = 0.762 \mu\text{A/cm}^2$	$i_{corr} = 0.571 \mu\text{A/cm}^2$

A continuación, en la Figura 33, se presentan las curvas de Tafel representativas para cada uno de los niveles de inoculación realizados.

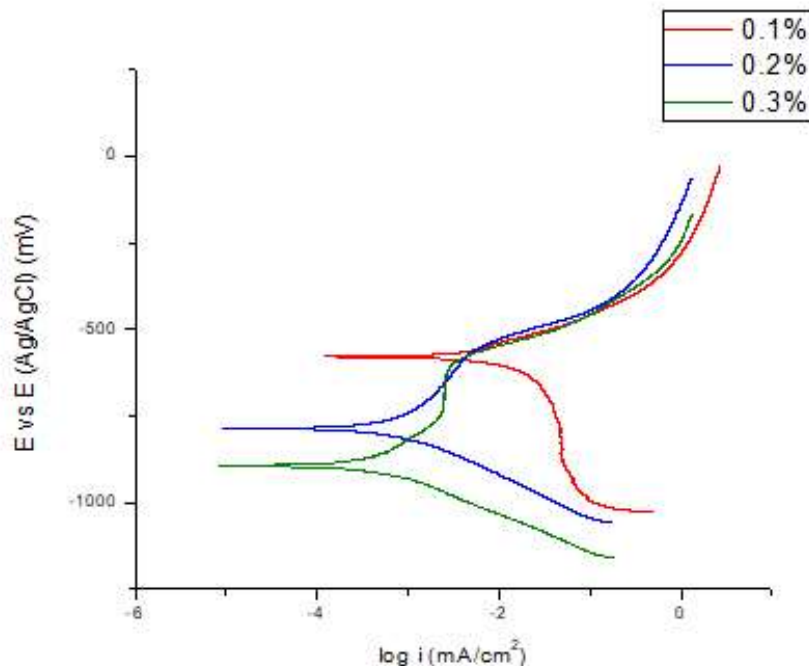


Figura 33. Curvas de polarización contra electrodo de Ag/AgCl, representativas por cada nivel de inoculación

En la comparativa mostrada en la figura 33 se nota que las piezas inoculadas con un nivel de 0.3% se encuentran a potenciales más negativos a comparación de las piezas con los otros dos niveles de inoculación de 0.1% y 0.2%, lo cual también está respaldado con lo que nos muestra la tabla 3.9. De la misma forma se observa que las piezas con un nivel de inoculación de 0.2 y 0.3% tienen una intensidad de corriente más negativa, lo que en un principio se reflejaría en una mayor velocidad de corrosión.

Además de lo anterior se puede observar que las curvas que corresponden a los niveles 0.2% y 0.3% presentan un comportamiento de pseudo pasivación. Esto nos dice que en estos niveles el mecanismo de corrosión que domina el proceso es el del oxígeno el cual es más lento, formando así una capa de Fe_2O_3 la cual funciona como capa pasivante. Mientras que en 0.1% de inoculación el mecanismo dominante es el de los cloruros.

A continuación, en las tablas 24 y 25 se muestran las velocidades de corrosión obtenidas mediante la técnica de polarización potenciodinámica para cada uno de los niveles de inoculación.

Tabla 24. Velocidad de corrosión obtenida mediante técnica de polarización potenciodinámica.

Nivel de inoculación	Vel de corr [mmy]	Vel de corr [mpy]
0.1%	0.178	7.022
0.2%	0.009	0.371
0.3%	0.007	0.278

Tabla 25. Comparativa de velocidades de corrosión

Nivel de Inoculación	RP		Polarización potenciodinámica	
	V de corr [mmy]	V de corr [mpy]	V de corr [mmy]	V de corr [mpy]
0.1%	0.210	8.295	0.178	7.022
0.2%	0.031	1.241	0.009	0.371
0.3%	0.023	0.933	0.007	0.278

Como se puede notar en la tabla 25, los valores de velocidad de corrosión obtenidos mediante esta técnica son bastante similares que los valores obtenidos en la técnica de Resistencia a la polarización con respecto al orden de magnitud.

De igual manera se puede notar que a 0.1% la velocidad de corrosión es mayor mientras que a 0.2% y 0.3% disminuye en gran manera, aunque entre estos dos niveles de inoculación la diferencia es mínima. Esto se puede deber a que a un nivel mayor de inoculación que 0.2%, el efecto inoculante no aumenta, por lo cual se vuelve inútil seguir aumentando el nivel de inoculación.

Al calcular la velocidad de corrosión con estas dos diferentes pruebas electroquímicas y obtener valores muy similares se puede hacer notar que la experimentación es reproducible y por lo tanto los valores obtenidos son confiables.

A diferencia de lo mencionado anteriormente, observando las curvas de polarización en las cuales se preveía que las piezas de 0.2 y 0.3 presentarían velocidades de corrosión mayores debido a que sus curvas de polarización tenían la tendencia de desplazarse a la izquierda, en los resultados de las pruebas electroquímicas se demuestra lo contrario. Esto es debido a que tanto en 0.2 y 0.3% los potenciales son más negativos por lo que en esta zona solo se presenta la reacción de oxígeno mientras que a mayores potenciales se presentan dos reacciones en sinergia, la reacción de O_2 y la reacción de cloruros (Cl^-).

Además, la disminución del potencial significa que la superficie está modificada ya que el potencial depende de esta, entonces al haber un aumento en la cantidad de carbón grafito libre, el cual es un elemento inerte, existe una menor área de contacto disminuyendo así la velocidad de corrosión.

A continuación, se muestran las imágenes metalográficas obtenidas después de las pruebas electroquímicas, en la cual se utilizó solución de cloruro de sodio. Dichas imágenes fueron obtenidas a 100 aumentos.

5.2.3 Imágenes metalográficas de las piezas posterior a las pruebas de corrosión.

En la figura 34 se puede notar que el ataque se lleva a cabo en la matriz, la cual es cien por ciento perlítica mientras que en los carburos ledeburíticos no hay presencia de ataque. También es importante notar que ya no se aprecian los nódulos que se podían notar claramente en las imágenes presentadas anteriormente con un ataque químico con Nital, en lugar de eso, se alcanzan a notar ciertas huellas, las cuales se notan más oscuras que el resto de la matriz, que es donde se encontraba el nódulo. De esta manera comprobamos que el nódulo se perdió, soltándose de la matriz debido al proceso electroquímico al cual fue sometido el material. Por tanto al final del proceso electroquímico se notaba cierta turbidez y partículas negras las cuales son los residuos del material perdido por el proceso de corrosión en la matriz además del grafito desprendido de esta misma.



Fig. 34. Muestra representativa de ataque con solución de NaCl al 1% 100x

En la figura 35 se puede notar, a 500 aumentos, con una mayor claridad lo mencionado anteriormente. La matriz perlítica completamente atacada, los carburos ledeburíticos libre de ataque y la huella que deja el nódulo al desprenderse de la matriz durante el proceso electroquímico.

Debido a que el ataque se lleva a cabo en la matriz, el área y resquicios que se forman en el nódulo y la matriz se ataca y el nódulo empieza a perder fuerza de cohesión y se desprende de la matriz. Es importante hacer notar que probablemente si el hierro fuera del tipo gris, es decir con grafito precipitado en forma de hojuelas, la corrosión se hubiera llevado a cabo en los vértices de estas, debido a que estos son puntos concentradores de esfuerzos, a diferencia del nódulo que a diferencia de las hojuelas, al poseer una geometría esférica y ser una figura termodinámicamente estable no posee dichos concentradores de esfuerzos.

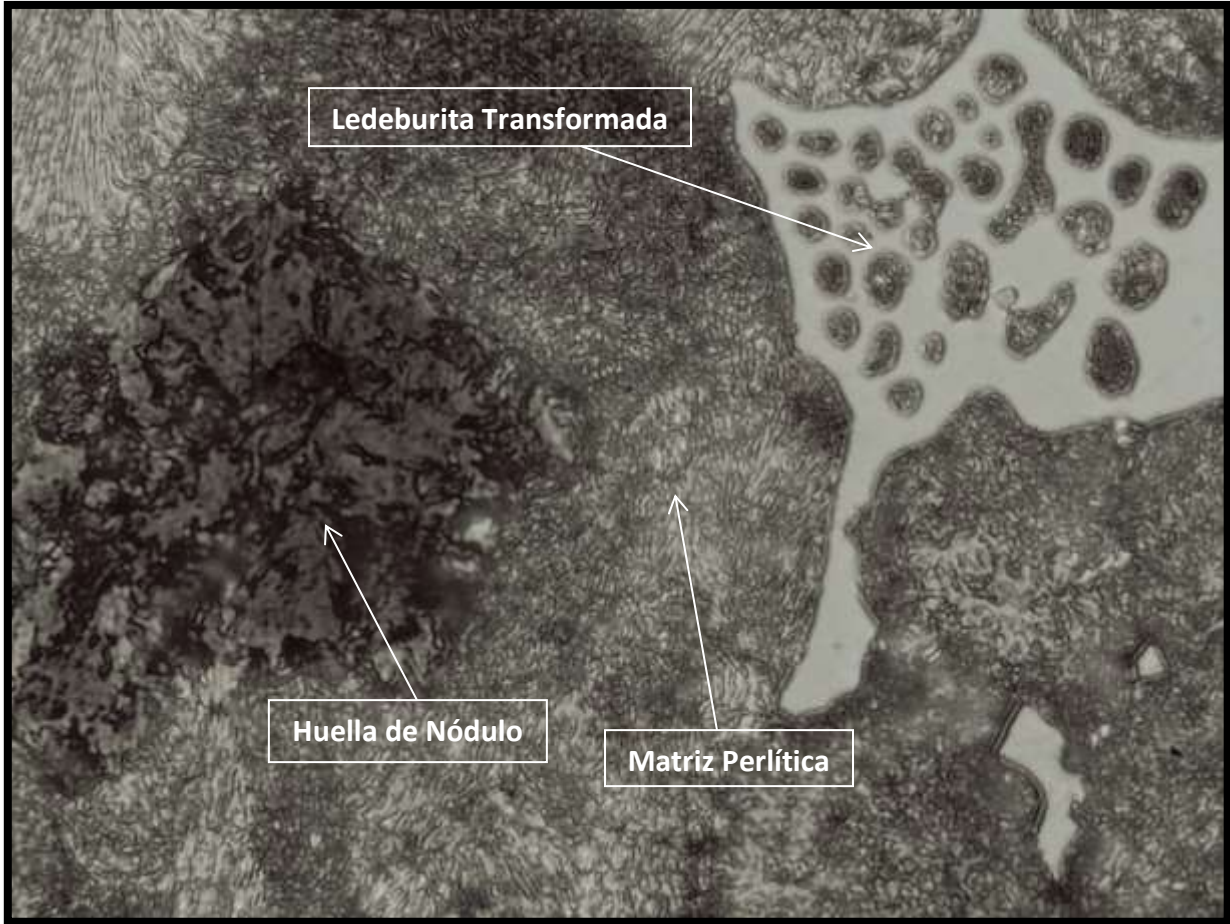


Fig. 35. Hierro nodular con carburos. 0.1% de inoculación. Ataque: Solución de NaCl al 1% 500x

Sin embargo, el ataque se lleva a cabo en la matriz debido a que la fase peritica, como se mencionó en la introducción de este trabajo, consta de placas de ferrita y cementita las cuales funcionan como celdas a escalas microscópicas en las cuales se lleva a cabo la reacción electroquímica.

Como se mencionó anteriormente la velocidad de corrosión disminuyó al aumentar el nivel de inoculación, debido a que de esta manera la densidad de nódulos aumenta y por lo tanto existe una menor área de contacto con la fase que es atacada que en este caso es la perlita.

Sin embargo, hay que hacer notar que en el cálculo de cantidad de nódulos realizado con el software Image pro plus arrojó como resultado que la densidad de nódulos aumentó de 11% a 14% en 0.1% y 0.2% de nivel de inoculación respectivamente y que a 0.3% el conteo de nódulos

disminuyó a 12%. Esto puede ser debido a una mala técnica de post inoculación. Por lo tanto estos resultados no coinciden con la tendencia de la disminución de la velocidad de corrosión.

Esta inconsistencia puede ser explicada de diversas formas. Se debe tomar en cuenta que aunque el conteo de nódulos se hace como promedio en diversas áreas de la pieza, al ser a 100 aumentos, en un orden de micras, el campo de visión es muy pequeño a comparación del área de contacto de la prueba de velocidad de corrosión que es de 1cm^2 por lo cual la comparación es difícil de lograr.

También se debe tomar en cuenta de la misma forma que, aunque el contenido de Vanadio presente en las piezas no varió en lo absoluto, el contenido de Carburos presentes es distinto en cada pieza debido al nivel de inoculación como se ha mencionado anteriormente. Y como ya es sabido la corrosión no se lleva a cabo en los carburos lo cual también disminuye el área ataque como lo es la matriz.

6 CONCLUSIONES

- La velocidad de corrosión disminuye con respecto al incremento del nivel de inoculación, dando como resultado la menor velocidad de corrosión con un nivel de 0.2% y 0.3%, sin presentar una gran diferencia entre estos dos últimos.
- La velocidad de corrosión se ve determinada por la cantidad y tamaño de nódulos, a mayor tamaño los sitios activos de la superficie disminuyen y por lo tanto, la corrosión del hierro nodular de igual manera.
- En función a la matriz, a la densidad de nódulos, la nodularidad y la presencia de carburos, la calidad metalúrgica resultante es la deseada.
- El aumento por arriba de 0.2% de inoculación no presenta cambios significativos con respecto a la cantidad de grafito presente en el hierro con un nivel de 0.3%

7 BIBLIOGRAFÍA

1. American Society of Metals (ASM), Metals Handbook Vol. 15 – “Casting”, Desk Edition, Editorial ASM Internacional, pp. 126-131, 2001
2. Apraiz B. J. “Fundiciones”, 3ra edición. Editorial Dossat S.A. Madrid, España, pp. 51-180, 300-308. Inglaterra, 1984.
3. Arano López, García Hinojosa, Basso Alejandro, Ruiz Tamayo, “Fabricación de una pieza prototipo de hierro CADI”, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, UNAM. Septiembre 2012
4. American Foundrymen’s Society (AFS), Inc. “Ductile Iron Handbook”, Des Plaines, Illinois, USA pp. 21, 210, 211 - 214, 1993.
5. Medina Quintana, Marco Antonio., “Proyecto análisis térmico de hierros nodulares clase 120-90-02 inoculados y sin inocular”, 2014.
6. Gumienny G. “Effect of the Carbides and Matrix on the Wear Resistance of Nodular Cast Iron” Department of Materials Engineering and Production Systems. Lodz University of Technology. June 2013
7. I. Minikoff, “The Physical Metallurgy of cast Iron”, Technion-Israel Institute of Technology, pp. 107-108. 1983
8. Alexander Saavedra M. y Alexander Enrique V. E. “Fundicion Esferoidal” Artículo pp. 3-4 (2001)
9. Cees van de Velde, “Development of Theories on Graphite Formation in Ductile Cast Iron” Last revision: December, pp 3. (1999)
10. H.T. Angus, Cast iron physical and engineering properties. Pp. 172
11. Laino S., Dommarco R., Sikoraj., “Desarrollo de Fundiciones Nodulares Austemperadas con Carburos (CADI)”. Congreso de CONAMET (2005).
12. Walton C, “Gray and ductile: Iron Castings Handbook”, Iron Casting Society, New York, pp 378-400, 1981

13. ASTM Designación G1-90 "Standard Practice for Preparing Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens."
14. Cottis R. and Turgoose S. Electrochemical Impedance and Noise, Corrosión Testing Made Easy, Manchester Inglaterra, 1999, pag 15-18.
15. Herbert H. "Corrosion Handbook" pp. 125-127
16. L.L. Shreid. "Corrosion Vol. 1" pp. 3-85.
17. Cheng-Hsun Hsu, Ming-Li Chen. Corrosion behavior of nickel alloyed and austempered ductile irons in 3.5% sodium chloride." Department of Materials Engineering, Tatung University, Taipei 2010.
18. Genescá Llongueras J., "Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión", 1ª Edición, XVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Editorial, Facultad de Química, UNAM., 1ª Edición, México (2002) pp. 64-71.
19. (2016). Hierro Nodular o Dúctil. Septiembre 2017, de BM Fundiciones/Maquinado Sitio web: <http://www.bmfundicion.mx/es/productos/hierro-nodular>
20. (2011). Ductile Iron Grade Chart. octubre 2017, de Brantingham Manufacturing Sitio web: <http://www.bmfchina.com/our-factories/bmf-ductile-iron-foundry/45.html>

8 ANEXOS.

8.1 ANEXO 1. CURVAS DE ENFRIAMIENTO.

8.1.1 0.1%

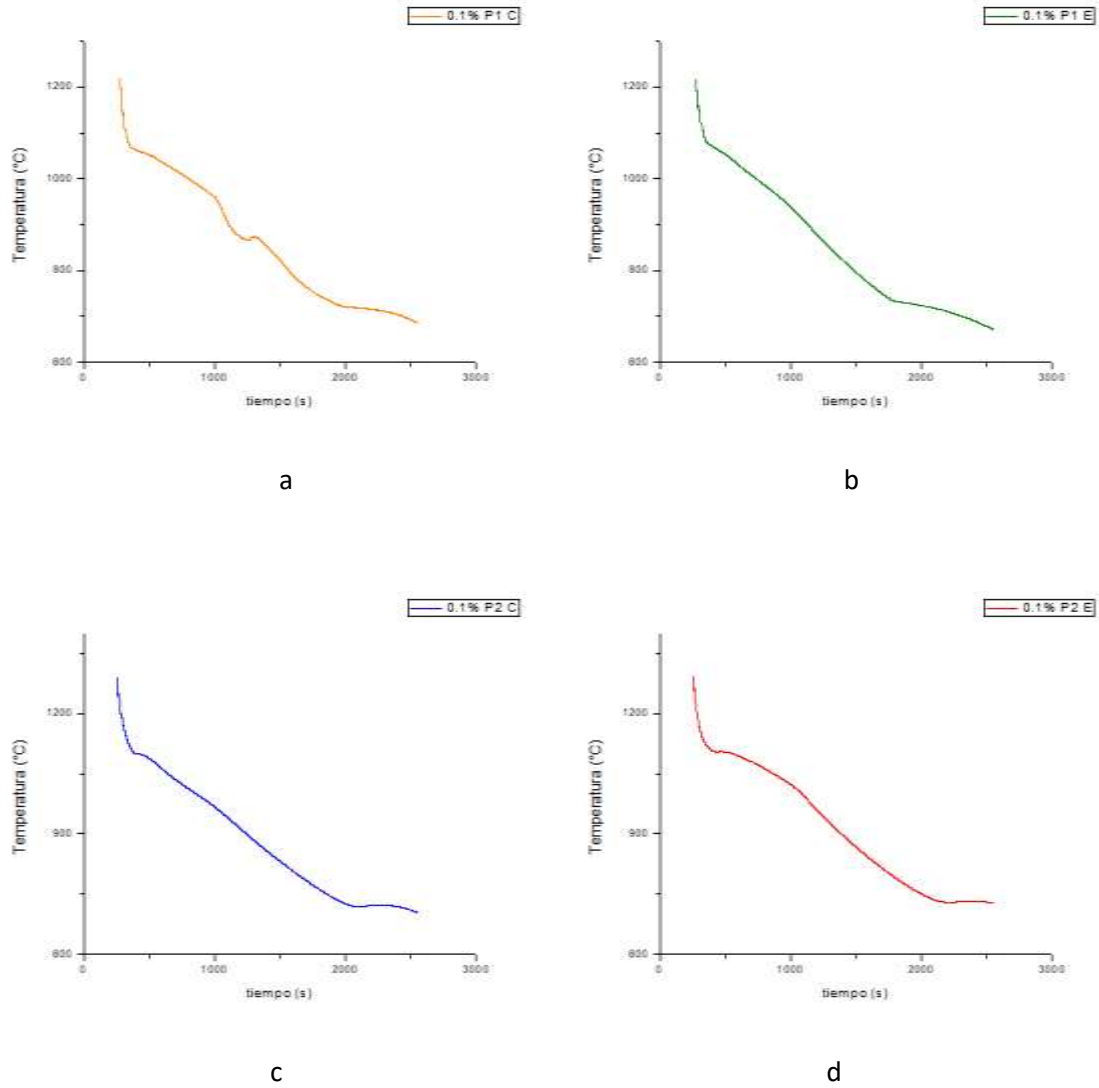
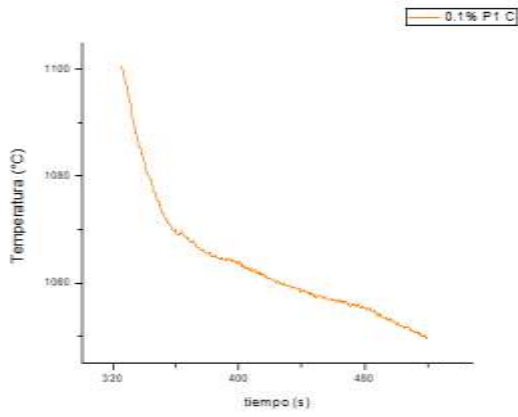
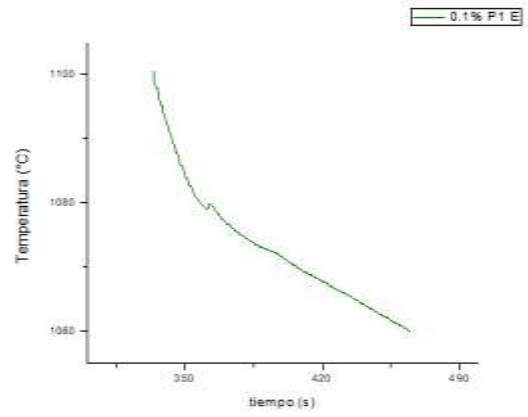


Figura A1. Curvas de enfriamiento 0.1%. a)Pieza 1 Centro, b)Pieza 1 Extremo, c)Pieza 2 Centro, d)Pieza 2 Extremo

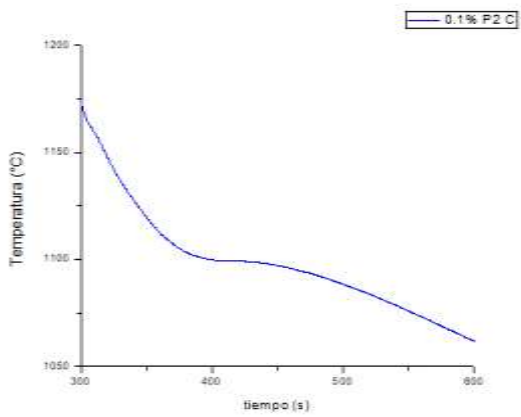
8.1.2 0.1% Acercamiento



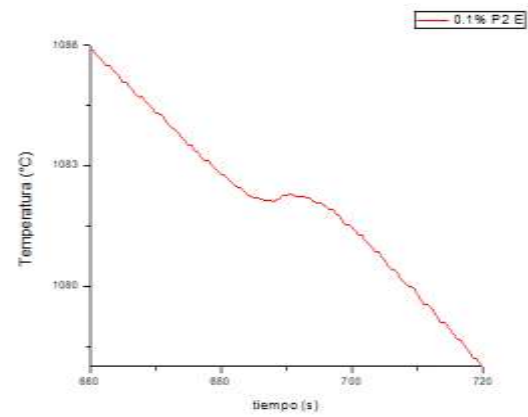
a



b



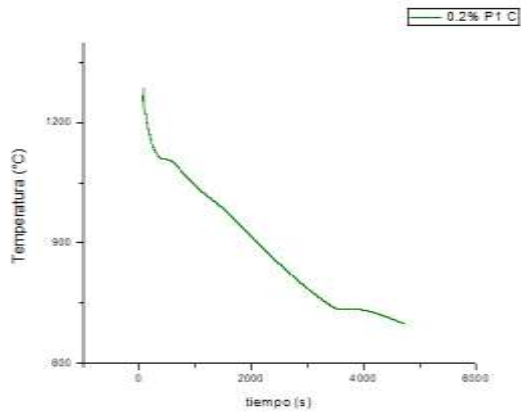
c



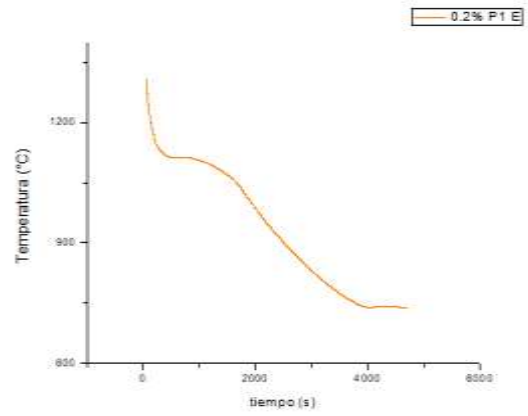
d

Figura A2. Curvas de enfriamiento 0.1% con acercamiento. a)Pieza 1 Centro, b)Pieza 1 Extremo, c)Pieza 2 Centro, d)Pieza 2 Extremo

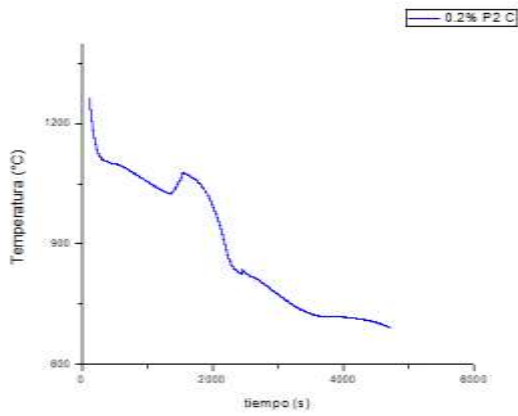
8.1.3 0.2%



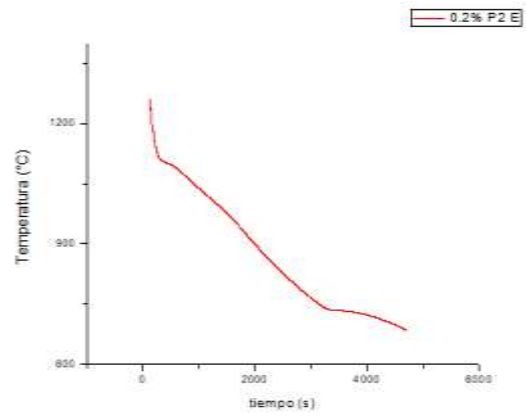
a



b



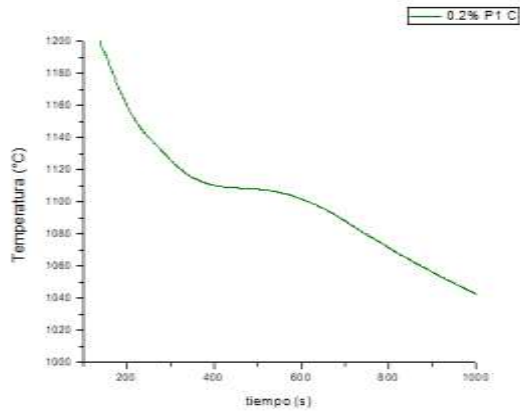
c



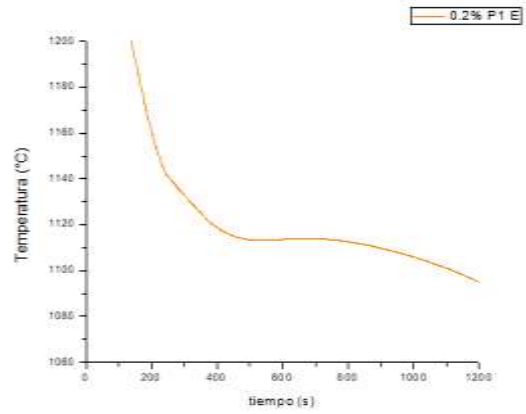
d

Figura A3. Curvas de enfriamiento 0.2%. a)Pieza 1 Centro, b)Pieza 1 Extremo, c)Pieza 2 Centro, d)Pieza 2 Extremo

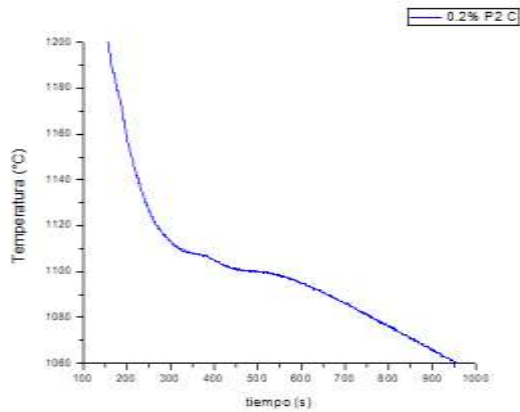
8.1.4 0.2% Acercamiento



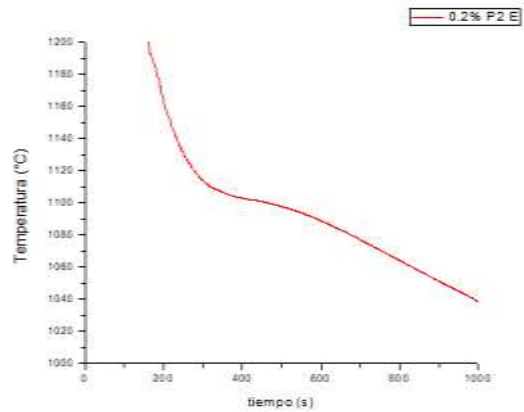
a



b



c



d

Figura A4. Curvas de enfriamiento 0.2% con acercamiento. a)Pieza 1 Centro, b)Pieza 1 Extremo, c)Pieza 2 Centro, d)Pieza 2 Extremo

8.1.5 0.3%

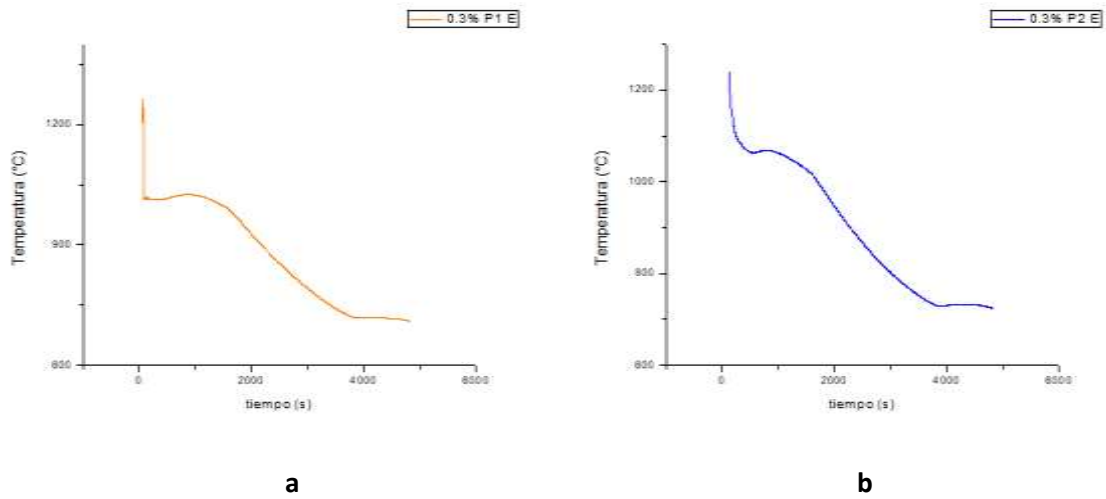


Figura A5. Curvas de enfriamiento 0.3%. a)Pieza 1 Centro, b)Pieza 1 Extremo, c)Pieza 2 Centro, d)Pieza 2 Extremo

8.1.6 0.3% Acercamiento

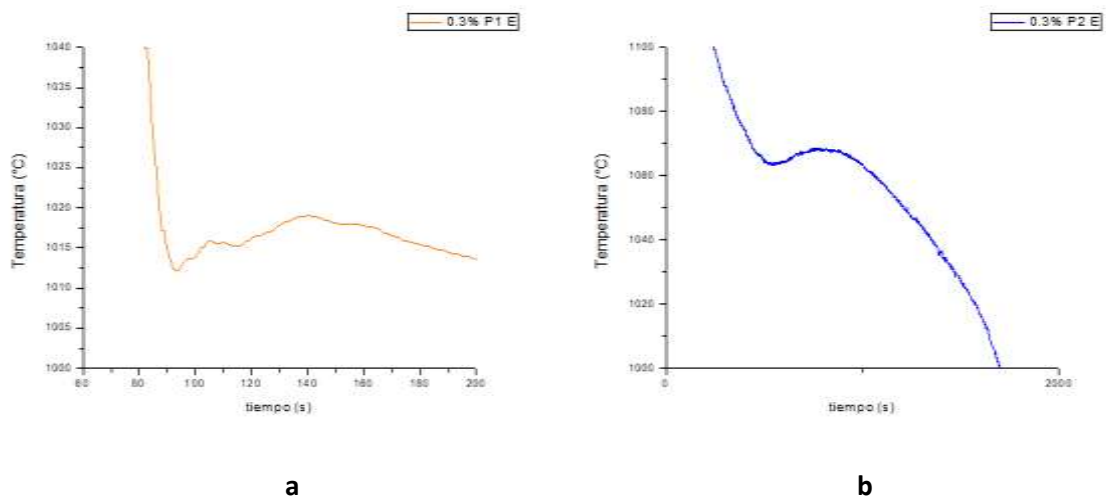
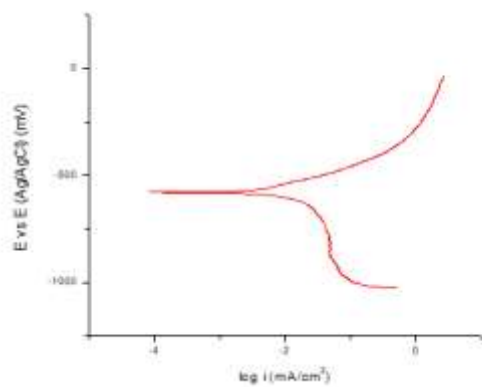
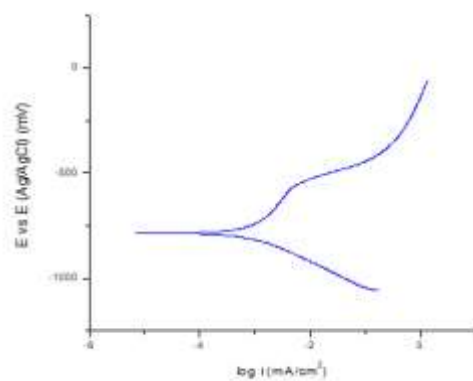


Figura A6. Curvas de enfriamiento 0.3% con acercamiento. a)Pieza 1 Centro, b)Pieza 1 Extremo, c)Pieza 2 Centro, d)Pieza 2 Extremo

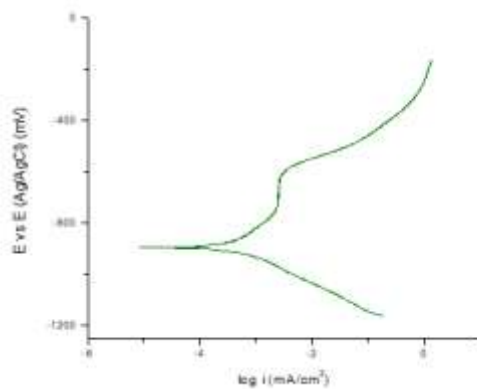
8.2 ANEXO 2. CURVAS DE POLARIZACIÓN.



a



b



c

Figura A7. Curvas de polarización. a)0.1%, b)0.2%, c)0.3%