



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
UNIDAD SALTILLO

**“Efecto del contenido de niobio en la inoculación de
austenita y grafito de hierros laminares”.**

Tesis que presenta
Ing. Diana Elizabeth Facundo Flores

Para obtener el grado de
Maestra en Ciencias

En la especialidad de
Ingeniería Metalúrgica

Director de tesis:
Dr. Manuel de Jesús Castro Román

Dedicatoria

A Dios y mi a padre, su amor y misericordia han sido mi luz en los momentos difíciles y mi inspiración para seguir adelante.

Con todo el amor para mis hijos Hambarke y Neylan, ustedes son la razón de mi existir y la fuerza para seguir superándome, los amo.

A mi querida madre y a mi amado esposo, sin su apoyo no hubiera sido posible alcanzar todos los objetivos en este proceso.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi agradecimiento a todas las personas e instituciones que han contribuido de manera significativa a la realización de esta tesis de maestría.

En primer lugar, quiero agradecer al Dr. Manuel de Jesús Castro Román por su invaluable orientación y asesoramiento a lo largo de este proceso. Su experiencia, dedicación y apoyo continuo han sido fundamentales para el desarrollo y éxito de esta investigación.

Agradezco al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN), Unidad Saltillo, por brindarme el entorno académico y los recursos necesarios para llevar a cabo este proyecto de investigación.

Asimismo, deseo expresar mi profundo agradecimiento al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por otorgarme la beca que hizo posible llevar a cabo esta investigación, así mismo al proyecto AI-S-44269 dentro del cual realicé esta tesis. El respaldo financiero proporcionado por CONAHCYT y el proyecto AI-S-44269 ha sido fundamental para concentrarme plenamente en la investigación y la redacción de esta tesis.

Quisiera reconocer también la labor del Dr. Fuentes Aceituno como revisor interno, cuyos comentarios y sugerencias enriquecedoras contribuyeron de manera significativa a la calidad de este trabajo. Agradezco sinceramente su tiempo y dedicación en la revisión de mi tesis.

Asimismo, extiendo mi gratitud al M.C. José de Jesús Zamora García por su generosa participación como revisor externo. Sus aportes y perspectivas han fortalecido la validez y relevancia de esta investigación.

No puedo pasar por alto el apoyo invaluable brindado por mis compañeros de estudios del LSAM. A cada uno de ustedes les agradezco su apoyo, orientación y colaboración han sido fundamentales en cada etapa del desarrollo de esta tesis. El conocimiento y camaradería compartida han sido un estímulo constante.

ÍNDICE

Introducción	1
Objetivo general	5
Capítulo I. Antecedentes	6
1.1 Fundiciones de Hierro	6
▪ 1.1.1. Hierro gris	7
1.1.1.1 Composición	8
1.1.1.2 Elementos principales	8
1.1.1.2.1 Diagrama Hierro-Carbono	8
1.1.1.3 Elementos menores (basado en el texto de Craig y colaboradores (Craig, D.B et al., 1992))	10
1.1.1.4 Elementos traza	11
1.1.1.5 Temperaturas liquidus y eutéctica.	13
1.1.1.6 Morfología del grafito	14
1.1.1.7 Clasificación del tamaño de láminas de grafito	16
1.1.1.8 Microestructura de la matriz	17
▪ 1.1.2. Hierro blanco	18
▪ 1.1.3 Fundición maleable	18
▪ 1.1.4 Hierro dúctil	19
▪ 1.1.5 Hierro vermicular	19
1.2 Solidificación del hierro gris	20
▪ 1.2.1 Secuencia de solidificación de hierro gris hipoeutéctico	20
1.3 Nucleación y crecimiento del sólido	21
▪ 1.3.1. Nucleación homogénea y heterogénea	21
1.4. Inoculación	22
1.5. Análisis térmico	22
1.6. Primera derivada	23
1.7. Simulador Thermo-Calc	24
Capítulo II. Metodología	25
2.1. Diseño Experimental	25

2.2. Obtención del material base	26
▪ 2.2.1. Curvas de enfriamiento de análisis térmico	30
▪ 2.2.2. Refusión del metal base con adición de Nb e inoculación	32
▪ 2.2.3. Cálculo de la precipitación de fases por Thermo-Calc en el hierro gris	35
▪ 2.2.4. Preparación metalográfica para la clasificación del grafito y el conteo de celdas eutécticas.	
	38
Capítulo III. Resultados y discusión.....	41
3.1. Precipitación de fases secundarias en hierro gris con adiciones de niobio	41
▪ 3.1.1. Simulación con Thermo-Calc	41
▪ 3.1.2. Caracterización de fases secundarias por microscopía electrónica de barrido MEB.....	44
3.2. Efecto del contenido del Nb e inoculación en las curvas de enfriamiento.....	49
3.3 Efecto del contenido de Nb e inoculación en el tipo de grafito	58
▪ 3.3.1. Efecto de la adición de niobio sobre la morfología y distribución del grafito sin inoculante.	
.....	58
▪ 3.3.2. Efecto de la adición de niobio sobre la morfología y distribución del Grafito con inoculante.	
.....	60
▪ 3.3.3. Conteo de células eutécticas	61
Capítulo IV. Conclusiones.....	64
Referencias bibliografía	66
Anexo A	69
Anexo B	71

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1.** Dibujos esquemáticos de los cinco tipos de hierro fundido: a) hierro gris, b) hierro blanco, c) hierro maleable, d) hierro dúctil y e) hierro con grafito compactado (Askeland, 2013).
..... 7
- Figura 1.2.** Diagrama de fases pseudobinario Fe-C a 2.5% Si. Presentado por Craig et al. (Craig, D.B et al., 1992) de un trabajo de Piwowarsky (Piwowarsky, 1958). 9
- Figura 1.3.** Distribución de grafito típicamente utilizada para clasificar el grafito en escamas tipo VII en hierro gris (100×) (Modificada al español) (ASTM A247 – 16a 2016). 15
- Figura 1.4.** Clasificación de clase de tamaños de láminas de grafito en hierro gris (100×) (Modificada al español) (ASTM A247 – 16a, 2016). 16
- Figura 1.5.** Isopleta de diagrama de fases estable Fe-C con 2.5%Si. (Berns & Theisen, 2008).
..... 20
- Figura 2.1.** Procedimiento experimental para la obtención del metal base: a) materia prima, b) carga metálica en horno de inducción para su fusión, c) toma de muestra del metal líquido para análisis químico, d) vaciado de copas para análisis térmico y e) vaciado del metal base en lingoteras. 27
- Figura 2.2.** a) Muestreador tipo Quik-Spec® 3000 marca Heraeus®. Copas de arena para análisis térmico con termopar tipo K: b) Quick 4010 y c) Quick 4011 con Te en su interior. 29
- Figura 2.3.** Curvas de enfriamiento del metal base. 29
- Figura 2.4.** Determinación de las temperaturas de referencia para la formación de austenita y para la reacción del eutéctico en la curva de enfriamiento mediante el uso de la primera derivada.
..... 31
- Figura 2.5.** Procedimiento experimental de las refusiones del metal base con adiciones de niobio e inoculante realizadas en el LSAM (a) carga metálica: lingotes MB, Nb e inoculante, (b) carga metálica en horno de inducción (c) posicionamiento del canal triple para el llenado de copas y (d) vertido del hierro gris, muestra de análisis químico y copa con Te. 34
- Figura 2.6.** Diagrama de la precipitación de fases simulado por Thermo-Calc para una aleación de hierro gris con 0.2% de Nb. 36

Figura 2.7. Cantidad de elementos presentes en la fase FCC_A1#2 correspondiente a la adición de 0.2% de niobio. Diagrama simulado en Thermo-Calc con la base de datos TCFE.9.....	37
Figura 2.8. a) Representación de la dirección de corte en las copas y b) superficie de la muestra en la que se trabajó.	38
Figura 2.9. a) Células eutécticas evidenciadas a partir del ataque Stead y U como la zona de área de conteo. b) Conteo manual usando herramienta multi-punto en ImageJ.	39
Figura 3.1. Porcentaje en peso de fases precipitadas durante el enfriamiento de un hierro gris con 0.2% de Nb simuladas mediante Thermo-Calc.	41
Figura 3.2. Secuencia de precipitación con la temperatura de fases secundarias durante el enfriamiento del hierro gris con 0.2% de Nb. Cálculos realizados en ThermoCalc con la base de datos TCFE.9 y procesamiento gráfico en Origin.....	43
Figura 3.3. Secuencia de precipitación con la temperatura de fases secundarias durante el enfriamiento del hierro gris con 0.4% de Nb. Cálculos realizados en ThermoCalc con la base de datos TCFE.9 y procesamiento gráfico en Origin.....	43
Figura 3.4. Micrografías obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido MEB de muestras correspondientes al metal refundido en el laboratorio LSAM. Muestra obtenida sin adición de Nb (R4C2), a) 500x de aumento y b) 2500x. Con 0.2% en peso de Nb (R5C2), c) 500x de aumento y d) 2500x de aumento. Con 0.4% en peso de Nb (R6C3), d) 500x de aumento, e) 2000x de aumento.	45
Figura 3.5. Micrografía y espectros obtenidos mediante el MEB por el análisis EDS de la muestra R6C3 de alto niobio. a) Micrografía tomada a 500x de aumento, b) Espectro del análisis en el precipitado del MnS punto 1, c) Espectro del análisis punto 2, d) Espectro del análisis de la fase clara punto 3 y e) Espectro del análisis a la matriz punto 4.....	47
Figura 3.6. Mapeo de concentración de elementos de la muestra R6C3 de alto Nb sin inocular. a) Imagen de electrones inicial para el mapeo tomada a 400x de aumento, b) Mezcla de mapeos elementales de C, Mn, S y Nb.	48
Figura 3.7. Curvas de enfriamiento del análisis térmico sin adición de niobio e inoculante..	50
Figura 3.8. Influencia de la inoculación de las muestras y la velocidad de enfriamiento sobre la temperatura máxima de austenita ($T_{Am\acute{a}x}$).	52
Figura 3.9. Influencia del contenido de niobio y la inoculación en la $T_{Am\acute{a}x}$	53

Figura 3.10. Influencia del contenido de niobio y la inoculación en la temperatura mínima de la reacción eutéctica.	54
Figura 3.11. Influencia del contenido de niobio y la inoculación en la temperatura máxima de la reacción eutéctica.	55
Figura 3.12. Influencia de la adición de niobio y la inoculación sobre la recalcancia de la formación del eutéctico.	56
Figura 3.13 Influencia de la adición de niobio y la inoculación sobre la TEprom de la formación del eutéctico.	57
Figura 3.14. Micrografías de muestras no inoculadas tomadas a 100x de aumento: a) Metal base (MB), tipo A con tamaño de láminas clase 3 y 4, b) Sin Nb (R4C2), mezcla de tipo E con tipo D, tamaño de láminas clase 4 y 6, c) Bajo Nb (R5C2) mezcla de mayormente tipo A con D y E, tamaño de láminas clase 5 y 6, d) Alto Nb (R6C3) tipo A con trazas de E, tamaño de láminas clase 4 y 6.	59
Figura 3.15. Micrografías de muestras inoculadas tomadas a 100x de aumento: a) Sin Nb (R4C3), tipo A con poca presencia de tipo D y tamaño de láminas clase 4 y 6, b) Bajo Nb (R5C1), tipo A con trazas de tipo E, y tamaño de láminas clase 4 y 6, c) Alto Nb (R6C1), tipo A con trazas de tipo E, y tamaño de láminas clase 4 y 6.	60
Figura 3.16. Influencia del porcentaje de Nb y de la inoculación en el número de células eutécticas de las muestras.....	63

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Efectos, niveles y fuentes de algunos elementos traza en el hierro gris.....	11
Tabla 1.2. Dimensión máxima de clase de tamaños de las láminas de grafito.	17
Tabla 2.1 Diseño de experimentos de adiciones de Nb e inoculante superseed para el estudio del metal base.	25
Tabla 2.2 Composición química (% en peso) de hierros hipoeutéticos estudiados en el LSAM por De Santiago (De Santiago, 2019) y en la presente tesis. En esta tesis, se realizó el análisis mediante emisión por chispa, para C y S con el equipo LECO modelo CS230 y para nitrógeno con el equipo ELTRA ONH 2000.....	26
Tabla 2.3 Composición elemental de la carga metálica (% en peso) (Garcia, 2017).....	26
Tabla 2.4. Análisis químico de la pureza de láminas de Niobio por Espectrometría de Absorción (AA) y/o Emisión Atómica por plasma (ICP) mediante el equipo de absorción atómica THERMO SCIENTIFIC Modelo ICE 3300 y/o un espectrómetro de emisión por plasma Marca PERKIN ELMER Modelo OPTIMA 8300.....	32
Tabla 2.6. Análisis químico todos los experimentos: metal base, sin niobio, bajo y alto niobio adicionado. Para las refusiones se reportan los datos obtenidos por espectrometría de emisión óptica por chispa para lo cual se utilizó un equipo marca SPECTRO modelo M11, y para el metal base la composición etiquetada como referencia en la Tabla 2.2. Todas las composiciones en % en peso. CE calculado con la ecuación (1.1) (Heine, 1973).....	34
Tabla 2.7. Composición química del metal base obtenida por emisión por chispa, con adiciones de Nb (% de peso).	35
Tabla 2.8. Análisis e interpretación para las fases de la simulación por Thermo-Calc.....	37
Tabla 3.1. Temperaturas de formación de la austenita y grafito determinadas en las curvas de enfriamiento de los análisis térmicos de todas las condiciones.	51
Tabla 3.2. Variables del recuento de células eutécticas de las muestras de los experimentos.	62

Abreviatura	Significado	Unidad
CE	Carbón equivalente	%
CE_A	Carbón equivalente de la transformación de austenita	%
C_{TE}	Curva de enfriamiento de la Copa con Telurio	
C1-3	Curvas de enfriamiento	
MB	Metal base	
R	Refusión	
T_E	Temperatura del eutéctico gris	°C
T_{EW}	Temperatura del eutéctico blanco	°C
T_F	Temperatura de inicio de transformación eutectoide	°C
T_P	Temperatura de fin de la transformación eutectoide	°C
T_S	Temperatura de solidus	°C
T_{Amáx}	Temperatura máxima de austenita	°C
T_{Emáx}	Temperatura máxima del eutéctico	°C
T_{Emín}	Temperatura mínima del eutéctico	°C
T_{Eprom}	Temperatura eutéctica promedio	°C

RESUMEN

Se estudió experimentalmente el efecto del niobio y de un inoculante base FeSi, Superseed, en la microestructura del hierro gris y las correspondientes temperaturas características de las curvas de enfriamiento durante la solidificación. Se examinó el efecto de estas variables en la distribución del tipo y tamaño de las láminas de grafito así como el conteo de las células eutécticas del hierro gris laminar estudiado. Con el análisis térmico se evaluó el efecto del inoculante y las concentraciones de Nb en las temperaturas de formación de la austenita y del eutéctico.

En este trabajo, primero se obtuvo un metal base, 32 kg, con las concentraciones de los elementos principales dentro del rango composicional de un hierro hipoeutéctico. Posteriormente, se refundieron pequeños lotes de material, 1.6 kg por fusión, en los cuales se modificó la concentración de Nb a 0, 0.2 y 0.4%Nb. Las temperaturas alcanzadas durante la refusión fueron altas, mayores de 1500 °C, lo que a priori desfavorece las condiciones de nucleación del grafito. Del material así preparado se colaron copas de análisis térmico inoculadas con 0.1% Superseed o sin ese inoculante.

Se observó que la refusión del metal afectó la calidad de las láminas de grafito. Las mejores láminas de grafito de tipo A se observaron en el metal base que fue un material colado sin adición de inoculante. Con la refusión del metal base, sin añadir Nb ni inoculante, se observa una disminución en la calidad de las láminas de grafito, que son en este material principalmente del tipo D. En las muestras sin inocular pero con adición de niobio en concentraciones de 0.2-0.4% en peso, se observó una mejor calidad del grafito, es decir una mayor proporción de grafito del tipo A.

La inoculación incrementa la formación del grafito del tipo A en todas las condiciones experimentales probadas. Este efecto es más notable en el caso del metal sin adición de Nb, que con el metal con 0.4%Nb. Al igual que con el tipo de grafito, para un contenido dado de niobio, el conteo de células eutécticas incrementa con la adición del inoculante aunque la mejora del conteo es menor en el metal con 0.4%Nb.

En las muestras con el mismo contenido de Nb, los valores de la temperatura mínima de la meseta asociada a la formación del eutéctico son mayores en las piezas inoculadas. Tales temperaturas tienden a ser menores en las muestras con 0.4% de concentración del Niobio. Por otro lado, los valores de recalcancia en las muestras no inoculadas se incrementan notablemente conforme se incrementa el contenido de Nb, y tal incremento de recalcancia con el contenido de Nb no se observa en las piezas inoculadas.

Con la adición del Nb se observa la aparición de una fase secundaria, cuya identificación cristalina mediante la técnica de microscopía de transmisión queda pendiente para futuros trabajos. Los cálculos realizados en Thermo-Calc sugieren que tal fase podría ser un carburo NbC.

ABSTRACT

The effect of niobium and a FeSi-based inoculant, Superseed, on the microstructure of gray iron and the corresponding characteristic temperatures on the cooling curves during solidification were studied experimentally. The effect of these variables on the type and size distribution of graphite flakes, as well as the eutectic cell count of the studied lamellar gray iron, was examined. Thermal analysis evaluated the effect of inoculant and Nb concentrations on the austenite and eutectic formation temperatures.

In this work, a base metal, 32 kg, was first obtained with concentrations of main elements within the compositional range of a hypoeutectic iron. Subsequently, small batches of material, 1.6 kg per melt, were remelted, in which the Nb concentration was modified to 0, 0.2, and 0.4%Nb. The temperatures reached during refusion were higher than 1500 °C, which a priori does not favor graphite nucleation conditions. From the material thus prepared, thermal analysis cups inoculated with 0.1% Superseed or without this inoculant were poured.

It was observed that remelting of the metal affected the quality of the graphite flakes. The best type A graphite flakes were observed in the base metal, a cast material without inoculant addition. With remelting of the base metal, without the addition of Nb or inoculant, a decrease in the quality of the graphite sheets is observed, which are in this material mainly of type D. In the samples without inoculation but with the addition of niobium in concentrations of 0.2-0.4% by weight, a better quality of graphite was observed, i.e., these samples have a higher proportion of type A graphite.

Inoculation increases the formation of type A graphite in all the experimental conditions tested. This effect is more important in the case of metal without any Nb addition than in metal with 0.4%Nb. As with the graphite type, for a given niobium content, the eutectic cell count increases with the addition of the inoculant, although the improvement in the count is less in the metal with 0.4 %Nb.

In samples with the same Nb content, the minimum temperature values of the plateau associated with the formation of the eutectic are higher in the inoculated pieces. Such temperatures tend to be lower in the samples with 0.4% Niobium concentration. On the other hand, the recalescence values in the non-inoculated samples increase notably as the Nb content increases, but such an increase in recalescence is not observed in the inoculated pieces.

With the addition of Nb, the appearance of a secondary phase is observed, whose crystalline identification by means of the transmission microscopy technique is pending for future work. Calculations performed in Thermo-Calc suggest that such a phase could be a NbC carbide.

INTRODUCCIÓN

El hierro colado gris es uno de los materiales ferrosos más empleados para la fabricación de componentes de equipo y maquinaria, debido a la amplia gama de propiedades mecánicas que puede presentar, lo que le permite ser empleado en áreas de aplicación muy diversas además de aventajar con un menor costo a los aceros. La microestructura del hierro gris depende de una serie de variables como la composición química, la velocidad de enfriamiento y la inoculación.

La adición de inoculantes se hace con el fin de proporcionar sitios de nucleación a los sólidos en general para refinar el tamaño de grano. En el caso de los hierros grises, la adición de inoculantes base FeSi al metal líquido es uno de los medios más utilizados para evitar la formación de carburos o grafito degenerado durante la solidificación del hierro fundido y aumentar el número de células eutécticas. Esta adición de inoculante redundante en una disminución del grado de subenfriamiento (Lacaze et al., 2022), lo que puede estar asociado a un mayor número de células eutécticas y un grafito laminar del tipo A (Elliott, 1988) (Goodrich et al., 2003).

En un hierro hipoeutéctico la nucleación y crecimiento de la austenita primaria precede a la nucleación del grafito y a la formación de las células eutécticas. También se ha buscado el desarrollo de inoculantes que influyan en la solidificación de la austenita primaria. De acuerdo a Elmquist y colaboradores, el mayor efecto sobre las dendritas primarias se obtiene mediante inoculación utilizando polvo de hierro puro (Elmquist et al., 2010).

Algunas investigaciones han determinado que los sulfuros, óxidos, nitruros y carburos son favorables como agentes nucleantes tanto para hierros nodulares como para laminares (Moumeni et al., 2013) (Poyet & Ponchon, 1969) (Stefanescu et al., 2020). La inoculación de los hierros nodulares es la más extensamente estudiada. Conjuntamente al interés tecnológico de mejorar la inoculación del grafito esferoidal para obtener una mejor calidad de nódulos y evitar la formación de carburos, se presenta la circunstancia de que se facilita el estudio de la inoculación debido a que los substratos son más fáciles de encontrar al interior de los nódulos, cuyo tamaño es de unas decenas de micras y son por lo tanto muy numerosos. En el caso de los hierros laminares, con granos eutécticos de talla de varias centenas de micras, solo se puede tener una evidencia indirecta de la eficiencia de la

inoculación mediante técnicas como el análisis térmico, la prueba de la cuña o el análisis microestructural de las piezas estudiadas.

El reciclado de los aceros es una fuente importante de materia prima para la fabricación de los hierros grises. Con la evolución de la composición química de los aceros se presentan nuevos retos para la elaboración de estos hierros, por el eventual incremento de ciertos elementos como el niobio contenido en el acero reciclado. Por otro lado, el niobio pudiera ser también añadido intencionalmente para obtener alguna ventaja microestructural de los hierros.

Wenbin y col. (Wenbin et al., 2011) analizaron el efecto de la adición del Nb en contenidos de 0.042, 0.29, 0.85, y 1.48 % en peso en hierros con alto contenido de carbono, hipereutéticos, utilizados en fabricación de discos de freno. En todos los casos observan un tipo de grafito A. Con el incremento del contenido de niobio de 0.042% a 0.85% Nb ellos observaron que una paulatina refinación en el tamaño de las láminas de grafito, mientras que a 1.48% Nb las láminas de grafito vuelven a incrementar su tamaño. También el contenido de 0.85% de Nb está asociado con un mínimo de tamaño de célula eutética. Además, observaron que, con el incremento del contenido del Nb, disminuye el espaciamiento laminar de la perlita y la velocidad de desgaste mientras que la dureza se incrementa. De acuerdo con los cálculos termodinámicos que ellos realizaron, se puede formar una fase NbC cuya precipitación ocurre antes de la transformación eutética. Ellos observan en sus muestras una fase dura rica en niobio que presenta una morfología de bloques.

Pan y col. (Pan et al., 2020) investigaron el impacto de añadir niobio a un hierro gris de composición hipoeutética con el objeto de solucionar problemas de agrietamiento en cabezas de motor. Encontraron que la adición de niobio puede refinar el grafito, las células eutéticas, el carburo y el fósforo eutético, además de reducir el espaciado entre láminas de perlita y fortalecer la matriz. A una concentración del 0.20%, se logra la máxima resistencia y tenacidad, con mejoras notables en fatiga mecánica y térmica. Concluyen que la aleación de hierro fundido con niobio mejora significativamente las propiedades mecánicas al refinar diversas estructuras. Ellos observaron precipitados ricos en niobio en forma de bandas en Y y V.

En este trabajo se buscó complementar la información referente al efecto del contenido de Nb y de la inoculación en la microestructura de los hierros colados de composición hipoeutéctica. A diferencia de los estudios previamente citados, se obtuvieron las curvas de enfriamiento de los materiales estudiados. Esto debido a que actualmente se busca hacer uso de tales curvas para el control de la calidad metalúrgica del metal líquido, antes de colada. Con el diseño experimental utilizado en un hierro hipoeutéctico se estudia el efecto de la adición de Nb en 0, 0.2 y 0.4% en peso, además del efecto de la inoculación, en la microestructura del hierro gris colado en copas de análisis térmico.

JUSTIFICACIÓN

Este trabajo se enfoca en estudiar el efecto del niobio en la solidificación de un hierro gris hipoeutécticos. Esto debido a que la concentración de tal elemento puede incrementarse en los hierros colados debido al reciclado de chatarra de acero que lo contiene, como el caso de los aceros “dual phase”. La bibliografía revisada indica que el niobio es afín a ciertos elementos para la posible formación in situ de compuestos de niobio. En este trabajo se busca elucidar si tales compuestos favorecen o no la nucleación de la austenita. Este efecto será cuantificado indirectamente mediante la observación de la meseta de solidificación correspondiente a dicho constituyente en las curvas de enfriamiento de análisis térmico. Por otra parte, el mismo experimento permite también evaluar el efecto de las diferentes concentraciones de niobio en la reacción eutéctica, por lo que también ha sido considerado el estudio de este constituyente microestructural. Con este estudio se busca además revelar si existe un efecto sinérgico entre el Nb e inoculante superseed en la calidad del grafito y el refinamiento de las células eutécticas del hierro gris laminar, así como en la formación de las dendritas en tal hierro. |

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la adición de niobio Nb y del inoculante FeSi en la formación de la austenita y grafito en hierros laminares.

Objetivos específicos.

- Obtener pequeños lingotes de un metal base, 0.8 kg, con la concentración de los elementos principales dentro del rango composicional de un hierro hipoeutéctico anteriormente estudiado en este equipo de trabajo.
- Analizar mediante cálculos en Thermo-Calc la posible formación de compuestos de niobio Nb en el material elaborado.
- Poner a punto el procedimiento experimental para refundir pequeñas muestras de metal base, 1.6 kg, y realizar la colada de copas de análisis térmico necesarias al diseño de experimentos de este trabajo.
- Estudiar el efecto de la adición del Nb a tres concentraciones, 0%, 0.2% y 0.4%, e inoculante Superseed en el sobre-enfriamiento de la austenita y del eutéctico observado en las curvas de enfriamiento correspondientes a copas de análisis térmico.
- Estudiar el efecto de la adición del Nb e inoculante Superseed en el sobre-enfriamiento de la austenita y del eutéctico observado en las curvas de enfriamiento correspondientes a copas de análisis térmico.
- Estudiar el efecto de la concentración de Nb y la inoculación con Superseed en la distribución del tipo y tamaño de las láminas de grafito así como en el número de células eutécticas del hierro gris laminar.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1 Fundiciones de Hierro

Estas fundiciones se componen principalmente de hierro (Fe), carbono (C), silicio (Si), por lo general contienen 2–4% de C y 0.5-3% de Si. Además, pueden presentar cantidades de manganeso (Mn), hasta 1%, así como bajos contenidos de otros elementos como el nitrógeno (N), azufre (S) y fósforo (P). Las aleaciones con las composiciones mencionadas funden a temperaturas más bajas que las temperaturas de fusión correspondientes a los aceros. Esto permite que las fundiciones de hierro fundan y sean moldeadas con mayor facilidad que los aceros, lo que implica ventajas económicas (Askeland, 2017).

Las fundiciones de hierro presentan una gran variedad de propiedades mecánicas, algunas de ellas sobresalen por alguna propiedad en específico como una elevada resistencia a la compresión, resistencia al desgaste, resistencia a la tracción y adsorción de vibraciones, por mencionar algunas de sus propiedades. Igualmente se pueden obtener fundiciones con una cierta combinación de tales propiedades (Callister, 2001).

Las propiedades mecánicas de un hierro colado dependen tanto del tipo de matriz metálica como de la morfología de grafito o incluso de que el material solidifique en el sistema metaestable o no, es decir en el sistema hierro-cementita. La matriz metálica, al igual que los aceros, puede presentarse en forma de diferentes constituyentes: perlita, ferrita, ausferrita, etc. Las fundiciones se pueden clasificar primero de acuerdo con la morfología en la cual se presente el carbono, como lo ilustra la **Figura 1.1**.

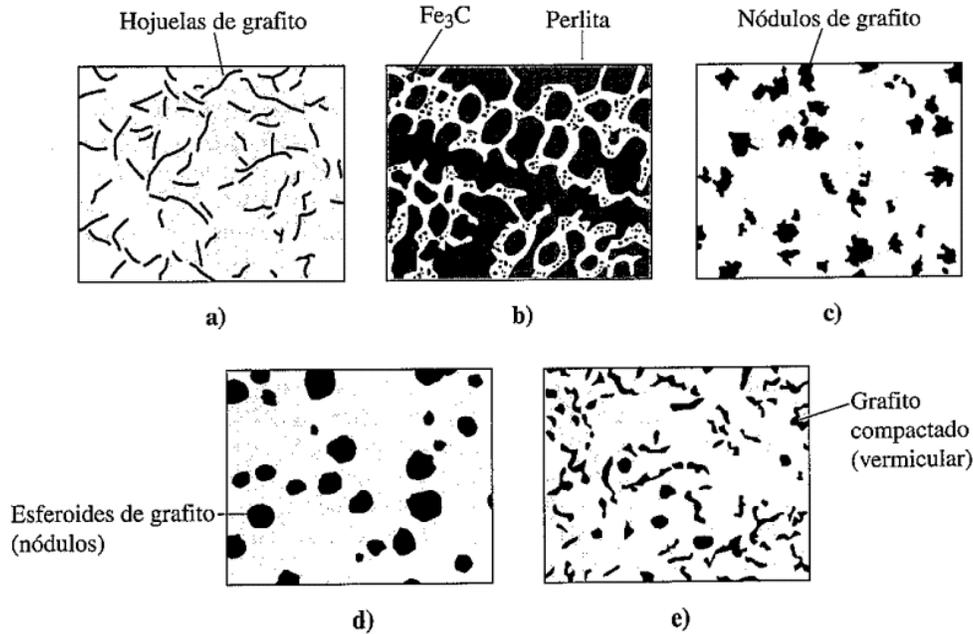


Figura 1.1. Dibujos esquemáticos de los cinco tipos de hierro fundido: a) hierro gris, b) hierro blanco, c) hierro maleable, d) hierro dúctil y e) hierro con grafito compactado (Askeland, 2013).

1.1.1. Hierro gris

Askeland (Askeland, 2017) menciona que la fundición de hierro gris, **Figura 1.1a**, contiene pequeñas hojuelas de grafito interconectadas que producen resistencia y ductilidad bajas. Este es el hierro fundido que más se usa y recibe ese nombre por el color gris deslustrado de la superficie fracturada. El hierro fundido gris contiene muchas células eutécticas constituidas por austenita y hojuelas de grafito. Estas hojuelas nacen del núcleo que originó el inicio del crecimiento del grafito. Estas hojuelas nacen del núcleo que originó el inicio del crecimiento del grafito. Con la inoculación se ayuda incrementar el número de células eutécticas, lo cual mejoraría la resistencia del material y dificulta la formación de carburos. Los hierros colados grises presentan resistencias mecánicas más altas cuando se reduce el equivalente de carbono, o son aleados o se les trata térmicamente. El hierro gris presenta también una alta resistencia a la compresión, una buena capacidad para ser maquinado, buena resistencia al desgaste por deslizamiento, buena resistencia a la fatiga térmica, buena conductividad térmica y buen amortiguamiento de vibraciones (Askeland, 2017).

1.1.1.1 Composición

Para lograr una comprensión más clara y simplificada, el análisis químico del hierro gris se puede dividir en tres categorías. En primer lugar, están los elementos principales; en segundo lugar, se encuentran los elementos presentes en menor concentración, pero que desempeñan un papel crucial en el proceso de solidificación del hierro gris. Por último, la tercera categoría abarca una serie de elementos adicionales que también podrían influir en la microestructura y propiedades del material. Este enfoque facilita la identificación y comprensión de los componentes químicos clave que impactan en las propiedades del hierro gris.

1.1.1.2 Elementos principales

Los componentes fundamentales en la composición del hierro gris son el carbono, el silicio y el hierro. En los hierros comerciales, las proporciones de carbono y silicio pueden fluctuar significativamente, especialmente con el desarrollo de variantes como el hierro dúctil y otras aleaciones de hierro. En la mayoría de los casos, los hierros grises se fabrican con un contenido total de carbono que oscila entre el 3.0% y el 3.5%. En cuanto al silicio, los niveles normales suelen situarse entre el 1.8% y el 2.4%.

1.1.1.2.1 Diagrama Hierro-Carbono

El diagrama de equilibrio Hierro – Carbono (Fe-C) presenta las transformaciones que sufren los aceros al carbono y hierros con la temperatura, admitiendo que durante el calentamiento o enfriamiento el sistema alcanza el equilibrio termodinámico. Esta condición se puede alcanzar cuando la velocidad de calentamiento o enfriamiento sea muy baja, de modo tal que los procesos de difusión no sea una etapa limitante del proceso.

La **Figura 1.2**, muestra la isopleta del diagrama de fases hierro-carbono-silicio (Fe-C-2.5%Si). El porcentaje de carbono y la temperatura del material definen el constituyente microestructural de la aleación hierro-carbono. A temperatura ambiente, el tipo de constituyente microestructural define tanto las características físicas y propiedades mecánicas del material. Por ejemplo, el porcentaje de carbono determina el tipo de aleación ferrosa: en un sistema Fe-C, aceros (%C < 2.06) y fundición (%C > 2.06). El porcentaje de carbono para producir una reacción eutéctica depende de otros elementos, como puede observarse en la **Figura 1.2**, con 2.5% Si y contenidos superiores al 1%C el material puede

presentar solidificación eutéctica y también está sujeto a una transformación eutectoide. Estas dos transformaciones dominan la metalurgia del hierro gris.

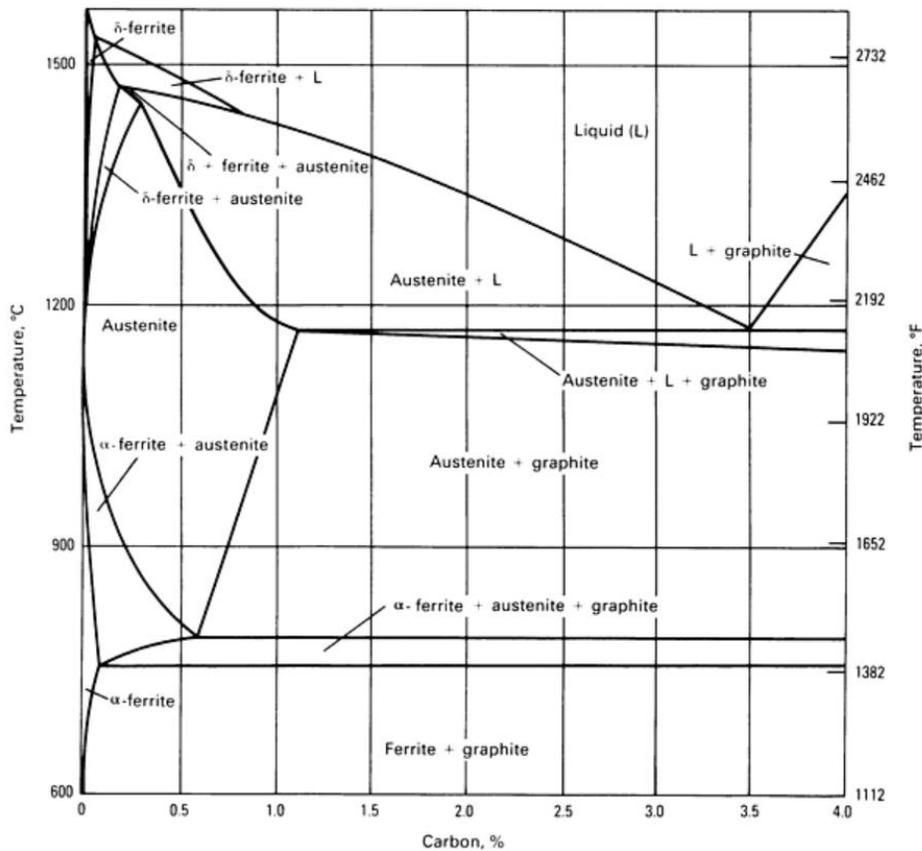


Figura 1.2. Diagrama de fases pseudobinario Fe-C a 2.5% Si. Presentado por Craig et al. (Craig, D.B et al., 1992) de un trabajo de Piwowarsky (Piwowarsky, 1958).

Como tanto el carbono y silicio influyen en el desarrollo microestructural de las fundiciones de hierro, se ha desarrollado una aproximación para estimar su impacto en la solidificación, mediante el concepto de carbón equivalente (CE). El carbón equivalente es calculado por medio de la siguiente expresión para mayor precisión se toma en cuenta el contenido de fósforo según Heine (Heine, 1973) :

$$CE = \%C + \frac{\%Si}{4} + \frac{\%P}{2} \quad (\text{Ec 1.1})$$

Usando la **ecuación 1.1**, es posible relacionar el efecto de los elementos correspondientes en la secuencia de transformaciones de un sistema pseudobinario hierro-carbono. Los hierros con un carbón equivalente de 4.3 son considerados de composición eutéctica, mientras los hierros con un $CE < 4.3$ serían hipoeutécticos y los hipereutécticos tendrían un $CE > 4.3$. La

mayoría de las propiedades físicas y mecánicas del hierro gris están estrechamente relacionadas con el valor de CE (Craig, D.B et al., 1992). Una gran parte de hierros grises colados son de composición hipoeutéctica.

1.1.1.3 Elementos menores (basado en el texto de Craig y colaboradores (Craig, D.B et al., 1992))

Los elementos menores en la fundición gris son fósforo y los dos elementos interrelacionados manganeso y azufre. Estos elementos, al igual que el carbono y el silicio, son de gran importancia en la metalurgia de la fundición gris. Se requiere control para garantizar la consistencia del producto. Los niveles absolutos varían en cierta medida según la aplicación y las variables del proceso de fundición.

El fósforo está presente en todas las fundiciones grises, generalmente proveniente del hierro colado o de la chatarra, ya que rara vez se añade de manera intencionada. En cierta medida, contribuye a mejorar la fluidez del hierro. El fósforo forma una fase de fosfuro de bajo punto de fusión en la fundición gris, conocida como "steadita". Concentraciones elevadas pueden propiciar porosidad por contracción, mientras que niveles muy bajos pueden aumentar la penetración del metal en el molde. Por lo tanto, la mayoría de las piezas fundidas se producen con un contenido de P que oscila entre 0.02 y 0.10%. En el caso de piezas críticas que requieran hermeticidad a la presión, podría ser necesario establecer niveles óptimos para la aplicación.

Los niveles de azufre en la fundición gris son de suma importancia y, en cierta medida, constituyen un tema de controversia técnica actual. Diversos investigadores (Chisamera et al., 1998) (Riposan et al., 2005) (Chisamera et al., 2008) han evidenciado que el azufre desempeña un papel significativo en la nucleación del grafito en la fundición gris.

Es importante que el contenido de azufre en el hierro esté equilibrado con manganeso para fomentar la formación de sulfuros de manganeso. Esto se logra normalmente mediante el uso de la **ecuación 1.2**.

$$\%Mn \geq 1.7\%S + 0.3\% \quad (\text{Ec 1.2})$$

Investigaciones recientes han indicado que el nivel del 0.3% podría reducirse ligeramente; algunas fundiciones añaden solo un 0.2% de manganeso en exceso.

1.1.1.4 Elementos traza

Además del carbono y silicio, hay varios elementos menores que afectan la naturaleza y propiedades del hierro gris. La **Tabla 1.1**, presentada por Craig et al (Craig, D.B et al., 1992) en base al Broadsheet 192 de BCIRA (1981), resume los efectos de algunos elementos traza en el hierro gris, así como sus posibles fuentes. Dependiendo de los requisitos de las propiedades, muchos de estos elementos pueden agregarse intencionalmente al hierro gris. Por ejemplo, el estaño y el cobre a menudo se agregan para promover la perlita.

Tabla 1.1. Efectos, niveles y fuentes de algunos elementos traza en el hierro gris, presentada por Craig et al (Craig, D.B et al., 1992) en base al Broadsheet 192 de BCIRA (1981).

Elemento	Nivel de traza, (%)	Efectos	Fuentes
Aluminio	≤ 0.03	Favorece defectos de agujero de hidrógeno, especialmente al usar moldes de arena verde y a niveles superiores al 0.005%. Neutraliza nitrógeno	Adición intencional, aleaciones ferrosas, chatarra contaminada con componentes de aluminio
Antimonio	≤ 0.02	Favorece la perlita. La adición de veces encontrada junto a superficies nucleadas.	Chatarra de esmalte vítreo, chatarra de acero, cojinetes de metal blanco, adición intencional
Arsénico	≤ 0.05	Favorece la perlita. La adición de veces encontrada junto a superficies nucleadas.	Adición del 0.05% reduce la cantidad de ferrita a Hierro colado, chatarra de acero
Bismuto	≤ 0.02	Favorece carburos y formas indeseables de grafito que reducen las propiedades de tracción.	Adición intencional, revestimientos de moldes y núcleos que contienen bismuto
Boro	≤ 0.01	Favorece carburos, especialmente en piezas de sección ligera. Los efectos se vuelven significativos por encima de aproximadamente 0.001%.	Adición intencional, chatarra de esmalte vítreo
Cromo	≤ 0.2	Favorece el enfriamiento en secciones delgadas.	Acero de aleación, placa de cromo, algunos hierros colados refinados
Cobre	≤ 0.3	Pequeñas cantidades no tienen un efecto significativo y pueden ignorarse.	Alambre de cobre, aleaciones no ferrosas, chatarra de acero, algunos hierros colados refinados
Hidrógeno	≤ 0.0004	Produce agujeros de hidrógeno subsuperficiales y, en menor medida, fisuras o soplos gruesos a través de una sección. Favorece el enfriamiento inverso cuando no hay	Refractarios húmedos, materiales de moldeo y adiciones suficientes

Elemento	Nivel de traza, (%)	Efectos	Fuentes
		manganeso presente. Favorece el grafito grueso.	
Plomo	≤ 0.005	Resulta en grafito de Widmanstätten y "picudo", especialmente en secciones pesadas con alto contenido de hidrógeno. Puede reducir la resistencia a la tracción en un 50% a niveles bajos ($\approx 0.0004\%$). Favorece la perlita.	Algunos esmaltes vítreos, pinturas, aceros de corte libre, aleaciones no ferrosas, láminas de terne, metal blanco, algunos hierros colados
Molibdeno	≤ 0.05	Favorece la perlita.	Algunos hierros colados refinados, chatarra de acero
Níquel	≤ 0.01	Pequeñas cantidades no tienen efecto importante y pueden ignorarse.	Hierro colado refinado, chatarra de acero
Nitrógeno	≤ 0.02	Compacta el grafito y aumenta la resistencia. Favorece la perlita. Aumenta la presencia de carburos. Puede causar defectos de picaduras y fisuras. Puede ser neutralizado por aluminio o titanio.	Coque, carburo de hierro, aglutinantes de moldes y núcleos, algunas chatarra de acero
Telurio	≤ 0.003	No se encuentra comúnmente, pero es un formador potente de carburos.	Latones de fácil mecanizado, recubrimientos de moldes y núcleos, adición intencional
Estaño	≤ 0.15	Fuerte promotor de perlita; a veces se agrega deliberadamente para fomentar estructuras perlíticas.	Soldadura, chatarra de acero, aleaciones no ferrosas, hierro colado refinado, adición intencional
Titanio	≤ 0.15	Favorece la formación de grafito subenfriado. Favorece la formación de agujeros de hidrógeno cuando está presente aluminio. Se combina con nitrógeno para neutralizar sus efectos.	Algunos hierros colados, chatarra de acero, algunos esmaltes vítreos y pinturas, adición intencional
Tungsteno	≤ 0.05	Favorece la perlita.	Acero de herramientas
Vanadio	≤ 0.08	Forma carburos; favorece la perlita.	Chatarra de acero; algunos hierros colados

1.1.1.5 Temperaturas liquidus y eutéctica.

El diagrama binario Fe-C no se puede utilizar como tal para la interpretación del análisis térmico del hierro fundido. Para evadir la complejidad de diagramas cuaternarios, varios autores han realizado estudios estadísticos para encontrar una correlación directa entre la temperatura de líquidos y los contenidos de C, Si y P. Mediante análisis de regresión múltiple y utilizando copas de prueba de Heraeus Electro-Nite (Heraeus Electro-Nite, 2007), se ha encontrado la siguiente ecuación:

$$T_{LA} (\text{°C}) = 1623.6 - 112.36 \left(\%C + \frac{\%Si}{4} + \frac{\%P}{2} \right) \quad (\text{Ec 1.3})$$

Donde, T_{LA} es la temperatura en la cual ocurre la transición de una parte de líquido a austenita.

Para el cálculo de la temperatura eutéctica se puede utilizar la ecuación 1.4 que presenta Heine y colaboradores (Heine, 1973).

$$T_E (\text{°C}) = \frac{2111 + 11.7\%Si - 32}{1.8} \quad (\text{Ec 1.4})$$

Donde, T_E es la temperatura de formación del eutéctico gris (austenita + grafito).

Mientras que T_{EW} representa la temperatura de la formación del eutéctico blanco (austenita + cementita). En un documento técnico, revisado por Van der Perre, propone la siguiente ecuación (Heraeus Electro-Nite, 2007).

$$T_{EW} (\text{°C}) = 1147.87 - 14.6 * \%Si \quad (\text{Ec 1.5})$$

1.1.1.6 Morfología del grafito

Craig y colaboradores (Craig, D.B et al., 1992), mencionan que en general, las propiedades de los hierros se rigen en parte por la forma, el tamaño, la cantidad y la distribución de las láminas de grafito, ya que existen distintos tipos de grafito de solidificación. Tan es así, que se ha generado la siguiente clasificación de grafito laminar:

Grafito tipo A. El grafito está distribuido uniformemente con una orientación aleatoria, como se puede observar en la **Figura 1.3**.

Grafito tipo B, las láminas de grafito tipo B tienen una orientación aleatoria con agrupamientos en forma de rosetas. Éstas aparecen con porcentajes de silicio, y sobre todo de carbono elevados, en piezas enfriadas rápidamente. Pueden producirse cuando hay una nucleación de grafito deficiente, lo cual se puede remediar con una mejor inoculación, ver **Figura 1.3**.

Grafito tipo C, en la **Figura 1.3**. se puede observar la distribución de las placas de grafito tipo C que se caracterizan por hojuelas sobrepuestas y orientación aleatoria. Se encuentran típicamente en hierros grises hipereutéticos donde el grafito es el primero en precipitar del metal líquido.

Grafito tipo D, las láminas de grafito tipos D tienen una segregación interdendrítica con orientación preferencial. Son típicamente encontradas cuando el subenfriamiento del metal líquido para la reacción eutéctica es relativamente más grande que en el caso del sobreenfriamiento observado para el grafito tipo A y B.

Grafito tipo E, la distribución de placas de grafito tipo E en el hierro gris es caracterizado por segregación interdendrítica y orientación preferencial (ver **Figura 1.3**.) (Craig, D.B et al., 1992).

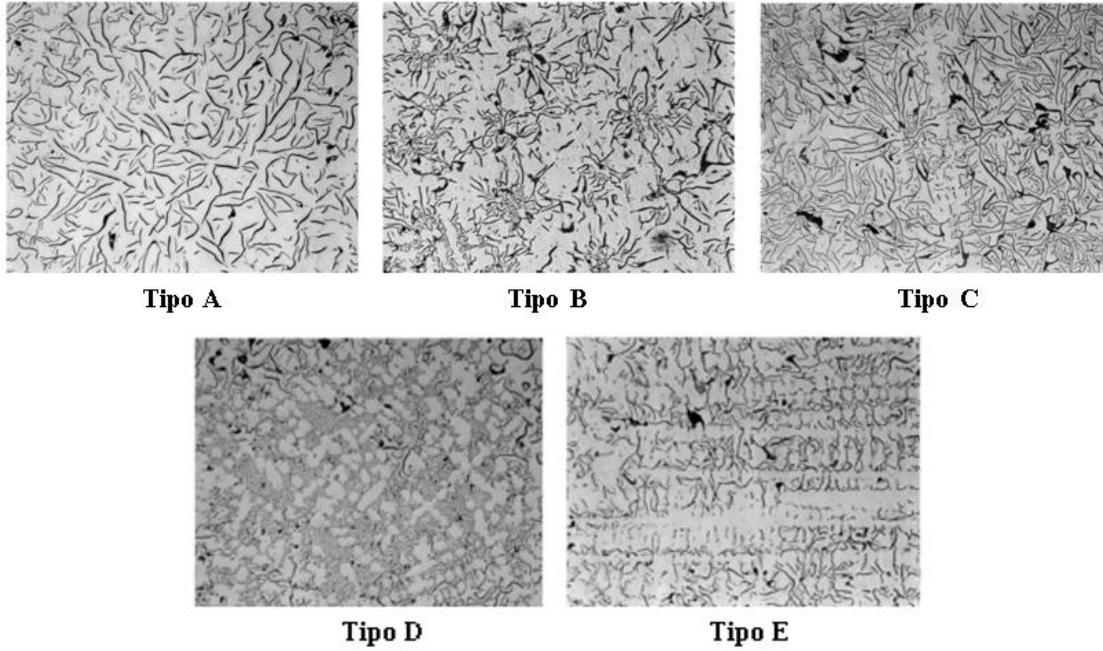


Figura 1.3. Distribución de grafito típicamente utilizada para clasificar el grafito en escamas tipo VII en hierro gris (100×) (Modificada al español) (ASTM A247 – 16a, 2016).

1.1.1.7 Clasificación del tamaño de láminas de grafito

Este método categoriza las láminas de grafito por tamaño en ocho clases. La **Figura 1.4** muestra las microfotografías de las distintas clases de tamaño del grafito en escamas para facilitar las comparaciones. Las dimensiones máximas de las láminas de grafito para las diferentes clases de tamaño se enumeran en la **Tabla 1.2**.

Para la comparación visual directa con la **Figura 1.4**, la muestra a evaluar debe capturarse a una ampliación exacta de 100x de aumento mediante un microscopio óptico. Por lo general, la comparación visual con el gráfico es suficiente para definir la clase de tamaño. Cuando en una misma muestra se presenta una mezcla de uno o más tamaños, los tamaños pueden informarse como porcentajes del área total de grafito representada por los tamaños involucrados.

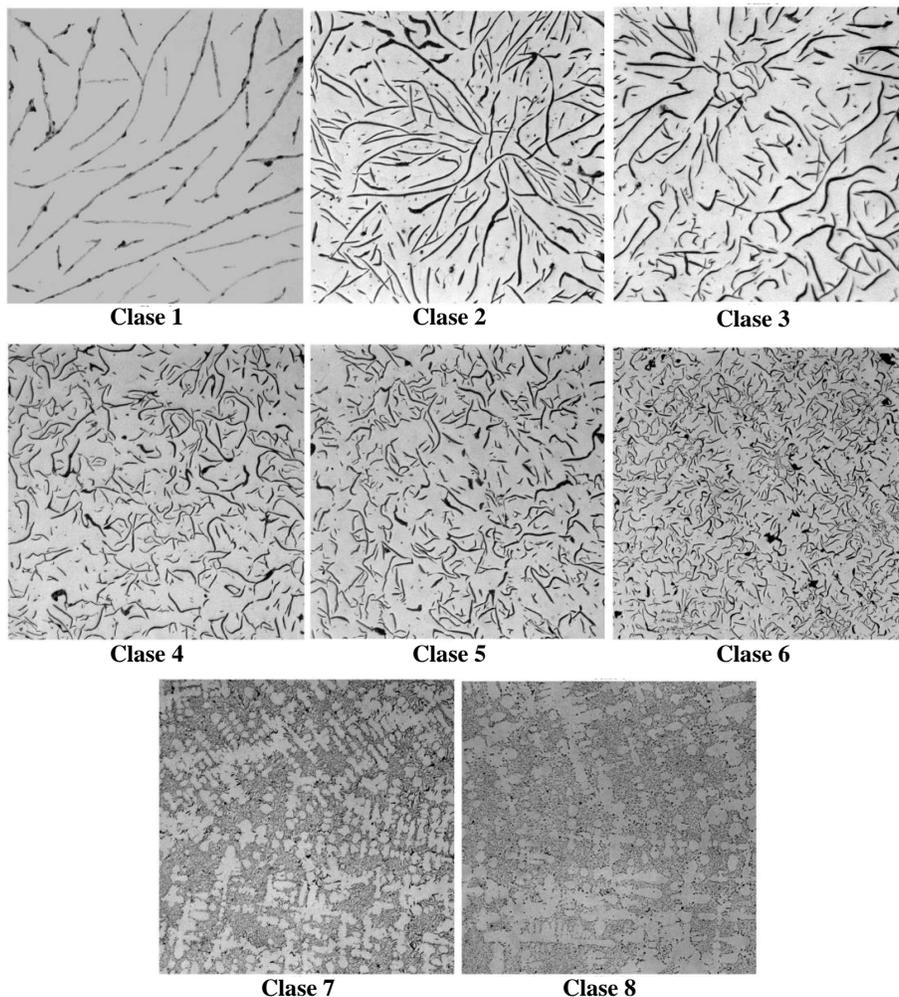


Figura 1.4. Clasificación de clase de tamaños de láminas de grafito en hierro gris (100×) (Modificada al español) (ASTM A247 – 16a, 2016).

Tabla 1.2. Dimensión máxima de clase de tamaños de las láminas de grafito. Presentada en la norma (ASTM A247 – 16a, 2016).

Tamaño de clase	Actual dimensión (μm) ^A
1	≥ 1280
2	$640 < 1280$
3	$320 < 640$
4	$160 < 320$
5	$80 < 160$
6	$40 < 80$
7	$20 < 40$
8	< 20

^A La gradación de tamaños mostrada en cada clase de tamaño a partir de la dimensión máxima se calculó por computadora en la Oficina Nacional de Estándares utilizando datos obtenidos de micrografías reales (ASTM A247 – 16a, 2016).

1.1.1.8 Microestructura de la matriz

Como se describe en Craig y colaboradores (Craig, D.B et al., 1992), se requiere un reactivo metalográfico, como el nital al 2%, para revelar las fases de la matriz en las que residen las escamas de grafito. Las fases comúnmente encontradas en el hierro fundido son la ferrita, la cementita y la perlita. La siguiente descripción de los constituyentes microestructurales corresponde a la proporcionada por Craig et al. (Craig, D.B et al., 1992).

La **ferrita** es la fase blanda de hierro α , de bajo contenido de carbono, que muestra baja resistencia a la tracción, pero alta ductilidad. Se promueve mediante grafitizadores como el silicio, así como tasas de enfriamiento lentas, como las que se encuentran en secciones gruesas. La ferrita se encuentra a menudo en conjunto con grafito subenfriado.

Cementita, o carburo eutéctico, es un compuesto duro y frágil de hierro y carbono. Su formación se favorece en áreas de una pieza donde ocurre un enfriamiento rápido, como en secciones delgadas, en esquinas y a lo largo de la superficie fundida. Los hierros con equivalencias de carbono bajas, especialmente aquellos con bajos contenidos de silicio, es probable que contengan cementita.

La **perlita** es el producto de transformación eutectoide y en el hierro gris consiste en placas laminares de ferrita y cementita. Posee una mayor dureza y resistencia a la tracción que la ferrita, pero una menor ductilidad. La dureza y resistencia a la tracción asociadas con la perlita dependen principalmente del espaciado de las placas. Se encuentran valores más altos en la perlita con un espaciado interlaminar fino, que está asociado con tasas de enfriamiento más rápidas.

La **Steadita**, es un constituyente eutéctico el cual contiene fósforo de hierro, comúnmente encontrado en hierros grises con contenidos de fósforo superiores al 0.02% considerado soluble en austenita. Tiene un punto de fusión bajo (alrededor de 930 °C o 1705 °F) y suele ser el último constituyente en solidificarse. Esto explica su presencia en los límites de las células eutécticas. La steadita, al igual que los carburos de hierro, puede disminuir las propiedades mecánicas del hierro. Elementos como el cromo y el molibdeno pueden concentrarse en la fase de fósforo, aumentando así su volumen (Forgeng & McCluhan, 1965).

Los **sulfuros de manganeso** (MnS) se encuentran comúnmente distribuidos de manera uniforme en la matriz del hierro gris. Son inclusiones de color gris paloma, con formas geométricas, que se forman antes de la solidificación final. La presencia de sulfuro de manganeso es el resultado de adiciones deliberadas de manganeso para prevenir la formación de sulfuros de hierro quebradizos que de otra manera se formarían en los límites de grano (Craig, D.B et al., 1992). Se debe agregar manganeso suficiente para unir el azufre y evitar que esto ocurra. La ecuación 1.2 se utiliza para determinar la cantidad de manganeso necesaria para equilibrar el azufre. A veces se agrega manganeso adicional, y una regla general es agregar tres veces más manganeso que azufre para garantizar la neutralización (Craig, D.B et al., 1992).

1.1.2. Hierro blanco

Barreiro en su libro de fundiciones en 1963 (Apraiz Barreiro, 1963) describe que las fundiciones blancas son aleaciones constituidas básicamente de perlita más Fe_3C en grandes cantidades ver **Figura 1.1b**. Deriva su nombre de la apariencia de su superficie de fractura: blanca y cristalina, son muy duras y por ende frágiles con poca tenacidad. Comparándola mecánicamente con la fundición gris, tiene menor fluidez y al solidificarse produce algo de contracción.

1.1.3 Fundición maleable

Davis (Davis, 2001) menciona que la fundición maleable se produce realizando la fundición blanca y después, aprovechando la inestabilidad de la cementita se somete a recocido para descomponerla, el grafito que se obtiene se llama carbono templado y toma una forma compacta, casi equiaxial, pero no redonda, con matriz ferrítica, perlítica o martensítica según

las condiciones del tratamiento térmico. Debido a que la microestructura que presenta es similar a la de hierros nodulares (ver **Figura 1.1c**), la fundición suele tener una resistencia relativamente alta, y una ductilidad y maleabilidad apreciables.

Existen 2 tipos: uno denominado método europeo que fabrica la fundición maleable de corazón blanco (mayoritariamente ferrita y mínimo de perlita), el segundo tipo es el americano que fabrica la fundición maleable de corazón negro (algunos cristales de ferrita y en mayor porción nódulos de grafito).

1.1.4 Hierro dúctil

Se conoce como hierro nodular o hierro de grafito esferoidal (SG), en donde el grafito se presenta en forma esferoidal (nódulos) cuya matriz es ferrita o perlita dependiendo del tratamiento térmico como se aprecia en la **Figura 1.1d**. Mecánicamente es más resistente y dúctil que la fundición gris de grafito laminar. En muchos casos las piezas fabricadas en acero han llegado a ser sustituidas por este tipo de fundición, dado que presentan buena resistencia al desgaste, al calor, a la corrosión, y una elevada tenacidad (Callister, 2001) .

1.1.5 Hierro vermicular

Los hierros de grafito compacto son el miembro más nuevo de la familia de fundidos. En este caso el grafito presenta una morfología intermedia entre la esferoidal y laminar, como láminas gruesas de espesor irregular y borde redondeado, los que aparentan un gusanillo (del latín, vermiculus) **Figura 1.1e**. Este tipo de grafito aparece con un contenido de magnesio residual más bajo que el requerido para formar un hierro nodular. Esta variante de morfología de grafito ofrece una excelente resistencia a las tensiones mecánicas y térmicas (Davis, 2001).

1.2 Solidificación del hierro gris

La solidificación de un metal o aleación se entiende como el paso del líquido al sólido cristalino, proceso que se inicia con la nucleación del sólido seguido de su crecimiento.

1.2.1 Secuencia de solidificación de hierro gris hipoeutéctico

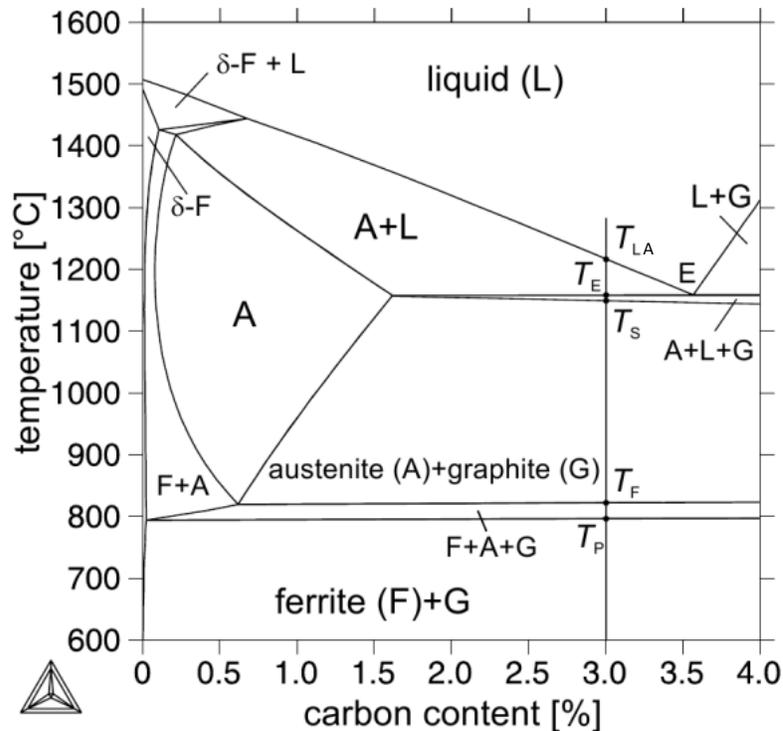


Figura 1.5. Isopleta de diagrama de fases estable Fe-C con 2.5%Si. (Berns & Theisen, 2008).

La solidificación de una fundición gris hipoeutéctica con contenido de carbono del 3% y 2.5% de Si, está indicada en la **Figura 1.5**, es decir con CE de 3.8 % en el sistema pseudobinario. La aleación empieza a solidificar a la temperatura de liquidus en el punto T_{LA} con la precipitación de austenita, la cual desde el punto de vista práctico se realiza en forma de dendritas, las cuales crecen y se desarrollan desde el líquido. A la temperatura eutéctica T_E el líquido alcanza la composición eutéctica por lo que se podría decir termodinámicamente que termina la solidificación de la austenita primaria, solidificando entonces el eutéctico austenita-grafito, el cual termina en el punto T_S (temperatura de solidus). A medida que continúa el enfriamiento de la aleación, se incrementará la cantidad

de grafito precipitado. Esto es debido a que la cantidad de carbono que puede estar disuelto en la austenita disminuye a medida que la temperatura desciende. A temperaturas aproximadas a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ T_F , comienza la transformación eutécticoide donde la austenita se descompone en ferrita y grafito, transformación que termina en T_P y posteriormente continuar el enfriamiento del mismo conjunto de constituyentes hasta temperatura ambiente.

1.3 Nucleación y crecimiento del sólido

La transformación de líquido a sólido ocurre en dos etapas. La primera, es la nucleación de la fase sólida a partir de la líquida, y la segunda se refiere al crecimiento de los mismos núcleos sólidos a medida que la solidificación transcurre. Esto quiere decir que ambas fases (sólido y líquido) coexisten durante la solidificación.

Las velocidades de nucleación y el crecimiento controlan la morfología y la finura de la microestructura, e incluso las fases que contiene. A su vez, la microestructura controla las propiedades mecánicas de la fundición (Stefanescu, 2009).

Durante la nucleación es necesario contar con la energía necesaria para formar una nueva superficie entre las dos fases sólido y líquido, así como la energía requerida para producir la difusión de átomos que deben desplazarse desde el líquido para ubicarse ordenadamente en el nuevo núcleo cristalino. Estas energías se aportan mediante un incremento del subenfriamiento en el cuál se realiza la solidificación (Lacaze et al., 2022).

1.3.1. Nucleación homogénea y heterogénea

La nucleación homogénea rara vez tiene lugar en la práctica industrial, ya que este tipo de nucleación requiere de un gran subenfriamiento, el cuál es de 0.21 veces la temperatura de fusión, con lo cual se satisface la energía requerida para la formación de un núcleo de talla crítica (Kurz & Fisher, 1992).

En la práctica industrial la nucleación heterogénea es favorecida por cristales presentes en el sistema, lo que reduce considerablemente el subenfriamiento necesario para la nucleación (algunos grados o decenas de grados). Tales cristales pueden ser sulfuros, óxidos, nitruros y carburos. Su eficiencia como agente nucleante está relacionada con la similitud cristalográfica entre el substrato heterogéneo y el sólido a cristalizar desde la masa fundida. Cuanto mayor es la similitud de un plano cristalográfico entre ambos sólidos, más efectivo es el sustrato para promover la nucleación del sólido que solidifica. La presencia de los

substratos de nucleación implica que estos sean estables termodinámicamente a la temperatura de solidificación y que se formen a una temperatura superior a ésta.

Trotsan y cols. se encargaron de determinar los parámetros óptimos del proceso de inoculación para fundidos de Hierro – Carbono, tales como tipo de compuestos, tamaños de partículas y sus rangos, distribución del tamaño de partícula, temperatura de introducción y cantidad del inoculante para ciertas aleaciones. Obteniendo que, para aceros de bajo carbono, los inoculantes más efectivos son TiN y NbN, así como ZrN y NbC (en menor medida) (Trotsan et al., 2014)

1.4. Inoculación

El proceso de inoculación tiene por objeto introducir los substratos sobre los cuales el grafito pueda nuclear y posteriormente crecer, y de esta manera aumentar el número de nódulos de grafito o células eutécticas de hierro gris e inhibir la formación de carburos.

En los hierros grises se utilizan como inoculantes ferroaleaciones base silicio, que también contienen pequeñas concentraciones de elementos con gran afinidad al azufre y/o oxígeno.

L

1.5. Análisis térmico

El análisis térmico consiste en determinar las temperaturas críticas de las transformaciones de fase que se originan al calentar o enfriar un metal o aleación. Estas temperaturas críticas se obtienen mediante el trazado de las curvas temperatura y tiempo. Los cambios de la velocidad del enfriamiento asociadas al desprendimiento de calor en el enfriamiento o una absorción de calor en el calentamiento se manifiestan como puntos de inflexión en las curvas de enfriamiento indican. El uso del análisis térmico requiere que las transformaciones de fases ocurran con un efecto térmico que sea detectable con alguna de las técnicas de análisis térmico disponibles.

Se ha buscado utilizar industrialmente el análisis térmico para controlar la calidad del metal líquido antes del vertido, pero también puede verse como un medio adecuado para estudiar la solidificación y las transformaciones del estado sólido. En muchos aspectos, las transformaciones de fase en las fundiciones pueden describirse al considerar que son aleaciones pseudo-binarios de Fe-C. Para introducir el tema del análisis térmico, se considera

primero la solidificación en equilibrio antes de describir las características de los registros térmicos reales y de los pasos de solidificación para aleaciones hipo e hipereutéticas (Lacaze et al., 2022).

En este trabajo, el objetivo es estudiar el efecto de la adición de niobio con o sin adición complementaria de FeSi en la nucleación y crecimiento tanto de la austenita como el eutéctico. Estos fenómenos impactan las temperaturas de las mesetas de la solidificación respectiva, mismas que se observan en las curvas de enfriamiento que son medidas por análisis térmico.

1.6. Primera derivada

La primera derivada de las curvas térmicas es una herramienta muy utilizada para el estudio de las reacciones que ocurren durante un análisis térmico, ya sea en el calentamiento o enfriamiento. La primera derivada permite observar con mayor claridad los inicios de las transformaciones de fase, puesto que a estas transformaciones se les asocian los cambios en la pendiente de las curvas de enfriamiento siendo este el caso particular. Una de las características importantes es que es posible detectar pequeños cambios en la pendiente que corresponden a reacciones que generan o absorben una pequeña cantidad de calor. De esta forma es posible determinar con mayor claridad la cantidad de transformaciones que ocurren durante el perfil térmico.

1.7. Simulador Thermo-Calc

Programa de simulación que permite calcular el estado termodinámico de equilibrio de un sistema con varios componentes 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 termo físicas (calor específico, entalpía, 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).

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

Para dilucidar el efecto de la cantidad de niobio Nb en las temperaturas de formación de la austenita, y el eutéctico durante la solidificación de hierros grises hipoeutécticos, así como el tipo de grafito y el número de células eutécticas, se estudió un hierro hipoeutéctico con tres diferentes contenidos de Nb: sin niobio, bajo niobio y alto niobio. Además, con cada contenido de Nb se colaron piezas con y sin inoculante de la misma colada.

2.1. Diseño Experimental

El diseño de experimentos consistió en obtener muestras con contenidos de 0%, 0.2% y 0.4% de Nb (en peso), sin inoculante y con inoculante. Como inoculante se utilizó Superseed (base FeSi). El diseño de experimentos se detalla en la **Tabla 2.1**. Cada experimento se denota con la letra R (refusión) seguida de un número que corresponde al orden en que se efectuaron las refusiones. Para cada condición experimental se realizaron dos refusiones, en cada una de ellas se colaron tres copas de análisis térmico, para obtener finalmente con las dos refusiones un total de tres copas sin inocular y tres copas inoculadas, esto para cada metal con el contenido de Nb establecido.

Tabla 2.1 Diseño de experimentos de adiciones de Nb e inoculante superseed para el estudio del metal base.

Cantidad de Nb	Experimento	Inoculación	Copa	Inoculación	Experimento
Sin Niobio 0%	R1	Sin inocular	C1	Inoculada	R4
		Inoculada	C2	Sin Inocular	
		Sin inocular	C3	Inoculada	
Bajo Niobio 0.2%	R2	Sin inocular	C1	Inoculada	R5
		Inoculada	C2	Sin Inocular	
		Inoculada	C3	Sin Inocular	
Alto Niobio 0.4%	R3	Sin inocular	C1	Inoculada	R6
		Inoculada	C2	Sin Inocular	
		Inoculada	C3	Sin Inocular	

Los detalles de la experimentación realizada se describen a continuación.

2.2. Obtención del material base

El primer objetivo fue obtener un hierro base con contenidos de C y Si cercanos al rango mostrado en la **Tabla 2.2** correspondiente al estudiado por (De Santiago, 2019) en el equipo de investigación del laboratorio de solidificación de aleaciones metálicas, LSAM, de esta institución.

Tabla 2.2 Composición química (% en peso) de hierros hipoeutécticos estudiados en el LSAM por De Santiago (De Santiago, 2019) y en la presente tesis. En esta tesis, se realizó el análisis mediante emisión por chispa, para C y S con el equipo LECO modelo CS230 y para nitrógeno con el equipo ELTRA ONH 2000. Debido a su mayor exactitud, los contenidos de C y S obtenidos por LECO son los considerados como valores de referencia en esta tesis.

	C	Si	CE	Mn	P	S	Cu	N
De Santiago (2019)	3.34±0.1	1.7±0.2	3.74 - 4.07	0.42	≤0.02	0.03	0.81±0.02	
Emisión por chispa*	3.26	1.8	3.86	0.4	0.033	0.06	0.023	0.0074
Combustión LECO*	3.22					0.064		
ELTRA ONH*								0.00497
Composición de referencia MB*	3.22	1.8	3.82	0.4	0.033	0.064	0.023	0.00497

* Esta tesis.

Para la obtención del metal base (MB) se realizó una fusión al aire de 32 kg de materias primas en un horno de inducción, marca Inductotherm con una fuente de poder Power Trak 75-30 del laboratorio de fundición de la Unidad Saltillo. El refractario cerámico interno del horno es base alúmina. Para limitar la cantidad de impurezas, como materia prima se usaron 16 kg de lingotes Sorel, y la misma cantidad de chatarra de acero. La composición química de estos dos materiales se muestra en la **Tabla 2.3**. El hierro obtenido presenta la composición mostrada en la **Tabla 2.2**, con contenidos de 3.22 %C y 1.8% Si, que corresponde a un carbono equivalente de 3.82 dentro del rango buscado.

Tabla 2.3 Composición elemental de la carga metálica (% en peso) (García, 2017).

	C	Si	Mn	S	Cr	Fe
Sorel	4.22	0.56	0.07	0.021	0.01	95.12
Chatarra	0.09	0.02	0.34	0.005	0.01	99.54

El procedimiento seguido para la fusión del material base se ilustra en la **Figura 2.1** y se describe a continuación. Primero, antes de iniciar el ciclo de fusión, se introdujo dentro del horno el lingote de Sorel y una parte de la chatarra de acero como lo ilustra la **Figura 2.1b**. Durante el transcurso de la fusión de dicho material se agregó paulatinamente el resto de chatarra hasta completar la carga.



Figura 2.1. Procedimiento experimental para la obtención del metal base: a) materia prima, b) carga metálica en horno de inducción para su fusión, c) toma de muestra del metal líquido para análisis químico, d) vaciado de copas para análisis térmico y e) vaciado del metal base en lingoteras.

Una vez fundida toda la carga se adicionaron los siguientes elementos para el ajuste de la composición.

- 0.650 kg de silicio electrolítico
- 0.485 kg de recarburante (grafito)
- 0.052 kg de azufre
- 0.125 kg manganeso electrolítico

Las adiciones fueron determinadas conforme a la composición buscada y los rendimientos de los materiales evaluados en trabajos previos. Una vez preparado el metal líquido, para análisis químico del mismo se tomó una muestra de él con un muestreador desechable tipo Quick -Spec® 3000 marca Heraeus® (ver **Figura 2.2a**) como se ilustra en la **Figura 2.1c**. La composición química del hierro gris, obtenida por espectrometría de emisión óptica por chispa mediante el equipo marca SPECTRO modelo M11 es reportada en la **Tabla 2.2**, y se observa que los contenidos de C y Si, así como del CE quedaron dentro del rango de composición buscado. Posteriormente, el análisis químico de C y S fue completado por los resultados por combustión con detección por absorción infrarroja con el equipo marca LECO modelo CS230 y el de nitrógeno mediante combustión con detección por absorción infrarroja y conductividad térmica con el equipo ELTRA Modelo ONH 2000. Estos resultados son reportados en la **Tabla 2.2**.

Después de la extracción de la muestra para análisis químico, se colaron tres copas de análisis térmico. Para el análisis térmico se utilizó un soporte para 3 copas de análisis térmico. El registro de la información de los termopares de las copas se registró con un equipo de adquisición de datos marca ALMEMO como el que se ilustra en la **Figura 2.1d**. Las curvas de enfriamiento se presentan en la **Figura 2.3**. Dos de las copas fueron del tipo Quick 4010 (ver **Figura 2.2b**) identificadas como C1 y C2, y la tercera fue una copa con telurio fue la Quick 4011 cuya curva de enfriamiento se refiere como C_{Te} (**Figura 2.2c**), la cual sirve para estimar el valor del CE. Todas las copas fueron de la marca Heraeus Electro-Nite que cuentan con un termopar tipo K.

En la **Figura 2.3**, en la curva C_{Te} se observa que la temperatura de la reacción de la austenita es de 1212 °C, la cual corresponde a un CE_A de 3.66 según la fórmula (2.1) (Heraeus Electro-Nite, 2007). Este valor de CE_A es cercano al límite inferior del rango buscado, aunque posteriormente los resultados en el análisis químico muestran un valor de CE dentro de tal rango.

$$CE_A = 14.45 - 0.0089 \cdot T_{LA} \quad (2.1)$$

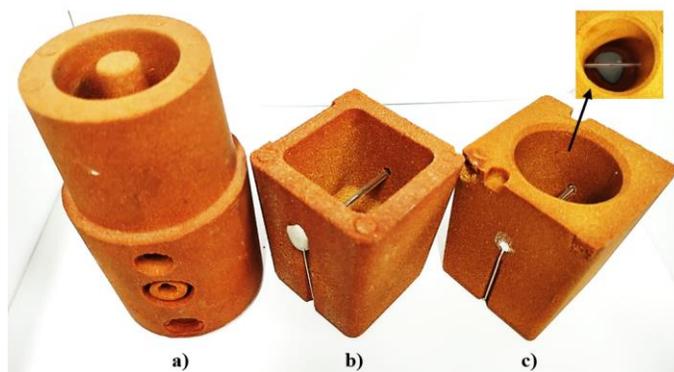


Figura 2.2. a) Muestreador tipo Quik-Spec® 3000 marca Heraeus®. Copas de arena para análisis térmico con termopar tipo K: b) Quick 4010 y c) Quick 4011 con Te en su interior.

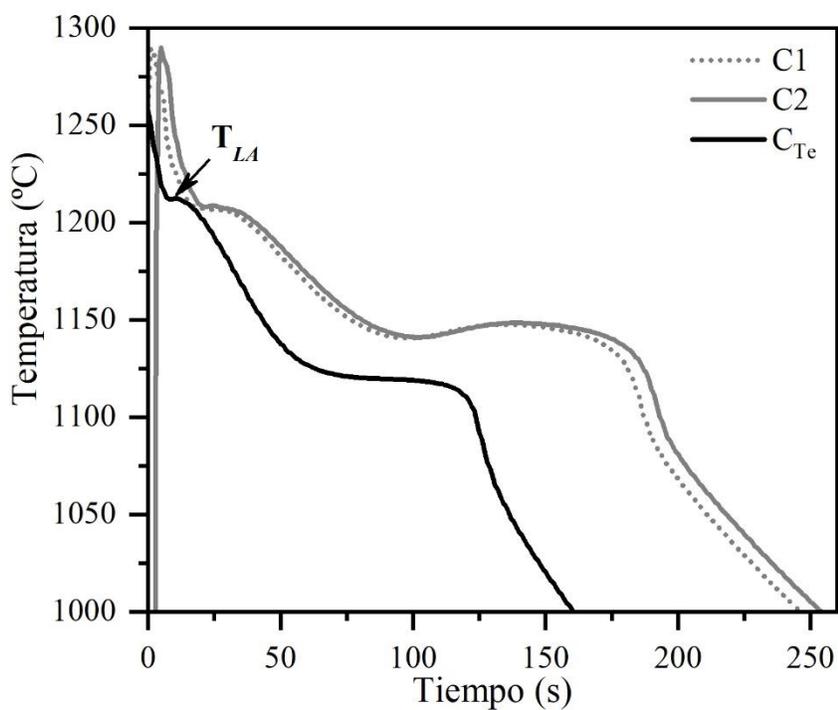


Figura 2.3. Curvas de enfriamiento del metal base.

Posteriormente al muestreo del análisis químico y la colada de las copas de análisis térmico, el líquido fue vaciado en 5 lingoteras pequeñas de 4 divisiones y 3 lingoteras grandes, recubiertas previamente con pintura de zirconia, con lo cual se obtuvo 20 lingotes de

aproximadamente 0.7 kg y 3 lingotes de 4 kg (ver **Figura 2.1e**). Este material fue posteriormente utilizado en las pruebas del diseño experimental de esta tesis.

2.2.1. Curvas de enfriamiento de análisis térmico

El análisis térmico es el registro de la variación de temperatura en función del tiempo de un material que se está enfriando o calentando. Su interpretación y análisis se basa en el hecho de que todas las transformaciones de fase que implican cambio de entalpía y que ocurren durante el registro de la temperatura ocasionan un cambio de pendiente en la curva de enfriamiento o calentamiento según sea el caso.

La temperatura máxima que puede ser registrada en las curvas de enfriamiento en el sistema empleado corresponde a 1370 °C que es el límite máximo rango de validez del termopar tipo K. Cuando este valor de temperatura es excedido el sistema indica valores de ceros. Para poder visualizar el tiempo en el que el metal se mantuvo por encima de esta temperatura, esos valores de ceros fueron sustituidos por el valor de 1370 °C. Este procedimiento se escogió porque el tiempo en que el metal está a esa temperatura es un indicador de que tan caliente se coló el metal. Cabe mencionar que el control de la temperatura del metal al momento de colar se realizó mediante la lectura de la temperatura de un termopar K fijado a la tapa del crisol sin que fuera introducido al metal líquido, registrando solo una temperatura aproximada del metal. Para el registro de la temperatura se utilizó un sistema de adquisición Thermolan®. Cuando el termopar de la tapa indicaba una temperatura por encima de 1100 °C, se procedía a la toma de temperatura introduciendo una pistola con termopar tipo S al metal líquido, y si se excedía de los 1500°C de temperatura se procedía a colar. Con la experiencia, mediante el entrenamiento visual, el color del metal fundido se convierte también en un buen indicativo de la temperatura aproximada del metal.

Los datos obtenidos durante los análisis térmicos para las diferentes condiciones de procesamiento fueron graficados en el programa ORIGIN Pro-2018. Adicionalmente se hizo uso de la primera derivada, proporcionada por el programa. En la **Figura 2.4** se muestra un ejemplo de una curva de enfriamiento y su derivada, esta última sin y con suavizado. El suavizado de la primera derivada facilita la lectura de los cambios de pendiente asociados a las temperaturas de transformación en los hierros. En el ejemplo de la **Figura 2.4** no hay una gran diferencia entre la primera derivada suavizada (curva roja) y la que no está (curva

gris). Sin embargo, en otros casos tal diferencia es mayor. Por lo tanto, para tener un procedimiento uniforme para todas las curvas analizadas, se utilizó la primera derivada suavizada.

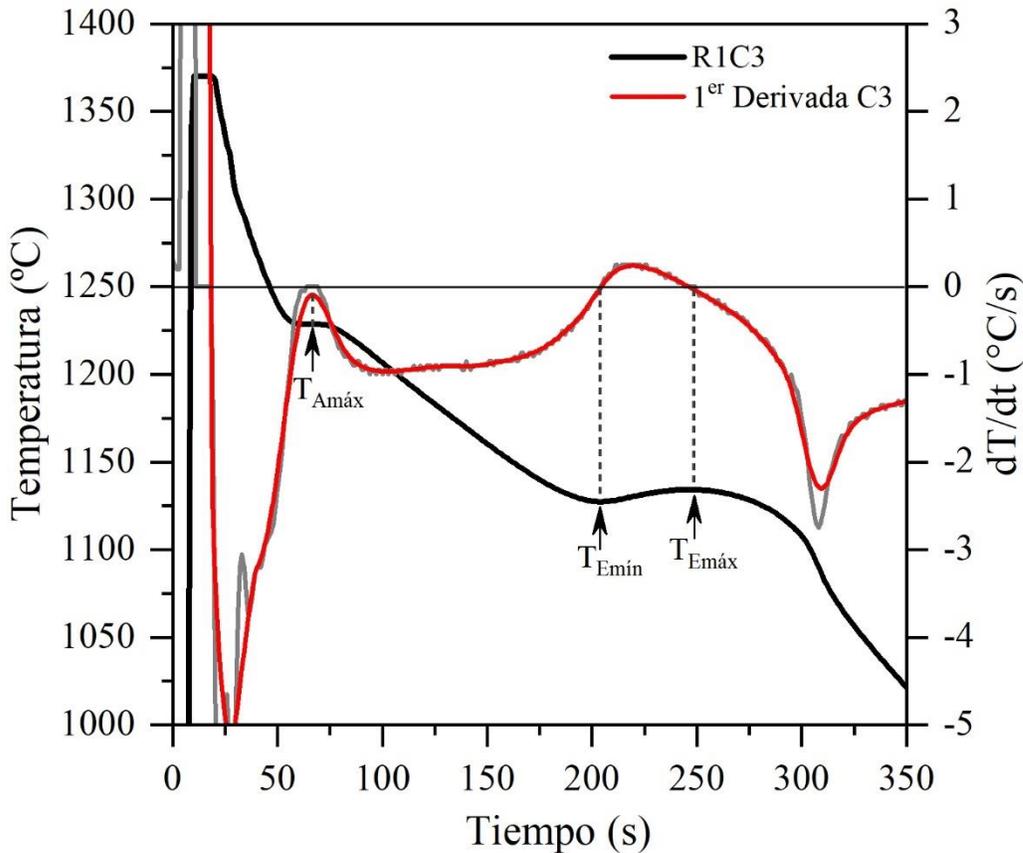


Figura 2.4. Determinación de las temperaturas de referencia para la formación de austenita y para la reacción del eutéctico en la curva de enfriamiento mediante el uso de la primera derivada.

En la **Figura 2.4.** Se ilustra el criterio utilizado para la estimación de las temperaturas de transformación, este criterio se basa en la detección de los máximos de las derivadas y, cuándo se presentan, los máximos y mínimos en las mesetas observadas en la curva de enfriamiento. Estos últimos corresponden a los valores ceros de la derivada (dT/dt). El trazo de la línea horizontal a un valor cero de la derivada, cómo se ilustra en la figura 2.4, permite visualizar más claramente estos valores. La temperatura asociada al máximo del primer pico de la derivada fue considerada como la temperatura de referencia para la formación de austenita del líquido ($T_{Am\acute{a}x}$, considerada cómo T_L en la ecuación 2.1), también asociada al

valor de CE_A . El siguiente pico de la derivada corresponde a la transformación del eutéctico. El primer cambio de pendiente de negativo a positivo corresponde a la temperatura mínima de reacción del eutéctico ($T_{Emín}$), mientras que cuando la pendiente cambia de positivo a negativo la temperatura corresponde a la máxima del eutéctico ($T_{Emáx}$).

2.2.2. Refusión del metal base con adición de Nb e inoculación

Para el proceso de refusión del metal base con diferentes adiciones de Nb e inoculación con Superseed se llevó a cabo la fusión de aproximadamente 1.6 kilos de la materia prima en una pequeña unidad de calentamiento por inducción disponible en el LSAM. En la configuración utilizada para este trabajo se utilizó un crisol de carburo de silicio con capacidad nominal de 3 kg de hierro.

El Nb añadido fue de una pureza de 99.98% de Nb (ver **Tabla 2.4**), que presenta forma de pequeñas laminas, y cuyo peso añadido fue el correspondiente al 0.2 y 0.4% de la carga a refundir, para las condiciones de bajo y alto Nb respectivamente.

Tabla 2.4. Análisis químico de la pureza de láminas de Niobio por Espectrometría de Absorción (AA) y/o Emisión Atómica por plasma (ICP) mediante el equipo de absorción atómica THERMO SCIENTIFIC Modelo ICE 3300 y/o un espectrómetro de emisión por plasma Marca PERKIN ELMER Modelo OPTIMA 8300.

Elemento	Fe	Cr	Al	Co	Ni	Mo	Ti	V	Nb
(% en peso)	0.022	<0.015	<0.01	0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	99.98

Para los experimentos se usó una carga metálica de aproximadamente 1.6 kg de peso total correspondiente a 2 lingotes pequeños de MB (ver **Figura 2.4a**). La inoculación fue añadida por copa fue de 0.38g de Superseed, aproximadamente 0.1% considerando un peso de copa alrededor de 380 g. La composición del inoculante utilizado se muestra en la **Tabla 2.5**.

Tabla 2.5. Análisis por Espectrometría de Absorción (AA) y/o Emisión Atómica por plasma (ICP) del inoculante Superseed.

Elemento	Al	Ba	Ca	Cr	K	Mg	Mn	Na	Ni	Si	Fe
(% en peso)	0.050	0.002	0.093	0.013	0.028	0.009	0.030	0.004	0.004	75.49	24.27

El procedimiento para estas fusiones fue el siguiente. Primero se cargó la mitad de la carga (un pequeño lingote), y se procedió a su fusión. Una vez en estado líquido se procedió a

adicionar tanto el Nb, al 0.2 o 0.4% o sin adicionar este elemento según sea el caso, así como el resto del material a refundir como se observa en la **Figura 2.4b**. El metal fue colado a temperaturas por encima de los 1500 °C. Esta temperatura fue medida con una pistola con termopar tipo S. Esta alta temperatura permite, según estimaciones hechas por Mendoza (Mendoza Sánchez, 2023), eliminar la mayor cantidad de inclusiones primarias de óxidos mediante su reducción por carbono. Se espera que bajo esta condición el metal tenga un potencial pobre de nucleación de grafito.

Una vez alcanzada la temperatura de 1500 °C el metal líquido fue vaciado en un arreglo elaborado por el M.C. Del Campo (Del Campo, 2022) como el que se muestra en la **Figura 2.4c**, el cual consta de un triple canal. En este arreglo el metal líquido se distribuye de manera simultánea a través de los canales hacia las copas de análisis térmico, además la inoculación ocurre por arrastre antes del llenado de las copas (ver **Figura 2.4d**). Esto permite tener 3 copas con diversas condiciones de inoculación como se detalla en el diseño de experimentos mostrado en la **Tabla 2.1**. Adicionalmente durante cada refusión se vació metal líquido en una copa con Te y en un molde metálico para obtener la composición química presentada en la **Tabla 2.6**.

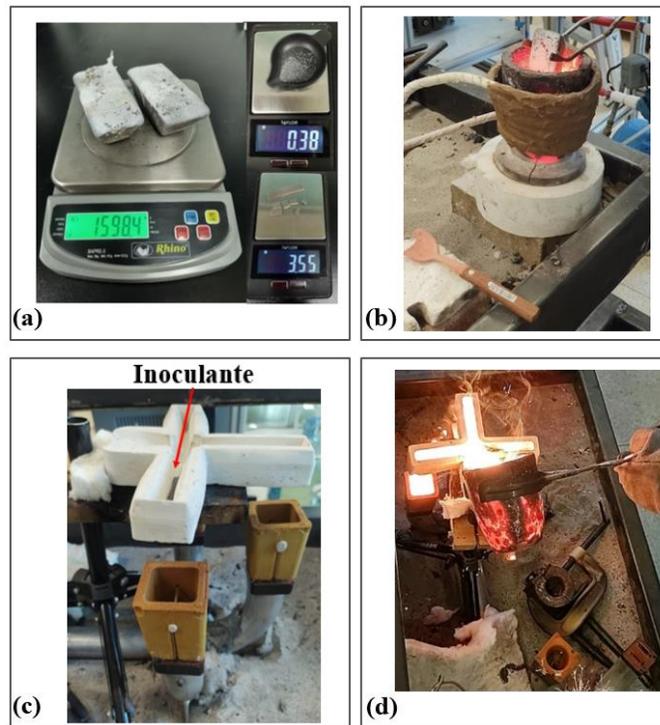


Figura 2.5. Procedimiento experimental de las refusiones del metal base con adiciones de niobio e inoculante realizadas en el LSAM (a) carga metálica: lingotes MB, Nb e inoculante, (b) carga metálica en horno de inducción (c) posicionamiento del canal triple para el llenado de copas y (d) vertido del hierro gris, muestra de análisis químico y copa con Te.

Tabla 2.6. Análisis químico todos los experimentos: metal base, sin niobio, bajo y alto niobio adicionado. Para las refusiones se reportan los datos obtenidos por espectrometría de emisión óptica por chispa para lo cual se utilizó un equipo marca SPECTRO modelo M11, y para el metal base la composición etiquetada como referencia en la Tabla 2.2. Todas las composiciones en % en peso. CE calculado con la ecuación (1.1) (Heine, 1973)

Fundición	C	Si	Mn	P	S	Cu	Nb	N	CE
MB*	3.22	1.8	0.4	0.033	0.064	0.023	0.0015	0.0074	3.69
MB	3.26	1.8	0.4	0.033	0.06	0.23	0.0015	0.0074	3.72
R1 Sin Nb	3.17	1.69	0.32	0.033	0.085	0.027	0.0017	0.0086	3.61
R2 Bajo Nb	3.22	1.70	0.32	0.033	0.087	0.026	0.209	0.0077	3.66
R3 Alto Nb	3.21	1.69	0.31	0.033	0.090	0.026	0.404	0.0081	3.65
R4 Sin Nb	3.19	1.69	0.315	0.037	0.082	0.034	0.002	0.0093	3.63
R5 Bajo Nb	3.26	1.70	0.321	0.037	0.085	0.026	0.172	0.0074	3.70
R6 Alto Nb	3.27	1.70	0.312	0.037	0.080	0.028	0.370	0.0080	3.71

*Composición de referencia del MB

2.2.3. Cálculo de la precipitación de fases por Thermo-Calc en el hierro gris

Una herramienta adicional que se utilizó para predecir las posibles cantidades de los precipitados durante la solidificación de un hierro gris fue Thermo-Calc el cual se basa en datos termodinámicos asociados al material. La composición mostrada en la **Tabla 2.7** fue usada en Thermo-Calc y las simulaciones fueron realizadas al equilibrio usando la base de datos TCFE.9.

Tabla 2.7. Composición química del metal base obtenida por emisión por chispa, con adiciones de Nb (% de peso).

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cu	N	Nb
	3.26	1.8	0.4	0.033	0.06	0.023	0.00497	0.2/0.4
Cr	Mo	Al	Ni	Ti	V	W		
	0.027	0.003	0.0008	0.025	0.034	0.0033	0.0003	

En la **Figura 2.6**, se presenta el diagrama obtenido por Thermo-Calc de una simulación con adición del 0.2% de niobio. En la figura se observa la cantidad de fases presentes y la temperatura a la cual precipitan de acuerdo con la base de datos utilizada. Es importante resaltar que Thermo-Calc muestra las fases termodinámicamente más estables con la nomenclatura asociada al programa. Debido a que Thermo-Calc proporciona los posibles elementos presentes en cada fase, y considerando el porcentaje en peso asociado a las fases, algunas veces es factible nombrar las fases de acuerdo con lo utilizado en esta área de investigación (BP(LIQUID#1)=líquido, BP(FCC_A1#1)=austenita, BP(GRAPHITE)=grafito, etc., ver **Tabla 2.8**).

Sin embargo, en algunas ocasiones hay fases en las cuáles es incierto establecer su nomenclatura. Por ejemplo, la reportada por Thermo-Calc como FCC_A1#2, línea 2 de la **Figura 2.6**. Thermo-Calc modela esta fase como dos redes, la primera como una solución de todos los elementos Al, Cr, Fe..., y la segunda red contiene C y N (VA = vacancias). Se requiere más información para poderla clasificar como carburo, nitruro o carbonitruro. Para solventar esta incertidumbre, de las simulaciones realizadas para el material con 0.2 y 0.4% de Nb, se extrajo la información de la composición de tal fase. Esta información se muestra en la **Figura 2.7** para el caso de la aleación con 0.2% de Nb, en dónde se observa que esta fase está formada por un 90% de Nb y un 10% de C, con un pequeño porcentaje de nitrógeno.

Esta es la misma composición estimada para esta fase en la aleación con 0.4% Nb. Esta composición en peso corresponde a una relación atómica de un átomo de Nb con un átomo de C. La fase NbC se ha reportado como FCC (Wong-Ng et al., 1988), por lo que existen elementos para poder etiquetar tal fase FCC como NbC.

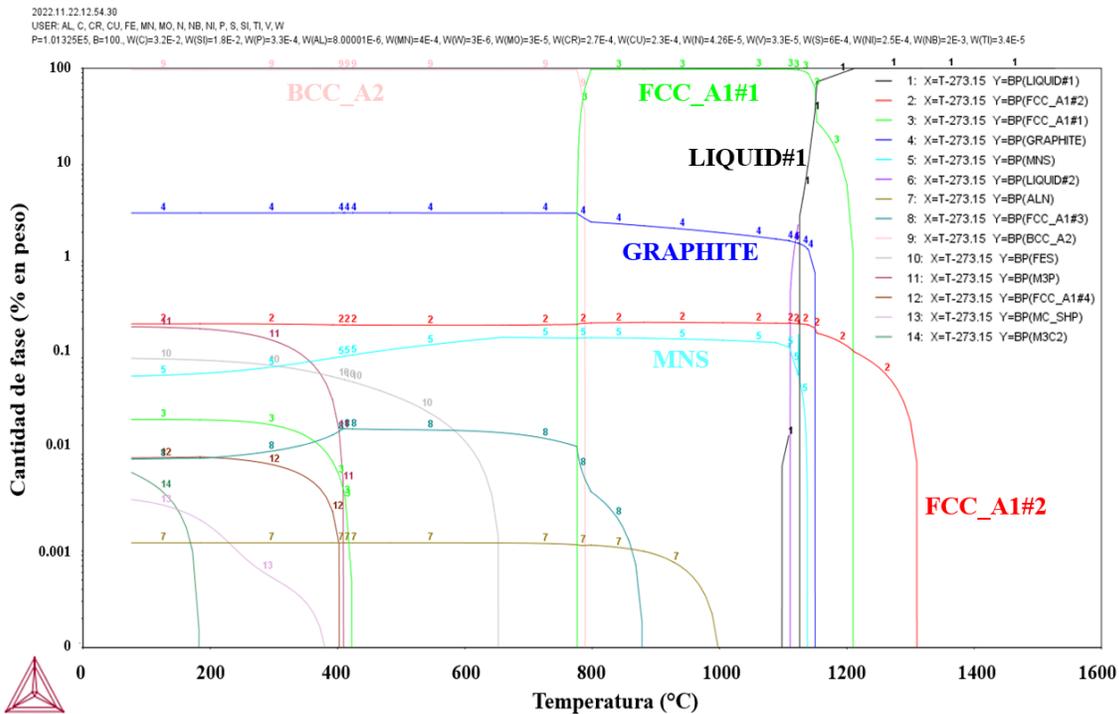


Figura 2.6. Diagrama de la precipitación de fases simulado por Thermo-Calc para una aleación de hierro gris con 0.2% de Nb.

Dentro de las fases de menor proporción en peso se encuentran dos más con presencia de Nb que corresponden a las fases numeradas 8 y 12, ver la **Figura 2.6**. Estas mismas fases aparecen en la aleación con 0.4% Nb. La proporción en peso de estas fases es muy pequeña, del orden de 0.009% en peso, por lo sería muy complicado encontrarlas en la matriz metálica para validar su presencia. Además, como precipitan durante el enfriamiento del sólido, no tendrían interés para la inoculación del grafito o austenita durante la solidificación. Se mencionan por si acaso fueran observadas, entonces considerar que posiblemente se forman después de la solidificación. La composición de esas fases, que se reporta en la **Tabla 2.6**, sugiere que podría tratarse de nitruros.

Tabla 2.8. Análisis e interpretación para las fases de la simulación por Thermo-Calc.

N°	Fase	Base de datos	Interpretación
1.	Y=BP(LIQUID#1)	:Al AlN C Cr Cu Fe Fes Mn MnS Mo N Nb Ni NiS P S Si Ti V W:	Hierro Líquido
2.	Y=BP(FCC_A1#2)	:Al Cr Cu Fe Mn Mo Nb Ni P S Si Ti V W:C N Va:	NbC
3.	Y=BP(FCC_A1#1)	:Al Cr Cu Fe Mn Mo Nb Ni P S Si Ti V W:C N Va:	Austenita
4.	Y=BP(GRAPHITE)	:C:	Grafito
5.	Y=BP(MNS)	:Fe Mn:S:	MnS
6.	Y=BP(LIQUID#2)	:Al AlN C Cr Cu Fe FeS Mn MnS Mo N Nb Ni NiS P S Si Ti V W:	Líquido 2
7.	Y=BP(ALN)	:Al:N:	AlN
8.	Y=BP(FCC_A1#3)	:Al Cr Cu Fe Mn Mo Nb Ni P S Si Ti V W:C N Va:	Nb Ti V:N
9.	Y=BP(BCC_A2)	:Al Cr Cu Fe Mn Mo Nb Ni P S Si Ti V W:C N Va:	Ferrita
10.	Y=BP(FES)	:Fe Mn Ni Ti Va:S:	Fe Mn Ni Ti Va:S
11.	Y=BP(M3P)	:Cr Cu Fe Ni:P:	Cr Cu Fe Ni:P:
12.	Y=BP(FCC_A1#4)	:Al Cr Cu Fe Mn Mo Nb Ni P S Si Ti V W:C N Va:	Nb Cr:N
13.	Y=BP(MC_SHP)	:Mo W:C N:	Mo W:C N
14.	Y=BP(M3C2)	:Cr Mo V W:C:	Cr Mo V W:C

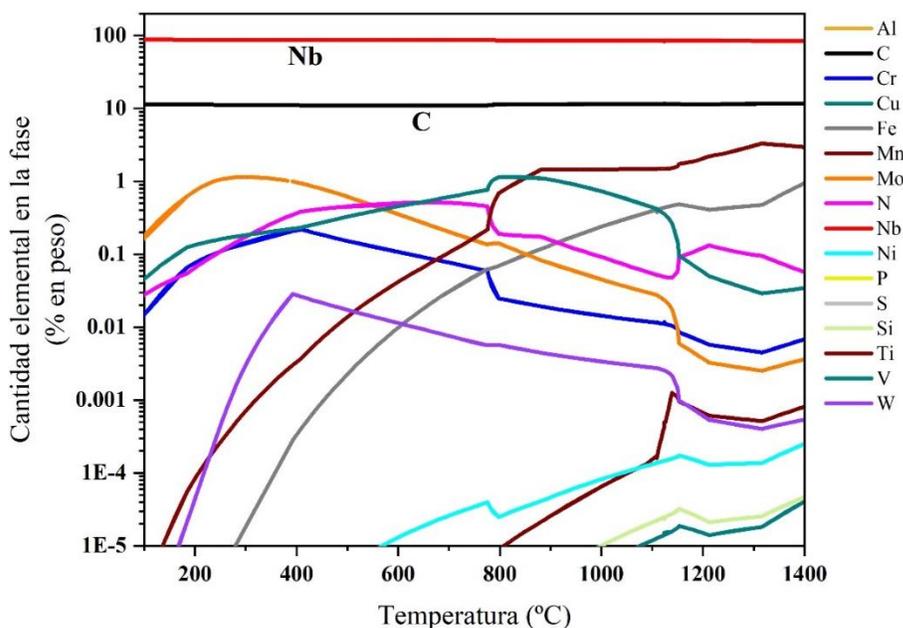


Figura 2.7. Cantidad de elementos presentes en la fase FCC_A1#2 correspondiente a la adición de 0.2% de niobio. Diagrama simulado en Thermo-Calc con la base de datos TCFE.9.

Es importante mencionar que en la **Figura 2.6** se observa un segundo líquido etiquetado como BP(LIQUID#2). Este líquido parece ser resultado de una inestabilidad de los cálculos, pues aparece sustituyendo a LIQUID#1 y luego desaparece para dejar finalmente LIQUID#1. Se corroboró con otros cálculos, que la frecuencia de aparición y desaparición de LIQUID#2 depende del paso de temperatura entre cálculos sucesivos. En todos los casos, el último líquido en desaparecer es el LIQUID#1, por lo que no tienen consecuencia en los resultados de los cálculos realizados una vez terminada la solidificación.

2.2.4. Preparación metalográfica para la clasificación del grafito y el conteo de celdas eutécticas.

Todas las muestras de análisis térmico de las refusiones, así como una copa del material base sin telurio, fueron cortadas con discos de carburo 60A25 de forma perpendicular al termopar como se muestra en la **Figura 2.8**. La preparación metalográfica se realizó bajo la norma ASTM E3, usando lijas de carburo de silicio desde #80 hasta #1200 en seco y el pulido se realizó con pasta de 3 y 1 μm con aceite de uso cosmético (aceite mineral).

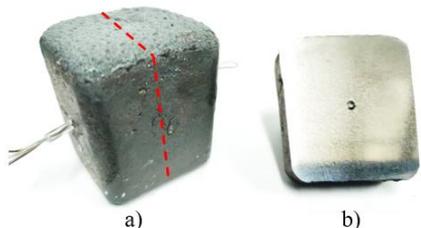


Figura 2.8. a) Representación de la dirección de corte en las copas y b) superficie de la muestra en la que se trabajó.

Para evidenciar las células eutécticas las muestras fueron atacadas con el reactivo llamado Stead durante 60 segundos, el cual consta de 1 g de cloruro cúprico más 4 g de cloruro de magnesio diluidos en 100 ml de alcohol más 2 ml de ácido clorhídrico (Frás & López, 2010). Estas muestras fueron observadas en el microscopio óptico a 50x de aumento y usando el programa Stage Manager se capturaron para cada muestra un total de 25 imágenes de forma secuencial generando un mosaico de 5x5 (**ver Figura 2.9**).

Debido a que algunas muestras no inoculadas presentaron carburos y porosidades en la zona cercana al termopar y en la parte superior de la muestra, se optó por elegir para el conteo de células eutécticas una zona en la parte inferior izquierda para todas las condiciones.

El conteo de células eutécticas por unidad de área N se determina mediante el uso de la siguiente ecuación:

$$N = \frac{N_i + 0.5N_u + 1}{A} \quad (2.3)$$

Donde N_i es el número de celdas enteras en un recuadro U que es el área de conteo, definida en la **Figura 2.9a**, N_u es el número de celdas que interceptan a U pero no sus esquinas, y A es el área de superficie de U .

Con ayuda del programa ImageJ se determinó una misma área de conteo, recuadro rojo en la **Figura 2.9a**, de alrededor de 0.59 cm^2 , para todas las muestras. El recuadro fue centrado en el mosaico para que fuese posible visualizar completamente las células eutécticas que fueron interceptadas por el perímetro de U , lo que asegura que la superficie considerada para tales mediciones es la adecuada con respecto al tamaño máximo de los granos medidos. Una vez establecida la zona de medición se hizo uso de la herramienta multi-punto para realizar el conteo manual como lo presenta la **Figura 2.9b**. (En anexos se encuentra el paso a paso del procedimiento con la herramienta ImageJ).

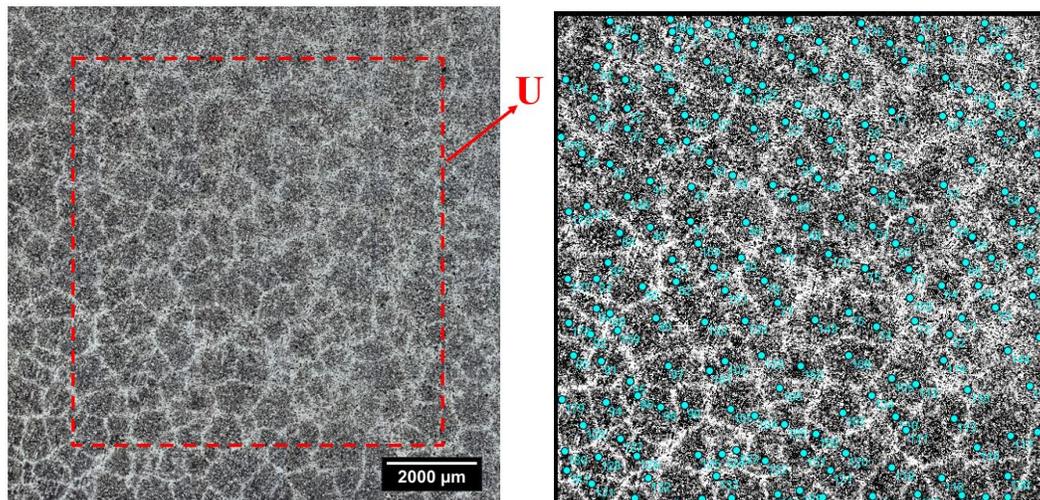


Figura 2.9. a) Células eutécticas evidenciadas a partir del ataque Stead y U como la zona de área de conteo. b) Conteo manual usando herramienta multi-punto en ImageJ.

Adicionalmente, una muestra inoculada y no inoculada de R4, R5 y R6 y una del material base (7 muestras) fueron analizadas en el microscopio óptico MEIJI TECHNO con el programa Stage Manager a 100x para clasificar el hierro en base a la distribución del tipo de grafito y el tamaño de láminas por comparación visual de acuerdo con la Norma ASTM A247. Es decir, el usuario examina una serie de micrografías de la muestra y son comparadas con la apariencia del grafito con las descripciones y las imágenes de referencia proporcionadas en la norma.

Para la clasificación del tipo de grafito y el tamaño de la lámina se consideraron las **Figura 1.3, 1.4 y Tabla 1.2** del capítulo de antecedentes.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Precipitación de fases secundarias en hierro gris con adiciones de niobio

3.1.1. Simulación con Thermo-Calc

De las simulaciones con Thermo-Calc se puede obtener la secuencia de solidificación de los hierros gris estudiados. La secuencia de solidificación de las dos aleaciones con niobio estudiadas: 0.2% Nb y 0.4% Nb es similar. Estas dos aleaciones solo difieren en las temperaturas de precipitación del NbC y de la fracción de éste.

En la **Figura 3.1**, se presenta la formación de las fases principales formadas durante el enfriamiento de la aleación con 0.2% en peso de Nb. En esta aleación, la fase que se forma a más alta temperatura durante el enfriamiento es el NbC, a 1315°C y representa un pequeño porcentaje de peso, 0.22%. La austenita aparece a 1212 °C, seguida del eutéctico (austenita + grafito) a los 1152 °C. La austenita transforma a más baja temperatura al eutectoide de ferrita más grafito, puesto que en esta simulación se considera un sistema estable. En la aleación 0.4% Nb, el NbC aparece a 1400 °C y su porcentaje en peso es de 0.44%.

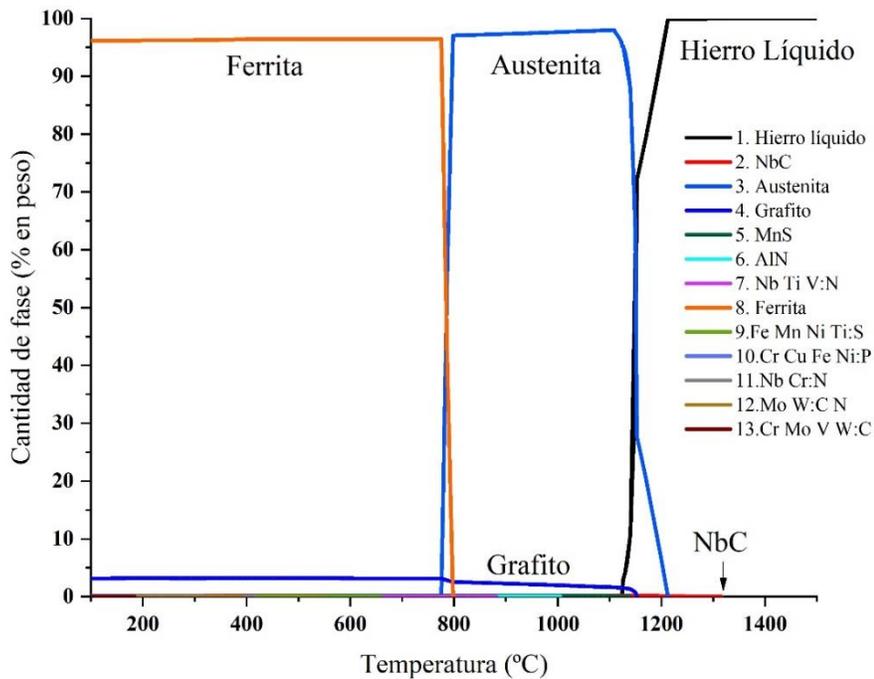


Figura 3.1. Porcentaje en peso de fases precipitadas durante el enfriamiento de un hierro gris con 0.2% de Nb simuladas mediante Thermo-Calc.

Además del NbC considerado como agente nucleante del grafito (Pan et al., 2020), también el MnS ha sido considerado así (Riposan et al., 2010) (Muhmond & Fredriksson, 2013). La precipitación de las inclusiones primarias de MnS en conjunto con otras fases con menor proporción en peso son observadas más claramente en las **Figuras 3.2 y 3.3**, en las cuales se presentan el porcentaje en peso de las fases en un eje logarítmico en Y. En la **Figura 3.2** se observan las temperaturas de precipitación de estas fases, para el caso de la aleación con 0.2% de Nb, para el NbC es de 1315 °C y de 1138 °C para el MnS, este último se formaría a temperaturas más bajas de la formación de grafito. Estos resultados indican que el NbC puede ser formado antes de la reacción eutéctica por lo que podría actuar como un inoculante del grafito, mientras que el MnS tendría un rol nulo o menos participativo en tal inoculación puesto que aparece después de la temperatura de formación del grafito. La única posibilidad para que el MnS participara en la nucleación del grafito es que por factores cinéticos tal compuesto se formara a temperaturas superiores a la nucleación del grafito. Por ese aspecto, cabe recordar que una de las características de un buen inoculante es que su fase sólida se forme a temperaturas superiores a las previstas para la formación de la fase a inocular, por lo que el eventual efecto de MnS en la nucleación del grafito no cumple con este criterio. Esto indica que las composiciones elegidas para este estudio, los cálculos termodinámicos permiten estimar que la eventual interferencia del MnS como agente inoculante del grafito es baja. No se puede descartar por completo la interferencia del MnS porque su presencia a temperaturas superiores a la del eutéctico podría favorecerse por efecto de la microsegregación.

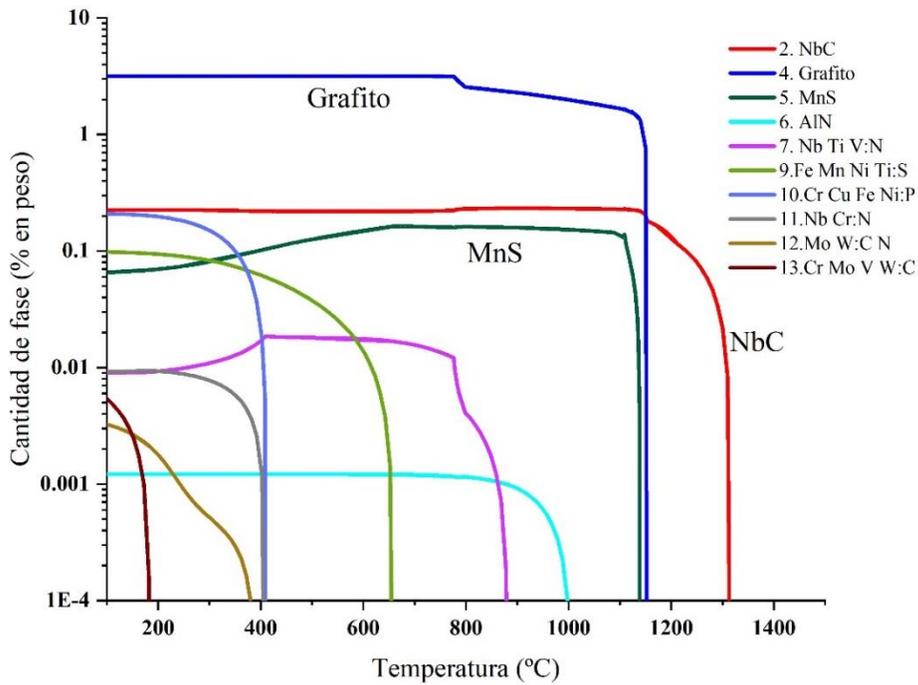


Figura 3.2. Secuencia de precipitación con la temperatura de fases secundarias durante el enfriamiento del hierro gris con 0.2% de Nb. Cálculos realizados en ThermoCalc con la base de datos TCFE.9 y procesamiento gráfico en Origin.

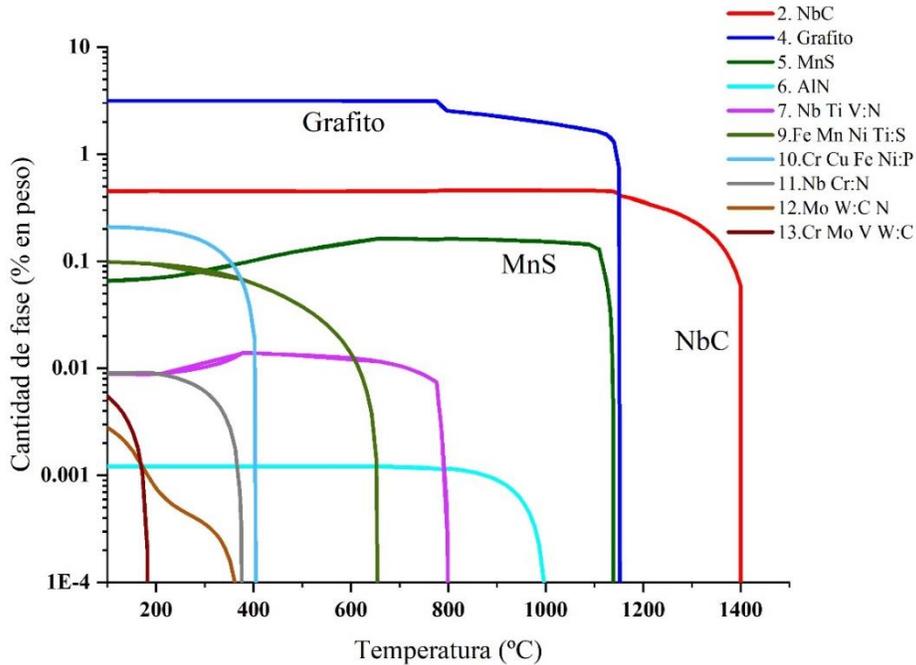


Figura 3.3. Secuencia de precipitación con la temperatura de fases secundarias durante el enfriamiento del hierro gris con 0.4% de Nb. Cálculos realizados en ThermoCalc con la base de datos TCFE.9 y procesamiento gráfico en Origin.

En la **Figura 3.3** correspondiente al caso de 0.4% de Nb, se observa que la precipitación para el MnS ocurre también por debajo del eutéctico, al igual que lo observado en la aleación con 0.2% Nb. La diferencia en ambas simulaciones es que en la aleación con 0.4% Nb el NbC aparece a una temperatura más elevada, a 1400 °C con una cantidad de fase porcentual de 0.44% en peso.

3.1.2. Caracterización de fases secundarias por microscopia electrónica de barrido MEB

En la **Figura 3.4** se presentan las micrografías obtenidas mediante MEB de las muestras de las refusiones R4, R5 y R6 sin adición de Nb, bajo Nb y alto Nb respectivamente, todas las muestras no fueron inoculadas. En la micrografía de la **Figura 3.4a**, tomada a 500x, muestra la presencia del MnS que está disperso dentro de la matriz metálica, fuera de las zonas de eutéctico. En la **Figura 3.4b**, 2500x de aumento, se observa que la matriz dónde se encuentra el MnS es de naturaleza perlítica.

En la **Figura 3.4c**, es notoria la presencia de más inclusiones de la fase de los MnS a comparación de la micrografía **3.4a** tomada a los mismos aumentos. Esta observación sugiere que la precipitación del MnS podría ser favorecida con la adición del Nb, aunque es una observación que faltaría validar con un estudio más sistemático que incluyera la medición de la fracción del MnS, lo que no fue parte de este trabajo. En la **Figura 3.4c** se observa una fase secundaria con tonalidad blanca más clara comparada con el MnS. Esta tonalidad más clara puede indicar la presencia Nb, por su relativo alto peso atómico, es decir se puede tratar de un compuesto que contenga ese elemento, el cual se distribuye entre las hojuelas de grafito señalada con el círculo punteado. En la **Figura 3.4d**, se aprecia un acercamiento de un NbC obtenido a 2500x de aumento. Las siguientes micrografías corresponden a la muestra con adición alta de Nb y por lo tanto se obtiene mayor formación de la fase NbC con distribución preferencial cerca de las hojuelas de grafito para la **Figura 3.4e**. En la **Figura 3.4d**, se observa un NbC a aumentos de 5000x.

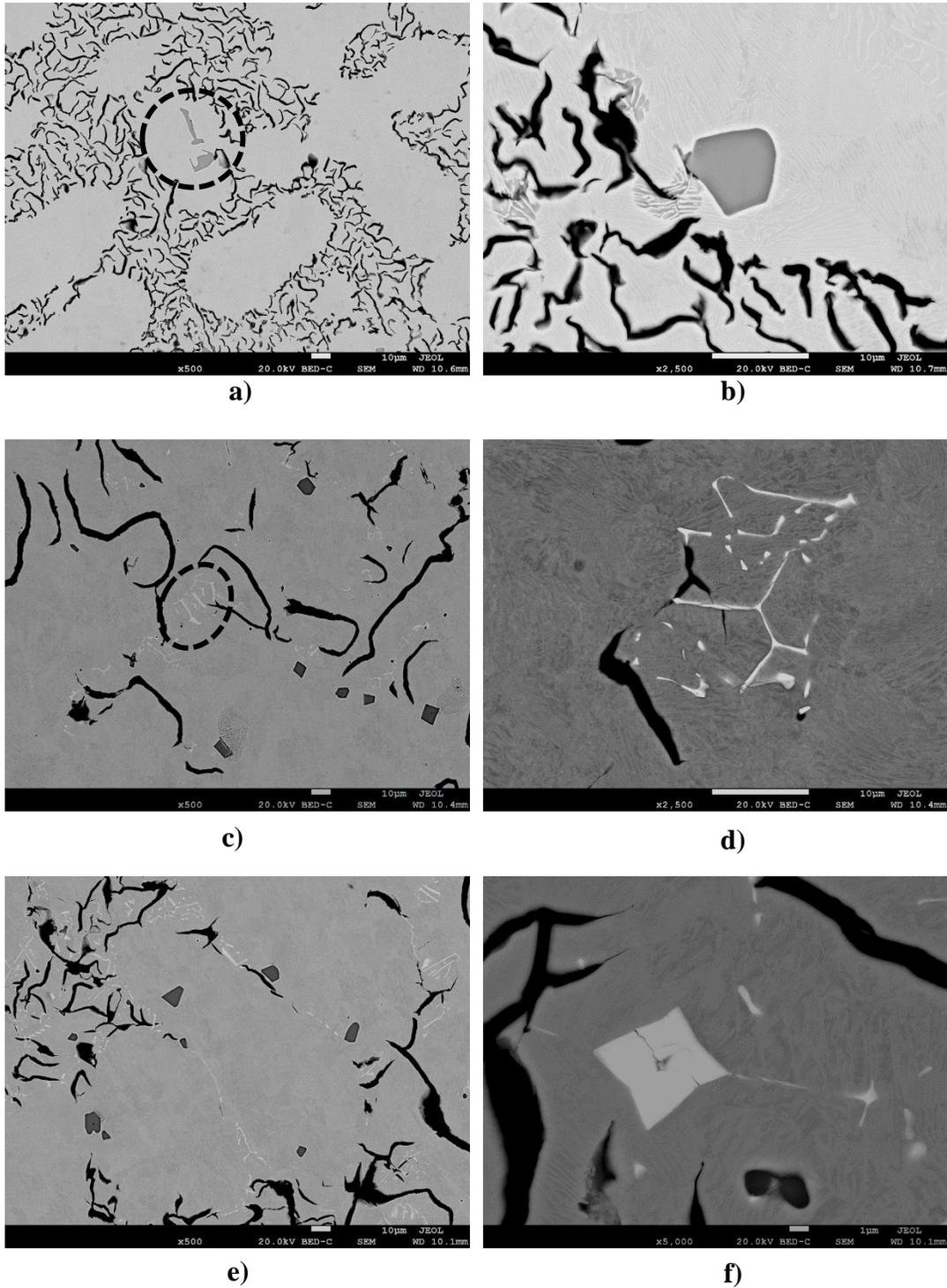


Figura 3.4. Micrografías obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido MEB de muestras correspondientes al metal refundido en el laboratorio LSAM. Muestra obtenida sin adición de Nb (R4C2), a) 500x de aumento y b) 2500x. Con 0.2% en peso de Nb (R5C2), c) 500x de aumento y d) 2500x de aumento. Con 0.4% en peso de Nb (R6C3), d) 500x de aumento, e) 2000x de aumento.

En la observación de las muestras en el MEB, a parte de la matriz metálica y el grafito se observaron dos fases secundarias. Para su identificación cualitativa se procedió a realizar un análisis de composición química puntual por espectroscopia de energía dispersiva EDS. Estos análisis se realizaron en la muestra R6C3 con alto Nb ya que presenta los precipitados de mayor tamaño, por lo que su análisis químico es más fiable.

En la **Figura 3.5a**, se presenta la micrografía de la sección de la muestra dónde se realizaron los microanálisis químicos. Los números indican el espectro de EDS asociado a cada punto de análisis realizado. El punto 1 corresponde a la fase secundaria que por su morfología pudiera corresponder al MnS, lo que se corrobora con el espectro correspondiente mostrado en la **Figura 3.5b** que presenta los picos correspondientes al S y Mn. Para identificar la fase secundaria más clara que el MnS se realizaron los análisis 2 y 3 en dónde no se consideró la cuantificación del C por las dificultades inherentes a su medición con la técnica utilizada. Estos dos espectros de EDS muestran una presencia importante del Nb en los puntos analizados. De acuerdo con las simulaciones realizadas en Thermo-Calc, esa fase posiblemente puede corresponder al NbC, aunque su corroboración tendría que ser realizada mediante microscopía de transmisión, con el uso de técnicas microanálisis químico y de difracción. El tono más claro observado en esta fase estaría asociado del Nb cuyo alto peso atómico implica una mayor reflexión de electrones retrodispersados.

El espectro EDS que se muestra en la **Figura 3.5e** corresponde a la matriz, y cuyos picos principales muestran la presencia de Fe, Si y Mn.

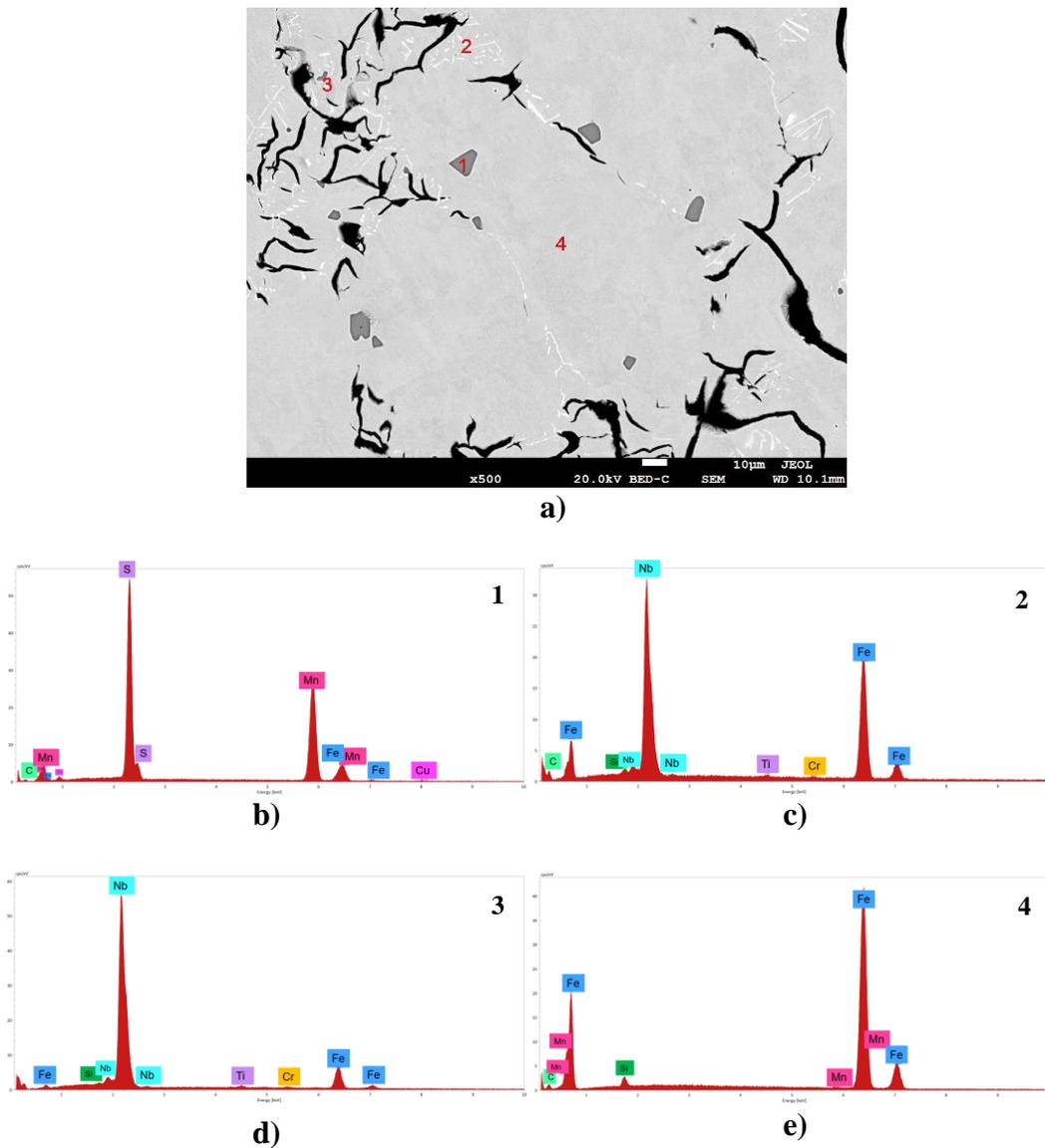


Figura 3.5. Micrografía y espectros obtenidos mediante el MEB por el análisis EDS de la muestra R6C3 de alto niobio. a) Micrografía tomada a 500x de aumento, b) Espectro del análisis en el precipitado del MnS punto 1, c) Espectro del análisis punto 2, d) Espectro del análisis de la fase clara punto 3 y e) Espectro del análisis a la matriz punto 4.

El mapeo de la distribución de la concentración de elementos permite una asociación más clara entre las diferentes fases observadas en las micrografías correspondientes a los electrones retrodispersados y su posible identificación como fase secundaria. En la **Figura 3.5b** se muestra una figura en dónde se combinan los mapeos de concentración de los

diferentes elementos analizados. La tonalidad rosa corresponde al C, y se observa claramente que se concentra en las hojuelas de grafito, y que se observa como un componente oscuro en la **Figura 3.5a** debido al bajo peso atómico del C en electrones retrodispersados. El Mn y el S se concentra en la misma fase, que en **Figura 3.5b** se ve en el color verde asociado solo al S, porque se traslapa al color amarillo del Mn, el cual no se observa en esa figura por tratarse de una imagen combinada. Esto indica que fase corresponde al MnS y se encuentra distribuida por toda la matriz. Por otro lado el mapeo para el elemento Nb, color azul, corresponde a la fase más clara, la que también se observa que se localiza preferencialmente cerca de las láminas de grafito. Esta distribución de esta fase clara y la observada en **Figura 3.5a** sugiere que el NbC podría aparecer según dos escenarios. El primero sería el indicado por Thermo-Calc es decir que el NbC aparece a temperaturas superiores a la temperatura de aparición de la austenita proeutéctica, sin ser engullido por la austenita, como posiblemente le suceda al MnS. El segundo escenario es donde el NbC apareciera a más bajas temperaturas que la austenita, es decir que esta fase, tenga problemas de nucleación, por lo que su aparición y subsecuente crecimiento pudieran requerir un sobreenfriamiento considerable, como generalmente se pudiera esperar en las fases facetadas. Por otro lado mediante este análisis realizado en el MEB no es posible confirmar si se trata del NbC, que de acuerdo Thermo-Calc contendría un 90% en peso de Nb. Esto abre futuras líneas de investigación en la continuidad de este trabajo.

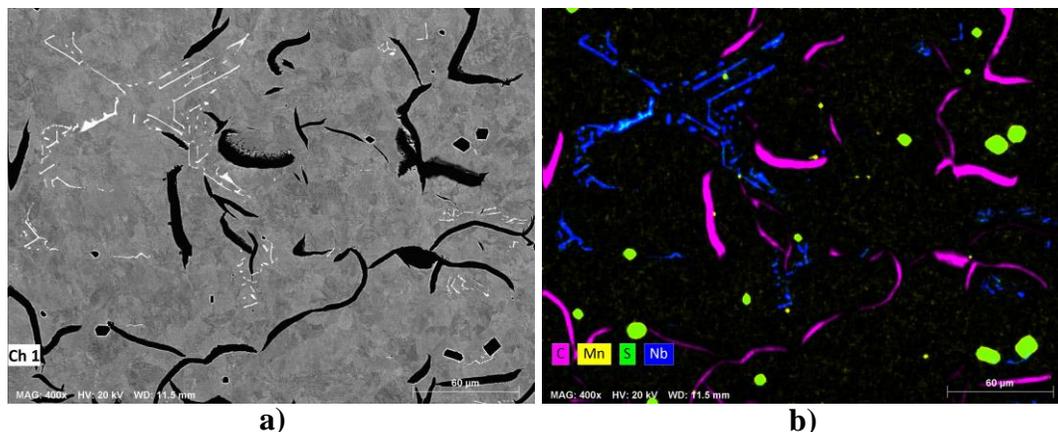


Figura 3.6. Mapeo de concentración de elementos de la muestra R6C3 de alto Nb sin inocular. a) Imagen de electrones inicial para el mapeo tomada a 400x de aumento, b) Mezcla de mapeos elementales de C, Mn, S y Nb.

3.2. Efecto del contenido del Nb e inoculación en las curvas de enfriamiento

Para facilitar la identificación de los resultados correspondientes a las muestras, al nombre de la refusión (R1, R2, etc.) se agrega la etiqueta de la copa, es decir, R1C1, R1C2i, R1C3, etc., con las condiciones experimentales estipuladas en la **Tabla 2.1**. La “i” en R1C2i denota que la muestra ha sido inoculada. Las curvas de enfriamiento mostradas en la **Figura 3.7** corresponden a la del hierro metal base más las dos curvas de las copas R1C1 y R4C2 obtenidas sin adición de Nb e inoculante. La reacción observada en las curvas de enfriamiento a las temperaturas más altas después de la temperatura máxima alcanzada a la colada de las copas corresponde a la formación de la austenita, y la segunda reacción, a temperaturas más bajas, corresponde al eutéctico.

En estas curvas se observa que la temperatura de la formación de la austenita es más baja en el metal base que en el caso de los experimentos de refusión. Esto puede ser consecuencia de una oxidación del carbono durante ese proceso de refusión, con la consecuente baja del valor de CE. Si se observan los resultados de composición química, **Tabla 2.6**, el CE de MB es de 3.72 mientras que el valor correspondiente a R1 y R4 es de 3.61 y 3.63 respectivamente. Si se calcula el CE_A con la ecuación (2.1), entonces el CE_A es de 3.7 en MB, mientras que es de 3.57 en R1 y 3.51 en R4. Estos valores confirman una pérdida de CE con la refusión, en parte debido a que la temperatura de refusión estuvo por encima de 1500 °C, lo que posiblemente favorece la cinética de la oxidación del carbono.

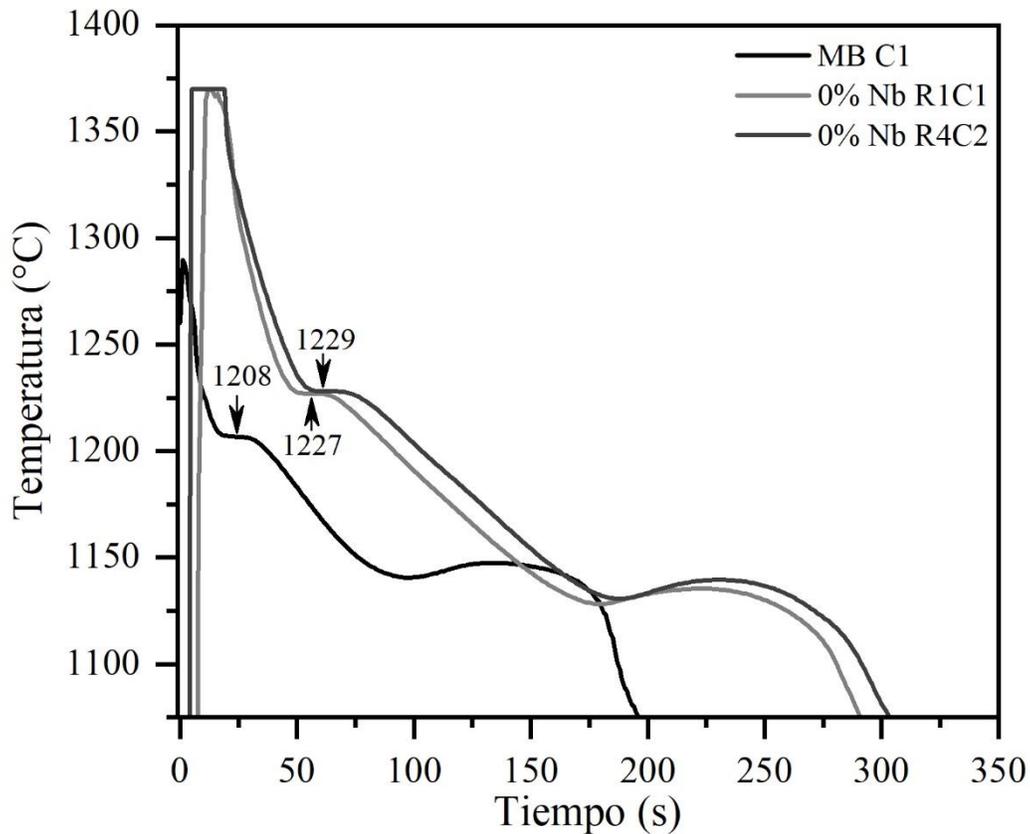


Figura 3.7. Curvas de enfriamiento del análisis térmico sin adición de niobio e inoculante.

Es importante mencionar que las curvas de enfriamiento R1C1 y R4C2 mostradas en la **Figura 3.7** fueron desplazadas de manera de que el inicio del enfriamiento coincidiera en ambas curvas. Esto permite constatar que la copa R1C1 se enfría más rápido que la copa R4C2. Este comportamiento puede ser debido a factores como variaciones en el peso de las copas de análisis térmico o a la temperatura de colada de la copa. La **Figura 3.7** sugiere que la temperatura de colada de R4C2 fue más alta que en R1C1, como lo indica el mayor tiempo transcurrido en el metal R4 a temperaturas superiores a 1370 °C, meseta asociada a temperaturas del metal iguales o superiores a 1370 °C. El peso de la copa colada también puede influir en la velocidad de enfriamiento, en este caso el peso de R1C1 es 382.4 g mientras que el de R4C2 es 352 g, lo que es contrario a lo observado en el enfriamiento, por lo tanto, en este caso la temperatura de colada es lo que mayormente afectó la velocidad de enfriamiento.

En la **Tabla 3.1.** se presentan las temperaturas $T_{Am\acute{a}x}$, $T_{Em\acute{i}n}$, $T_{Em\acute{a}x}$ y T_{Eprom} , correspondientes a la formación de la austenita y del eutéctico, correspondientes a las muestras con y sin inoculante con contenidos de Nb de 0%, 0.2% y 0.4%, así como los valores correspondientes a la velocidad de enfriamiento y el peso de las copas. Para estimar la velocidad de enfriamiento se consideró la pendiente entre los puntos correspondientes a 1200 °C y 1150°C, rango de temperaturas en el cuál no ocurre la transformación eutéctica.

Tabla 3.1. Temperaturas de formación de la austenita y grafito determinadas en las curvas de enfriamiento de los análisis térmicos de todas las condiciones.

Condición	Muestra	$T_{Am\acute{a}x}$ Austenita (°C)	$T_{Em\acute{i}n}$ Eutéctica (°C)	$T_{Em\acute{a}x}$ Eutéctica (°C)	T_{Eprom} Eutéctica (°C)	Recalescencia (°C)	Velocidad (°C/s)	Peso de muestra (gr)
MB	MBC1	1208	1140	1148	1144	8	-1.28	308.6
	MBC2	1207	1140	1149	1144.5	9	-1.25	328
Sin Nb	R1-C1	1227	1128	1135	1131.5	7	-1.00	382.4
	R1-C2i	1228	1140	1149	1144.5	9	-0.91	387.6
	R1-C1	1229	1128	1134	1131	6	-0.91	403.6
Bajo Nb	R2-C1	1224	1130	1140	1135	10	-1.04	341.6
	R2-C2i	1222	1135	1143	1139	8	-1.04	344
	R2-C3i	1222	1133	1141	1137	8	-0.98	352
Alto Nb	R3-C1	1222	1127	1140	1133.5	13	-1.00	363.6
	R3-C2i	1220	1136	1145	1140.5	9	-1.16	330
	R3-C3i	1220	1133	1140	1136.5	7	-1.06	351
Sin Nb*	R4-C1i	1226	1137	1145	1141	8	-0.93	356.8
	R4-C2	1229	1130	1139	1134.5	9	-0.98	352
	R4-C3i	1226	1139	1147	1143	8	-1.00	340
Bajo Nb*	R5-C1i	1223	1140	1149	1144.5	9	-0.94	357.8
	R5-C2	1226	1130	1142	1136	12	-1.11	326
	R5-C3	1225	1129	1140	1134.5	11	-0.96	380.4
Alto Nb*	R6-C1i	1222	1136	1146	1141	10	-0.96	359.8
	R6-C2	1224	1126	1140	1133	14	-1.06	337.2
	R6-C3	1224	1125	1140	1132.5	15	-1.09	343.8

En la **Figura 3.8** se muestran los valores de la temperatura máxima de austenita ($T_{Am\acute{a}x}$) en función de la velocidad de enfriamiento. Los valores del metal base se distinguen fácilmente de los valores correspondientes a las refusiones, cómo ya se mencionó previamente. En el caso de las copas del metal refundido, no se observa efecto alguno de la velocidad de enfriamiento en la $T_{Am\acute{a}x}$. Es notable que las copas no inoculadas tienden a presentar una $T_{Am\acute{a}x}$ ligeramente superior a la temperatura que corresponde a las copas inoculadas. Esto puede deberse a un pequeño incremento del CE con la adición del inoculante, el cual está basado en Fe75%Si. Una adición de 0.1% de inoculante equivaldría a una adición de 0.075%

de Si, lo que implica un incremento de 0.018% en el CE. Tal incremento se relaciona, de acuerdo con la ecuación CE_A (2.1), a una diferencia de temperaturas de la austenita a 2 °C. La diferencia entre los promedios de dicha temperatura entre las muestras no inoculadas e inoculadas es de 2.33 °C, que se sitúa dentro de un rango que no permite descartar el incremento del CE del metal por la inoculación como una posible causa de la tendencia a observar un incremento de $T_{Am\acute{a}x}$ con la inoculación.

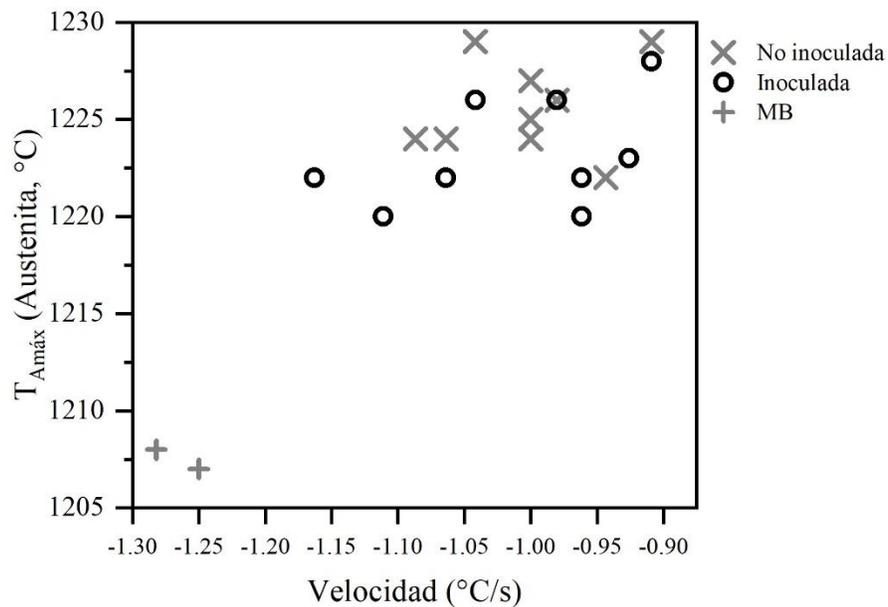


Figura 3.8. Influencia de la inoculación de las muestras y la velocidad de enfriamiento sobre la temperatura máxima de austenita ($T_{Am\acute{a}x}$).

La **Figura 3.9** presenta el efecto de la cantidad de niobio y de la inoculación en la $T_{Am\acute{a}x}$. En ella se observa que los valores $T_{Am\acute{a}x}$ las copas del metal refundido sin distinción de inoculación se sitúan en un rango de 10 °C por encima de la temperatura correspondiente a las copas del MB. Este efecto está asociado a la pérdida de carbono durante la refusión como mencionado anteriormente y se puede constatar en la **Tabla 2.6** referente a la composición química de los metales estudiados.

En la misma figura, entre las copas de metal refundido, se puede observar el efecto de la adición del niobio. Los valores de $T_{Am\acute{a}x}$ tienden a bajar su valor a medida que se incrementa el contenido de niobio. El grupo de muestras inoculadas para todos los porcentajes de Nb tienden a presentar un valor de temperatura ligeramente inferior de las que no se encuentran

inoculadas. Este efecto puede ser atribuido al incremento del CE con la adición de inoculante como se ha mencionado en los párrafos anteriores.

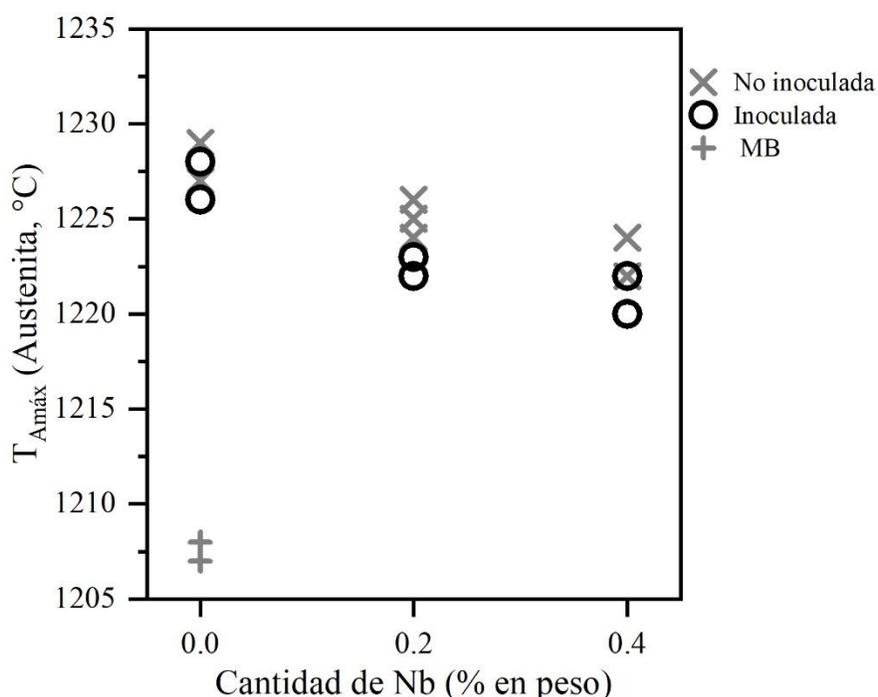


Figura 3.9. Influencia del contenido de niobio y la inoculación en la $T_{Amáx}$.

El efecto de la adición de niobio y de la inoculación en la reacción eutéctica, que implica la formación de grafito, se presenta en las siguientes figuras considerando la temperatura mínima y máxima de formación del eutéctico como indicador de cambio.

En la **Figura 3.10**, se presenta el efecto del contenido de niobio y de la inoculación sobre la temperatura mínima de formación del eutéctico ($T_{Emín}$). Todas las copas no inoculadas tienden a presentar valores de temperatura por debajo de los 1130 °C, presentándose los menores valores en el caso de las copas del metal con 0.4% Nb. Las copas inoculadas presentan valores de $T_{Emín}$ por encima de 1133 °C siendo las copas sin adición de Nb que presentan los mayores valores máximos de $T_{Emín}$. Estos resultados indican que el niobio no favorece la formación del eutéctico, es decir no resultaría benéfico para la nucleación del grafito o que dificulte el crecimiento de éste.

Cabe señalar que las copas del MB presentan valores de $T_{Emín}$ de 1140 °C, valor similar a la copa de la refusión sin adición de niobio e inoculada que presenta el máximo valor de $T_{Emín}$.

Se observa también que las copas de metal refundido sin Nb y no inoculadas presentan valores de $T_{Emín}$ inferiores a los correspondientes al MB que tampoco fue inoculado. De esta manera se constata que la refusión del metal, aparte de disminuir el contenido de carbono, parece también afectar la formación del eutéctico, lo que fue un efecto buscado en los experimentos realizados mediante el incremento de la temperatura de refusión por encima de 1500 °C.

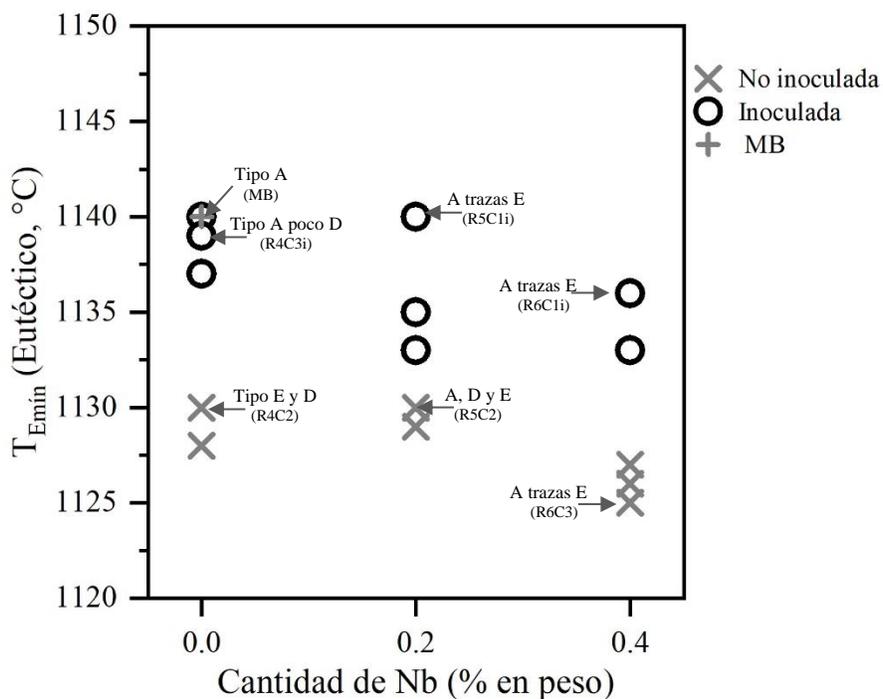


Figura 3.10. Influencia del contenido de niobio y la inoculación en la temperatura mínima de la reacción eutéctica.

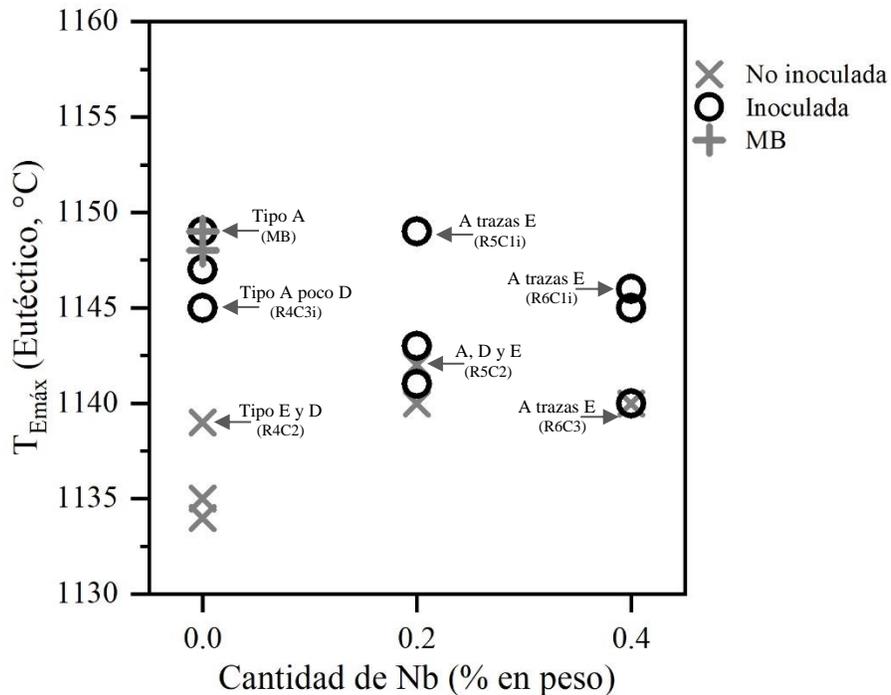


Figura 3.11. Influencia del contenido de niobio y la inoculación en la temperatura máxima de la reacción eutéctica.

En la **Figura 3.11** se presenta el efecto del contenido de niobio y de la inoculación sobre la temperatura máxima de formación del eutéctico ($T_{Emáx}$). Todas las copas de las refusiones no inoculadas presentan valores de $T_{Emáx}$ por debajo de 1142 °C, los menores valores corresponden a las copas de metal refundido sin adición de Nb. Las copas inoculadas sin Nb presentan los valores mayores de $T_{Emáx}$, valores similares presenta el metal base.

Conforme el aumento de Nb en el metal refundido, los valores de $T_{Emáx}$ de las copas no inoculadas aumentan y las copas inoculadas disminuyen su $T_{Emáx}$.

En la misma figura, se indican el tipo de grafito que se obtuvo de ciertas muestras analizadas. Se observa que la mejor calidad de grafito tipo A corresponde a la muestra del MB. Al refundir el metal base sin adición de Nb, la calidad de grafito disminuye y se obtiene presencia del tipo D.

Se observa en las copas con Nb que a valores de $T_{Emáx}$ por encima de 1140 °C se obtienen distribuciones de grafito del tipo A. En la adición de alto Nb el aumento en la calidad del grafito es notable, ya que se observa la misma calidad de grafito sin importar el valor de $T_{Emáx}$ e inoculación de la copa.

Otro aspecto importante para evaluar sobre la formación del grafito es el cálculo de su recalescencia ($T_{Em\acute{a}x} - T_{Em\acute{i}n}$) definida como la súbita elevación de temperatura durante el enfriamiento del hierro al pasar por las zonas críticas de los diversos estados alotrópicos en las curvas de enfriamiento así como el promedio de la $T_{Em\acute{i}n}$ y la $T_{Em\acute{a}x}$.

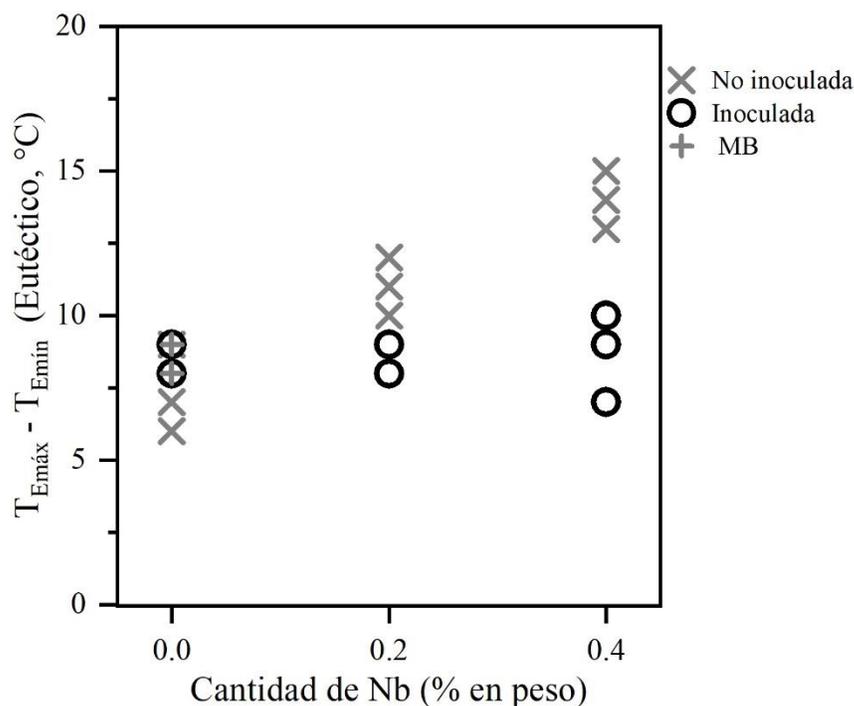


Figura 3.12. Influencia de la adición de niobio y la inoculación sobre la recalescencia de la formación del eutéctico.

En la **Figura 3.12** se presenta el efecto de la influencia de la cantidad de niobio y de la inoculación sobre la recalescencia del eutéctico. A medida que el porcentaje de niobio va en aumento los valores de la recalescencia son mayores, con tendencia a las no inoculadas situarse por encima de las inoculadas. Caso contrario en la condición sin niobio la diferencia de los valores de temperatura en las no inoculadas presentadas ligeramente por debajo de las inoculadas solo con diferencia de escasos 2 ± 1 °C, además se observa que una muestra de cada refusión (MB, R1 y R4), no inoculada e inoculada presentan los mismos grados de recalescencia (9 °C).

En adición baja de niobio no existe gran diferencia de su recalescencia ya que oscila de 2-3°C entre las inoculadas y no inoculadas. Por otro lado, se observa en las muestras con 0.4% de Nb que los valores de recalescencia se encuentran más dispersos entre sí, con diferencia de las inoculadas a las no inoculadas de 5 ± 1 °C.

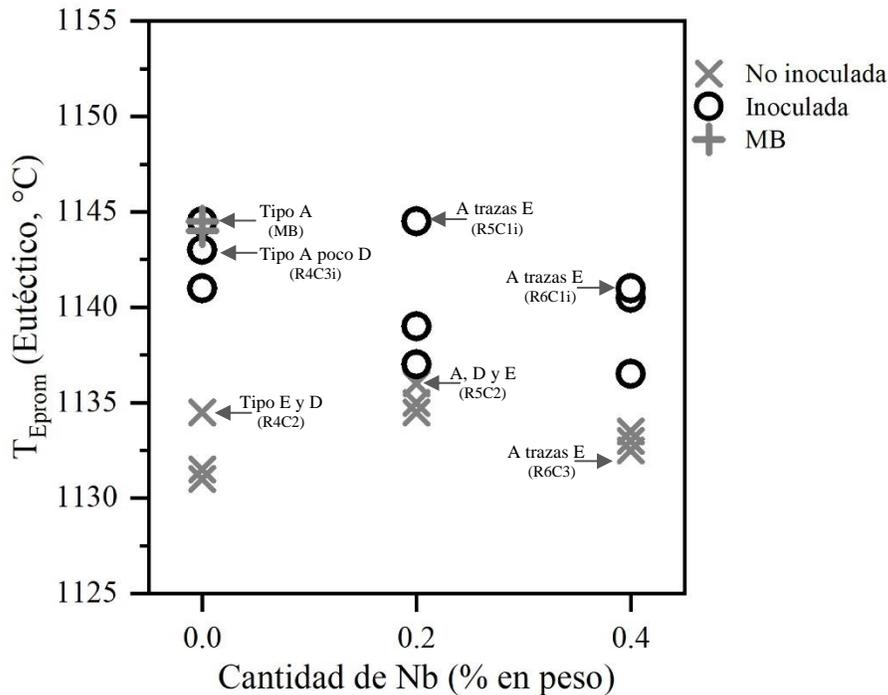


Figura 3.13 Influencia de la adición de niobio y la inoculación sobre la T_{Eprom} de la formación del eutéctico.

La temperatura promedio de la formación del eutéctico (T_{Eprom}) con respecto a la adición de Nb y a la inoculación, tiene una influencia que se presenta en la **Figura 3.13**. Se observan los valores menores y mayores correspondientes a las copas no inoculadas e inoculadas respectivamente de las refusiones sin adición de Nb, misma tendencia que en la **Figura 3.11** de la T_{Emax} .

Se observa que la cantidad de 0.2% de Nb aumenta las T_{Eprom} de las copas no inoculadas, pero el efecto de la inoculación en las temperaturas solo aumenta unos pocos grados, por lo que los valores de T_{Eprom} tienden a situarse en una diferencia de temperatura de 10 °C para todas las copas con esta cantidad de Nb.

Las copas no inoculadas de la cantidad alta de Nb tienden a bajar su valor de T_{Eprom} y aumentar esta temperatura las copas que son inoculadas.

3.3 Efecto del contenido de Nb e inoculación en el tipo de grafito

3.3.1. Efecto de la adición de niobio sobre la morfología y distribución del grafito sin inoculante.

En la **Figura 3.14a-d**, se muestran las micrografías ópticas del MB y de algunas muestras representativas de las refusiones de metal con contenidos variables de niobio. Las micrografías fueron tomadas a 100x de aumento como lo establece la Norma ASTM A247 para la clasificación del tipo de grafito. En estas micrografías se observa el tipo y tamaño de grafito resultante de las condiciones a las que se realizaron los experimentos sin inoculante. La micrografía del metal base (**Figura 3.14a**) presenta una distribución tipo A es decir, sus láminas de grafito tienen una orientación aleatoria, con un tamaño de láminas que corresponde a dos diferentes clases: clase 3 para las más grandes con longitud en rango de 320-640 μm y clase 4 para las pequeñas de entre 160-320 μm (ASTM A247 – 16a, 2016). En la **Figura 3.14c**, micrografía con adición de 0.2% de Nb, se observa una mejoría en la distribución de las láminas de grafito, pues se presenta una mezcla mayormente de tipo A con presencia de tipo E y D. Las láminas de grafito corresponden a las clases 5 y 6. A estos niveles de adición de niobio, ya se observan precipitados constituidos por Nb, indicados en esta micrografía, los cuáles se presentan con más detalle en el subtítulo 3.1.2.

En la micrografía **Figura 3.14d**, caso con adición alta de niobio (0.4% en peso), presenta grafito del tipo A con algunas trazas de tipo E. Las láminas de grafito corresponden a las clases 4 y 6. A este nivel alto de Nb, la presencia de precipitados constituidos de Nb se observa en mayor cantidad en toda la micrografía con geometría como la que se señala.

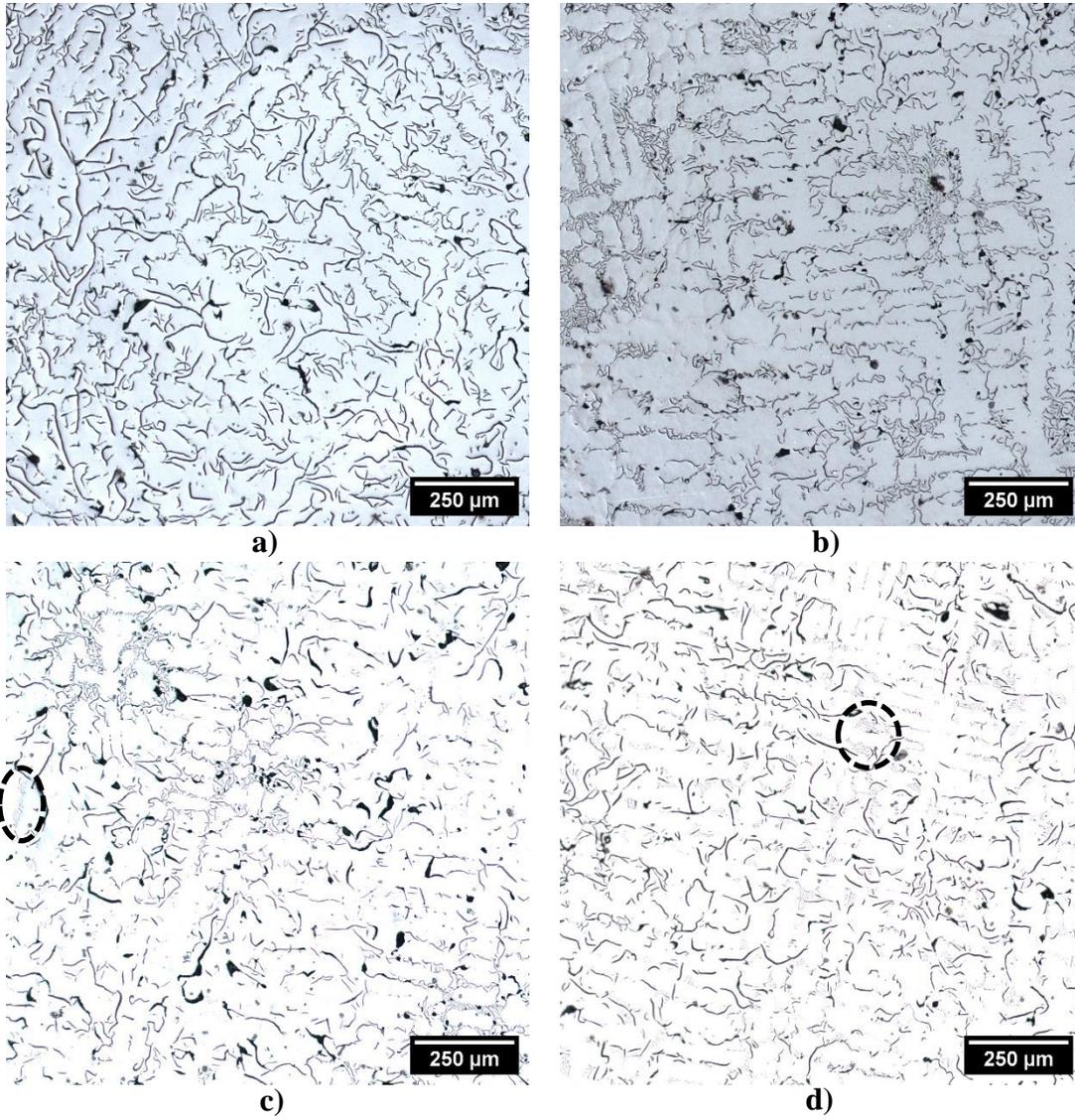


Figura 3.14. Micrografías de muestras no inoculadas tomadas a 100x de aumento: a) Metal base (MB), tipo A con tamaño de láminas clase 3 y 4, b) Sin Nb (R4C2), mezcla de tipo E con tipo D, tamaño de láminas clase 4 y 6, c) Bajo Nb (R5C2) mezcla de mayormente tipo A con D y E, tamaño de láminas clase 5 y 6, d) Alto Nb (R6C3) tipo A con trazas de E, tamaño de láminas clase 4 y 6.

3.3.2. Efecto de la adición de niobio sobre la morfología y distribución del Grafito con inoculante.

La **Figura 3.15** presenta las micrografías de las muestras obtenidas por refusión con distintos contenidos de niobio y con adición de inoculante.

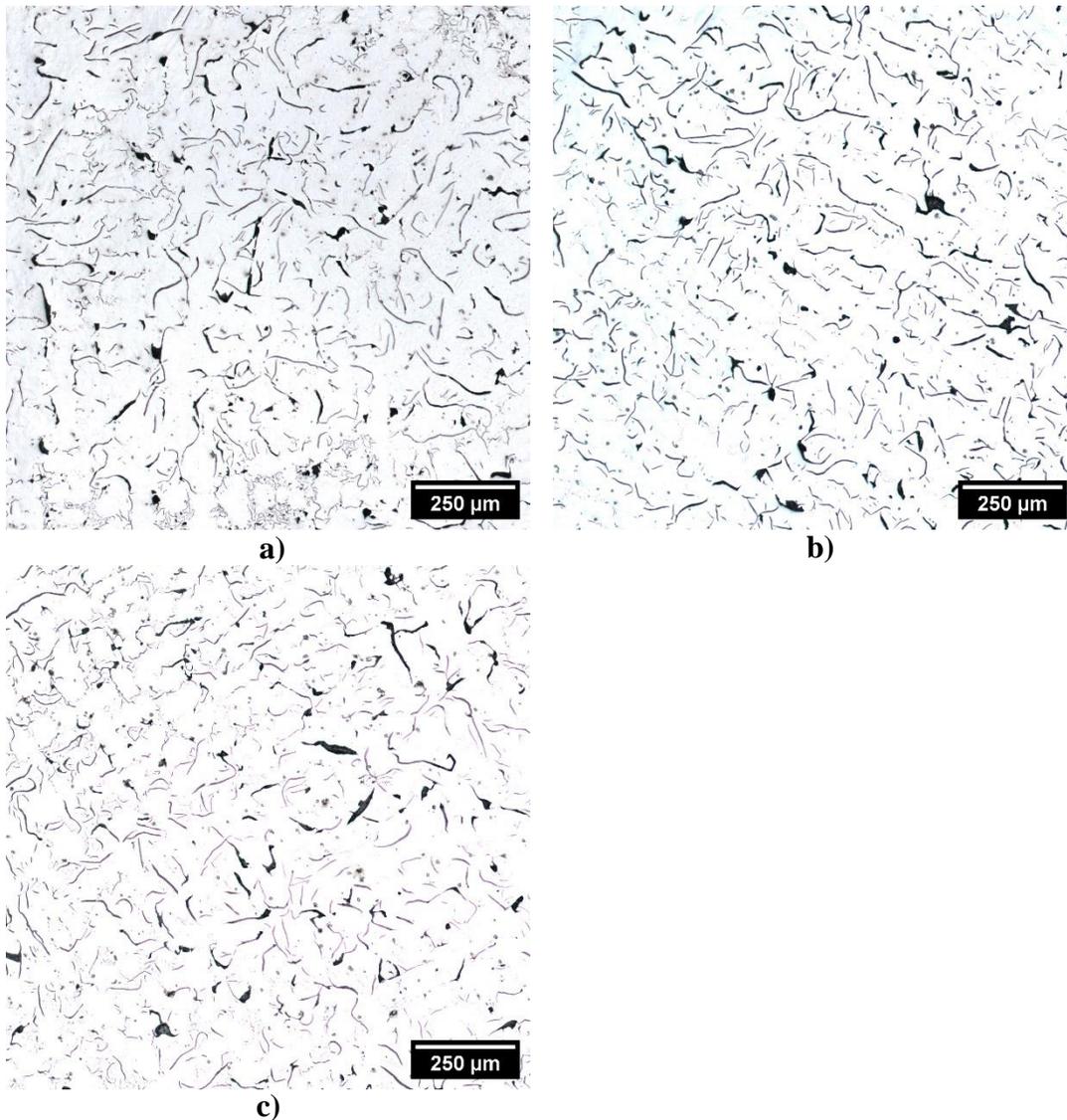


Figura 3.15. Micrografías de muestras inoculadas tomadas a 100x de aumento: a) Sin Nb (R4C3), tipo A con poca presencia de tipo D y tamaño de láminas clase 4 y 6, b) Bajo Nb (R5C1), tipo A con trazas de tipo E, y tamaño de láminas clase 4 y 6, c) Alto Nb (R6C1), tipo A con trazas de tipo E, y tamaño de láminas clase 4 y 6.

La **Figura 3.15a** presenta la micrografía de la muestra refundida sin adición de Nb y con adición de inoculante, en la cual se observa una distribución de Tipo A con poca presencia de tipo D. Se aprecia un notable incremento del grafito del tipo A si se compara con la **Figura 3.15b**, mejora que puede ser atribuida a la inoculación.

En la micrografía de la muestra con bajo Nb e inoculante, **Figura 3.15b**, se observa una distribución de grafito del tipo A con trazas de tipo E. Tamaño de láminas correspondientes a la clase 4 y 6. En este caso la adición del inoculante inhibe la formación del grafito tipo D observada en la muestra con el mismo contenido de Nb y sin inocular, **Figura 3.15c**.

Finalmente, en la **Figura 3.15c** se presenta la micrografía de una muestra con alto Nb e inoculada, en donde se observa grafito tipo A con trazas de tipo E. Tamaño de láminas de clase 4 y 6. A estos contenidos de Nb el efecto de la inoculación parece perder importancia.

3.3.3. Conteo de células eutécticas

En la **Tabla 3.3**. se muestran los resultados obtenidos del conteo de las células en las micrografías de cada copa, N . El valor más alto lo presenta una muestra inoculada de bajo niobio (R5C1i) con 377 células eutécticas/cm² y el más bajo una muestra sin adición de niobio no inoculada (R1C3) con valor de 141 N . Del MB se obtiene un valor de N intermedio de 274 células/cm².

Estos resultados se visualizan más claramente en la **Figura 3.16**, en donde se presenta el efecto de la cantidad de niobio y de la inoculación en el conteo de las Células eutécticas/cm² N . Se observa que a medida que el contenido de Nb aumenta en el metal, el valor de N tiende a incrementarse, siendo este efecto más notorio para el caso de muestras no inoculadas. De hecho, para la condición sin adición de Nb, el efecto de la inoculación en refinamiento de las células es el más notable, siendo el valor promedio de N de las muestras inoculadas 2.2 veces más al correspondiente a las muestras no inoculadas. En el caso del metal con adición de Nb, el valor promedio de N es de 1.2 y 1.1 veces del valor correspondiente a las muestras no inoculadas con bajo y alto Nb respectivamente.

Tabla 3.2. Variables del recuento de células eutécticas de las muestras de los experimentos.

Muestra	Ni	NU	A (cm²)	N (células/cm²)
MB	143	36	0.5914	274
R1C1	82	31	0.5914	167
R1C2i	165	53	0.5914	325
R1C3	71	23	0.5914	141
R2C1	132	37	0.5914	256
R2C2i	175	46	0.5914	336
R2C3i	171	44	0.5914	328
R3C1	158	41	0.5914	304
R3C2i	187	44	0.5914	355
R3C3i	191	51	0.5914	368
R3C1i	162	51	0.5914	319
R3C2	73	28	0.5914	149
R3C3i	174	49	0.5914	337
R4C1i	195	54	0.5914	377
R4C2	154	45	0.5914	300
R4C3	148	46	0.5914	291
R5C1i	194	54	0.5914	375
R5C2	180	44	0.5914	343
R5C3	166	36	0.5914	313

Este resultado muestra que la presencia del niobio como aleante ayuda a la refinación de las células eutécticas. Estos resultados del estudio concuerdan con lo que Wenbin y col. (Wenbin et al., 2011), demostraron en sus resultados experimentales que a cierto nivel de adición de Nb en fundición gris con alto CE, las células eutécticas se refinan y Pan y col. (Pan et al., 2020), mencionan que al alear la fundición EN-GJL-250 con niobio obtienen un refinamiento de células eutécticas.

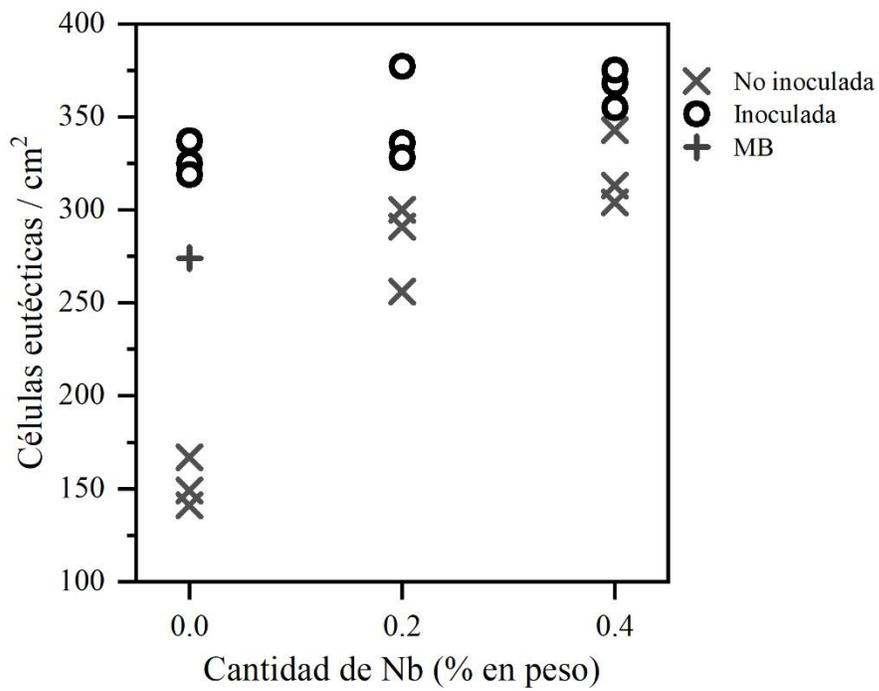


Figura 3.16. Influencia del porcentaje de Nb y de la inoculación en el número de células eutécticas de las muestras.

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

La conclusión de este trabajo es que la adición de niobio permite remediar los efectos nocivos de las altas temperaturas de calentamiento del metal líquido en el tipo de grafito de los hierros estudiados. Esto se basa en las siguientes observaciones realizadas.

1. Mejor calidad de láminas de grafito:

- La mejor calidad de grafito tipo A se obtuvo del metal base, material colado sin adición de inoculante.

2. Impacto de la refusión del metal base en la microestructura:

- La refusión del metal base afectó negativamente la calidad de las láminas de grafito produciendo predominantemente láminas del tipo D, esto se atribuye a la temperatura máxima de fusión, por encima de los 1500 °C, ya que desfavorece las condiciones óptimas de nucleación del grafito.

3. Mejora de la calidad de grafito con la inoculación:

- Se observó una mejora notable en la distribución de las láminas de grafito, con una mayor proporción de grafito tipo A, debido a la inoculación con Superseed en todas las condiciones experimentales probadas.

4. Influencia de la concentración de Niobio en la microestructura:

- Se encontró que a ambas concentraciones de niobio de 0.2% y 0.4% en las muestras sin inocular, mejora la calidad del grafito en comparación con la refusión sin niobio, lo que sugiere un efecto beneficioso de la adición de niobio para la microestructura.

5. Impacto de la inoculación y el Niobio en el conteo de células eutécticas:

- La presencia de niobio por sí solo tiene un aumento significativo en el conteo de las células eutécticas.
- Se observó que, para cualquier contenido de niobio, la adición del inoculante Superseed resultó en un aumento en el conteo de células eutécticas. Este efecto fue más pronunciado en las muestras sin adición de niobio y disminuyó en cierta medida en el metal con 0.4% de niobio. Aunque la mejora del conteo de células fue menor en las muestras de alto niobio, aún se observó un incremento.

6. Impacto de la inoculación y Niobio en el análisis térmico:

- Se encontró que las muestras con el mismo contenido de Nb, los valores de la temperatura mínima de la formación del eutéctico son mayores en las piezas inoculadas. Tales temperaturas tienden a ser menores en las muestras de alto niobio.
- Los valores de recalcencia en las muestras no inoculadas se incrementan notablemente conforme se incrementa el contenido de Nb, y tal incremento de recalcencia con el contenido de Nb no se observa en las piezas inoculadas.

7. Identificación de una posible fase secundaria:

- La presencia de una fase secundaria, posiblemente un carburo de niobio (NbC), sugiere la necesidad de investigaciones adicionales para su caracterización y comprensión de su papel en la microestructura del hierro gris laminar.

REFERENCIAS

- 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)
- Apraiz Barreiro, J. (1963). *Fundiciones* (Segunda). Patronato de publicaciones de la escuela especial de ingenieros industriales.
- Askeland, D. R. (2013). *Ciencia e ingeniería de materiales* (Sexta edición). CENGAGE Learning.
- Askeland, D. R. (2017). *Ciencia e ingeniería de materiales* (Séptima edición). CENGAGE Learning.
- ASTM A247 – 16a. (2016). *Standard test method for evaluating the microstructure of graphite in iron castings*.
- Berns, H., & Theisen, W. (2008). *Ferrous materials: Steel and cast iron*. Springer.
- Callister, W. D. (2001). *Fundamentals of materials science and engineering* (Fifth edition). John Wiley & Sons.
- Chisamera, M., Riposan, I., & Barstow, M. (1998). *The Importance of Sulphur to Control Graphite Nucleation in Cast Iron. 1*, 1333-1340.
- Chisamera, M., Riposan, I., Stan, S., White, D., & Grasmó, G. (2008). Graphite nucleation control in grey cast iron. *International Journal of Cast Metals Research*, 21(1-4), 39-44. <https://doi.org/10.1179/136404608X361639>
- 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, pp. 629-646).
- Davis, J. R. (2001). *Alloying: Understanding the Basics*. ASM International.
- De Santiago, L. (2019). *Efecto del contenido de Mn y S en la Formación de MnS durante la Solidificación de hierro gris* [Tesis de Maestría]. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Saltillo.
- Del Campo, R. (2022). *Estudio del efecto del C, Si, S y Mn en la cinética de la solidificación de las fundiciones de hierro con grafito laminar*. [Tesis de Maestría]. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Saltillo.
- Elliott, R. (1988). *Cast iron technology*. Butterworths.
- Elmqvist, L., Salera, S., & Diószegi, A. (2010). Inoculation and its effect on primary solidification structure of hypoeutectic grey cast iron. *International Journal of Cast Metals Research*, 23(2), 124-129.
- Forgeng, W. D., & McCluhan, T. K. (1965). Electron Microprobe Study of Distribution of Elements in Tungsten and Molybdenum Alloyed High-Strength Gray Irons. *CAST RESEARCH J*, 1(3), 1-8.

- Frás, E., & López, H. (2010). Eutectic cells and nodule count-an index of molten iron quality. *International Journal of Metalcasting*, 4(3), 35-61. <https://doi.org/10.1007/BF03355497>
- García, A. (2017). *Análisis térmico para el control de la microestructura de solidificación y la transformación en el estado sólido de un hierro dúctil con diferentes porcentajes de perlita* [Tesis de maestría]. Centro de Investigación y Estudios Avanzados Unidad Saltillo.
- 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. (1973). Carbon, silicon, carbon equivalent, solidification, and thermal analysis relationships in gray and ductile cast irons. *Transactions of the American Foundrymen's Society*, 462-470.
- Heraeus Electro-Nite. (2007). *Thermal Analysis Principles and Applications*. www.heraeus.com
- Kurz, W., & Fisher, D. J. (1992). *Fundamentals of solidification* (Third edition).
- 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/>
- Mendoza Sánchez, I. (2023). *Equilibrio termodinámico inclusión-hierro líquido Fe-C-Si-Mn-Al-O-S* [Tesis de Maestría, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. Unidad Saltillo]. <https://repositorio.cinvestav.mx/handle/cinvestav/4810>
- 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.
- 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. <https://doi.org/10.1007/s11663-012-9768-6>
- Pan, S., Zeng, F., Su, N., & Xian, Z. (2020). The effect of niobium addition on the microstructure and properties of cast iron used in cylinder head. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(2), 1509-1518. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.076>
- Piwowarsky, E. (1958). *Hochwertiges Gusseisen* (Segunda). Springer-Verlag.
- 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., 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, I., Chisamera, M., Stan, S., & Skaland, T. (2005). *A New Approach to Graphite Nucleation Mechanism in Gray Irons*.

- Stefanescu, D. M. (2009). *Science and Engineering of Casting Solidification Second Edition* (Second edition). Springer.
- Stefanescu, D. M., Alonso, G., & Suarez, R. (2020). Recent Developments in Understanding Nucleation and Crystallization of Spheroidal Graphite in Iron-Carbon-Silicon Alloys. *Metals*, 10(2), Art. 2. <https://doi.org/10.3390/met10020221>
- Trotsan, A. I., Kaverinskii, V. V., & Brodetskii, I. L. (2014). Use of fine powders of refractory carbides and nitrides for inoculation of iron-carbon alloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 52(9-10), 600-605.
- Wenbin, Z., Hongbo, Z., Dengke, Z., Hongxing, Z., Qin, H., & Qijie, Z. (2011). Niobium alloying effect in high carbon equivalent grey cast iron. *China Foundry*, 8(1), 36-40.
- Wong-Ng, W., McMurdie, H. F., Paretzkin, B., Hubbard, C. R., & Dragoo, A. L. (1988, junio). *Difracción de polvo*. 3(2), 113-121.

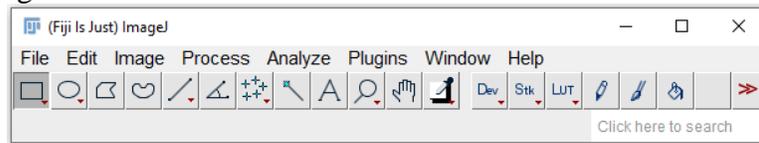
ANEXO A

Conteo de células eutécticas en hierro laminar

La siguiente metodología paso a paso, es la usada en la investigación de De Santiago (De Santiago, 2019)

Muestras: R1 – R6 con adiciones del 0.2-0.4% Nb atacadas por 60 seg con reactivo de Stead.

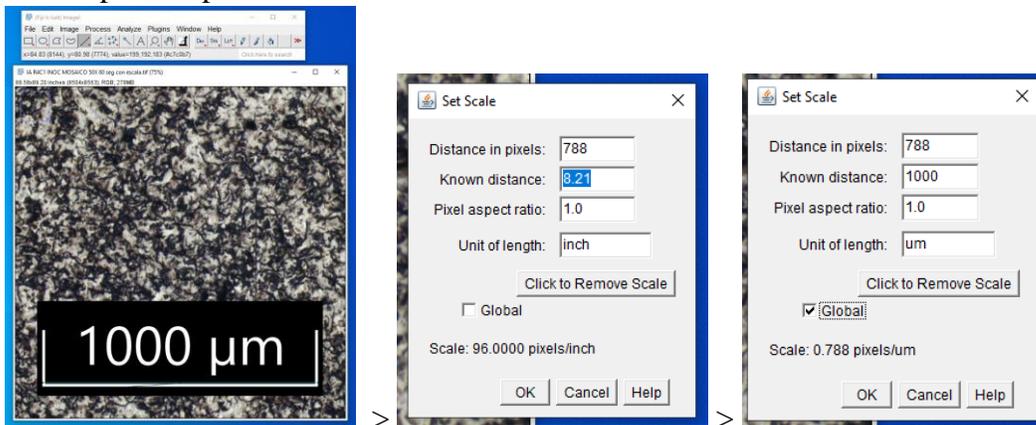
Programa: ImageJ



Base de conteo: Mosaico de 25 micrografías a tomadas a50x

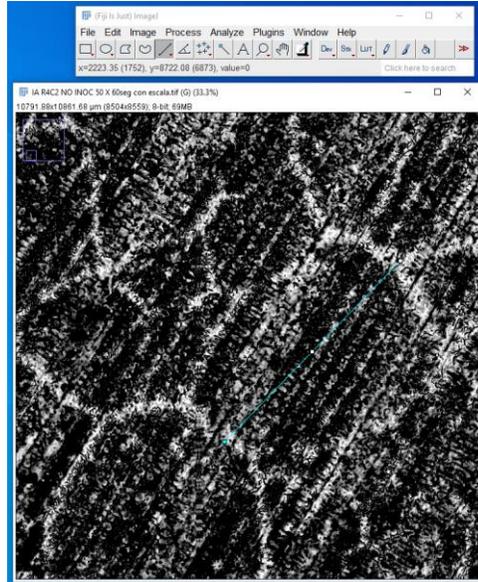
1. Calibración en ImageJ

- Straight > Se traza sobre la escala de la imagen una línea aplanando Mayús (para dirección horizontal) > se aplica zoom con tecla +/- para mayor precisión > Analyze > Set Scale > Se abre ventana, en la distancia conocida se coloca la cantidad de escala de la imagen, 8.21inches se cambia a 1000 μm > se cambia unidad de longitud > se activa Global para no perder la calibración > OK.



2. El recuadro de conteo se determina en base a la celda más grande del mosaico, midiéndola, esta longitud es la mínima que se debe de restar a cada lado del mosaico. Al restar longitud, se obtiene una área de conteo más pequeña en la que se asegura que todas las celdas dentro de ella también están dentro del mosaico original. Para todas las mediciones es recomendable considerar el misma área de conteo para tener la misma área de referencia en todas las muestras. Por lo que es mejor aplicar esta técnica cuándo se tiene el total del conjunto de mosaicos a medir.

3. Por ejemplo, considerando un mosaico, el diámetro de la célula más grande fue de 1460 mm. El mosaico tiene una dimensión de 10791.88 por 10861.68 mm. Restando al lado más pequeño $2 \cdot 1460$ se obtiene 7871 mm por lado. En base a este valor, por seguridad se optó por un lado un poco más pequeño, 7730 mm.



4. Recuadro 7730 * 7730

- Rectangle > Trazo con medidas y centro el recuadro > Edit > Clear of side

5. Contabilizar Células eutécticas

- Multi- Point > Empieza el conteo

Es posible cambiar color / grosor de los puntos con

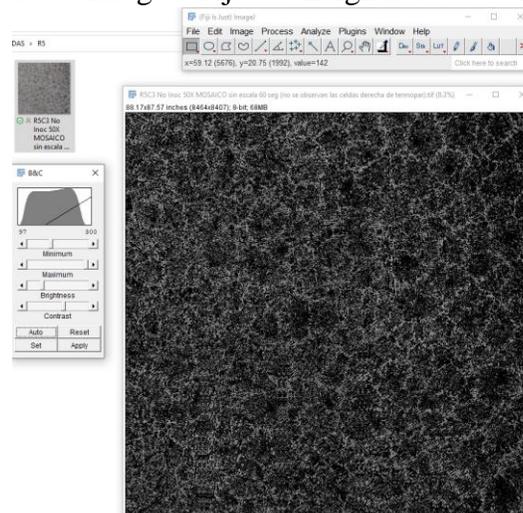
- Doble click en Multi Ponit

Para borrar puntos:

- Edit > Selection > select none = ctrl+máyús+A

6. Editar Imagen:

- Image > Type > 8bits. // Image > Ajust > Brightness & Contrast (Ctrl+máyús+C)



ANEXO B

Curvas de enfriamiento

- Refusiones de hierro gris (MB) sin adición de niobio.

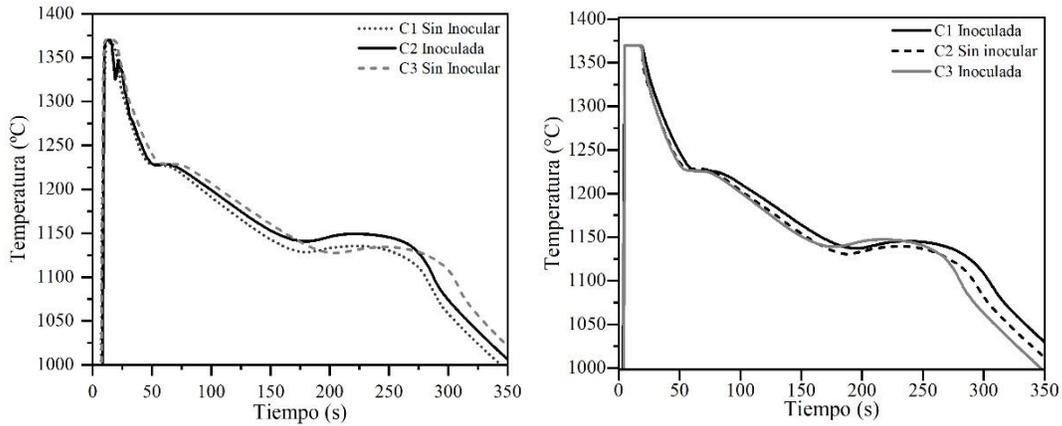


Figura B.1. Curvas de enfriamiento de las refusiones sin adición de niobio, a) Refusión 1, sin medición de temperatura alcanzada, b) Refusión 4 con temperatura alcanzada de 1550 °C.

- Refusiones de hierro gris (MB) con adición de bajo niobio (0.2%).

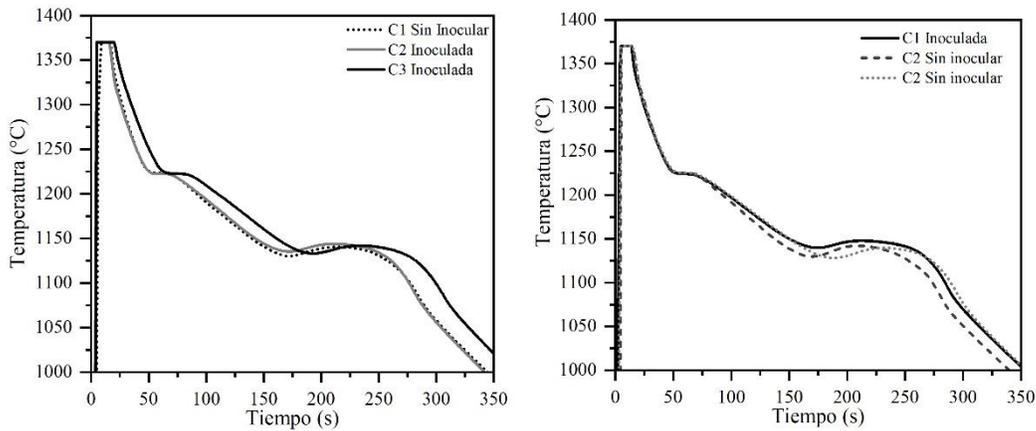


Figura B.2. Curvas de enfriamiento de las refusiones sin adición de niobio, a) Refusión 2, sin medición de temperatura alcanzada, b) Refusión 5 con temperatura alcanzada de 1630 °C

- Refusiones del hierro gris (MB) con adición de alto niobio (0.4%).

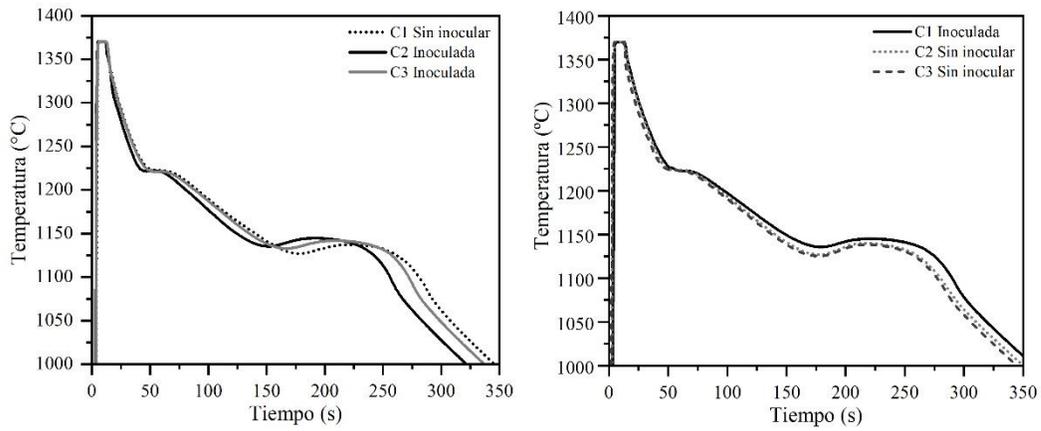


Figura B.3. Curvas de enfriamiento de las refusiones sin adición de niobio, a) Refusión 3 con temperatura alcanzada de 1580 °C, b) Refusión 6 con temperatura alcanzada de 1620 °C.