

MÉTODO ECONÓMICO DE PRODUCIR HIERRO CON GRAFITO COMPACTADO SIN EL COSTOSO ANÁLISIS TÉRMICO



DR. R.L. (ROD) NARO & D.C. WILLIAMS

ASI INTERNATIONAL, Inc.



PUNTOS SOBRESALIENTES DEL ARTÍCULO:

1. **Control preciso de la recuperación de azufre para hierro dúctil & hierro con grafito compactado**
2. **Cantidad de adición de azufre necesaria en un hierro inoculado para obtener un grafito crítico nodular / grafito compactado (NG/CG) esta relación depende de muchos factores.**

Por muchos años, el ambiente de la fundición ferrosa ha estado impulsando la necesidad de piezas coladas más fuertes con peso menor que las piezas de hierro gris, pero con mejores propiedades para ser mecanizado, resistencia a la fatiga térmica, capacidad de amortiguación, mejor rendimiento por molde y mejor colabilidad que las piezas de hierro nodular. Los hierros con grafito compactado (CGI) proveen una solución con buena relación costo beneficio a estos desafíos. Las autopartes, como rotores de frenos a disco, son candidatas claras para la conversión a producirlos en CGI, especialmente cuando un menor peso y mayor resistencia son propiedades clave para los ingenieros de diseño. Desafortunadamente, la producción de piezas de hierro con grafito compactado de calidad consistente, requiere controles aún más estrictos que la producción de nodular. El método más popular de producir CGI requiere usar técnicas complejas de análisis térmico.

El equipamiento y controles que necesita la fundición para producir CGI, así como también los costos de licencias asociados han impedido el uso masivo de CGI.

Una revisión de las investigaciones y experiencias en fundiciones a nivel mundial incluyendo diferentes procedimientos de tratamiento del metal líquido para producir grafito compactado fue el tema del Panel de Hierro con Grafito Compactado en el congreso de 2002 de la AFS (Asociación Norteamericana de Fundición). En estas discusiones del panel, la presentación de D. Kelley generó un interés considerable en el "Resulfurizado luego del Tratamiento con Magnesio". Kelley mostró que, en un ambiente de producción, usando un agregado de 0,015 a 0,025% de azufre (luego de haber agregado el magnesio) para desnodular el hierro tratado con magnesio, fue capaz de producir de manera consistente hierros CG con menos del 20 por ciento de nodularidad. La clave del éxito

de Kelley fue la utilización de una nueva briqueta de sulfuro de hierro (Resulf 30), lo que permitía obtener consistentemente alta recuperación de azufre (85% a 90%). Antes del uso de estas briquetas, se usaba sulfuro de hierro granular (piritas de hierro) con resultados esporádicos e inconsistentes de grafito compactado; las recuperaciones típicas eran de sólo 30% a 40%.

Como el azufre se usa para desnodular las aleaciones ferrosas, existía alguna preocupación acerca de la contaminación de los retornos. Este no es el caso cuando se usan otros elementos desnodularizantes, como el titanio, en la producción de CGI. Esta investigación fue en respuesta al deseo de muchas fundiciones de añadir elementos alternativos como el titanio para "desnodularizar" el hierro dúctil tratado con magnesio.

El uso simultáneo de azufre con agentes inoculantes no es un concepto nuevo. El uso de azufre agregado con potentes elementos que forman oxisulfuros se demostró por primera vez por Naro y Wallace (1970). Naro demostró que relaciones balanceadas de tierras raras y azufre, sin la presencia de ferrosilicio suministraba drásticas reducciones en subenfriamiento, eliminaba completamente el efecto de coquilla, promovía formas favorables de grafito en hierros grises. En un estudio de 1984, Strande mostró que los inoculantes con base silicio de calcio junto con agregados mayores de azufre proveían una mecanibilidad mejorada en piezas fundidas a comparación de

inoculantes patentados de base ferrosilicio y similares adiciones posteriores de azufre.

Se ha demostrado por Riposan (1998) que una pequeña adición de azufre (menos del 0,010%), al ser agregado con los inoculantes base calcio-silicio aumentaba el potencial de nucleación del grafito en hierro dúctil, pero sin afectar la nodularidad del grafito. Chisamera y Riposan (1998) también mostraron que las fuertes tendencias a formar sulfuros del calcio y las tierras raras, al ser utilizados en conjunto con adiciones controladas de azufre, promovían fuertemente la formación de compuestos de sulfuro ayudando en efectividad como núcleos de grafito nodular.

La cantidad de agregado de azufre en un hierro tratado con magnesio necesitaba obtener una relación crítica de grafito nodular /grafito compactado (NG/CG) ratio que depende del contenido residual de magnesio luego del tratamiento, así como también del tiempo de mantenimiento antes del colado. Otros factores importantes son el espesor de pared de la pieza, tipo de molde y efectos del gradiente térmico.

Kelley también mostró que era posible producir tanto hierros de grafito compactado como hierro nodular a partir del mismo hierro base (un hierro adecuado para la producción de hierro dúctil) usando un alambre que dentro contenga un hierro silicio con alto magnesio. Kelley, et al. También mostró que es posible usar un hierro dúctil tratado con magnesio así, con bajo nivel de Mg residual (0,025 a 0,4%) pero con un agregado de azufre "fresco" que era en forma de una briqueta de rápida disolución de azufre ya que el agregado de piritas granuladas producía resultados inconsistentes. Se necesitó menos del 0,02% en peso de azufre

para "desnodulizar" el hierro. Así, fue posible tener la misma composición química que la del horno y tener una transición controlada de hierro dúctil a CGI en la misma acción. La clave de este éxito fue tener un completo control de la reacción del magnesio.

El azufre puede ser un elemento tanto dañino como beneficioso en hierro dúctil y de grafito compactado. Los efectos benéficos y los nocivos del azufre están relacionados con la cantidad presente antes del tratamiento con magnesio (proceso de nodularización) así como su concentración durante la nucleación del grafito. Un alto contenido de azufre en el hierro base se considera generalmente nocivo porque disminuirá la eficiencia del magnesio y dará por resultado aumento de la formación de escoria tanto en hierros dúctiles como de grafito compactado. Sin embargo, en un hierro nodular, es necesario un nivel de azufre mínimo de 0,005 a 0,008% luego de la nodularización para asegurar una adecuada post-inoculación y reducir el riesgo de carburos. Así, luego del tratamiento con magnesio, la presencia de los niveles de azufre críticos se considera beneficiosa para promover los núcleos de grafito. Aún más, la reacción de azufre con los elementos formadores de sulfuros como tierras raras y calcio promueven la nucleación de grafito en hierros nodulares. En hierros CGI y luego del tratamiento con magnesio, es crítico controlar los niveles de azufre para controlar la nodularidad del grafito y promover la formación compactada.

En el estudio de Kelley, se utilizaron dos fuentes de azufre experimentalmente para resulfurizar el hierro tratado

con magnesio. Estos incluyeron 1) FeS₂ o piritas de hierro, conteniendo 49 % de azufre nominalmente con tamaño de partícula de malla 70 y 2) briquetas de piritas de hierro (Resulf 30) FeS₂. Control excelente y consistente de la recuperación del azufre resultó ser un aspecto esencial de esta tecnología y ha sido demostrado en operación en fundiciones, tanto para hierro dúctil como para CGI.

En las primeras etapas de la investigación, se utilizó agregar FeS₂ luego del tratamiento de Mg para re-introducir azufre (resulfurizar) un baño de hierro. Como las piritas de hierro se encuentran normalmente disponibles solamente en tamaños de molido muy finos, a menudo se encuentran dificultades durante su agregado a las cucharas, resultando en recuperaciones inconsistentes. Las finas partículas de FeS₂, al agregarlas a los hierros fundidos, tienden a ser llevadas por corrientes de aire debido a las corrientes de convección presentes en aire sobrecalentado, llevando a la generación de olores y humos desagradables. Por estas tres razones, era necesario mejorar el control sobre el agregado de azufre. Se encontró que las briquetas FeS₂ (Resulf 30) pueden eludir las inconsistencias del agregado de piritas en polvo. Las "briquetas de piritas de hierro" se formulan para disolverse rápidamente sin olor. Un segundo e importante beneficio de estas briquetas es que entregan una fuente de "azufre fresco" al hierro, lo cual afecta la actividad superficial y se especula cambia el mecanismo de crecimiento del grafito al promover el modo de crecimiento "compactado".

El agregado de azufre se calculó a partir de las gráficas desarrolladas

por Riposan (1998). Las adiciones de pirita de hierro granular eran a una velocidad de 1 libra (0,49 libras de azufre contenido en ella o 0,032% S) por 1550 libras de metal tratado, con un objetivo de 0,03% Mg residual luego del tratamiento de Mg. Las briquetas de sulfuro de hierro se agregaron a razón de 0,75 libras (0,225 libras de Azufre o 0,015% S) por 1500 libras de metal.

Se examinó la influencia del nivel inicial de azufre en el hierro base para varios niveles de agregado de magnesio (Mg(add) de 0,04 a 0,05%) y adición posterior de azufre (S(add) de 0.031%) en la forma de una libra de FeS₂ finamente granulado. El uso de piritas de hierro finamente molidas produjo recuperaciones pobres e inconsistentes. Las briquetas Resulf 30 FeS₂ con 30% de azufre permitieron recuperaciones consistentes de azufre y un control sobre el contenido final de azufre.

Los resultados resumidos en la Tabla 1 muestran las diversas relaciones de adición de magnesio, magnesio recuperado, niveles de azufre inicial y final y el nivel de CGI producido usando briquetas Resulf 30 FeS₂. La cantidad de grafito compactado producido fue de 83,75% con un desvío standard de 5,7 basado en 17 fusiones. La utilización de briquetas de sulfuro de hierro produjo mejoras significativas en el control del azufre. Los niveles finales de magnesio y azufre fueron de 0,030% y 0,021% respectivamente. La relación de Mg (fin) a S (fin) fue de 1,463 con un desvío standard de 0,30.

TABLA 1: Relación de Magnesio y Azufre en Hierro CG - Briquetas Resulf 30

Initial S _(in) % Mg(add)	% Mag add S(add)briquettes	% S add S(in)ratio	Mg(add)/ %Mg(fin)	Final S(fin)	Final % ratio	Mg(fin)/S(fin) ratio	Mg(fin)/S(in)	% CG
0.0136%	0.0333%	0.0186%	2.480	0.0296%	0.0209%	1.43	2.24	83.75%
Std Dev.	0.0026%	0.0024%	0.0025	0.0072%	0.0064%	0.30	0.656	

Las tasas de agregado de azufre para las briquetas se redujeron a un promedio de 0,019% comparados con 0,031% para los agregados de pirita granulada en polvo. Las briquetas mostraron que entregan consistencia para producir CGI con un mínimo del 80% de estructura compactada. El desvío standard para la producción de hierro con grafito compactado bajó a 5,7 comparado con el 10,82 para los ensayos con adiciones de pirita granular bajo las mismas condiciones.

Debido a los resultados favorables obtenidos con las briquetas Resulf 30 de sulfuro de hierro, se realizaron una serie de fusiones hechas en base a un hierro gris con un contenido inicial de azufre de 0,057 por ciento. En la tabla 2 se muestran los promedios de 6 calentamientos de resulfurización de un hierro gris base luego de su tratamiento con magnesio.

TABLA 2: Relaciones de Magnesio y Azufre en hierro CG a partir de Hierro Gris-Briquetas Resulf 30 de Sulfuro de Hierro

Initial S _(in) % Mg(add)	% Mag add S(add)briquettes	% S add S(in)ratio	Mg(add)/ %Mg(fin)	Final S(fin)	Final % ratio	Mg(fin)/S(fin) ratio	Mg(fin)/S(in)	% CG
0.057%	0.037%	0.016%	0.64	0.024%	0.014%	1.70	0.410	81%
Std Dev.	0.0011%	0	0.025%	0.0039%	0.0021%	0.42	0.07	6.5

La Tabla 2 muestra que fue posible producir CGI a partir de una composición química de un hierro gris. Los hierros de grafito compactado así producidos exhibieron microestructuras conteniendo un promedio de 81% de grafito compactado. La relación de Mg (fin) a S (fin) al porcentaje de grafito compactado formado se incrementó en un 1,7. Esta relación está aún bien dentro de la desviación standard calculada en la Tabla 1, donde se obtuvieron las estructuras de grafito compactado más consistentes.

El control preciso de la recuperación de azufre es una característica esencial de esta tecnología y ha sido demostrado que es fácilmente lograble en las condiciones operativas de una fundición, tanto para hierro nodular como para hierro de grafito compactado. El agregado de cantidades controladas de azufre ensancha la "ventana" del magnesio dentro de la cual se puede formar el CGI. Esta técnica ha probado ser un método de bajo costo y confiable para producir CGI de manera consistente sin costoso equipamiento de análisis térmico, sin pago de licencias y sin el uso de elementos de trazabilidad nocivos.

Pueden encontrarse detalles y descubrimientos adicionales en el paper titulado "Magnesium-Sulfur Relationships in Ductile and Compacted Graphite as Influenced by Late Sulfur additions", paper No. 03-093 que fue publicado en 2003 en la AFS, autores: I. Riposan y R. L. Naro.