



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**

UNIDAD SALTILLO

**“Equilibrio termodinámico inclusión-hierro líquido Fe-C-Si-
Mn-Al-O-S”**

TESIS

Que presenta

Ing. Irma Mendoza Sánchez

Para obtener el grado de Maestra en ciencias en la especialidad
de

Ingeniería Metalúrgica

Directores de Tesis

Dr. Manuel de Jesús Castro Román

Dr. Martín Herrera Trejo

Ramos Arizpe, Coahuila

Septiembre, 2023

DEDICATORIA

Para mis padres con infinito amor y agradecimiento, quienes han sido mi fuente inagotable de apoyo y aliento en cada paso de mi camino académico.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a Dios, fuente de toda sabiduría y guía en mi vida. Sin Su amor incondicional y fortaleza, este trabajo no hubiera sido posible.

Agradezco de corazón a mis queridos padres por su amor incondicional, apoyo constante y sacrificio inquebrantable. Su guía y aliento han sido fundamentales para alcanzar este logro.

Al Ing. Ezequiel Mayorga por ser una parte significativa en mi vida. Tu presencia y apoyo incondicional han sido fundamentales en este camino

Asimismo, agradezco al Dr. Manuel de Jesús Castro Román, cuyo conocimiento y consejos han sido invaluable para el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Martín Herrera Trejo su experiencia y conocimientos han sido una guía sólida y constante para el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Jesús Torres Torres por sus comentarios constructivos y contribución significativa a mejorar este trabajo académico.

Al M.C José de Jesús Zamora García por su invaluable apoyo en este proceso.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnologías por la beca brindada para la culminación del posgrado.

RESUMEN

En los hierros grises promover la formación del grafito del tipo A ha sido objeto de muchas investigaciones. Una vía para lograr este objetivo es favorecer la nucleación heterogénea del grafito. En parte, dicha nucleación depende de la precipitación de óxidos o sulfuros a temperaturas superiores a la reacción eutéctica de estos hierros. Para estimar el efecto la composición química en las temperaturas de formación de óxidos y sulfuros, se utilizó el programa Thermo-Calc, el cual permite considerar termodinámicamente la dilución de los elementos en el hierro líquido y la secuencia de formación de las fases implicadas en el equilibrio termodinámico.

Los cálculos realizados en el sistema Fe-C-Si-O predicen la formación del SiO₂ en forma de tridimita. Las temperaturas de reducción de esta fase por carbono en el sistema cuaternario se encuentran en un rango de 1339-1369°C. Asimismo, se observó que la adición de Mn al sistema no modifica dichas temperaturas, pero se identificó la formación de un óxido complejo MnO-SiO₂ en la etapa del enfriamiento del sólido en un rango de 514-664°C para ciertas composiciones de Mn (0.04 y 0.08). Además, la adición de aluminio al sistema cuaternario condujo a la formación de SiO₂-Al₂O₃, cuya temperatura de reducción varió en un rango de 1458-1521°C según la variación de la composición química del Al (0.005, 0.01 y 0.014). Este rango de temperatura de reducción de SiO₂-Al₂O₃ es superior al de la tridimita, es decir tales silicatos pueden sobrevivir a temperaturas de operación más elevadas.

En el contexto de la nucleación heterogénea del grafito con el MnS, se encontró que es posible formar el MnS a temperaturas superiores de la reacción eutéctica cuando el producto de solubilidad entre el Mn y S es mayor de 0.035.

En general, los cálculos y simulaciones proporcionaron resultados que permiten comprender cualitativamente los procesos industriales y la presencia de inclusiones primarias en los hierros fundidos. Estos hallazgos abren el camino para futuras investigaciones que validen las observaciones realizadas y profundicen en los mecanismos de formación de las inclusiones en diferentes condiciones de solidificación.

ABSTRACT

En gray irons, promoting the formation of Type A graphite has been the subject of much research. One way to achieve this goal is to favor the heterogeneous nucleation of graphite. To some extent, this nucleation depends on the precipitation of oxides or sulfides at temperatures higher than the eutectic reaction of these irons. To estimate the effect of chemical composition on the temperatures of oxide and sulfide formation, the Thermo-Calc program was used. This program thermodynamically considers the dilution of elements in liquid iron and the sequence of formation of phases involved in thermodynamic equilibrium.

Calculations performed in the Fe-C-Si-O system predict the formation of SiO₂ in the form of tridymite. The reduction temperatures of this phase by carbon in the quaternary system are in a range of 1339-1369°C. It was also observed that the addition of Mn to the system does not modify these temperatures, but the formation of a complex MnO-SiO₂ oxide was identified during the solid cooling stage in a range of 514-664°C for certain Mn compositions (0.04 and 0.08). Additionally, the addition of aluminum to the quaternary system led to the formation of SiO₂-Al₂O₃, whose reduction temperature varied in a range of 1458-1521°C depending on the variation of Al's chemical composition (0.005, 0.01, and 0.014). This range of SiO₂-Al₂O₃ reduction temperature is higher than that of tridymite, meaning that these silicates can survive at higher operating temperatures.

In the context of heterogeneous nucleation of graphite with MnS, it was found that it is possible to form MnS at higher temperatures than the eutectic reaction when the solubility product between Mn and S is greater than 0.035.

In general, the calculations and simulations provided results that qualitatively help understand industrial processes and the presence of primary inclusions in molten irons. These findings pave the way for future research to validate the observations made and delve deeper into the mechanisms of inclusion formation under different solidification conditions.

ÍNDICE

1	OBJETIVOS	1
1.1	Objetivo general	1
1.1.1	Objetivos específicos	1
2	INTRODUCCIÓN	2
3	MARCO TEÓRICO.....	4
3.1	Hierro gris.....	4
3.1.1	Composición química de los hierros grises.....	4
3.2	Solidificación al equilibrio en hierros grises	6
3.2.1	Microestructuras.....	7
3.3	Nucleación heterogénea del grafito	9
3.3.1	Tipos de inclusiones que favorecen la nucleación del grafito.....	11
3.3.2	Óxidos como sustratos de nucleación del grafito.....	13
3.3.3	Relevancia de la formación de MnS en la nucleación del grafito en los hierros grises: Estudio de sustratos y factores influyentes.....	14
3.4	Efecto del sobre-enfriamiento químico inducido por la inoculación	15
3.5	Predicción termodinámica de inclusiones	16
3.5.1	Diagrama de Ellingham.....	16
3.5.2	Thermo-Calc	18
3.6	Efecto del sobrecalentamiento.....	19
4	METODOLOGÍA	21
4.1	Composiciones químicas	21
4.1.1	Composiciones analizadas para equilibrio metal-óxido.....	21
4.1.2	Composiciones analizadas para equilibrio metal-sulfuros.....	22
4.2	Secuencia de cálculo.....	23
4.2.1	Bloque 1: Definición de constituyentes considerados en la simulación.....	23

4.2.2	Bloque 2: Ejecución de cálculo en modulo POLY	25
4.2.3	Obtención de resultados gráficos por modulo POST	26
5	RESULTADOS.....	30
5.1	Sistema Fe-C-Si-O	30
5.2	Sistema quinario Fe-C-Si-Mn-O	33
5.3	Sistema quinario Fe-C-Si-O-Al.....	35
5.4	Estudio del efecto del sobrecalentamiento en la cantidad de inclusiones formadas	39
5.5	Simulaciones con diferentes contenidos de S y Mn en hierro hipoeutético.....	44
5.5.1	Simulaciones con diferentes contenidos de S y Mn para hierro eutético con 3.4% de C y 2.8% de Silicio.....	47
5.5.2	Simulaciones con diferentes contenidos de S y Mn para hierro hipereutético con 3.7% de C y 2.3% de silicio.....	51
5.6	Relación entre el número de partículas y la cantidad de células eutéticas: análisis comparativo.....	56
6	CONCLUSIONES	62
7	BIBLIOGRAFÍA	64
8	ANEXO 1. Cálculo de precipitación de fases en Thermo-Calc.....	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Diagrama Fe-CE simplificado (adaptado de Craig, ASM International, 1992)	5
Figura 3.2 Tipos de grafito (ASTM A 247 Test Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Castings, 2016).....	9
Figura 3.3 Esquema de conceptos básicos de nucleación	11
Figura 3.4 Rango de energía Libre de formación $\Delta G^{\circ}1723K$ de diferentes compuestos de elementos representativos en hierro fundido (adaptado de Riposan et al., 2010) ..	12
Figura 3.5 Modelo de nucleación de tres etapas (adaptado de I. Riposan et al., 2010)	13
Figura 3.6 Diagrama de Ellingham para óxidos seleccionados (Gaskell, 2017)	17
Figura 3.7 Interacción de los módulos de Thermo-Calc para el desarrollo de simulaciones (Rodríguez et al., 2016).....	18
Figura 4.1 Ejemplo de diagrama de precipitación de fases calculado con Thermo-Calc, a) Diagrama obtenido con POST b) Datos graficados en Phyton editados en CorelDraw 2021	29
Figura 5.1 Fases en equilibrio de hierro hipoeutético con 2.1% silicio y 3.0% de carbono	31
Figura 5.2 Fases en equilibrio de hierro hipereutético con 2.3% silicio y 3.7% de carbono	31
Figura 5.3 Fases en equilibrio de un hierro hipereutético con 2.3 silicio, 3.7 de carbono y 0.8 de manganeso	34
Figura 5.4 Gráfico de la temperatura de reducción en función del porcentaje de Mn	34
Figura 5.5 Diagrama de precipitación de fases para hierro hipereutético con 3.7%C, 2. 3% Si y 0.014% Al.....	36
Figura 5.6 Grafico de la temperatura de reducción en función del porcentaje de Al .	38
Figura 5.7 Esquemización de sistema 1 (CO se mantiene en el metal líquido) y sistema 2 (CO se libera en la atmósfera).....	39
Figura 5.8 Efecto del sobrecalentamiento en un hierro hipoeutético	40
Figura 5.9 Hierro hipoeutético	40
Figura 5.10 Efecto de sobrecalentamiento para hierro EN GJS-400-15	43

Figura 5.11 Hierro hipoeutético con 0.15% de S, 0.56% de Mn y (%Mn%S) de 0.084	45
Figura 5.12 Diagrama de precipitación de fases para hierro hipoeutético con 0.08% de S, 0.44% y (%Mn%S) de 0.0352	46
Figura 5.13 Diagrama de precipitación para hierro hipoeutético con 0.025% de S, 0.34% de Mn y (%Mn%S) de 0.0085	46
Figura 5.14 Diagrama de precipitación de fases para hierro eutético con 3.4%C y 0.15% de S, 0.56% de Mn y (%Mn%S) de 0.084.....	48
Figura 5.15 Diagrama de precipitación de fases para hierro eutético con 3.4% de C y 0.08% de S, 0.44% de Mn y (%Mn%S) de 0.0352.....	48
Figura 5.16 Diagrama de precipitación de fases para hierro eutético con 3.4% de C y 0.025% de S, 0.34% de Mn y (%Mn%S) de 0.0085.....	49
Figura 5.17 Diagrama de precipitación de fases para hierro hipereutético con 3.7% de C y 0.025% de S, 0.34% de Mn y (%Mn%S) de 0.0085	52
Figura 5.18 Diagrama de precipitación de fases para hierro hipereutético con 3.7% de C y 0.08% de S, 0.44% de Mn y (%Mn%S) de 0.035	52
Figura 5.19 Temperatura de reducción de la tridimita en función del %S	53
Figura 5.20 Temperatura de formación del MnS en función del producto de Solubilidad (%Mn)(%S).....	54
Figura 5.21 Diagrama de precipitación Scheil simulado para hierro hipoeutético ...	54
Figura 5.22 Efecto del CE en el conteo de celdas eutéticas (Fras et al., 2010).....	57
Figura 5.23 Numero de partículas por cm ³ calculadas en función del tamaño de radio en μm	59
Figura 5.24 Número de partículas calculadas de MnS en función del tamaño de radio	61

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1 Composición química utilizada en las simulaciones metal-óxido	22
Tabla 4.2 Composición química variando S y Mn.....	22
Tabla 4.3 Bloque 1 “Definición de Constituyentes” en Thermo-Calc.....	24
Tabla 4.4 Bloque 2 "Cálculo del equilibrio" en Thermo-Calc.....	26
Tabla 4.5 Bloque 3 "Graficar diagrama" en Thermo-Calc	27
Tabla 5.1 Efecto de la variación de la composición química en la temperatura de reducción de la fase tridimita	32
Tabla 5.2 Efecto de la composición y la adición de Mn en la temperatura de reducción de la fase tridimita.....	35
Tabla 5.3 Efecto de la composición y la adición de Al en la temperatura de reducción de la fase $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	37
Tabla 5.4 Cantidad de oxígeno disuelto calculado para un hierro hipoeutético Fe-C-Si-O	40
Tabla 5.5 Composición química hierro 65-45-12 (obtenida de Metalium.mx, s. f.) ..	41
Tabla 5.6 Contenido de oxígeno disuelto medido experimentalmente por Dyrllaga et al. (Dyrllaga et al., 2021)	42
Tabla 5.7 Cantidad de oxígeno disuelto calculada por Thermo-Calc	43
Tabla 5.8 Composición química hierro hipoeutético con diferentes composiciones de S y Mn. El %Mn corresponde a $1.7\%S+0.3$	44
Tabla 5.9 Composición química para hierro eutético diferentes composiciones de S y Mn. El %Mn corresponde a $1.7\%S+0.3$	47
Tabla 5.10 Composición química para hierro hipereutético diferentes composiciones de S y Mn. El %Mn corresponde a $1.7\%S+0.3$	51
Tabla 5.11 Comparación de temperaturas de formación de MnS en diagramas de equilibrio y considerando microsegregación mediante el modelo de Scheil	55
Tabla 5.12 Número de partículas de SiO_2 calculado.....	58
Tabla 5.13 Número de partículas calculadas de MnS	60

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo general

Realizar un estudio termodinámico del efecto de la temperatura y de la concentración de C, Si, Mn, Al, S y O en la formación de óxidos y sulfuros presentes en hierros grises, variando los contenidos de CE en un rango de 3.7-4.5.

1.1.1 Objetivos específicos

- Simular en Thermo-Calc el efecto de la temperatura y de la composición química de un hierro cuaternario Fe-C-Si-O en la formación de SiO_2
- Estimar la temperatura de reducción del SiO_2 por carbono.
- Simular en Thermo-Calc el efecto de la temperatura y de la composición química de un hierro Fe-C-Si-Al-O en la formación de SiO_2 y Al_2O_3 .
- Simular en Thermo-Calc el efecto de la temperatura y de la composición química de un hierro Fe-C-Si-Mn-O en la formación de SiO_2 y MnO .
- Estimar la temperatura de reducción de SiO_2 y MnO .
- Calcular la cantidad de fase de inclusiones y la temperatura de reducción bajo el efecto del sobrecalentamiento y enfriamiento del metal
- Simular en Thermo-Calc el efecto del contenido de S en la formación de sulfuros para hierros grises
- Analizar y comparar el número de partículas presentes en una aleación con la cantidad de células eutécticas formadas durante la solidificación

2 INTRODUCCIÓN

Los hierros colados son aleaciones ferrosas que contienen más del 2.1% de carbono, y pueden ser clasificados como; grises, dúctiles, vermiculares y blancos. En los primeros el grafito presenta una morfología laminar, en los segundos una morfología nodular, en los terceros una morfología de grafito mencionada como compacto o vermicular y en los cuartos, el carbono se encuentra combinado con el Fe para formar cementita, del sistema metaestable (Craig, D.B et al., 1992).

A parte de la morfología del grafito, en las piezas de fundición de hierros es de interés refinar las partículas de grafito mediante la promoción de su nucleación. En general la promoción de dicha nucleación permite mejores propiedades mecánicas o evita la formación de defectos como los carburos. La teoría clásica de nucleación de metales permite entender la nucleación del grafito. De acuerdo con esta teoría, la nucleación puede ser homogénea o heterogénea, siendo esta última la que aplica en procesos industriales (Craig, D.B et al., 1992).

La nucleación heterogénea es promovida por la presencia previa de sustratos sólidos. Los sustratos pueden presentar diferencias en su composición química, pues se presentan como óxidos, sulfuros, carburos y nitruros principalmente. Su composición depende de las prácticas de fusión y vaciado, además de otros factores que intervienen como el proceso de inoculación, materiales de carga, etc (Stefanescu, 2017b).

La formación de sustratos que favorecen a la nucleación del grafito en los hierros colados es relativamente compleja puesto que depende tanto de las inclusiones “primarias” presentes en el metal líquido como de los procesos de inoculación realizados al metal durante su colada (Lacaze et al., 2022)

En esta tesis se busca aportar información sobre el efecto de la composición de los hierros grises y la temperatura de mantenimiento en la composición y fracción en peso de óxidos y sulfuros presentes en los hierros elaborados.

Para obtener información más precisa de las temperaturas de reducción, y la formación de óxidos y sulfuros en los hierros grises, se hizo uso del programa Thermo-Calc, mediante el cual se puede considerar termodinámicamente la dilución de los elementos

en el hierro líquido para estimar el efecto de la temperatura y la composición química en la formación de óxidos y sulfuros. Asimismo, este programa permite hacer una gran variedad de estudios exploratorios, como evaluar el efecto de composición química en la formación de inclusiones.

3 MARCO TEÓRICO

3.1 Hierro gris

El hierro gris, nombrado así por el color de su fractura, es un material considerado como el más versátil y diverso de todos los metales colados a principios del siglo XIX (Craig, D.B et al., 1992). Ha sido utilizado en diferentes aplicaciones a lo largo de la historia debido a sus diversas propiedades mecánicas y físicas, así como su excelente facilidad de maquinabilidad y rentabilidad (Craig, D.B et al., 1992).

El hierro gris es adecuado para una amplia gama de aplicaciones por ser económicamente competitivo y presentar excelentes características para los procesos de fundición. Su aplicación incluye piezas con una relativa baja demanda mecánica, en dónde se incluyen contrapesos de ascensores, pesos de implementos, protecciones, marcos, recintos para equipos eléctricos y bocas de incendio. Existen varios grados de hierro gris que se pueden utilizar en estas aplicaciones. Además, el hierro gris se utiliza en aplicaciones más exigentes donde la selección del hierro se basa en requisitos de propiedades mecánicas o físicas. Estas aplicaciones incluyen piezas sensibles a la presión y piezas de automóviles (Craig, D.B et al., 1992).

3.1.1 Composición química de los hierros grises

Estos hierros están principalmente compuestos por C, Si, Fe, y contienen en menor proporción otros elementos como el Mn, P y S. Los contenidos de carbono y silicio de estas aleaciones varían entre 2.5 a 4.0% y 1.0 a 3.0% respectivamente (Callister, 2010). Aunque estos hierros pudieran prácticamente ser analizados como una aleación ternaria, su análisis se ha simplificado aún más mediante el uso del concepto de carbono equivalente, el cual reduce el manejo de sus principales características a un diagrama pseudobinario. Con base en el trabajo de Heine y colaboradores (Heine et al., 1967), Craig presenta el diagrama pseudibinario Fe-CE (Figura 3.1), en el cual el efecto conjunto del C y Si en el proceso de solidificación se simplifica mediante el uso del Carbono Equivalente (CE), definido en la ecuación **3.1**.

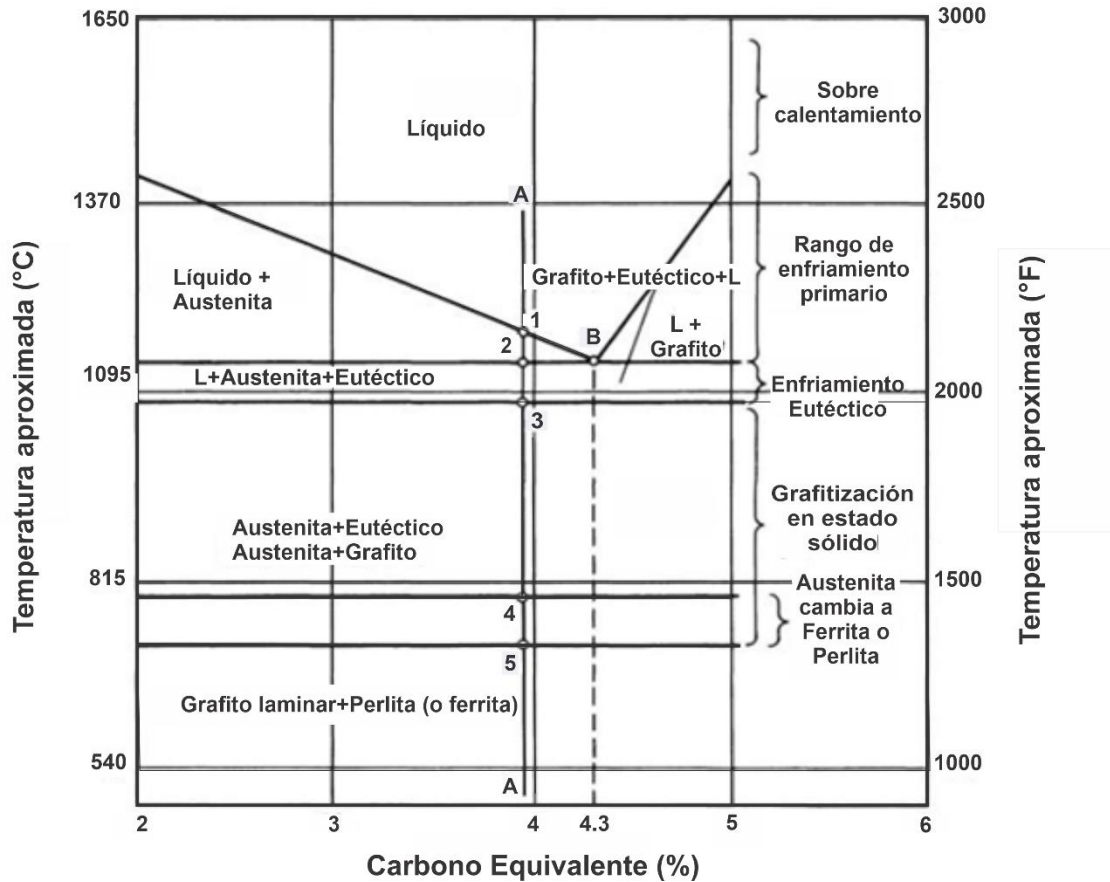


Figura 3.1 Diagrama Fe-CE simplificado (adaptado de Craig, ASM International, 1992)

$$CE = \%C + 1/3\%Si$$

3.1

Considerando la Figura 3.1 y los conceptos básicos de la lectura de los diagramas de equilibrio, un hierro con un CE de 4.3 es de composición eutéctica. Así, cuando el valor del carbono equivalente es inferior a 4.3, se considera que el hierro es hipoeutéctico. Por otro lado, cuando el valor supera 4.3, se clasifica como hipereutéctico. La mayoría de las características mecánicas y físicas del hierro gris dependen de su valor de CE, la forma, distribución y cantidad de grafito, así como los procesos de fundición utilizados (Craig, D.B et al., 1992). Los hierros grises con mayor demanda mecánica suelen ser hipoeutécticos (lo que significa que CE es inferior a 4.3).

3.2 Solidificación al equilibrio en hierros grises

Los hierros colados con un valor de CE diferente a 4.3, solidifican por dos procesos consecutivos, la solidificación de la fase primaria o proeutéctica seguida del constituyente eutéctico. Cada uno de estos procesos ocurre por un proceso de nucleación y crecimiento. En el diagrama Fe-CE presentado en la Figura 3.1 se presenta la secuencia de solidificación de un hierro hipoeutéctico por la línea A. Durante el enfriamiento continuo del hierro, el hierro líquido inicialmente a 1370 °C se enfría hasta que alcanza el punto 1 en la línea de liquidus, a partir de cual la austenita se desarrolla, en forma de dendritas en las condiciones típicas de solidificación encontradas en la fundición. El líquido y la austenita continúa enfriándose hasta que se alcanza la temperatura eutéctica en el punto 2, aproximadamente a 1147°C. A partir de esa temperatura se desarrolla el constituyente eutéctico, en forma de células eutécticas constituidas por grafito más austenita, esta última es independiente de las dendritas de austenita previamente formadas. El constituyente eutéctico crece entre los brazos dendríticos. La solidificación termina en el punto 3, o temperatura de solidus. Es importante notar que, a diferencia de un diagrama binario, en el pseudobinario la reacción eutéctica se realiza en un rango de temperatura. A temperaturas aproximadas a 800 °C (punto 4), comienza la transformación eutectoide donde la austenita se descompone en ferrita y grafito o perlita, transformación que termina en el punto 5 y posteriormente continuar el enfriamiento hasta temperatura ambiente (Elliott, 1988a). En el caso de un hierro hipereutéctico, la precipitación del grafito primario comienza cuando se alcanza la temperatura de liquidus respectiva (ASM International, 1996). Ese grafito primario es de mayor tamaño al que se forma durante la reacción eutéctica.

La información proporcionada por los diagramas de equilibrio, como el de la Figura 3.1, indica a partir de que temperaturas la transformación puede ocurrir, sin embargo, en la práctica las transformaciones requieren un cierto sobre-enfriamiento para que procedan la nucleación y el crecimiento de los diferentes constituyentes que solidifican, es decir de la cinética de solidificación la cual condiciona la microestructura de la aleación finalmente obtenida.

3.2.1 Microestructuras

El diagrama previamente presentado (Figura 3.1) nos permite predecir la microestructura de los hierros. En el caso de los hierros hipoeutéticos, la fase proeutética es austenita que complementariamente se conoce forma dendritas. Estas dendritas pueden distinguirse con mayor o menor claridad dependiendo del tipo de grafito presente, siendo en el grafito tipo D y E donde es más claro este tejido dendrítico. Incluso en el grafito tipo B, se puede apreciar ligeramente este tejido dendrítico, ver Figura 3.2. En el grafito tipo A el tejido dendrítico de los hierros hipoeutéticos es muy difícil de apreciar en muestras sin ataque metalográfico y si se observa solo pequeñas secciones. Cabe señalar que el grafito tipo A es deseable ya que ofrece una mejor combinación de propiedades mecánicas, como resistencia y tenacidad. Para obtener ese tipo de grafito favorable o deseado se puede hacer uso de la inoculación del grafito.

En el caso del hierro hipereutético, es común observar la presencia de grafito tipo C, este es obtenido debido a la alta concentración de carbono en el hierro. Este tipo de grafito puede reducir las propiedades de tracción y causar picaduras en las superficies mecanizadas, pero puede ser beneficioso cuando la conductividad térmica es importante (Elliott, 1988a), que es una de las aplicaciones de los hierros hipereutéticos.

Es importante mencionar que, aunque se trate de la misma composición o el mismo tipo de hierro, es posible obtener diferentes microestructuras. Esto se debe a que la formación de la microestructura está influenciada por diversos factores, como el proceso de solidificación y el control de la nucleación del grafito. Debido a su importancia en sus propiedades mecánicas y su efecto en la posible formación de defectos, tanto la forma, tamaño y distribución del grafito ha sido objeto de normas, cómo la ASTM A 247. Las cinco categorías de distribución de hojuelas de grafito (A al E) especificadas en tal norma se describen a continuación:

- Grafito tipo A: es el óptimo para lograr propiedades mecánicas ideales. Las hojuelas de grafito se dispersan y orientan uniformemente dentro de la matriz

de hierro (Loper, 1997), dichas hojuelas están presentes en los hierros que se solidifican con un subenfriamiento mínimo (Figura 3.2) (*ASTM A 247 Test Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Castings*, 2016; Craig, D.B et al., 1992).

- Grafito tipo B: Solidifican con un mayor grado de subenfriamiento que el requerido para el desarrollo del Grafito tipo A (Figura 3.2). El inicio de la solidificación eutéctica conduce a la formación de rosetas compuestas de grafito fino, que es una característica definitoria del tipo B (*ASTM A 247 Test Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Castings*, 2016; Craig, D.B et al., 1992).
- Grafito tipo C: se encuentra en hierros hipereutécticos, particularmente aquellos con una alta concentración de carbono. Durante la solidificación inicial del hierro, el grafito tipo C (Figura 3.2) , se forma como placas gruesas y rectas. Este reduce las propiedades mecánicas del hierro y conduce a un acabado superficial rugoso cuando se mecaniza el material. (*ASTM A 247 Test Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Castings*, 2016; Craig, D.B et al., 1992)
- Grafito tipo D y E: Se forman cuando el eutéctico solidifica con un alto sobreenfriamiento, se forman grafito tipo D y E, los cuales se aprecian más fácilmente en las regiones inter-dendríticas (Figura 3.2) . El grafito tipo D se distribuye aleatoriamente, mientras que las hojuelas tipo E tienen una orientación preferida, cuya apreciación podría verse afectada por el plano de pulido que intercepta las hojuelas de grafito.

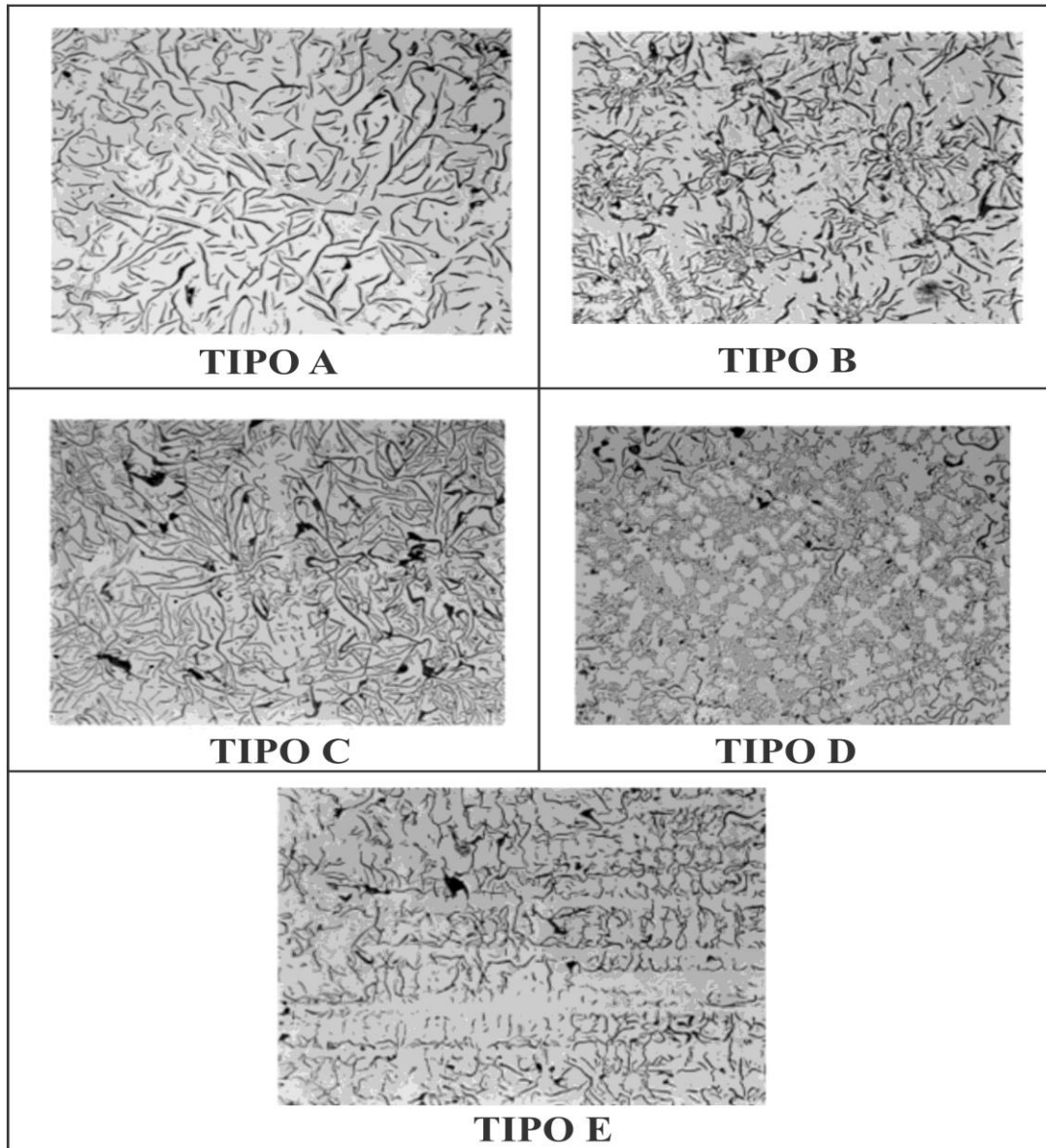


Figura 3.2 Tipos de grafito (ASTM A 247 Test Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Castings, 2016)

3.3 Nucleación heterogénea del grafito

La cinética de los hierros grises está determinada por el proceso de solidificación, que involucra tanto la fase proeutéctica, así como la formación del constituyente eutéctico. La primera etapa de ambos procesos es la nucleación de los sólidos implicados en la solidificación, a la que sigue el crecimiento de esos constituyentes sólidos nucleados. A nivel industrial la nucleación es de naturaleza heterogénea, es decir, se realiza con la

ayuda de otros sustratos cristalinos presentes en el metal líquido. Los eventos de nucleación y crecimiento de mayor importancia en las fundiciones de hierro son los de la austenita y el grafito (Elliott, 1988b).

De acuerdo con lo escrito anteriormente, en los hierros hipoeutéticos la fase proeutética es la austenita. A medida que el líquido se enfría, esta fase primaria crece en forma dendrítica hasta finalmente formar una red. En el caso de hierros hipereutéticos la fase proeutética es grafito, el cual crece en forma de hojuelas o placas.

Los procesos de nucleación pueden ser de dos tipos homogénea o heterogénea; En el caso de la primera se obtiene solo bajo condiciones muy especiales, ya que no debe interferir ningún agente externo cristalino en la nucleación. Este tipo de nucleación se observa a nivel de laboratorios en la solidificación de metales puros, por ejemplo. La nucleación heterogénea, por otro lado, implica la presencia de sustratos sólidos externos a la fase que será nucleada, tales sustratos pueden ser debido a la presencia de impurezas, defectos superficiales o interfaces entre diferentes materiales. En contraste con la nucleación homogénea, donde los átomos se agrupan en un medio homogéneo, la nucleación heterogénea ocurre en la interfase entre el sustrato externo y la fase a nuclear cuando ciertas condiciones se cumplen. Por lo tanto, si hay agentes externos (sustratos/inclusiones) de cualquier tipo se habla de nucleación heterogénea, la cual es la que sucede a escala industrial en las fundiciones (Figura 3.3). El tipo de sustratos que permite la nucleación heterogénea del grafito en los hierros ha sido muy estudiado, cómo ha sido recientemente revisado por Lacaze y col, el cuál menciona que existen múltiples motivos que explican la presencia de diversos tipos de sustratos en el baño metálico. En el contexto de las fundiciones de hierro, los diferentes sustratos presentes en el metal líquido son generados o activados a través de un proceso conocido como inoculación. Durante este proceso, se disuelve un inoculante en el hierro líquido, lo que resulta en la precipitación de los sustratos deseados. Es importante destacar que este proceso es altamente transitorio, es decir que la distribución y la composición de los sustratos pueden cambiar en diferentes áreas del hierro líquido a medida que avanza el

proceso de inoculación, ya que el equilibrio entre la fase líquida y los sustratos puede variar a pequeña escala de un lugar a otro (Lacaze et al., 2022).

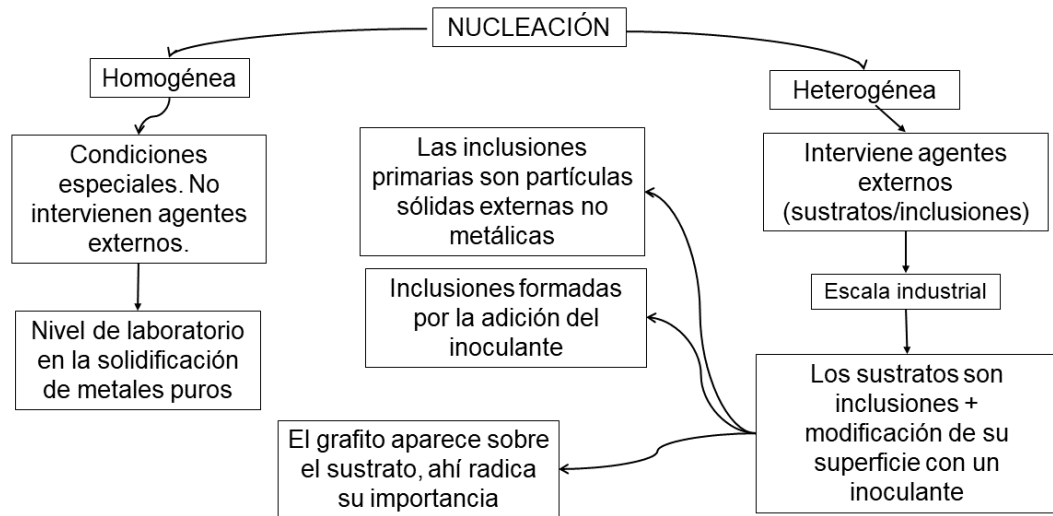


Figura 3.3 Esquema de conceptos básicos de nucleación

3.3.1 Tipos de inclusiones que favorecen la nucleación del grafito

Como se ha mencionado algunas inclusiones tienen la capacidad de favorecer la nucleación del grafito durante la solidificación, lo que se traduce a un mayor número de celdas eutécticas ya que estas celdas se igualan con la activación de partículas de grafito que crecen con un subenfriamiento menor, evitando así la solidificación completa o parcial de la fase metaestable (cementita) o la aparición de grafito degenerado (Elliott, 1988^a; Lacaze et al., 2022). Debido a que es más fácil observar ese tipo de sustratos en los hierros nodulares, la mayor parte de los estudios efectuados para esta rama de investigación se centran en ese tipo de hierros.

En los hierros nodulares las inclusiones que se han sido reportadas en la bibliografía son de composición compleja. Como es el caso de (Poyet & Ponchon, 1969) quien reporta un óxido complejo del tipo MgO-SiO₂. Así como Nitruros de Mg-Si reportados por Mercier, J.C y col, citado en (Stefanescu et al., 2020). Nitruro de Mg-Si-Al el cuál ha sido reportado como un compuesto que contribuye a la nucleación de grafito esferoidal en hierros nodulares (Nakae & Igarashi, 2002).

Sin embargo, en los hierros laminares es más complicado observar los sustratos por lo que los estudios son escasos.

Riposan y col. Hace un estudio en hierros grises comerciales, en donde muestra mediante un diagrama la estabilidad de ciertos compuestos como los óxidos/silicatos y los sulfuros, los cuales tienen una mayor estabilidad termodinámica que los nitruros y los carburos de acuerdo con la Figura 5.4. Las partículas de silicato son favorables para la nucleación del grafito en las fundiciones grises debido a su estructura cristalina hexagonal, su capacidad para humectar favorablemente, su adecuada relación de empaquetamiento y su relativa estabilidad en los compuestos. Por otro lado, la capacidad de los sulfuros para nucleación del grafito no es evidente, ya que no hay una similitud cristalográfica, el grafito tiene una estructura hexagonal específica, mientras que los sulfuros son principalmente de tipo cúbico. Sin embargo, la capacidad de nucleación de los sulfuros puede ser ajustada por ciertos elementos activos que transforman los sulfuros simples en sulfuros complejos, como MnS a (Mn, X)S. Estos sulfuros complejos pueden tener una mejor coincidencia de red con el grafito, una baja capacidad de coalescencia, una buena estabilidad y una adecuada relación de energía en la interfaz (I. Riposan et al., 2010; Stefan et al., 2021).

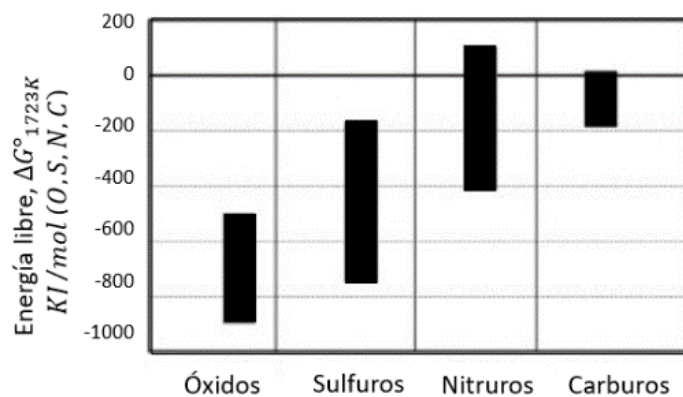


Figura 3.4 Rango de energía Libre de formación ΔG°_{1723K} de diferentes compuestos de elementos representativos en hierro fundido (adaptado de Riposan et al., 2010)

Riposan y col. proponen un modelo de nucleación de grafito en hierros grises, el cual se basa en inclusiones primarias presentes en un hierro gris (Figura 3.5). La etapa 1 del modelo involucra la formación de pequeños sitios basados en óxidos. La etapa 2 involucra la precipitación de compuestos complejos (Mn,X)S nucleado por micro-inclusiones de la etapa 1. Finalmente, en la etapa 3, el grafito nuclea en los lados de los compuestos (Mn,X)S. Realizó los experimentos en una aleación con diferentes contenidos de carbono (3.0– 3.7%), silicio (0.4–2.2%), manganeso (0.2–0.9%), azufre (0.005–0.12%), oxígeno (0.0025–0.01%) y aluminio (0.001–0.05%). Encontró que la presencia de elementos formadores de óxido, tales como Si, Al, Ti y Zr en el núcleo depende de la composición química del hierro y del pre-acondicionamiento e inoculación de este (I. Riposan et al., 2010).

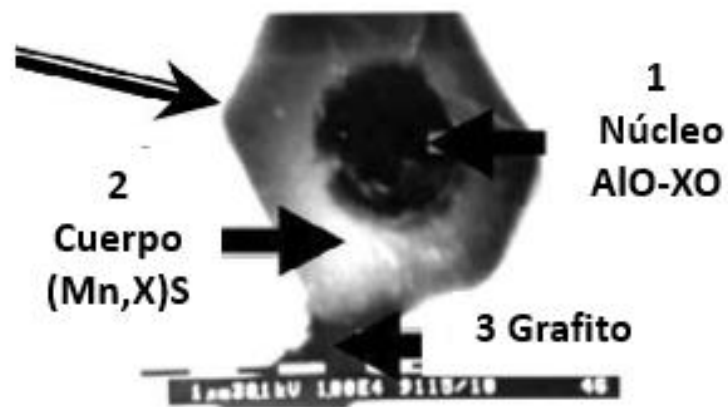


Figura 3.5 Modelo de nucleación de tres etapas (adaptado de I. Riposan et al., 2010)

3.3.2 Óxidos como sustratos de nucleación del grafito

La importancia de la formación de inclusiones como óxidos ha sido investigada en la nucleación del grafito. Los hierros grises suelen tener niveles altos de elementos formadores de óxidos como Si y Mn. Los cuales se espera que sean los primeros candidatos en formar sitios de nucleación para el grafito debido a su alta concentración en el hierro (I. Riposan et al., 2010).

En el trabajo de Weiss citado por (Moumeni et al., 2013) asumió que la nucleación del grafito laminar ocurre en óxidos de silicio formados por catálisis heterogénea de óxidos

de aluminio o calcio, y de otros metales alcalinos. En la catálisis heterogénea, los catalizadores y los reactivos se encuentran en diferentes fases, como sólido-líquido o sólido-gas. En este contexto, los óxidos de aluminio, calcio y otros metales alcalinos actúan como catalizadores en la formación de óxidos de silicio, que a su vez promueven la nucleación del grafito laminar.

3.3.3 Relevancia de la formación de MnS en la nucleación del grafito en los hierros grises: Estudio de sustratos y factores influyentes

La formación del precipitado de MnS cobra relevancia en los hierros grises ya que de acuerdo con Riposan y col. el MnS tiene la capacidad de nuclear al grafito. Riposan y col estudiaron la nucleación del grafito en sustratos de MnS con diferentes morfologías, concluyeron que son sitios de nucleación del grafito en hierros grises, el tamaño de estos sustratos es menor a 5µm. Además, resaltó la importancia de la presencia de desoxidantes fuertes como Al y Zr los cuales forman micro-inclusiones donde se formaría posteriormente sustrato MnS (I. Riposan et al., 2010). Asimismo, Muhmond y Fredriksson reportaron que la nucleación heterogénea del grafito se llevaba a cabo en sustratos de MnS que dependían del equilibrio termodinámico entre el Mn y S. Además, observó un factor común en las muestras el cual era que la nucleación de nuevos óxidos durante la solidificación incrementaba el número de sustratos de MnS. Finalmente concluyó que, haciendo uso de la termodinámica, se puede predecir la etapa de nucleación de cualquier tipo de óxido o sulfuro en el líquido o durante la solidificación (Muhmond & Fredriksson, 2013).

Como se ha mencionado el impacto del azufre y el manganeso en la microestructura y las características del hierro gris se ha relacionado con frecuencia con la aparición (o ausencia) de formación de sulfuro de manganeso.

Para asegurar la formación del sulfuro de manganeso (Norbury, 1929) propuso la ecuación 3.2. El extra de Mn está destinado para garantizar una óptima microestructura evitando la formación de compuestos indeseables en la matriz.

$$\%Mn = 1.7(\%S) + 0.3\% \qquad 3.2$$

Una óptima composición de S y Mn en el hierro puede tener beneficios en la microestructura y la calidad del material. Ya que de acuerdo con Goodrich un incremento de S puede incrementar el conteo de celdas eutécticas mientras que un incremento en el Mn decrece el conteo de celdas. Por ello es importante calcular un contenido de S y Mn en equilibrio (Goodrich et al., 2003).

3.4 Efecto del sobre-enfriamiento químico inducido por la inoculación

Hasta ahora, se ha discutido el papel de las inclusiones primarias en el proceso de la nucleación del grafito. Sin embargo, aún no se ha abordado el efecto del sobre-enfriamiento químico inducido por la inoculación y la importancia de las inclusiones primarias en dicho efecto...

Este efecto ha sido revisado por Lacaze y col. en el cual se describe al fenómeno en el cual la adición de un inoculante en una aleación de hierro provoca una disminución de la temperatura a la que ocurre la solidificación. Esto se logra mediante la introducción de partículas que actúan como sitios de nucleación de la solidificación, promoviendo la formación de estructuras deseables (Lacaze et al., 2022).

Sin embargo, de acuerdo con (Skaland et al., 1993) citado por Lacaze y col. la nucleación del grafito es llevada a cabo mediante pequeños pasos sucesivos para la formación de inclusiones, siendo las más adecuadas aquellas que consisten en un núcleo de sulfuro con una capa externa hecha de silicatos. Esto significa que las inclusiones primarias desempeñan un papel esencial en el proceso de inoculación

Por lo tanto, comprender y controlar la composición de las inclusiones primarias, puede ser de gran importancia en los procesos de inoculación. Mediante la modificación de la composición de las inclusiones primarias, es posible influir en la nucleación del grafito y mejorar las propiedades del material.

Aunque este tema aún no ha sido abordado, la importancia de las inclusiones primarias en los procesos de inoculación sugiere que investigar y comprender mejor su papel puede ser beneficioso para optimizar los procesos de fabricación y las propiedades del material.

3.5 Predicción termodinámica de inclusiones

La predicción termodinámica de inclusiones en los hierros fundidos es una vía que permite elucidar su posible existencia bajo los rangos de composición típicos encontrados en los hierros grises. El término de primarias se refiere al hecho de que son inclusiones presentes en el metal líquido antes de cualquier operación de inoculación. Al utilizar modelos termodinámicos avanzados, es posible predecir la formación y composición de inclusiones no metálicas, como sulfuros y óxidos, durante el proceso de solidificación (Muhmond & Fredriksson, 2013). Estas predicciones permiten ajustar las condiciones de fusión, como la composición química y las temperaturas, para controlar y minimizar la presencia de inclusiones no deseadas o maximizar la presencia de las inclusiones deseadas. De esta manera, la predicción termodinámica de inclusiones es una herramienta valiosa para mejorar la calidad y la integridad estructural de los hierros fundidos.

3.5.1 Diagrama de Ellingham

Una primera aproximación para estimar las inclusiones que se pueden formar en un sistema cerrado son los diagramas de Ellingham, estos permiten establecer la afinidad relativa de los elementos o sustancias puras con el oxígeno, azufre o nitrógeno.

Los diagramas de Ellingham son usados para pronosticar la estabilidad de los compuestos a diferentes temperaturas, por ejemplo, se puede deducir la estabilidad del SiO_2 , MnO y Al_2O_3 de uno con respecto al otro en presencia de la misma cantidad de oxígeno. En la Figura 3.6 se presenta un diagrama de Ellingham para ciertos óxidos seleccionados, el cual ofrece información general sobre la estabilidad de los óxidos en relación con su ΔG° . Una forma de comparar una reacción con otra en el diagrama es observar los cambios de energía libre de éstas; entre más negativo sea su ΔG° más estable será el óxido (Gaskell, 2017). Estos diagramas consideran elementos y compuestos puros. En este diagrama se puede estimar la temperatura de la reducción de SiO_2 con CO a 1500°C aproximadamente.

Sin embargo, el comportamiento de una aleación es diferente al de compuestos puros. Debido a esto, la actividad de los elementos en la aleación que es diferente de uno debe ser considerada en los cálculos termodinámicos, es decir, cómo cambia tanto su energía

libre al cambiar su concentración y el cambio de energía libre asociado a la disolución de los aleantes en el hierro líquido. De esta manera la temperatura de reducción del SiO_2 puede ser diferente a la indicada por el diagrama de Ellingham.

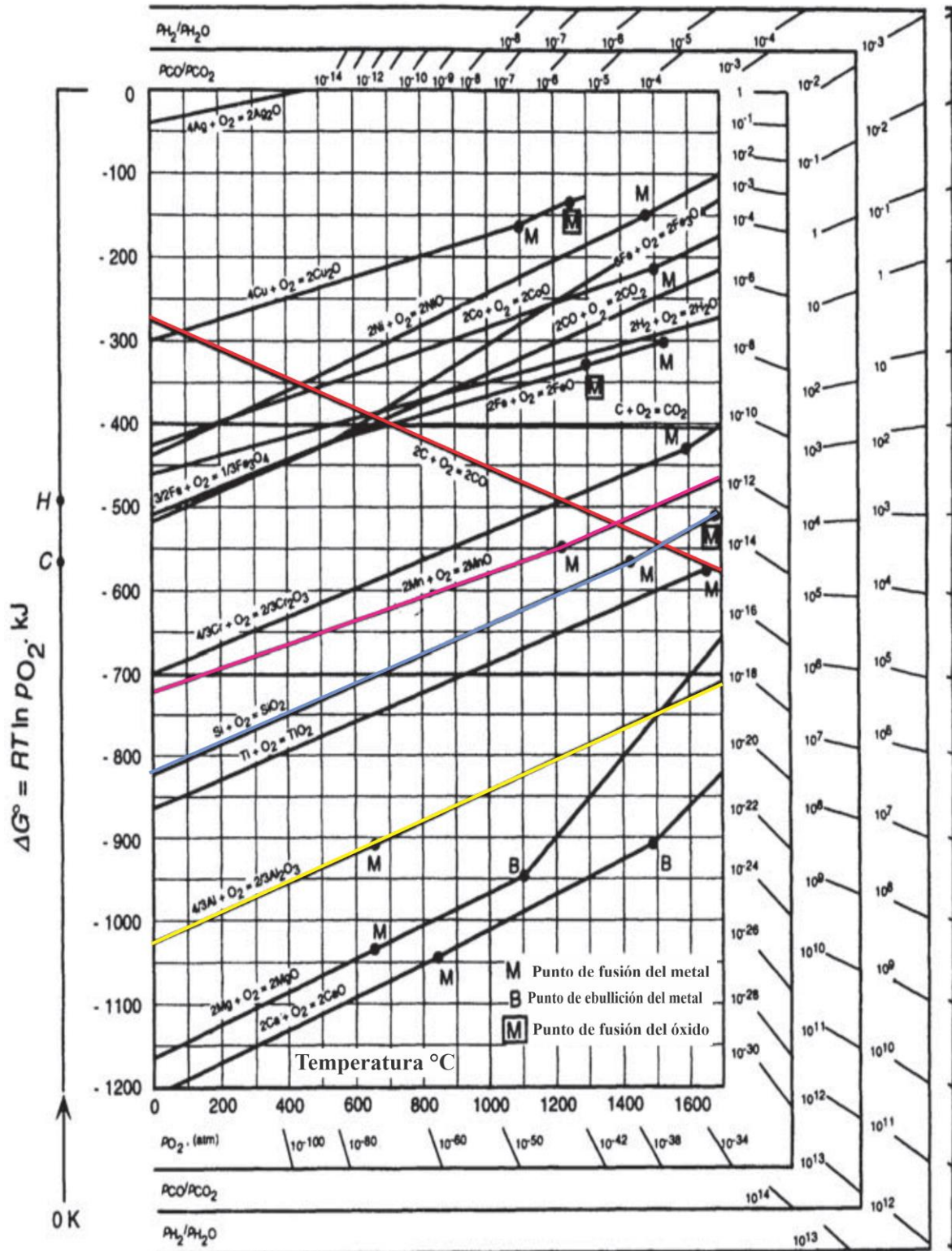


Figura 3.6 Diagrama de Ellingham para óxidos seleccionados (Gaskell, 2017)

3.5.2 Thermo-Calc

Thermo-Calc es un programa versátil que se puede utilizar para una amplia gama de cálculos de propiedades termodinámicas (*Computational Thermodynamics*, 2023). Esto incluye poder tener en cuenta la actividad de los elementos en la aleación, que puede ser diferente de uno, así como el cambio de energía libre asociado a la disolución de los aleantes en el hierro líquido. Asimismo, ofrece a los usuarios la posibilidad de elegir entre una interfaz de línea de comandos (modo consola) y una interfaz gráfica (modo gráfico), permitiendo seleccionar el modo de operación que mejor se adapte a las necesidades y preferencias del usuario. Thermo-Calc trabaja mediante la interacción de módulos y submódulos como se describe en la Figura 3.7. Este programa permite calcular el estado de un sistema termodinámico para obtener información como: cantidad y composiciones de fases, temperaturas de transformación, límites de solubilidad, diagramas de fase, diagramas de potencial, etc (Andersson et al., 2002). Asimismo, permite calcular una amplia gama de datos de propiedades de materiales como: propiedades termofísicas (calor específico, entalpia, capacidad calorífica, etc.), propiedades cinéticas (coeficientes de difusión), propiedades mecánicas (límite elástico, dureza) y propiedades relacionadas con la solidificación en equilibrio y fuera del equilibrio (temperatura de fusión, fracción eutéctica, microsegregación, etc.) (*Computational Thermodynamics*, 2023).

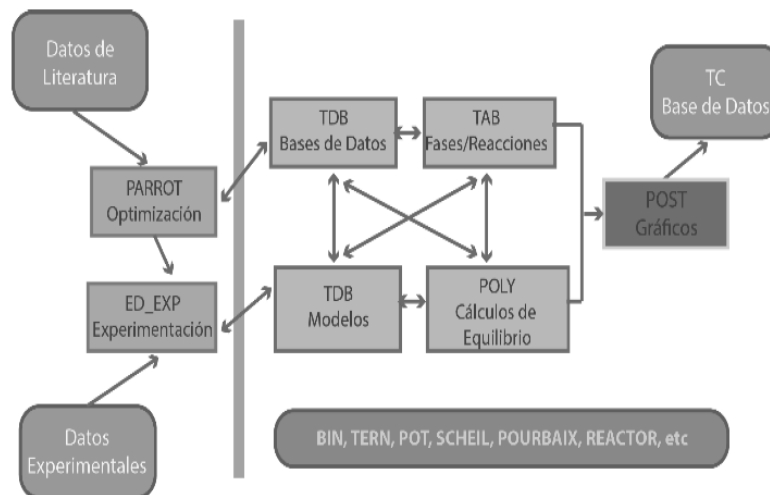


Figura 3.7 Interacción de los módulos de Thermo-Calc para el desarrollo de simulaciones (Rodríguez et al., 2016)

Thermo-Calc realiza los diferentes cálculos mediante módulos especiales y submódulos, algunos de los módulos utilizados en esta investigación se encuentran descritos a continuación:

Modulo TDB: permite agregar la base de datos a utilizar, así como la definición del sistema químico.

Modulo POLY: permite establecer las condiciones de estado del sistema como temperatura, tamaño del sistema, presión y composición de la aleación. Permite realizar los cálculos de diagrama de precipitación de fases, solidificación al equilibrio y diagramas de fases.

Modulo POST: Realiza los diagramas basados en un cálculo. Puede modificar el tipo de diagramas, las variables en cada eje, valores mínimos y máximos, así como agregar valores experimentales de un archivo exp, así como editar las etiquetas y cambiar los símbolos en el diagrama.

Modulo Schiel-Gulliver: Utilizado para la solidificación de aleaciones en no equilibrio.

Modulo SYS: se usa para realizar interacciones entre sistemas de operación.

3.6 Efecto del sobrecalentamiento

La importancia del análisis de la termodinámica ha sido de gran importancia en los procesos industriales. El efecto de la temperatura de operación cobra relevancia no solo por los consumos de energía, sino también por el efecto del sobrecalentamiento. Dicho efecto consiste en elevar la temperatura por encima del punto de fusión de la aleación. Un excesivo sobrecalentamiento puede actuar de forma negativa en los procesos industriales, ya que de acuerdo con Riposan y col. un aumento en el sobrecalentamiento puede destruir los núcleos que pueden favorecer la nucleación del grafito. Por lo tanto, el número de celdas eutécticas en el hierro fundido puede verse afectado por el grado de sobrecalentamiento durante el proceso de solidificación (I. Riposan et al., 2013). Mediante el control de la temperatura de sobrecalentamiento, es posible optimizar la formación de células eutécticas en el hierro fundido (Stefanescu, 2017a).

De acuerdo con De Sy, citado por (Campbell, 2009) el hierro fundido líquido suele contener niveles significativos de oxígeno que exceden su capacidad de disolución. A través de experimentos minuciosos y rigurosos, ellos concluyeron que la fracción de oxígeno no disuelto se encuentra en forma de partículas de SiO_2 . Es interesante destacar que, al calentar el metal a 1550°C , mencionan que los sólidos de SiO_2 se disuelven ya que se volvían menos estables que el CO , aunque volvían a aparecer cuando se enfriaban nuevamente (De Sy, 1968). Este aspecto será más profundamente revisado en este trabajo de tesis.

4 METODOLOGÍA

La metodología se divide en dos partes, la primera es la selección de las composiciones estudiadas y la segunda es la descripción del procedimiento de las simulaciones realizadas en Thermo-Calc.

4.1 Composiciones químicas

Para este trabajo se considera un rango de composición de hierros de interés industrial, un hierro hipoeutéctico con un CE que se utiliza para la fabricación de monobloques de motor de combustión interna. Asimismo, se estudia un hierro de su industrial G1800 en su composición eutéctica e hipereutéctica, especificado en la norma ASTM A159-83. Este es utilizado para la fabricación de colectores de escape y piezas del sistema de frenos (ASTM, 2020).

4.1.1 Composiciones analizadas para equilibrio metal-óxido

Para estudiar este equilibrio se simularon sistemas simplificados en composición considerando sólo los elementos más importantes de un hierro colado; Fe, C, Si y O, adicionando posteriormente el Mn y Al. Esto debido a que entre más elementos son considerados en el cálculo, mayor es la incertidumbre de los resultados, por lo tanto, se optó por estudiar sistemas simples en donde los cálculos tienen mayor certidumbre a la vez que facilitan la curva de aprendizaje del programa Thermo-Calc.

Para estas simulaciones se introdujo un contenido de oxígeno total de 50 ppm, el cuál asegura la formación de óxidos de acuerdo con la bibliografía (Sommerfeld & Tonn, 2009). Después se efectuaron los cálculos en Thermo-Calc de la evolución del sistema desde 300°C hasta 1500°C considerando los contenidos de C y Si del hierro hipoeutéctico mencionado y la eventual formación de SiO₂, MnO, y SiO₂-Al₂O₃. Para el caso de los hierros G1800 se efectuarán los cálculos con la combinación de valores extremos del C o Si mencionados en la norma. De esta manera se presenta el efecto de las variaciones de los contenidos de C y Si (Tabla 4.1) en la temperatura crítica de reducción de óxidos en el rango de composición de interés práctico de los hierros colados.

Tabla 4.1 Composición química utilizada en las simulaciones metal-óxido

Aleación	Composición química				
	%C	%Si	%O	%Mn	%Al
Hipoeutéctica	3	2.1	0.005	0.4	0.005
				0.8	0.014
Eutéctica G1800	3.4	2.8	0.005	0.4	0.005
				0.8	0.14
Hipereutéctica G1800	3.7	2.3	0.005	0.4	0.005
				0.8	0.014

Tabla 4.2 Composición química variando S y Mn

Aleación	Composición química (% en peso)				
	%C	%Si	%O	%Mn	%S
Hipoeutéctica	3	2.1	0.005	0.56	0.15
				0.44	0.08
				0.34	0.025
Eutéctica G1800	3.4	2.8	0.005	0.56	0.15
				0.44	0.08
				0.34	0.025
Hipereutéctica G1800	3.7	2.3	0.005	0.56	0.15
				0.44	0.08
				0.34	0.025

4.1.2 Composiciones analizadas para equilibrio metal-sulfuros

A partir de las composiciones químicas mostradas en la Tabla 4.2 se procedió a realizar una serie de cálculos termodinámicos para determinar la influencia del S en la formación del MnS. Dichos cálculos fueron realizados variando la cantidad de S en cada una de las composiciones de los hierros. Para determinar la cantidad de Mn se utilizó la ecuación 3.2, (Norbury, 1929) en la cual añade un exceso de Mn del 0.3% para asegurar la formación del MnS.

4.2 Secuencia de cálculo

Con el fin de estimar las fases termodinámicamente estables durante el procesamiento líquido, la solidificación y el enfriamiento de hierros grises se realizaron cálculos de equilibrio termodinámicos mediante Thermo-Calc®, versión R. Este programa utiliza un método de minimización global de energía libre del sistema

En Thermo-Calc, la precisión de las predicciones termodinámicas está estrechamente relacionada con la calidad de las bases de datos ya que son las que suministran la información necesaria para los cálculos. Por lo tanto, las bases de datos son igualmente importantes o incluso más importantes que el propio software (Thermo-Calc, 2023b). Algunas bases de uso general están asociadas a Thermo-Calc sin costo adicional, y las bases más especializadas tienen un costo de adquisición. Estas últimas bases contienen información de descripción termodinámica generalmente revisada y actualizada regularmente.

Las bases de datos utilizadas en este estudio fueron: Thermo-Calc TCFE.9 para obtener los datos termodinámicos del hierro líquido y las fases mineralógicas simples que pueden estar presentes como inclusiones (Thermo-Calc, 2023a). También se utilizó la base de datos Thermo-Calc SUBDEMO para obtener los datos termodinámicos de la fase gaseosa CO.

En general, los cálculos en Thermo-Calc se realiza en tres grandes bloques, los cuales son descritos a continuación.

4.2.1 Bloque 1: Definición de constituyentes considerados en la simulación

En la primera etapa de cálculo en Thermo-Calc se selecciona la base de datos que contiene los datos termodinámicos de los constituyentes del sistema que se va a simular. Esta operación se realizó en el módulo TDB, acrónimo de Thermodynamic Data Base, aunque también se puede hacer directamente en el módulo POLY, sin embargo, en POLY no se puede visualizar los constituyentes considerados por la base de datos. El archivo TDB contiene información acerca de las fases que pueden estar presentes, sus composiciones y sus propiedades termodinámicas en relación con la temperatura y la presión. Las fases presentes en una base de datos generalmente son

las más comúnmente reportadas. En caso de que experimentalmente aparezca una fase no incluida en la base de datos, es posible darla de alta utilizando otra base de datos, o introducir manualmente su descripción del modelo termodinámico.

En el módulo TDB se verifican los constituyentes del sistema considerados en la base de datos. Cuando las fases son muy numerosas, una práctica común es dar de baja para en los cálculos aquellas fases que comúnmente no son reportadas experimentalmente o no son observadas experimentalmente en la investigación realizada. Entre mayor el número de fases consideradas en los cálculos, el riesgo de no convergencia de los cálculos se incrementa. La Tabla 4.3 muestra las diferentes acciones que se realizan.

Tabla 4.3 Bloque 1 “Definición de Constituyentes” en Thermo-Calc

BLOQUE 1	Acción	Notas
Definición de constituyentes (TDB)	Apertura del software Thermo-Calc	default
	Cambiar a modulo TDB	siempre
	Visualización de bases de datos	default
	Selección de base de datos necesaria	siempre
	Definir composición química del sistema	siempre
	Verificar constituyentes en el sistema consideradas en cálculos (primera serie de cálculo)	sí es necesario
	Cargar sistema	siempre
	Agregar base de datos disponible para la obtención de constituyentes no disponibles en la primera	sí es necesario
	Definir subsistema en nueva base de datos	sí es necesario
	Seleccionar sólo las fases posibles	siempre
	Cargar sistema	siempre

4.2.2 Bloque 2: Ejecución de cálculo en modulo POLY

Una vez que el archivo TDB ha sido cargado en Thermo-Calc y se han verificado los constituyentes del sistema, es posible llevar a cabo diversos cálculos termodinámicos, como el cálculo de las composiciones de equilibrio, los diagramas de fases y las trayectorias de reacción (Andersson et al., 2002). En la Tabla 4.4 se muestra un esquema general del segundo bloque de recorrido para realizar una simulación en Thermo-Calc. Cabe señalar que estos cálculos se pueden efectuar mediante la interfaz gráfica de usuario o la interfaz de línea de comandos. Para el caso de este estudio se utilizó la segunda.

Este segundo bloque se basa en la utilización del módulo POLY, el cual permite ejecutar cálculos de las propiedades termodinámicas de sistemas multicomponentes como es el caso de las aleaciones. Algunas de estas propiedades incluyen energía libre de Gibbs, entalpía, entropía. Estas propiedades se definen por la base de datos seleccionada. En esta segunda fase de cálculo, se deben establecer las variables de estado del sistema a utilizar en la simulación, para validar y posteriormente calcular el equilibrio del sistema. El número de variables que se necesitan están determinadas por la “Regla de la fase de Gibbs”. Usualmente las variables de estado que se deben establecer son: Temperatura (K), Presión (Pa), Tamaño de sistema (moles o gramos), fracción de cada componente (en moles o masa) (*Thermo-Calc Console Mode User Guide Version 3.1, 2013*).

Para este estudio se realizaron los cálculos bajo el comando “step by step” el cual permite calcular el estado de equilibrio del sistema usando un enfoque progresivo determinado por el usuario. Es decir, especificando la variable con las condiciones y parámetros en cada paso del cálculo, lo que puede ser útil para estudiar el comportamiento del sistema bajo diferentes condiciones. Un caso sencillo es realizar cálculos variando por etapa la temperatura, otro ejemplo es la variación la concentración de algún elemento. La descripción de las acciones del bloque 2 se presenta en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Bloque 2 "Cálculo del equilibrio" en Thermo-Calc

BOQUE 2	Acción	Notas
Cálculo del equilibrio (POLY)	Ir a módulo de cálculo POLY	según el caso
	Definir condiciones del estado del sistema	siempre
	Verificar equilibrio (0 grados de libertad)	siempre
	Cálculo del primer equilibrio	siempre
	Definir eje de variable a considerar (Temperatura en este caso)	siempre
	Definir valores de paso mínimo y máximo de variable	siempre
	Definir valor de la longitud de cada paso a incremental en eje	sí es necesario
	Ejecución del cálculo "STEP"	siempre

4.2.3 Obtención de resultados gráficos por modulo POST

Los resultados de los cálculos en el módulo POLY, se pueden en diversas representaciones gráficas. Para ello se utiliza el módulo POST en el cual es posible trazar los diagramas en función de la variable considerada en los cálculos en POLY. En este estudio la variable fue la temperatura y las fracciones en peso de todas las fases se trazaron como variables dependientes de la temperatura. En la Tabla 4.5 se presentan los pasos a realizar en el bloque 3 para la obtención de diagramas de precipitación de fases. Sin embargo, se pueden realizar otros tipos de diagramas. Por ejemplo, diagramas donde la composición de una fase específica puede representarse en relación

con la temperatura, o la actividad de un componente en el sistema como un todo o en una fase específica puede representarse en relación con ella, etc.

Tabla 4.5 Bloque 3 "Graficar diagrama" en Thermo-Calc

BLOQUE 3	Acción	Notas
Graficar diagrama (POST)	Ir al módulo para graficar POST	siempre
	Establecer la variable del primer eje (T)	siempre
	Establecer la variable del segundo eje (bP*)	siempre
	Modificar la escala de valores que se mostrarán en un eje	sí es necesario
	Establecer tipo de eje (linear, logarítmico, inverso, etc.)	sí es necesario
	Modificar apariencia de las curvas trazadas	sí es necesario
	Trazar diagrama	siempre
	Guardar diagrama	siempre

Un ejemplo de los resultados obtenidos de la secuencia de operaciones de cálculo descrita previamente se muestra en la gráfica nativa de POST que se presenta en la Figura 4.1a. Para mejorar su visualización, los datos de esas figuras fueron posteriormente graficadas en Phytion y finalmente editadas en el etiquetado en CorelDraw (Figura 4.1b). Las bases de datos utilizadas para estos cálculos fueron TCFE.9 y SUBDEMO. Los cálculos se ejecutaron en el módulo POLY con la siguiente configuración del sistema: Temperatura del sistema 1500°C, Presión 101325 Pa, Tamaño del sistema 100 gr, Composición química 3.0% C, 2.1% Si, oxígeno de 50 ppm, el resto es hierro. El cálculo de equilibrio se efectuó como se describe en la Tabla

4.4 mediante el comando “step by step” con una temperatura inicial de 300°C y una temperatura final de 1500°C, el tamaño del paso para los cálculos sucesivos fue de 10°C. En este tipo de gráfica se observa la evolución de las fases a medida que cambia la temperatura. A grandes rasgos la precipitación de fases se describe a continuación partiendo de 1500 °C. A esa temperatura hay dos fases presentes, el hierro líquido y el CO gaseoso, a 1369°C precipita la tridimita (cristales polimorfos de SiO₂), y posteriormente a 1222°C, inicia la formación de la austenita, puesto que se trata de una aleación hipoeutéctica. A 1156°C inicia la aparición del grafito, como parte del constituyente eutéctico. El grafito precipita hasta alcanzar un 2% en peso. La reacción eutectoide ocurre a una temperatura de 805°C. Se puede notar que, al disminuir la temperatura, la cantidad de grafito aumenta hasta un 3% a 600°C. De acuerdo con estos cálculos, la tridimita se transforma a cuarzo a 869°C. Las transformaciones que involucran tres o más fases como la eutéctica y la eutectoide, puede ser visualizadas mediante el seguimiento de las fases que se forman o a medida que desaparecen. Por ejemplo, la reacción eutéctica implica la desaparición del hierro líquido y la formación de la austenita y el grafito. La temperatura de precipitación de la tridimita o formación del CO, 1369°C, es de especial interés para este trabajo porque se relaciona con la temperatura máxima a la que puede ser calentado el metal sin perder o reducir las inclusiones de SiO₂ por la formación del CO.

El script de Thermo-Calc para realizar este tipo de diagramas se presenta en el Anexo 1.

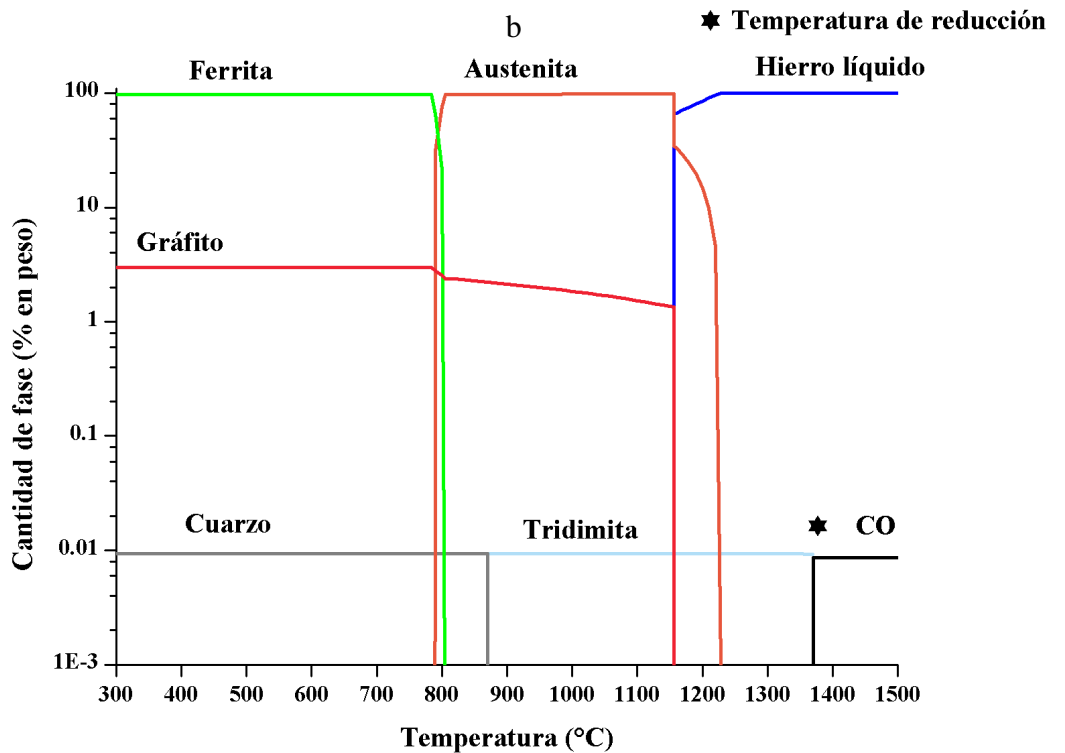
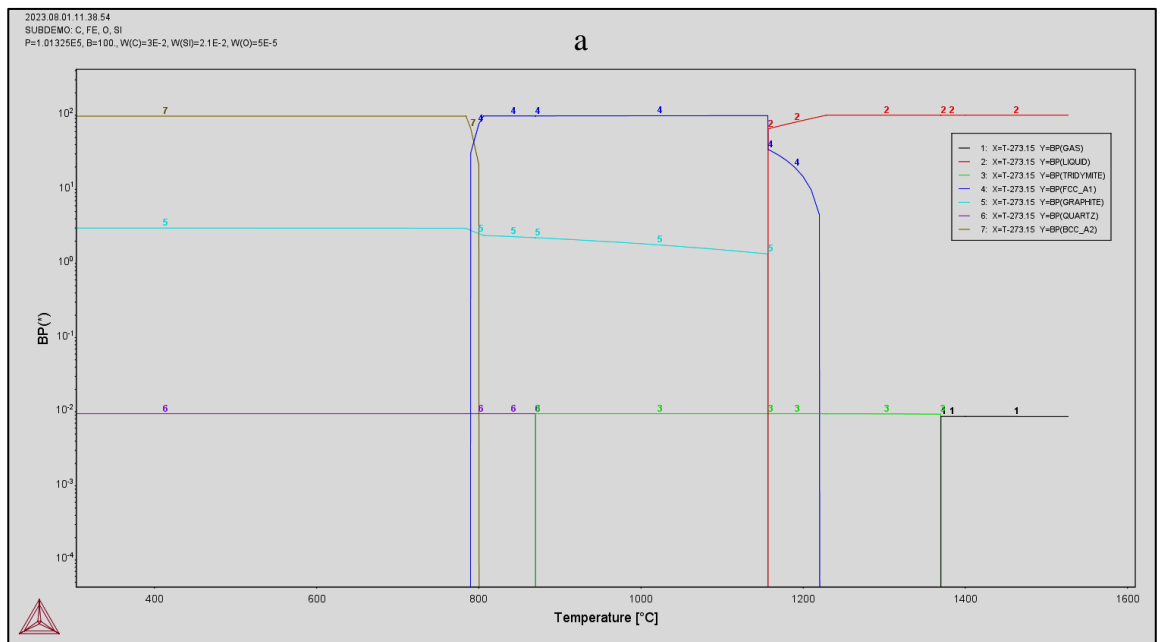


Figura 4.1 Ejemplo de diagrama de precipitación de fases calculado con Thermo-Calc, a) Diagrama obtenido con POST b) Datos graficados en Phytion editados en CorelDraw 2021

5 RESULTADOS

A continuación, se describen los resultados obtenidos en Thermo-Calc para los casos descritos en el capítulo 4.

5.1 Sistema Fe-C-Si-O

Estos cálculos se realizaron para verificar si la temperatura de reducción de las inclusiones de SiO_2 en los hierros grises cambia significativamente con la concentración del %C y %Si. Como se mencionó en párrafos anteriores, la concentración de dichos elementos se escogió dentro del rango de contenidos de interés industrial. La composición de metal utilizada para estos cálculos termodinámicos se presenta en la Tabla 4.1. Adicionalmente, para los cálculos se consideró una presión atmosférica de 101325 Pa, una temperatura inicial del sistema de 1500°C, un tamaño del sistema de 100 g y un rango de temperaturas de 300 a 1500°C. Como contenido inicial de oxígeno total se consideraron 50 ppm, del orden de magnitud reportado por Sommerfeld y Tonn (Sommerfeld & Tonn, 2009). En la práctica el contenido del oxígeno puede ser muy variado, dependiendo del estado de oxidación de los materiales fundidos, del tiempo y la temperatura de mantenimiento del metal fundido. Como se verá más adelante con dicho contenido de 50 ppm se garantiza la presencia de SiO_2 a bajas temperaturas en el metal líquido.

En las Figuras 5.1 y 5.2 se muestra un ejemplo de los resultados de estos cálculos, donde se observa la evolución de las diferentes fases. En la Figura 5.1 se presenta la secuencia de solidificación de las fases y la subsecuente evolución durante el enfriamiento del sólido. A la temperatura de 1500°C las fases presentes en el sistema es metal líquido y CO. En este cálculo no se considera la pérdida del CO a la atmósfera, es decir estos elementos se mantienen dentro del sistema. A 1369°C precipita la tridimita (cristales polimorfos de SiO_2) y posteriormente a una temperatura de 1228°C, inicia la precipitación de la fase austenita, puesto que se trata de una aleación hipoeutéctica. El grafito inicia su aparición a 1156°C, como parte del constituyente eutéctico, hasta alcanzar un 2% en peso al terminar la solidificación. Esta cantidad de grafito se incrementa al disminuir la temperatura, por la disminución de su solubilidad en la austenita, y alcanza 3% a 795°C, cuando la reacción eutectoide inicia. Cabe

}señalar que la reacción eutectoide simulada corresponde al sistema estable, ferrita+grafito, y no al sistema metaestable constituido por perlita.

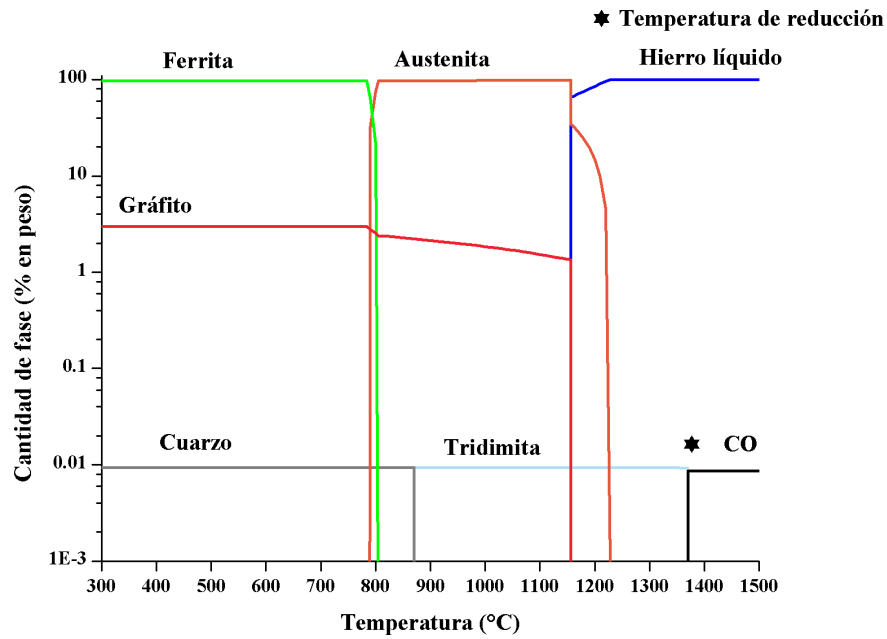


Figura 5.1 Fases en equilibrio de hierro hipoeutéctico con 2.1% silicio y 3.0% de carbono

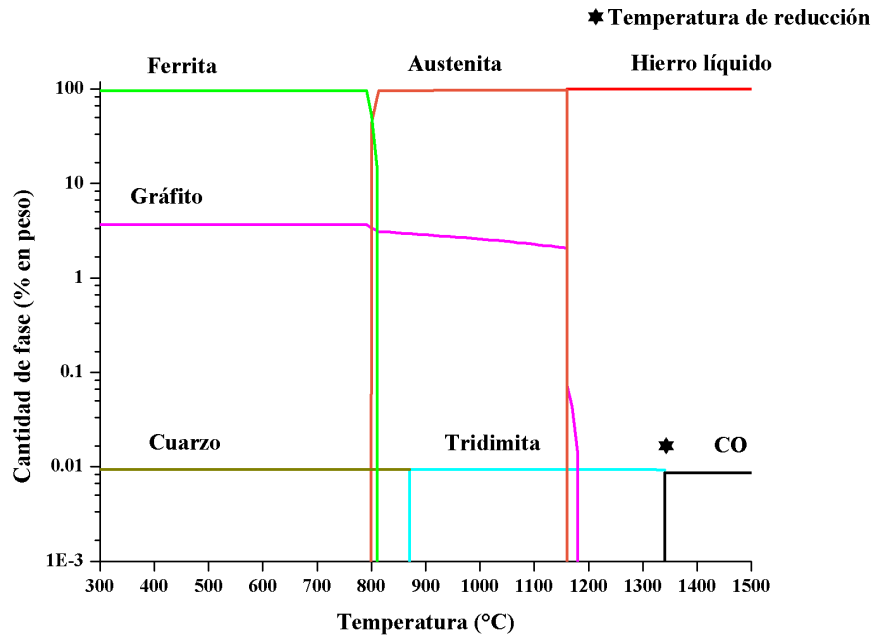


Figura 5.2 Fases en equilibrio de hierro hipereutéctico con 2.3% silicio y 3.7% de carbono

El caso de una aleación hipereutéctica se presenta en la figura 5.2. Al igual que en el caso anterior, a 1500°C el sistema está compuesto por metal líquido y CO. A 1342°C se forma la tridimita, luego el grafito proeutéctico que inicia su precipitación 1184°C. La reacción eutéctica empieza a 1157°C.

En ambos casos de las figuras 5.1 y 5.2, la tridimita se transforma a cuarzo (cristales de SiO₂) a los 869°C.

En la Tabla 5.1 se muestra el porcentaje en peso formado de tridimita al variar los contenidos de C y Si, así como sus temperaturas críticas de reducción. Se nota que el porcentaje en peso de la tridimita es similar en las tres aleaciones, esto debido a que no hay presentes otros elementos aleantes con los que el silicio compita por el oxígeno en el metal.

Tabla 5.1 Efecto de la variación de la composición química en la temperatura de reducción de la fase tridimita

Aleación	Composición (%)			Temperatura de reducción (°C)	Fase tridimita (% en peso)
	%C	%Si	%O		
Hipoeutéctica	3	2.1	0.005	1369	0.00925
Eutéctica G1800	3.4	2.8	0.005	1364	0.00931
	3.7	2.3	0.005	1340	0.00931
Hipereutéctica	3.7	2.1	0.005	1339	0.00932

De acuerdo con la tabla anterior, para verificar si la temperatura de reducción de la tridimita pudiera ser asociado principalmente al cambio de concentración del C, se realizó un cálculo adicional con un hierro de composición 3.7%C y 2.1%Si, este contenido de Si igual al del hierro hipoeutéctico. En ese caso la temperatura de reducción de la tridimita es de 1338.6°C, similar a los 1340.2°C del hierro hipereutéctico con 3.7%C y 2.3%Si, y muy diferente a los 1369 °C de la aleación

hipoeutética, por lo tanto, estos resultados indican que la temperatura de reducción de la tridimita varía principalmente con el contenido de carbono. En cuanto a la temperatura de reducción de la tridimita, en la tabla 5.1 se observa que varía de 1369 a 1339°C, un cambio de alrededor de 30°C, siendo la temperatura más baja la que corresponde al hierro hipereutético con 3.7% C y 2.1% Si.

5.2 Sistema quinario Fe-C-Si-Mn-O

Como se ha presentado previamente el SiO₂ es estable en el rango de temperatura 1339-1369°C, la temperatura específica de formación depende principalmente de la concentración de carbono y un poco menos del silicio. La presencia de otros elementos podría afectar tal secuencia o formar otros compuestos. En esta parte del estudio se presentan los resultados de la adición de Mn al sistema ver Figura 5.3.

A continuación, se describe el comportamiento del metal líquido durante su enfriamiento, y la precipitación de fases durante la solidificación y enfriamiento del sistema quinario simulado.

La Figura 5.3 muestra las fases en equilibrio en la solidificación de la aleación hipereutética con un contenido de carbono del 3.7%, 2.3% de silicio y 0.8% de Mn. De acuerdo con la Figura 5.3 el CO como producto de la oxidación del carbono y la fase líquida son estables por encima de los 1340°C. Posteriormente se forma la fase tridimita (cristales polimorfos de SiO₂) a 1342.8°C, es decir se puede estimar que la tridimita se reduce por el carbono por encima de 1342.8°C. Puesto que se trata de una aleación hipereutética precipita primero grafito a 1180°C, La formación de austenita, como parte del eutético es alrededor de 1154°C. Antes de que ocurra la reacción eutectoide la fase tridimita se transforma a cuarzo a 869°C. La reacción eutectoide se lleva a cabo a 797°C. El Mn añadido no forma un óxido en equilibrio con el metal líquido, como es de esperarse si se considera la mayor afinidad del Si por el oxígeno que la afinidad respectiva del Mn. El Mn aparece como parte importante de una fase hasta los 664°C, en donde el cuarzo se transforma en un óxido complejo de Mn y Si (MnO-SiO₂). A 380°C ocurre la formación de carburos de Fe y Mn. Esto indica que al analizar las fases presentes en la microestructura de un material a temperatura ambiente

se debe considerar que pueden haberse formado durante el enfriamiento del sólido y no necesariamente formadas durante la solidificación.

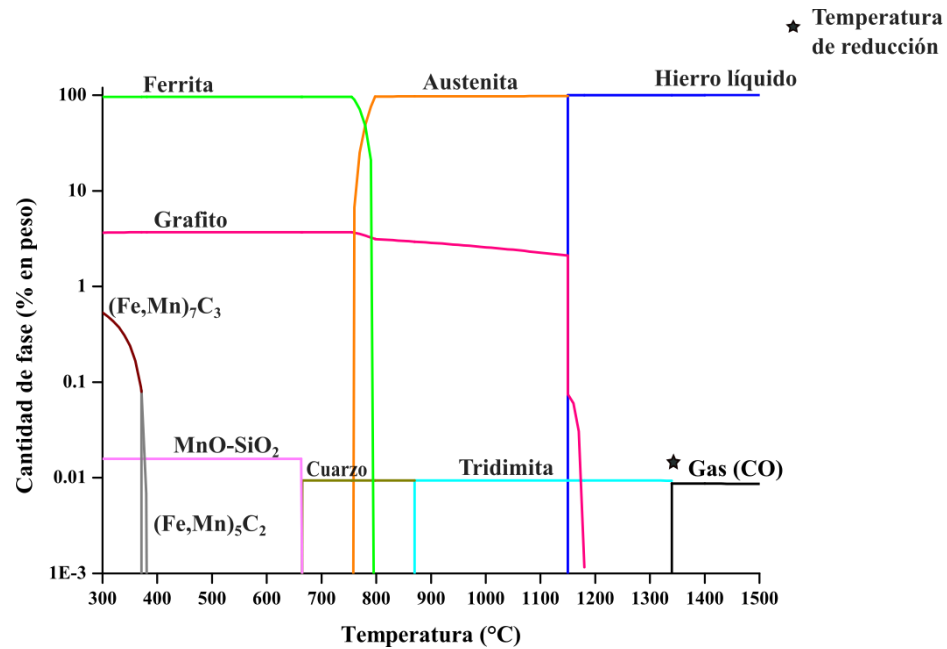


Figura 5.3 Fases en equilibrio de un hierro hipereutéctico con 2.3 silicio, 3.7 de carbono y 0.8 de manganeso

De acuerdo con lo calculado, los contenidos de Mn en las aleaciones simuladas no afectan significativamente a la temperatura de reducción de la tridimita en comparación con el sistema cuaternario (sin adición de Mn) como lo ilustra la Figura 5.4. Dicha temperatura se mantiene en el rango de 1340-1370°C en ambos sistemas (Tabla 5.2). Asimismo, la variación de la adición de Mn no afectó el porcentaje de la fase tridimita calculado. El Mn interviene en la formación del MnO-SiO₂ la cual ocurre a temperaturas bajas durante el enfriamiento del sólido.

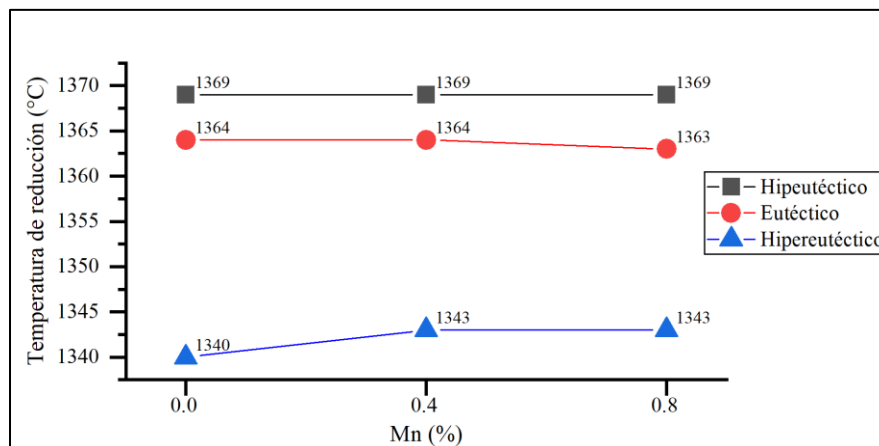


Figura 5.4 Gráfico de la temperatura de reducción en función del porcentaje de Mn

Tabla 5.2 Efecto de la composición y la adición de Mn en la temperatura de reducción de la fase tridimita

Aleación	Composición (%)			Temperatura de reducción (°C)	Fase tridimita (% en peso)
	%C	%Si	%Mn		
Hipoeutéctico	3.0	2.10	0.4	1369	0.00925
			0.8		0.00925
Eutéctico G1800	3.4	2.8	0.4	1364	0.00931
			0.8		0.00931
Hipereutéctico G1800	3.7	2.30	0.4	1343	0.00932
			0.8		0.00932

5.3 Sistema quinario Fe-C-Si-O-Al

Para promover la formación de óxidos más estables a altas temperaturas, se requiere el uso de elementos con mayor afinidad por el oxígeno que el Si. Esto puede ser inferido mediante el diagrama de Ellingham (Gaskell, 2017), o como otros gráficos encontrados en varias fuentes bibliográficas, por ejemplo en el libro de Ghosh (Ghosh, 2000). En este estudio se eligió estudiar el efecto del aluminio para promover la formación de óxidos a más altas temperaturas y verificar su temperatura de reducción por el CO. Además, este elemento ha sido reportado como importante en la formación de inclusiones primarias, como fue descrito en el capítulo 3.3.2

Para llevar a cabo los cálculos de precipitación de fases en equilibrio termodinámico se eligieron tres contenidos de Al: 0.005%, 0.010% y 0.014%, los cuales de acuerdo con Riposan y col. (L. Riposan et al., 2009) parece ser favorable para la formación de grafito en hierros grises (formación de grafito tipo A, sin carburos, mayor recuento de

células eutécticas, etc.), sin el efecto perjudicial de la aparición de poros (bajo ciertas condiciones específicas).

Los resultados obtenidos en Thermo-Calc, muestran la formación en el líquido de un óxido complejo del tipo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La Figura 5.5 muestra la secuencia de precipitación de fases para un hierro hipereutéctico con la adición de 0.014% de Al. El CO y el hierro líquido son estables a una temperatura de 1500°C. El $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, se forma a una temperatura de 1493°C. Durante el enfriamiento se forma primero el grafito ya que se trata de un hierro hipereutéctico a 1185°C. La formación de la austenita como parte del eutéctico comienza a 1157°C. La reacción eutéctode da lugar a una temperatura de 815°C. La formación de la austenita como parte del eutéctico comienza a 1157°C. La reacción eutéctode da lugar a una temperatura de 815°C.

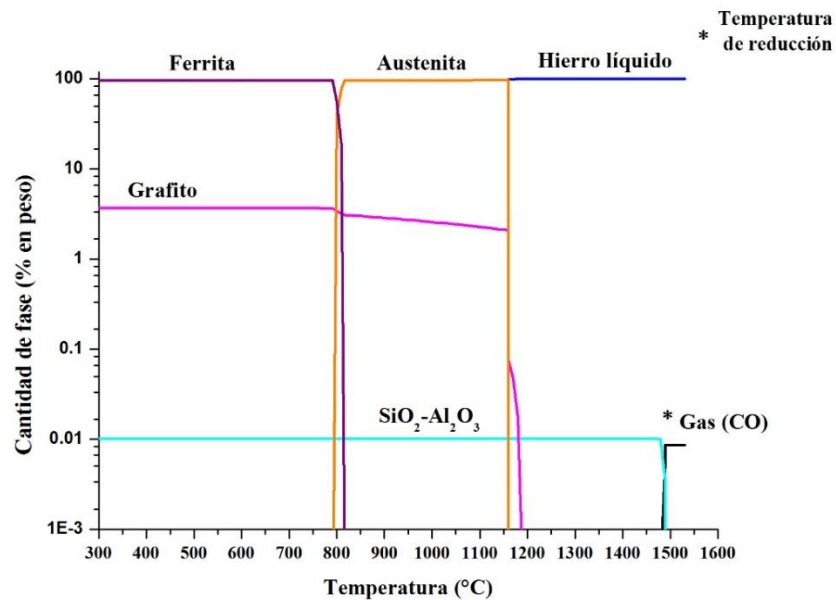


Figura 5.5 Diagrama de precipitación de fases para hierro hipereutéctico con 3.7% C, 2.3% Si y 0.014% Al

Tabla 5.3 Efecto de la composición y la adición de Al en la temperatura de reducción de la fase SiO₂-Al₂O₃

Aleación	Composición			Temperatura de reducción (°C)	Fase SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (% en peso)
	%C	%Si	%Al		
Hipoeutéctico	3.0	2.10	0.005	1484	0.01024
			0.010	1509	0.01024
			0.014	1521	0.01024
utéctico G1800	3.4	3.8	0.005	1470	0.01024
			0.010	1494	0.01024
			0.014	1506	0.01024
Hipereutéctico G1800	3.7	2.30	0.005	1458	0.01024
			0.010	1481	0.01024
			0.014	1493	0.01024

La variación de los contenidos de aluminio si tienen un efecto significativo en la temperatura de reducción del SiO₂-Al₂O₃ en las tres composiciones de hierros simulada, cómo se observa en la Figura 5.5 Tal temperatura incrementa su valor al incrementar el contenido de aluminio en la aleación considerado en las tres diferentes aleaciones. El hierro hipoeutéctico con una composición de C, Si y Al, 3.0%, 2.10%, y 0.014% respectivamente, tiene una temperatura crítica de reducción de 1521°C mientras que en el hierro hipereutéctico con una composición química de C, Si y Al del 3.7%, 2.30% y 0.005% respectivamente se estima una temperatura de reducción de 1458°C. Sin embargo, la cantidad de SiO₂-Al₂O₃ se mantuvo constante para todos los hierros simulados (Figura 5.6).

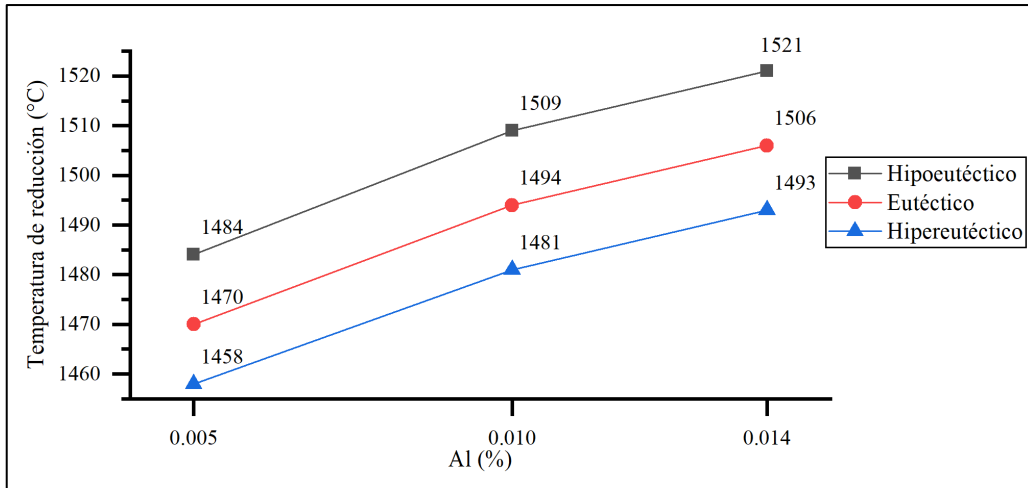


Figura 5.6 Grafico de la temperatura de reducción en función del porcentaje de Al

5.4 Estudio del efecto del sobrecalentamiento en la cantidad de inclusiones formadas

En los cálculos anteriores, la fase gaseosa CO se mantiene en el sistema a pesar de que en la práctica este CO se incorporaría a la atmósfera circundante, al escapar del metal líquido. En la Figura 5.7 se esquematizan dos sistemas posibles a considerar en los cálculos, en el sistema uno; el gas CO se queda dentro del sistema, mientras que en el sistema dos este se libera a la atmósfera. Este fenómeno de escape del CO no ha sido considerado en los cálculos termodinámicos previamente reportados en la bibliografía (Sommerfeld & Tonn, 2008).

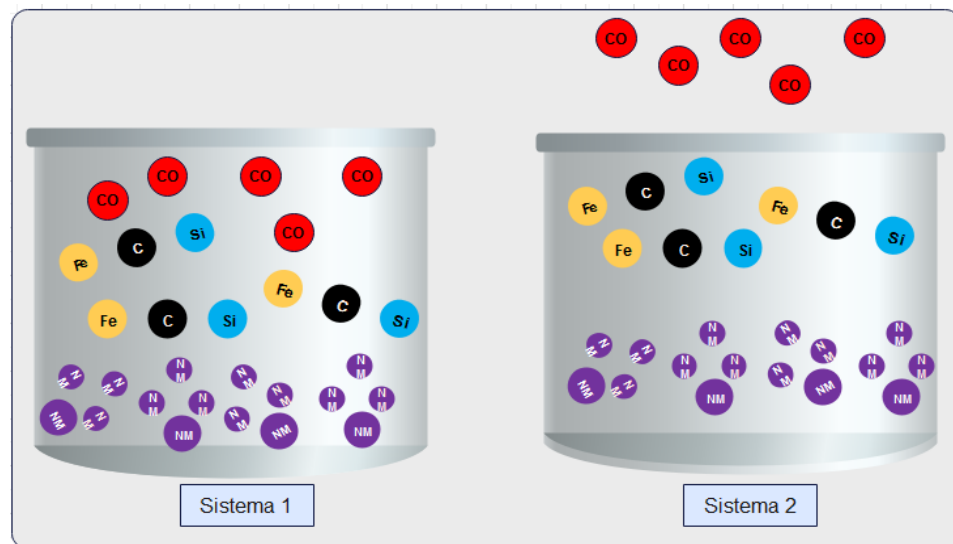


Figura 5.7 Esquematización de sistema 1 (CO se mantiene en el metal líquido) y sistema 2 (CO se libera en la atmósfera)

Para tener en cuenta la emisión del CO a la atmósfera, se realizaron una serie de cálculos en los cuales se ajustó la cantidad total de oxígeno considerada después de la formación del CO. En lugar de mantenerla en 50 ppm, se redujo a la cantidad en equilibrio con el CO y Si a la temperatura de reducción. A continuación, se presenta el cálculo realizado considerando lo anterior. Éste se realizó partiendo de una composición de oxígeno total en equilibrio (50 ppm) para un hierro hipoeutéctico cuaternario. La cantidad de oxígeno disuelto en el metal líquido calculada por ThermoCalc se redujo hasta 761 ppb (Tabla 5.4). Es decir, dicha cantidad de oxígeno activo es la disponible para la formación de las inclusiones primarias, disminuye sensiblemente al incrementar la temperatura por encima de la de reducción del óxido presente (Figuras 5.8 y 5.9).

Tabla 5.4 Cantidad de oxígeno disuelto calculado para un hierro hipoeutéctico Fe-C-Si-O

Fracción másica en el líquido				Oxígeno
Fe	C	Si	Total (ppm)	Disuelto (ppb)
0.949032	0.0299656	0.0210018	50	761

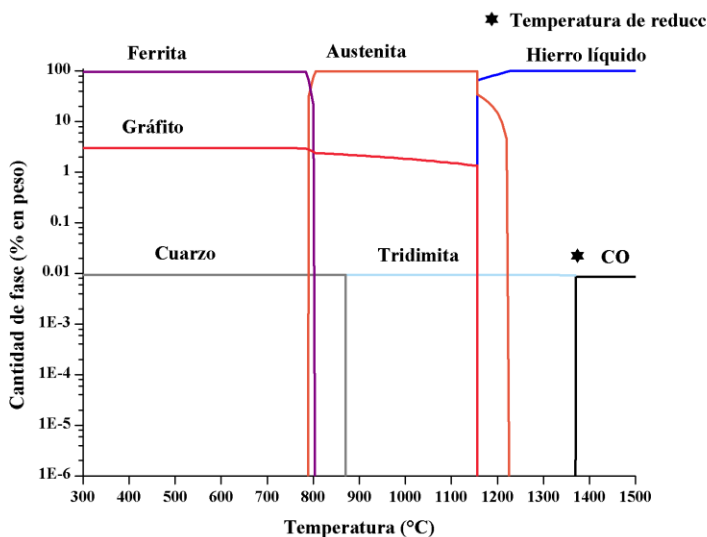


Figura 5.9 Hierro hipoeutéctico

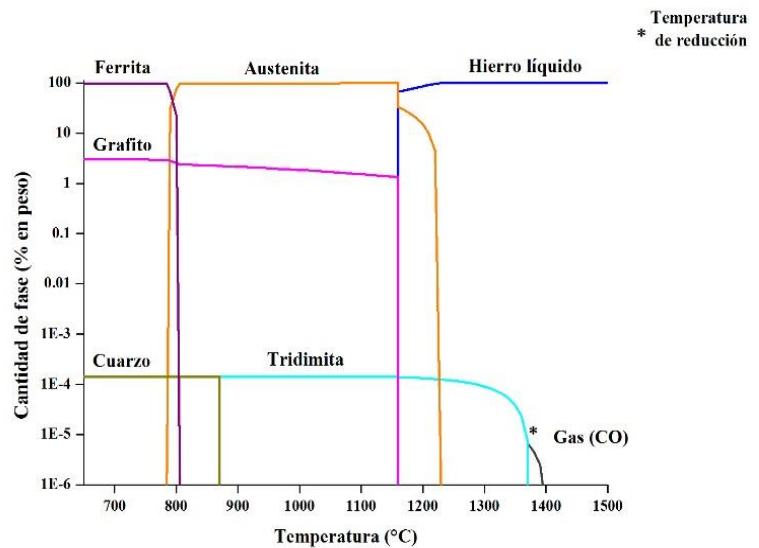


Figura 5.8 Efecto del sobrecalentamiento en un hierro hipoeutéctico

El oxígeno disuelto en el baño previamente calculado se utilizó para simular la precipitación de fases con el posterior enfriamiento del metal. Las figuras 5.8 y 5.9 muestran la disminución de la cantidad de la fase gaseosa CO a medida que aumenta la temperatura, como consecuencia de la disminución del oxígeno activo. La cantidad de la tridimita se redujo de 0.00925% a 0.00014%, es decir se redujo a una centésima parte. Este resultado respalda el efecto de sobrecalentamiento ya conocido. De acuerdo con la bibliografía, elevar la temperatura del hierro causará cambios importantes que afectarán las características del hierro líquido (I. Riposan et al., 2013). Asimismo Hoffman y Wolf (Hoffman & Wolf, 2001) mencionan la presencia de varios óxidos, como SiO₂, FeO y MnO, entre otros. Sin embargo, después de sobrecalentar y mantener a altas temperaturas, ellos mencionan la eliminación de muchos de estos compuestos.

Recientemente, se publicó un estudio realizado por Dyrлага y col. (Dyrлага et al., 2021) en el que se midieron las actividades de oxígeno en un hierro nodular tipo EN GJS-400-15 o 65-45-12 (nomenclatura a utilizar en este estudio) para la norma ASTM A536-84 (ASTM, 2019, pp. 636-684). La composición química no se especifica en la bibliografía y tampoco en la norma ASTM. Por lo que la composición química a utilizar en este estudio proviene de una empresa especializada en la producción de hierros de alta calidad Metalium.mx (*Metalium.mx*, 2023). La medición del oxígeno la realizaron utilizando un sensor comercial, con especificación kit Celox® Foundry de Heraeus Electro-Nite, con una lanza que tiene un sensor desechable. Dichas mediciones fueron ejecutadas al final del proceso de fusión y después del tratamiento de nodularización. Para este trabajo solo se tomaran en cuenta la realizada antes del tratamiento de nodularización (Dyrлага et al., 2021). La composición química del hierro se presenta en la Tabla 5.5

Tabla 5.5 Composición química hierro 65-45-12 (obtenida de Metalium.mx, s. f.)

	Hierro 65-45-12					
	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr
1	3.3	2.6	0.1	0.2	0.008	0.75
2	3.6	3.3	0.3	0.8	0.020	
Promedio	3.45	2.95	0.2	0.5	0.014	0.75

En la Tabla 5.6 se muestra la actividad de oxígeno disuelto medida experimentalmente al final del proceso de fusión.

Tabla 5.6 Contenido de oxígeno disuelto medido experimentalmente por Dyrлага et al. (Dyrлага et al., 2021)

Fusión	Temperatura °C	Actividad de oxígeno disuelto (ppb)
1	1532	876
2	1536	978
3	1540	963
4	1568	1032
5	1539	982

Se llevó a cabo la simulación de la experimentación reportada por Dyrлага y col. (Dyrлага et al., 2021) para calcular el oxígeno disuelto utilizando Thermo-Calc. La simulación se realizó considerando las tres composiciones mostradas en la Tabla 5.7 Cantidad de oxígeno disuelto calculada por Thermo-Calc a una temperatura de 1560°C. Aunque es importante tener en cuenta que las mediciones experimentales de Dyrлага y col. proporcionan la actividad del oxígeno disuelto, mientras que en Thermo-Calc se calculó el porcentaje de oxígeno disuelto, se puede establecer una comparativa general. del cálculo de oxígeno disuelto mediante Thermo-Calc. La simulación fue llevada a cabo tomando las tres composiciones mostradas en la a una temperatura de 1560°C. La cantidad de oxígeno disuelto calculada se encuentra por debajo de lo medido experimentalmente (Dyrлага et al., 2021), pero dentro del mismo orden de magnitud.

A pesar de la diferencia en la forma de presentar los resultados (actividad vs. porcentaje), se observa una tendencia similar en ambos conjuntos de datos. Esto sugiere una concordancia general entre la simulación y las mediciones experimentales, respaldando la utilidad de Thermo-Calc como herramienta de cálculo para estimar el comportamiento del oxígeno disuelto en el sistema estudiado.

Sin embargo, es importante mencionar que las diferencias observadas pueden estar influenciadas por posibles fuentes de incertidumbre en la base de datos de los cálculos y las mediciones experimentales. Estas discrepancias podrían ser objeto de futuras

investigaciones para obtener una comparativa más precisa y detallada entre los resultados obtenidos por simulación y los datos experimentales.

Tabla 5.7 Cantidad de oxígeno disuelto calculada por Thermo-Calc

Composición	Temperatura (°C)	Oxígeno Disuelto (ppb)
1	1560	729
2		466
Promedio		583

El oxígeno disuelto calculado en el metal líquido se utilizó para realizar la simulación de la precipitación de fases y evaluar el efecto del sobrecalentamiento en el hierro. La simulación fue hecha con la composición promedio de la tabla 5.6, únicamente con los elementos: Fe, C, Si y O, ya que con una cantidad de oxígeno de 583 ppb en un sistema quinario o sextenario los cálculos en el programa Thermo-Calc no convergen el equilibrio en ese sistema. Sin embargo, se tomó en cuenta el C y Si ya que son los elementos con mayor actividad y los que establecen el equilibrio en el sistema. De acuerdo con la Figura 5.10 el sobrecalentamiento excesivo tuvo un efecto notable en los niveles de SiO₂. La cantidad de tridimita que precipita es del orden del 0.00011%, reduciéndose en un factor de 100, similar a lo estimado en el cálculo previo.

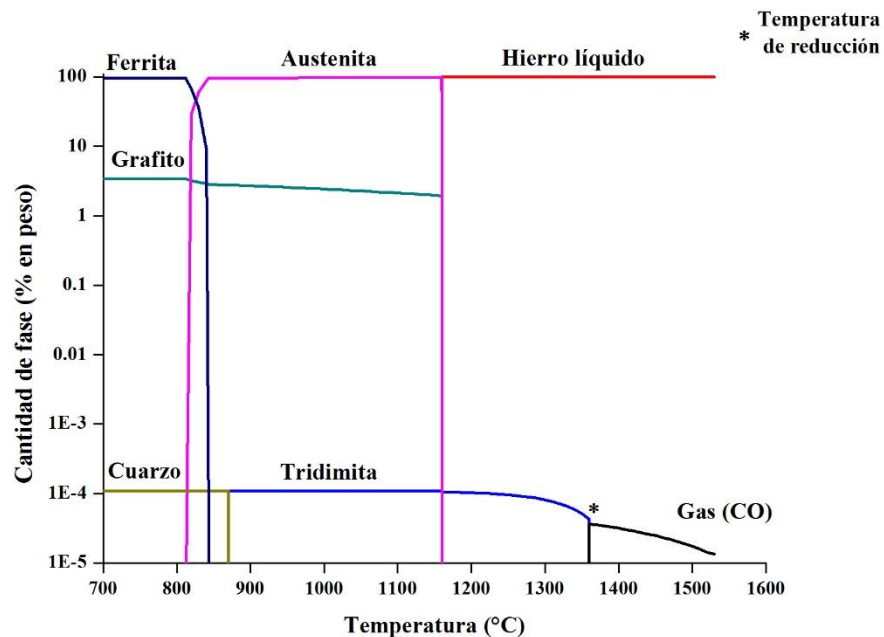


Figura 5.10 Efecto de sobrecalentamiento para hierro EN GJS-400-15

5.5 Simulaciones con diferentes contenidos de S y Mn en hierro hipoeutético

Para conocer el efecto de los diferentes contenidos de azufre y el contenido de manganeso ajustado siguiendo la regla de Norbury en la precipitación del MnS (Norbury, 1929), se realizaron las simulaciones para un hierro hipoeutético, con la composición química presentada en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8 Composición química hierro hipoeutético con diferentes composiciones de S y Mn. El %Mn corresponde a $1.7\%S+0.3$

Aleación	Composición química (% en peso)						
	%CE	%C	%Si	%O	%Mn	%S	(%Mn)(%S)
					0.56	0.15	0.084
Hipoeutética	3.7	3.0	2.1	0.005	0.44	0.08	0.0352
					0.34	0.025	0.0085

El resultado de la simulación en Thermo-Calc con contenidos de S del 0.15% y 0.56% de Mn es mostrado en la Figura 5.11. En el metal líquido ocurre la reducción del óxido de silicio (Tridimita) por el CO a 1369°C. La formación de la austenita inicia a 1220°C seguida de la formación del MnS a 1214°C. El grafito se presenta posteriormente a una temperatura de 1153°C, temperatura en la cual sucede la reacción eutética. A 869°C ocurre la transformación de tridimita a cuarzo. La transformación de ferrita ocurre a 802°C. Asimismo durante el enfriamiento del metal sólido ocurre la precipitación de un óxido complejo de manganeso ($Mn_2O_2-SiO_2$) a 546°C. Asimismo precipita un carburo de Mn a 270°C. Estos resultados de la aleación simulada soportan la idea de que primero se forma un óxido, en este caso tridimita, y posteriormente un sulfuro, MnS. De acuerdo con la bibliografía, la formación de inclusiones de tipo MnS antes de la reacción eutética ocurrirá si el Mn y S alcanzan el estado de sobresaturación a una temperatura superior a la eutética (Muhmond & Fredriksson, 2013).

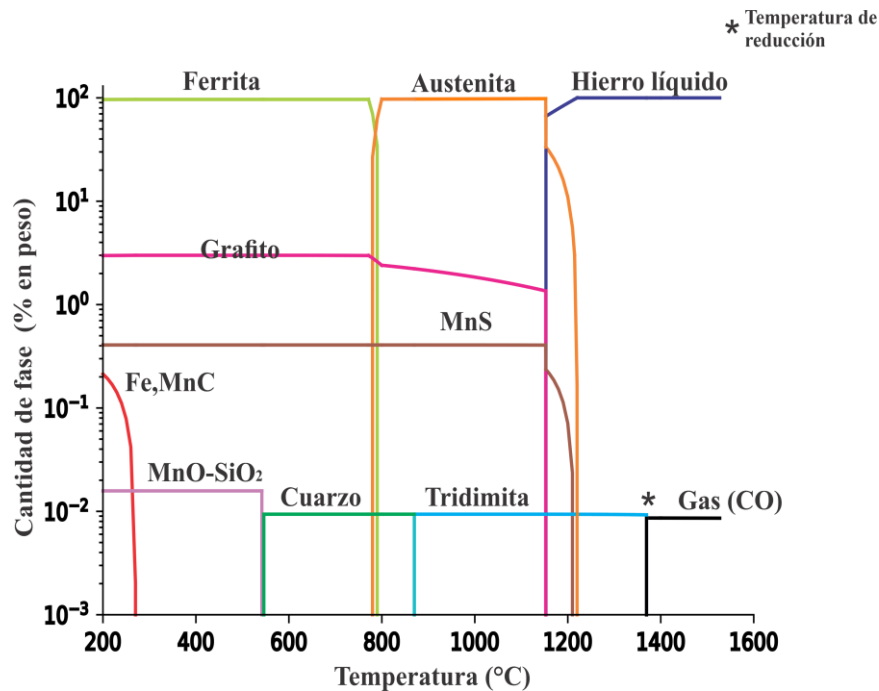


Figura 5.11 Hierro hipoeutéctico con 0.15% de S, 0.56% de Mn y (%Mn%S) de 0.084

Los resultados obtenidos mediante simulación con la adición del 0.08% de S y 0.44% de Mn se muestra en la Figura 5.12. Salvo el comportamiento del MnS la secuencia de transformación de fases es similar a la mostrada en la Figura 5.13. En esta aleación el MnS se formaría a una temperatura de 1168°C, solo ligeramente superior a la reacción del eutéctico de 1154 °C.

Para el caso de un contenido de 0.025% de S, los resultados obtenidos en Thermo-Calc se muestran en la Figura 5.13. En este caso también la secuencia de transformación de fases solo cambia en el caso del MnS el cuál precipita a 1152°C, después del grafito que forma parte del eutéctico que se forma a 1154 °C.

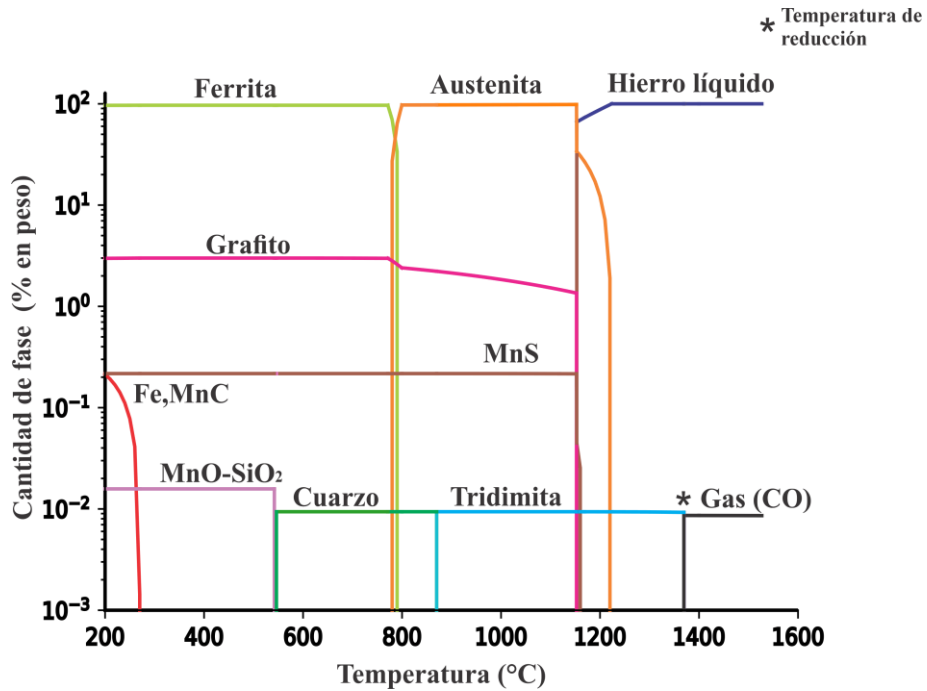


Figura 5.12 Diagrama de precipitación de fases para hierro hipoeutéctico con 0.08% de S, 0.44% y (%Mn%S) de 0.0352

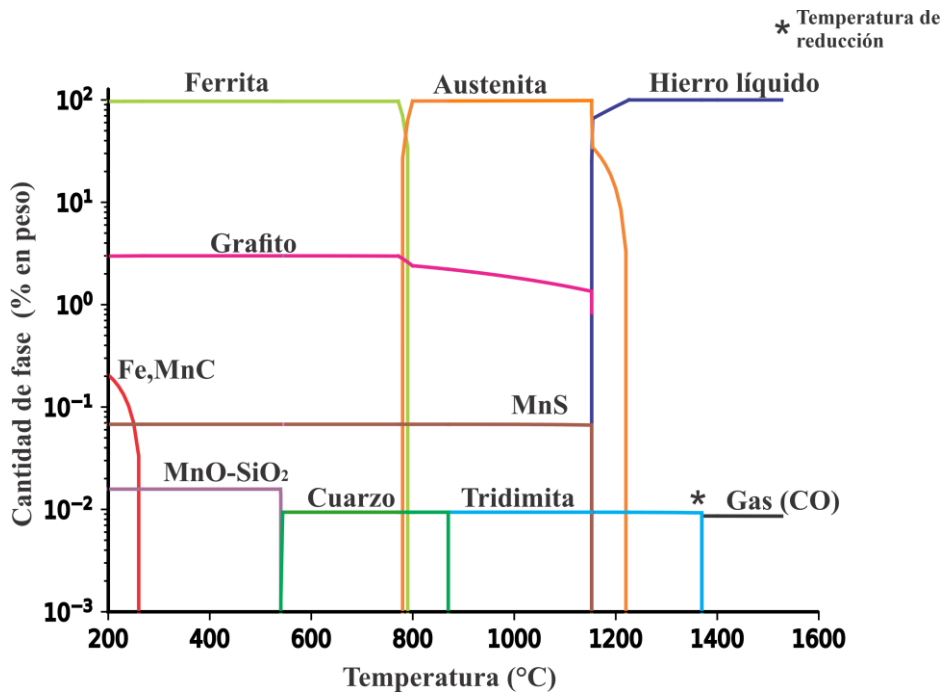


Figura 5.13 Diagrama de precipitación para hierro hipoeutéctico con 0.025% de S, 0.34% de Mn y (%Mn%S) de 0.0085

De acuerdo a los resultados obtenidos en estas simulaciones el producto (%Mn)(%S) debe estar por encima de 0.035 para favorecer una formación de MnS a temperaturas superiores al eutéctico y así garantizar el eventual efecto del MnS en la nucleación del grafito.

5.5.1 Simulaciones con diferentes contenidos de S y Mn para hierro eutéctico con 3.4% de C y 2.8% de Silicio

Con el propósito de investigar cómo influyen los distintos niveles de azufre y el contenido de manganeso en un hierro con composición eutéctica ajustado siguiendo la regla de Norbury en la formación del MnS. Se realizaron las simulaciones con la composición química indicada en la Tabla 5.9.

Tabla 5.9 Composición química para hierro eutéctico diferentes composiciones de S y Mn. El %Mn corresponde a $1.7\%S+0.3$

Aleación	Composición química (% en peso)						
	%CE	%C	%Si	%O	%Mn	%S	(%Mn)(%S)
					0.56	0.15	0.084
Eutéctico	4.3	3.4	2.8	0.005	0.44	0.08	0.0352
					0.34	0.025	0.0085

Los resultados con la adición del 0.15% de S y 0.56 de Mn se ilustran en la Figura 5.14. La descripción del diagrama se presenta a continuación. Durante la solidificación la reducción de la Tridimita ocurre a 1363°C. El MnS se forma a partir de 1217°C, seguido de la formación de austenita a 1162°C. El grafito precipita a 1156°C. La tridimita se transforma en cuarzo a 869 °C. Posteriormente la austenita se transforma en ferrita como resultado de la reacción eutécticoide a la temperatura de 829°C. En la etapa de enfriamiento del sólido el cuarzo se transforma en MnO-SiO₂ a 475°C y también precipita un Fe,MnC a las temperatura de 259°C. Para este caso la temperatura de formación del MnS ocurrió antes de la temperatura eutéctica, debido a que alcanzaron el estado de sobresaturación de acuerdo con (Muhmond & Fredriksson, 2013)

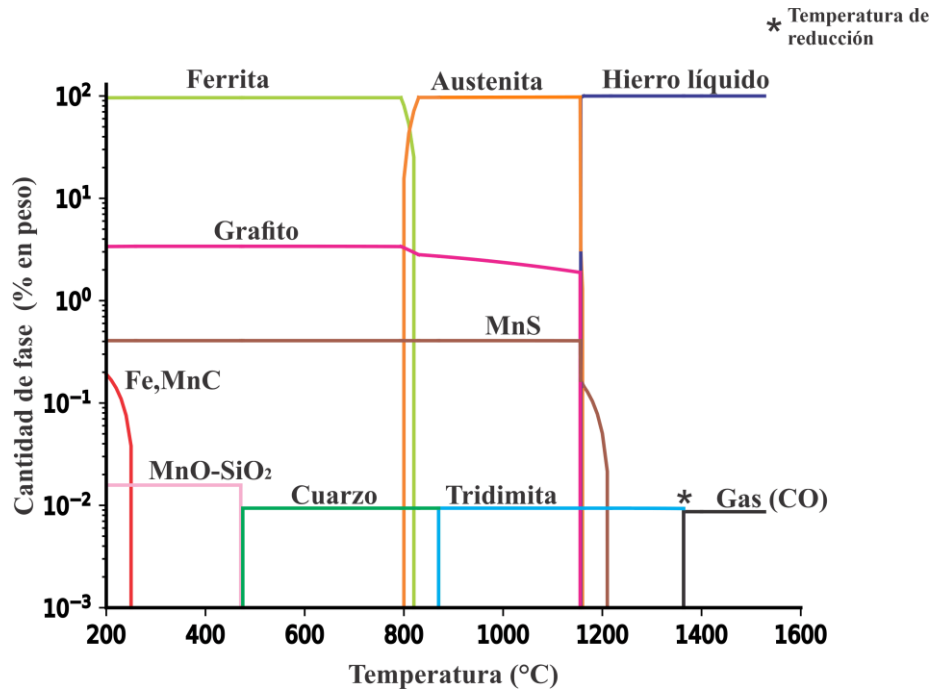


Figura 5.14 Diagrama de precipitación de fases para hierro eutéctico con 3.4%C y 0.15% de S, 0.56% de Mn y (%Mn%S) de 0.084

Los resultados en donde se consideró 0.08% de S y 0.36% de Mn en Thermo-Calc se muestran en la Figura 5.15. La secuencia de transformación de fases es similar al caso anterior salvo en el caso del MnS, el cual se forma a 1155°C un grado por debajo a la temperatura (1156°C) de formación del grafito proeutéctico.

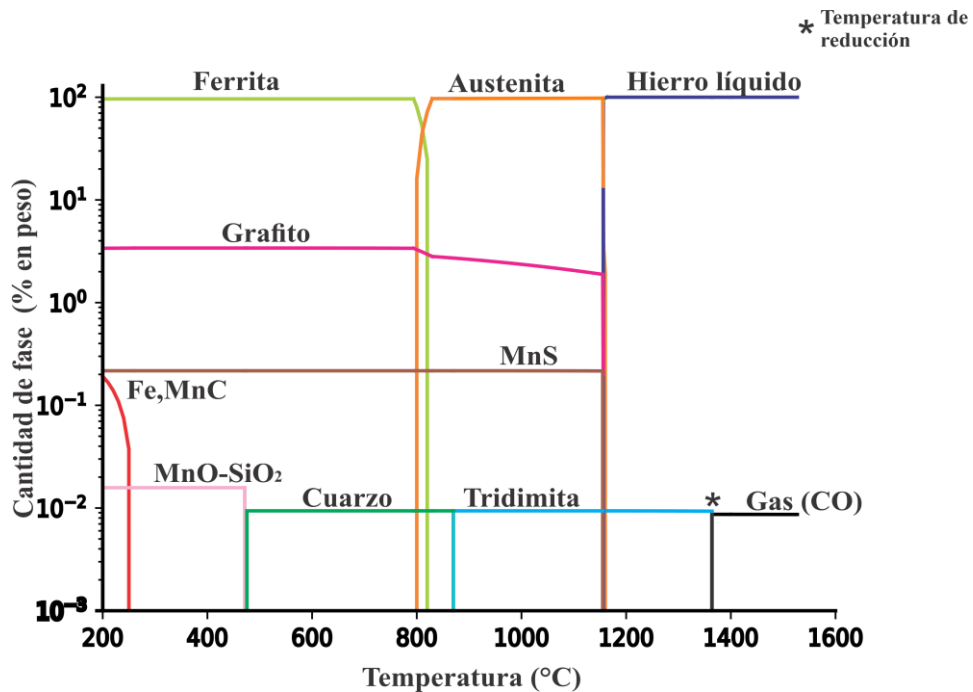


Figura 5.15 Diagrama de precipitación de fases para hierro eutéctico con 3.4% de C y 0.08% de S, 0.44% de Mn y (%Mn%S) de 0.0352

Para el caso donde el contenido de azufre utilizado en la simulación fue el más bajo de 0.025% (Figura 5.16), la formación de la austenita tiene lugar a 1162°C y la precipitación del grafito ocurre a 1156°C, mientras que, en el segundo caso, la austenita comienza a formarse a 1166°C y el grafito precipita a 1158°C. En el primer caso, donde se añade un 0.15% de S y 0.56% de Mn a la aleación, la precipitación del MnS se forma a partir de 1217°C, mientras que, en este caso, la formación del MnS ocurre a una temperatura de 1155°C después de la reacción eutéctica, evidenciando la influencia del contenido de azufre en esta reacción. Estas diferencias destacan cómo las variaciones en el contenido de azufre afectan las temperaturas de formación de las fases en la aleación.

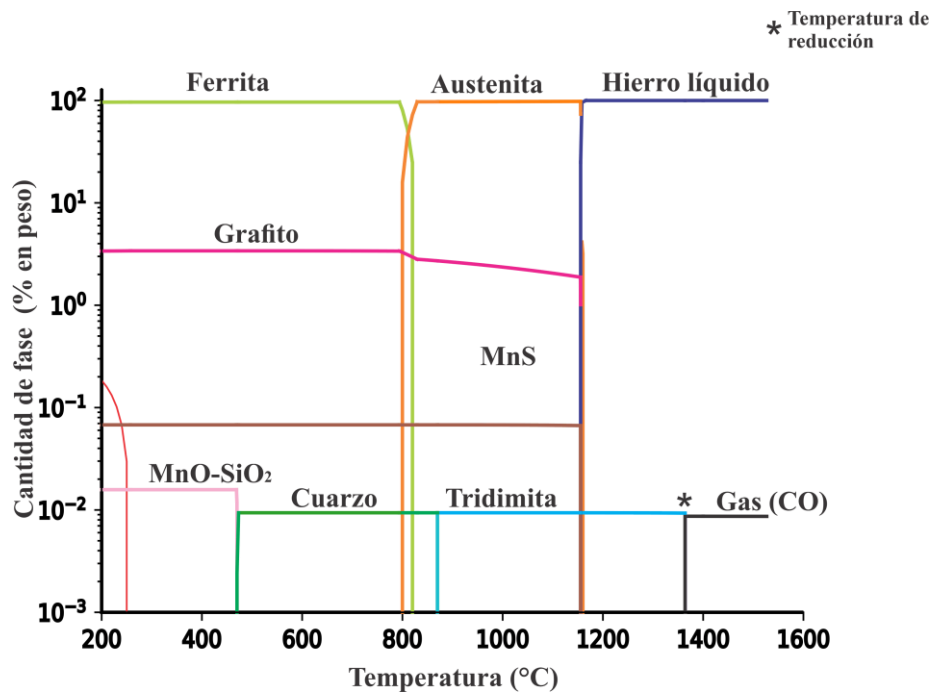


Figura 5.16 Diagrama de precipitación de fases para hierro eutéctico con 3.4% de C y 0.025% de S, 0.34% de Mn y (%Mn%S) de 0.0085

Sommerfeld and Tonn (Sommerfeld & Tonn, 2008) con base en su estudio experimental realizado con un hierro gris con un CE de 4.31, y con simulaciones realizadas considerando Scheil en Thermo-Calc, encuentran que el MnS y la reacción eutéctica se realizan a una temperatura muy cercana entre sí, coincidiendo con los resultados reportados en este estudio. Es importante destacar que, a pesar de esta proximidad en las temperaturas de reacción, Sommerfeld menciona que, por cuestiones cinéticas el que tendería a formarse primero sería el MnS el que posteriormente favorecería la nucleación del grafito (Sommerfeld & Tonn, 2008).

5.5.2 Simulaciones con diferentes contenidos de S y Mn para hierro hipereutético con 3.7% de C y 2.3% de silicio

Para realizar el estudio de la influencia del contenido de S en el caso de un hierro hipereutético en Thermo-Calc se utilizó la composición química mostrada en la Tabla 5.10

Tabla 5.10 Composición química para hierro hipereutético diferentes composiciones de S y Mn. El %Mn corresponde a $1.7\%S+0.3$

Aleación	Composición química (% en peso)						
	%CE	%C	%Si	%O	%Mn	%S	(%Mn)(%S)
Hipereutética					0.56	0.15	0.084
	4.5	3.7	2.3	0.005	0.44	0.08	0.0352
					0.34	0.025	0.0085

En la Figura 5.18, se presenta la evolución con la temperatura de las fases en equilibrio termodinámico con los contenidos de S y Mn del 0.15% y 0.56% respectivamente. La reducción de la Tridimita con CO para este caso ocurre a una temperatura de 1342°C. La temperatura de formación del MnS es de 1212°C, el grafito y la austenita precipitan a temperaturas de 1188°C y 1154°C respectivamente. Durante el enfriamiento del metal sólido la tridimita se transforma en cuarzo a 869°C. Posteriormente el cuarzo se transforma a MnO-SiO₂. La transformación de la austenita a ferrita ocurre a una temperatura de 808°C. Se predice también la aparición de (Fe,Mn)C a 267°C. Cuando se simulan el efecto del contenido de S y Mn del 0.08 y 0.44 respectivamente, la secuencia de transformación de fases es similar al caso anterior salvo en el grafito y el MnS. La variación en la temperatura de precipitación del grafito es pequeña siendo de 1188 a 1186°C cuando el contenido de azufre decrece del 0.15 al 0.08%. En el caso del MnS las variaciones en su temperatura de precipitación son más significativas con respecto a la simulación anterior de 1212°C a 1154°C cuando decrece el contenido de S y Mn (Figura 5.18).

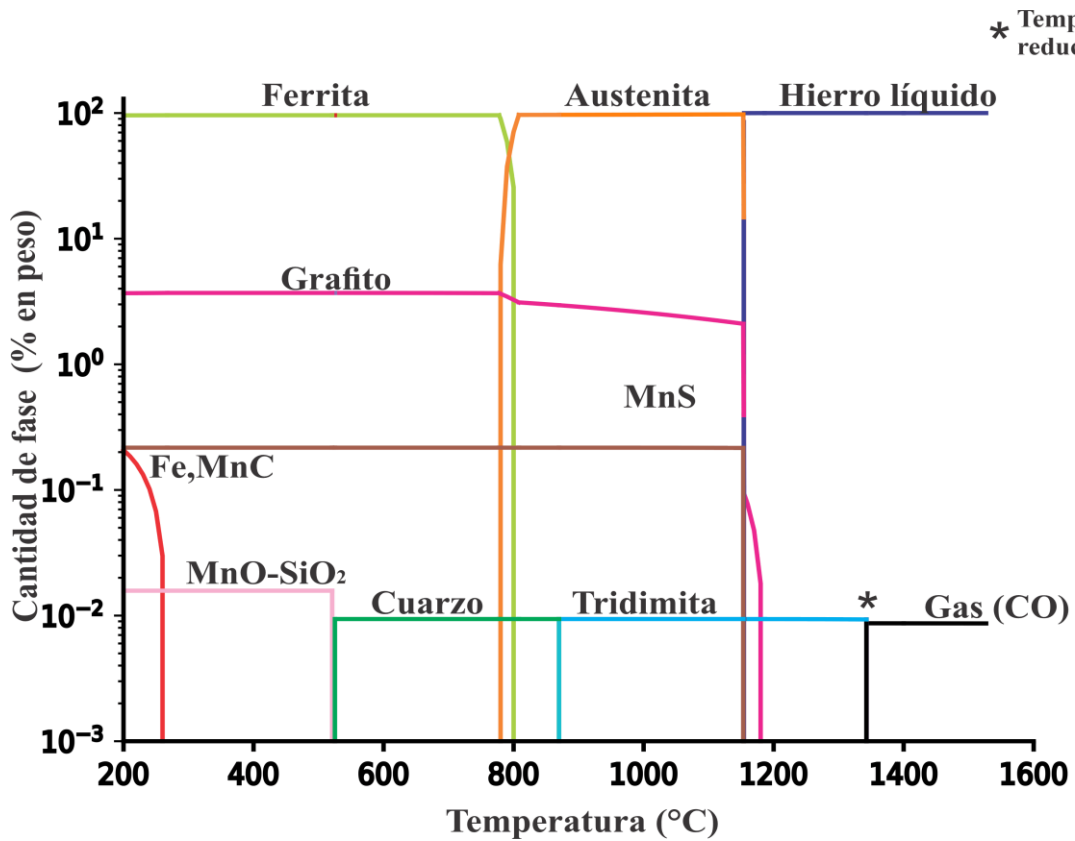


Figura 5.18 Diagrama de precipitación de fases para hierro hipereutéctico con 3.7% de C y 0.08% de S, 0.44% de Mn y (%Mn%S) de 0.035

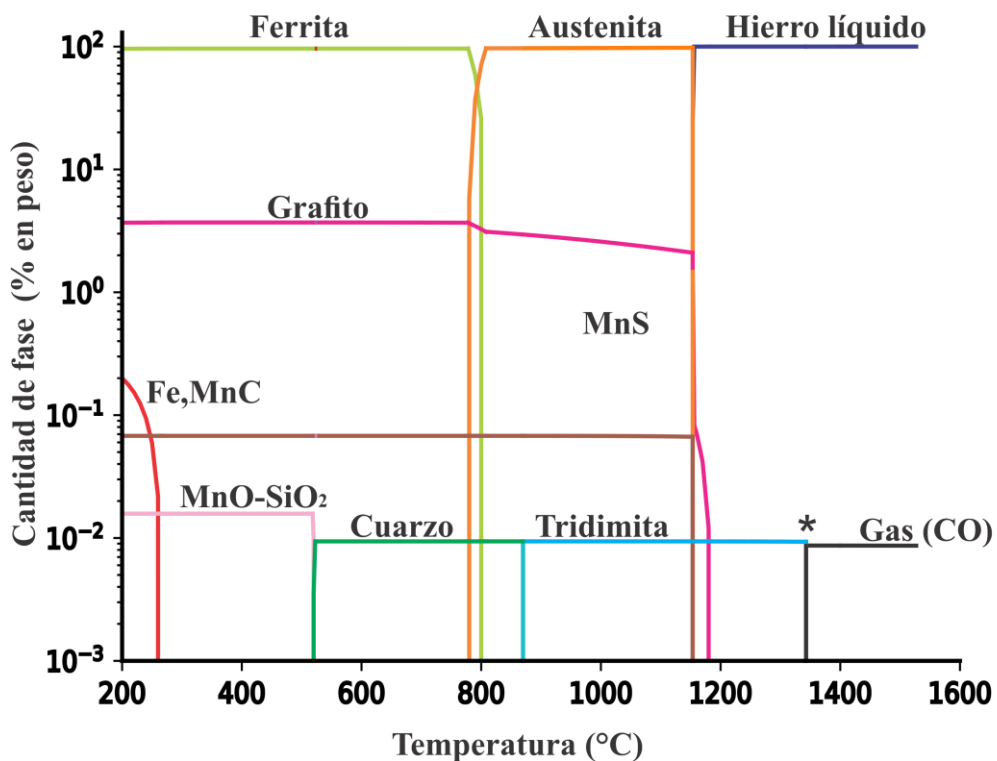


Figura 5.17 Diagrama de precipitación de fases para hierro hipereutéctico con 3.7% de C y 0.025% de S, 0.34% de Mn y (%Mn%S) de 0.0085

La adición de un contenido de S del 0.025 y 0.34% de Mn en la simulación da como resultado la Figura 5.17, la precipitación del MnS ocurrió a una temperatura de 1153°C, un grado por debajo del caso anterior. Por otro lado, el grafito precipitó a 1188°C, 2 grados por encima de la simulación con 0.08% de S, y a la misma temperatura en la simulación con el mayor contenido de S del 0.15%.

En la Figura 5.19 se observan las temperaturas de reducción de la Tridimita (SiO₂) obtenidas en todas las simulaciones realizadas variando Mn y S. Las temperaturas de reducción no se vieron afectadas por la cantidad de S en el metal líquido. Como es de esperar, la presencia y cantidad de carbono en el sistema si influye en tales temperaturas.

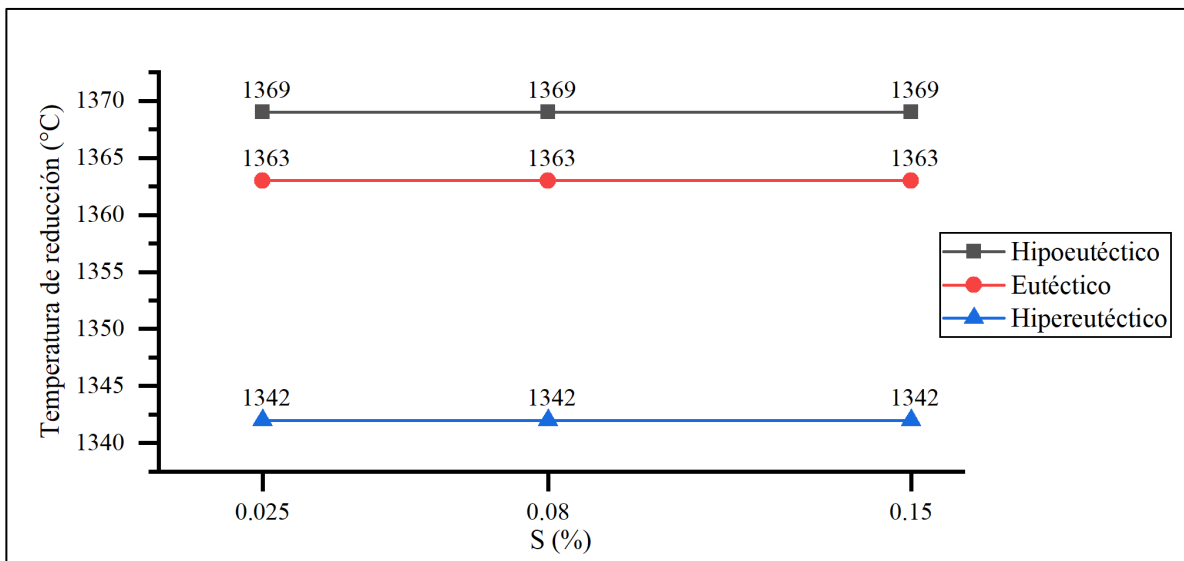


Figura 5.19 Temperatura de reducción de la tridimita en función del %S

El efecto del producto de solubilidad en la temperatura de formación del MnS se muestra en la Figura 5.20, en la cual se observa que los valores de producto de solubilidad superiores a 0.035 permiten la formación del MnS por encima de la temperatura de formación del grafito, liquidus o constituyente eutético, y por ende que el MnS pudiera eventualmente favorecer la nucleación del grafito.

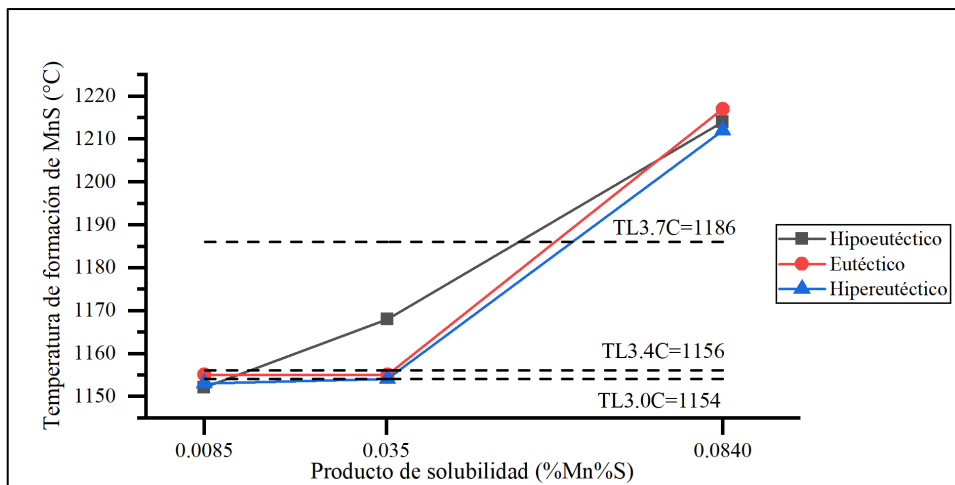


Figura 5.20 Temperatura de formación del MnS en función del producto de Solubilidad (%Mn)(%S)

Para investigar posibles cambios en las temperaturas de equilibrio del MnS por efecto de la microsegregación se empleó el software Thermo-Calc con el modelo de microsegregación Scheil. La evolución con la temperatura de la fracción sólida y las fases implicadas se muestra en la Figura 5.21. Estos cálculos están limitado al proceso de solidificación y tampoco se puede introducir la fase gaseosa por lo que aparece del SiO₂ como Cristobalita a temperaturas elevadas (superiores a 1470°C). Los resultados revelaron que las temperaturas calculadas de formación del MnS con este método son prácticamente idénticas a las previamente determinadas (ver tabla 5.11).

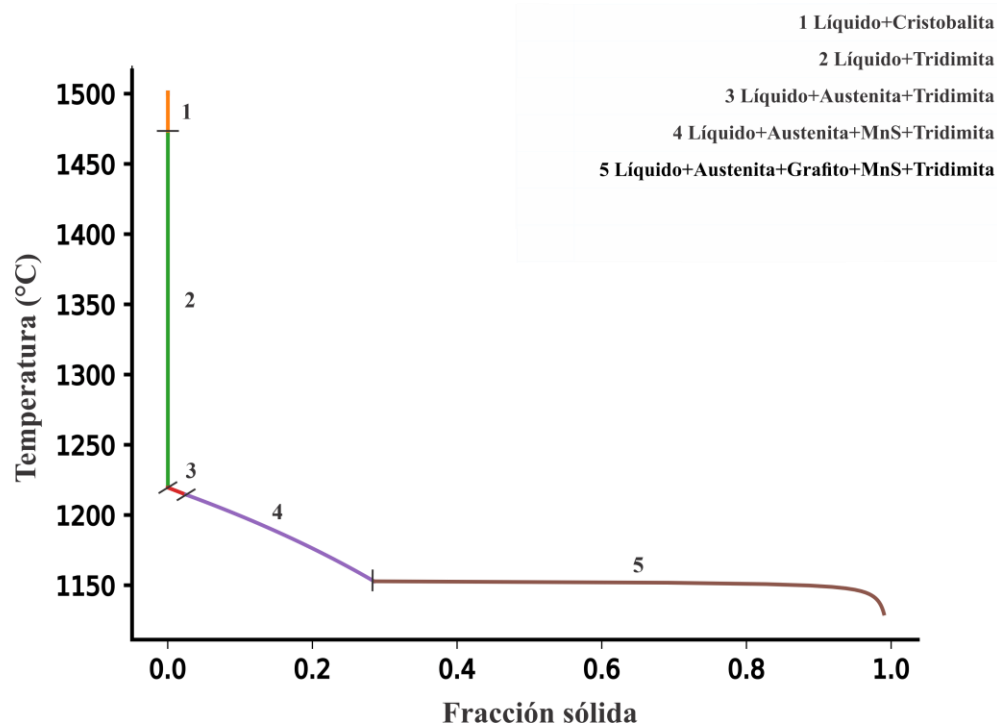


Figura 5.21 Diagrama de precipitación Scheil simulado para hierro hipoeutético

Tabla 5.11 Comparación de temperaturas de formación de MnS en diagramas de equilibrio y considerando microsegregación mediante el modelo de Scheil

CE	%S	(%Mn)(%S)	Temperatura de formación del MnS (°C)	
			Equilibrio	Migrosegregación Scheil
3.7	0.15	0.084	1214	1214
	0.08	0.035	1168	1169
	0.025	0.0085	1152	1152
4.3	0.15	0.084	1217	1217
	0.08	0.035	1155	1156
	0.025	0.0085	1155	1154
4.5	0.15	0.084	1212	1213
	0.08	0.035	1154	1153
	0.025	0.0085	1153	1153

5.6 Relación entre el número de partículas y la cantidad de células eutécticas: análisis comparativo

Para analizar el impacto de la reducción por el C de los óxidos, como el SiO₂, se realizó un estimado del número de partículas en el metal líquido antes de la reducción de dicho óxido y después de misma.

Tal cálculo se realizó considerando una densidad de la aleación de 7.2 g/cm³. De acuerdo con los cálculos anteriores se estimó una cantidad de SiO₂ del 0.00925% en peso en el metal líquido. Como base de cálculo se considera un 1 cm³ de la aleación, es decir 7.2 gramos de ésta. La cantidad de gramos de SiO₂ presentes en esa masa es de 6.66x10⁻⁴ g. Con este dato se calcula el volumen de SiO₂ en 1 cm³ de aleación considerando una densidad de SiO₂ de 2.63 g/cm³.

$$V_{SiO_2} = \frac{m}{\rho} = \frac{6.66 \times 10^{-4} \text{ g de SiO}_2}{2.63 \text{ g / cm}^3} = 2.532 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \quad 5.1$$

Con este dato se calcula N_p (ecu. 5.2) , número de partículas de SiO₂ en 1cm³ de aleación considerando el radio promedio de partícula, considerando el valor de 2.5 μm reportado por Riposan (L. Riposan et al., 2009) y la misma densidad del SiO₂ de 2.63g/cm³.

$$\begin{aligned} Np \text{ de SiO}_2 &= \frac{V_{SiO_2}}{V_{inc}} = \frac{3(2.532 \times 10^{-4} \text{ cm}^3) \times 10^{12} \mu\text{m}^3 / \text{cm}^3}{4\pi \cdot (2.5 \mu\text{m})^3} \quad 5.2 \\ &= 3 \ 869 \ 099 \ Np / \text{cm}^3 \end{aligned}$$

Este número de partículas calculadas fue comparado con el número de celdas eutécticas por cm³ estimado partiendo del dato de número de celdas por cm² reportado por Fras para un CE de 3.7 (Fras et al., 2010), mediante el siguiente procedimiento. De acuerdo con la Figura 5.22 se observa que a medida que el carbono equivalente (CE) aumenta, hay un incremento en el número de células en el hierro con grafito en forma de láminas sin inoculación, mientras que disminuye en el hierro inoculado. Para una aleación de 3.7 de CE el número de celdas es de cerca de 75 N/cm²

Para obtener la cantidad de celdas eutécticas por unidad de volumen, los mismos autores propusieron la siguiente ecuación 5.3 por (Fras et al., 2010).

$$N_v = 0.568\sqrt{N^3} \quad 5.3$$

Donde N_v es el número de celdas por unidad de volumen y N es el número de celdas por unidad de área

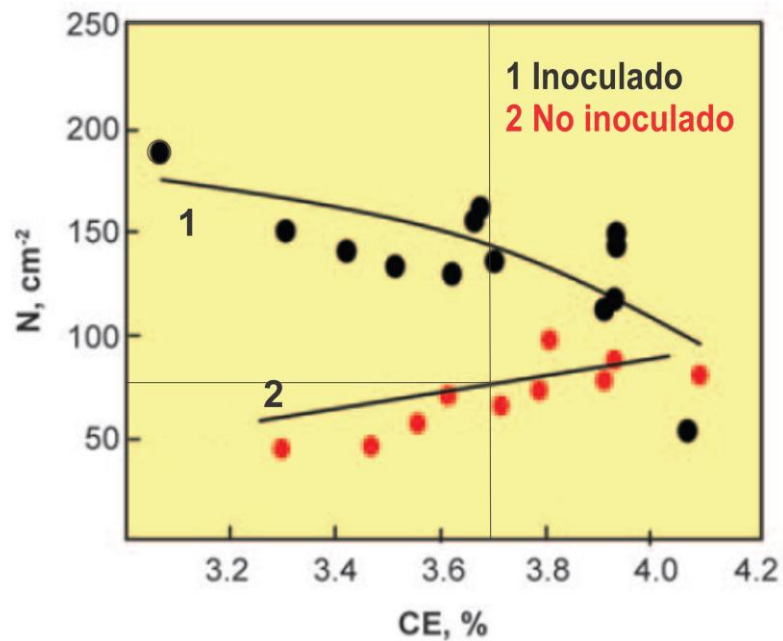


Figura 5.22 Efecto del CE en el conteo de celdas eutécticas (Fras et al., 2010)

El número de celdas eutécticas por unidad de área estimadas anteriormente (75 N/cm^2) se sustituyeron en la ecuación 5.3 dando como resultado $369 \text{ N}_v/\text{cm}^3$. Comparando con el número de partículas de SiO_2 calculado para esta misma aleación de $3,869,099 \text{ Np/cm}^3$ es mucho mayor que N_v/cm^3 . Este último número es dependiente del tamaño promedio considerado en los cálculos, para verificar la incertidumbre se realizó la misma secuencia de cálculo considerado radios promedio de 5 y $10 \mu\text{m}$. Estos resultados se muestran en la tabla 5.12, al igual que el realizado para los otros hierros estudiados.

También se realizó la estimación del número de partículas para el mismo hierro después del sobrecalentar la aleación considerando la disminución de SiO₂ de 0.00925% a 0.00014%, dando como resultado 58 559 Np/cm³.

La cantidad de número de partículas fue para los diferentes tipos de hierro que se simularon para el sistema cuaternario (Fe-C-Si-O). El número de partículas calculado con la fórmula 5.2 se presenta en la tabla 5.12.

Tabla 5.12 Número de partículas de SiO₂ calculado

Aleación	Fase tridimita (% en peso)	Número de partículas (Radio 2.5)	Número de partículas (Radio 5)	Número de partículas (Radio 10)
Hipoeutéctico 3.0 C y 2.1Si	0.00925	3 869 099	483 637	60 454
Eutéctico 3.4 C y 2.8Si	0.00931	3 894 195	486 774	60 846
Hipereutéctico 3.7 C y 2.3 Si	0.00931	3 894 195	486 774	60 846
Hipereutéctico 3.7 C y 2.1Si	0.00932	3 898 378	487 297	60 912
Hipoeutéctico con efecto sobrecalentamiento	0.00014	58 559	7 320	915

Los resultados obtenidos muestran que, en general, no se observa una gran diferencia en el número de partículas entre las muestras simuladas y calculadas para cada tipo de hierro estudiado. Sin embargo, se ha identificado un cambio significativo cuando se introduce el efecto de sobrecalentamiento en el hierro. Al aplicar condiciones de sobrecalentamiento, se ha observado una disminución considerable en la cantidad de

la partícula (Figura 5.23). Esto implica que las partículas de SiO₂ están presentes en mayor cantidad en la estructura del material en comparación con las células eutécticas. En resumen, la proporción del número de partículas de SiO₂ con respecto al número de células eutécticas es considerablemente alta, lo que indica que las partículas de SiO₂ son mucho más abundantes en comparación con las células eutécticas estimadas.

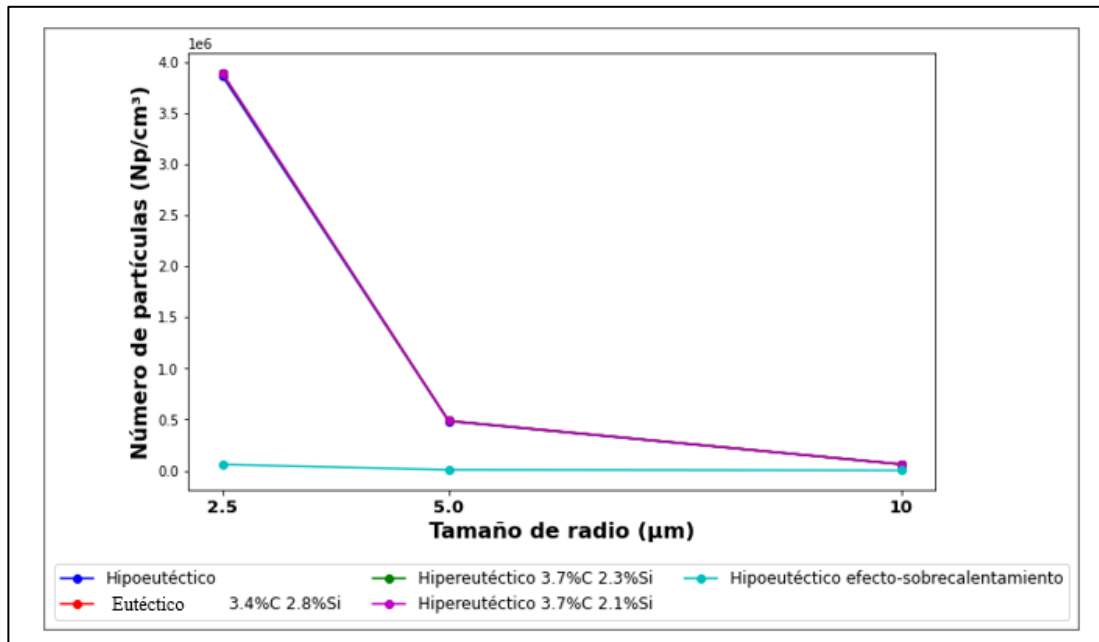


Figura 5.23 Numero de partículas por cm³ calculadas en función del tamaño de radio en μm

El cálculo también fue realizado para el sistema Fe-C-Si-Mn-S-O, para determinar el número de partículas de MnS para cada uno de los hierros simulados en este sistema. Sustituyendo la densidad del SiO₂ utilizada en los cálculos anterior por la densidad del MnS de 3.99 gr/cm³ Estos cálculos se presentan en la tabla 5.12 y Figura 5.24.

Para el caso de la cantidad de partículas calculada de MnS sigue siendo considerablemente mayor que el de las celdas eutécticas estimadas.

Si el número de partículas de MnS es mucho menor que el número de celdas eutécticas en un hierro gris es posible que las partículas de MnS no sean consideradas sitios de nucleación significativos. Las celdas eutécticas generalmente se consideran como los principales sitios de nucleación en el hierro gris, ya que son las estructuras que se

forman durante la solidificación. Sin embargo, la cantidad de partículas estimadas es considerablemente mayor que la cantidad de celdas eutécticas.

Tabla 5.13 Número de partículas calculadas de MnS

Aleación	Fase MnS (% en peso)	Número de partículas (Radio 2.5)	Número de partículas (Radio 5)	Número de partículas (Radio 10)
A) Hipoeutéctico 3.0C, 2.1Si, 0.15S y 0.56Mn	0.40699	112 211 319	14 026 415	1 753 302
B) Hipoeutéctico 3.0C, 2.1Si, 0.08S y 0.44Mn	0.21706	7 480 755	935 094	59 846 038
C) Hipoeutéctico 3.0C, 2.1Si, 0.025S y 0.34Mn	0.40699	112 211 319	14 026 415	1 753 302
D) Eutéctico 3.4C, 2.8Si, 0.15S y 0.56Mn	0.40699	112 211 319	14 026 415	1 753 302
E) Eutéctico 3.4C, 2.8Si, 0.08S y 0.44Mn	0.21706	7 480 755	935 094	59 846 038
F) Eutéctico 3.4C, 2.8Si, 0.025S y 0.34Mn	0.06783	2 337 736	292 217	18 701 889
G) Hipereutéctico 3.7C, 2.3Si, 0.15S y 0.56Mn	0.40699	112 211 319	14026 415	1 753 302
H) Hipereutéctico 3.7C, 2.3Si, 0.08S y 0.44Mn	0.21706	7 480 755	935 094	59 846 038
I) Hipereutéctico 3.7C, 2.3Si, 0.025S y 0.34Mn	0.06783	2 337 736	292 217	18 701 889

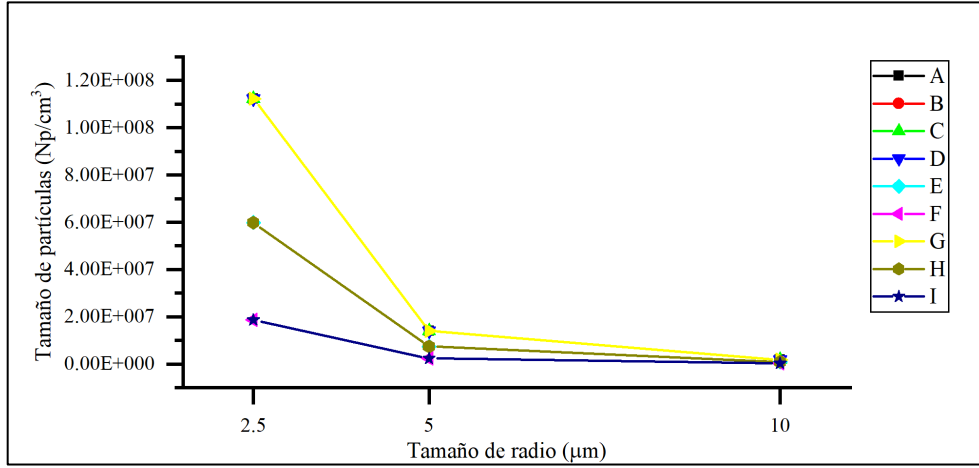


Figura 5.24 Número de partículas calculadas de MnS en función del tamaño de radio

6 CONCLUSIONES

- Los cálculos realizados han permitido obtener un conjunto de resultados que permiten entender cualitativamente lo que ocurre en los procesos industriales, en lo que respecta a la presencia o ausencia de cierto tipo de inclusiones primarias en los hierros fundidos.
- Las temperaturas de reducción de la tridimita (cristales polimorfos de SiO_2) en el sistema cuaternario Fe-C-Si-O depende esencialmente de los contenidos de carbono en el metal. Para un hierro hipoeutéctico con 3% de C y 2.1% de Si la temperatura de reducción es de 1369°C . Para el hierro eutéctico G1800 con un contenido del 3.4% de C y 2.8% de Si la temperatura de reducción es de 1364°C . Para el hierro hipereutéctico con una composición de 3.7% de C y 2.3% de Si la temperatura de reducción es de 1340°C . Con contenidos de 3.7% de C y 2.3% de Si la temperatura de reducción es de 1340°C . Mientras que para un contenido de C de 3.7% y 2.1% de Si es de 1339°C .
- La adición de Mn al sistema no modifica la temperatura de reducción de la tridimita. La variación del Mn para cada uno de los hierros simulados es de 0.4 y 0.8%. Se observó la aparición de un óxido complejo de la forma MnO-SiO_2 , el cual se forma durante el enfriamiento del metal sólido en un rango de temperatura de $514-664^\circ\text{C}$ dependiendo de la composición del hierro.
- Al agregar aluminio al sistema cuaternario se forma $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. La variación de la composición química del Al; 0.005, 0.010 y 0.014, afecta la temperatura de reducción de dicha fase. Para 3.0% C con 0.005, 0.010 y 0.014% de Al las temperaturas de reducción son de 1484, 1509, 1521°C respectivamente. Para 3.4% C con los mismos contenidos de Al mencionados las temperaturas de reducción son 1470, 1494 y 1506°C . Con un contenido de C del 3.7 y mismos contenidos de Al las temperaturas de reducción son 1458, 1491 y 1493°C .
- Estos resultados muestran que el $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es más estable a altas temperaturas que la tridimita.
- Se constata que, si se considera la pérdida de oxígeno en la desoxidación con carbono por el escape gaseosa del CO, la cantidad de masa para formar inclusiones se reduce a una centésima parte, como efecto del sobrecalentamiento del metal

líquido. La cantidad de la fase tridimita se redujo de 0.00925% a 0.00014% para un hierro hipoeutéctico con un contenido de C y Si del 3.0 y 2.1% respectivamente.

- Para un producto de solubilidad (%Mn%S) de 0.0085 el MnS se formó ligeramente después de la temperatura de precipitación del grafito para los hierros con un CE de 3.7 y 4.3. Mientras que para el hierro con un CE de 4.5. la formación del grafito fue significativamente superior a la formación del MnS, 33°C después de la precipitación de grafito.
- Para un producto de solubilidad (%Mn%S) de 0.035 para un hierro con un CE de 3.7 el MnS se formó 14°C antes de la precipitación de grafito En cuanto al CE de 4.3 solo un grado antes de la formación del grafito. Y para un CE de 4.5, se observó que el MnS se formó después de la formación del grafito con una diferencia de 32°.
- Para un producto de solubilidad (%Mn%S) de 0.084 para un hierro con un CE de 3.7 la temperatura de formación del MnS fue superior a la del grafito por 54°C. Asimismo, para un hierro con un CE de 4.3 la formación del MnS ocurrió 61° antes de la formación del grafito. Finalmente, para un hierro con un CE de 4.5 la formación del MnS fue de 26°C antes de la formación de grafito a 1186°C.
- Las simulaciones sugieren que las temperaturas de precipitación de fases, incluyendo la formación de MnS, son similares en los dos enfoques de solidificación (migrosegregación Scheil y al equilibrio).
- Al analizar y comparar el número de partículas presentes en una aleación con la cantidad de células eutécticas formadas durante la solidificación, se obtuvo que la cantidad de partículas de óxidos es del orden de 10 000 veces el número de celdas eutécticas estimadas en el caso de hierros reportados en la bibliografía (369 Nv/cm³). Para el caso del MnS las partículas estimadas también fueron considerablemente mayor del orden de 100 000 veces, compradas con las celdas eutécticas estimadas de 369 Nv/cm³ en el caso de hierros reportados en la bibliografía.

7 BIBLIOGRAFÍA

- Andersson, J.-O., Helander, T., Höglund, L., Shi, P., & Sundman, B. (2002). Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. *Calphad*, 26(2), 273-312. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00037-8)
- ASTM. (2019). *A536-84 (Reapproved 2019) Standard specification for ductile iron castings*. <https://doi.org/10.1520/A0536-84R19E01>.
- ASTM. (2020). *ASTM A159-83 (reapproved) Standard specification for automotive gray iron castings (A159-83, Vol. 0.1-0.2)*. <https://doi.org/10.1520/A0159-83R20>
- ASTM A 247 Test Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Castings*. (2016). ASTM International. <https://doi.org/10.1520/A0247-16A>
- Callister. (2010). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales* (10.^a ed.). Reverté.
- Campbell, J. (2009). A Hypothesis for Cast Iron Microstructures. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 40(6), 786-801. <https://doi.org/10.1007/s11663-009-9289-0>
- Computational Thermodynamics*. (2023). Thermo-Calc Software. <https://thermocalc.com/about-us/why-choose-thermo-calc/>
- Craig, D.B, Hornung, M.J, & McCluhan, T.K. (1992). Gray Iron. En *Casting* (9th ed., Vol. 15).
- De Sy, A. (1968). Oxygen, Oxides, Superheating and Graphite Nucleation in Cast Iron. *Transactions of the American Foundrymen's Society*, 75, 161.

- Dyrlaga, \L, Kopyciński, D., & Guzik, E. (2021). Oxide Inclusions in Ductile Cast Iron as Starting Materials for Production SiMo Iron Castings. *Archives of Foundry Engineering*, 21(3), 43-47.
- Elliott, R. (1988a). *Cast iron technology*. Butterworths.
- Elliott, R. (1988b). *Cast iron technology*. Butterworths.
- Fras, E., Górny, M., Kapturkiewicz, W., & Lopez, H. (2010). Eutectic cell and nodule count in cast irons. *International Journal of Cast Metals Research*, 20(5), 233-239. <https://doi.org/10.1179/136404607X268210>
- Gaskell, D. R. (2017). *Introduction to the Thermodynamics of Materials, Sixth Edition*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315119038>
- Ghosh, A. (2000). *Secondary steelmaking: Principles and applications*. CRC Press. https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=_YLLBQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Secondary+Steelmaking+Principles+and+Applications&ots=honUeVcZS5&sig=22fSOUPUfKEYR1uN7UyysY9VQJk
- Goodrich, G. M., Oakwood, T. G., & Gundlach, R. B. (2003). Manganese, sulfur and manganese-sulfur ratio effects in gray cast iron. *American Foundrymen's Society Transactions*, 111, 783-812.
- Heine, R. W., Loper, C. R. J., & Rosenthal, P. C. (1967). *Principles of Metal Casting* (2nd ed., pp. 496-497).
- Hoffman, E., & Wolf, G. (2001). Reproduzierbare Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit unter Verwendung einer verbesserten EMK-Messtechnique. *Giessereiforschung*, 53, 131-151.

- Lacaze, J., Sertucha, J., & Castro-Román, M. J. (2022). *From atom scale to casting: A contemporary monograph on cast irons microstructure*. <https://oatao.univ-toulouse.fr/26869/>
- Loper, C. (1997). *Nucleation of Graphite in Cast Irons*. 11. <https://www.koreascience.or.kr/article/JAKO199723158720267.pdf>
- Metalium.mx. (s. f.). *Hierro nodular ASTM A 536 CLASE 65-45-12*. Recuperado 1 de diciembre de 2022, de https://metalium.mx/hierro-nodular/hierro-nodular-astm-a-536-clase-65-45-12/Clase_65_45_12
- Metalium.mx*. (2023). METALIUM. https://metalium.mx/hierro-nodular/hierro-nodular-astm-a-536-clase-65-45-12/Clase_65_45_12
- Moumeni, E., Stefanescu, D. M., Tiedje, N. S., Larrañaga, P., & Hattel, J. H. (2013). Investigation on the Effect of Sulfur and Titanium on the Microstructure of Lamellar Graphite Iron. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44(11), 5134-5146. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-1897-2>
- Muhmond, H. M., & Fredriksson, H. (2013). Relationship between inoculants and the morphologies of MnS and graphite in gray cast iron. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 44(2), 283-298. <http://link.springer.com/article/10.1007/s11663-012-9768-6>
- Nakae, H., & Igarashi, Y. (2002). Influence of Sulfur on Heterogeneous Nucleus of Spheroidal Graphite. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 43(11), 2826-2831. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.2826>
- Norbury, A. L. (1929). Manganese in cast iron. *BCIRA Bureau Report*, 53.
- Poyet, P., & Ponchon, J. (1969). Contributions to the study of nuclei for spheroidal graphite in iron for ingot molds. *Fonderie*, 277, 183.

- Riposan, I., Chisamera, M., & Stan, S. (2013). Enhanced Quality in Electric Melt Grey Cast Irons. *ISIJ International*, 53(10), 1683-1695.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.53.1683>
- Riposan, I., Chisamera, M., Stan, S., Hartung, C., & White, D. (2010). Three-stage model for nucleation of graphite in grey cast iron. *Materials Science and Technology*, 26(12), 1439-1447.
<https://doi.org/10.1179/026708309X12495548508626>
- Riposan, L., Chisamera, M., Stan, S., & White, D. (2009). Complex (Mn, X)S compounds—Major sites for graphite nucleation in grey cast iron. *CHINA FOUNDRY*, 7.
- Skaland, T., Grong, Ø., & Grong, T. (1993). A Model for the Graphite Formation in Ductile Cast Iron: Part I. Inoculation Mechanisms. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 24(10), 2321-2345. <https://doi.org/10.1007/BF02648605>
- Sommerfeld, A., & Tonn, B. (2008). Nucleation of graphite in cast iron melts depending on manganese, sulphur and oxygen. *International Journal of Cast Metals Research*, 21(1-4), 23-26. <https://doi.org/10.1179/136404608X361602>
- Sommerfeld, A., & Tonn, B. (2009). Theory of Graphite Nucleation in Lamellar Graphite Cast Iron. *International Journal of Metalcasting*, 3(4), 39-47.
<https://doi.org/10.1007/BF03355457>
- Stefan, E., Chisamera, M., Riposan, I., & Stan, S. (2021). Graphite nucleation sites in commercial grey cast irons. *Materials Today: Proceedings*, 45, 4091-4095.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.009>
- Stefanescu, D. M. (2017a). Microstructure Evolution during the Liquid/Solid Transformation in Cast Iron. En *Cast Iron Science and Technology* (Vol. 1A,

- pp. 59-80). <https://dl.asminternational.org/handbooks/edited-volume/52/chapter/637301/Microstructure-Evolution-during-the-Liquid-Solid>
- Stefanescu, D. M. (2017b). *Reexamination of crystal growth theory of graphite in iron-carbon alloys* / *Elsevier Enhanced Reader*. 13. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.004>
- Stefanescu, D. M., Gorka, A., & Suárez, R. (2020, febrero 5). *Recent Developments in Understanding Nucleation and Crystallization of Spheroidal Graphite in Iron-Carbon-Silicon Alloys*. 39. PDF. <https://www.mdpi.com/2075-4701/10/2/221>
- Thermo-Calc. (2023a). *TCFE.9 Database*. <https://thermocalc.com/products/databases/steel-and-fe-alloys/>
- Thermo-Calc. (2023b, abril 25). *Thermodynamic Databases*. Thermo-Calc Software. <https://thermocalc.com/products/databases/>
- Thermo-Calc Console Mode User Guide Version 3.1*. (2013). Foundation of Computational Thermodynamics. <https://studylib.net/doc/7972753/thermo-calc-console-mode-user-guide-version-3.1>

8 ANEXO 1. Cálculo de precipitación de fases en Thermo-Calc

@@ Calculo de precipitación de fases adicionando otra base de datos

@@ Consiste en dos pasos:

@@ 1. Obtener data de FE, C, SI, O de base de datos definida por USER

@@ 2. Agregar data de C1O1, C1O2 gas desde SUBDEMO database.

go database

switch USER

define_system fe c si mn o

get

append_database SUBDEMO

define_elements C O

reject phases *

restore phases gas

reject

constituent

gas

C C2 C2O1 C3 C3O2 C4 C5 C60 O2 O3

@@ Verificar constituyentes en el sistema

list_system constituents

get

@@ Ir a modulo para realizar cálculos al equilibrio

go poly

@@ Establecer condiciones del sistema

s-c p=101325

s-c t=1673.15

s-c b=100

s-c w(c)=.032

s-c w(si)=0.018

s-c w(mn)=3.3e-4

s-c w(o)=8e-6

@@ Calcular el equilibrio

```
c_e
l_e
s-a-v 1 t 300 1800 20
step
@@Ir a módulo de Post-procesamiento
post
s-d-a x t_c
s_d_a y bp(*)
set_label f
set_axis_type y log
set_scal y n 1e-4 100
@@Graficar diagrama
plot
```