



Universidad Nacional de Mar del Plata Facultad de Ingeniería Departamento de Ingeniería en Materiales

Análisis de la estructura de solidificación de fundiciones de hierro con grafito laminar y vermicular

Tesis presentada para optar por el grado académico de Doctor en Ciencia de Materiales

Marcos López

DIVISIÓN METALURGIA DE INTEMA - Mar del Plata

Director: Juan Massone Codirector: Roberto Boeri

Marzo de 2020



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata. Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines. A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios

Esta obra está bajo una <u>Licencia Creative Commons Atribución</u>-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional.

AGRADECIMIENTOS

A mis directores, Juan Massone y Roberto Boeri, por brindarme su guía, apoyo, e incluso su amistad, a lo largo de todo este proceso.

A Juanjo, Roberto y Matías por su vital ayuda a la hora de llevar a cabo tantas coladas y procesar la gran cantidad de material producido.

A mis jóvenes compañeros de la División Metalurgia de INTEMA, identificables simplemente por sus siglas de acuerdo a nuestra costumbre. Me refiero a NT, DP, DF, AM y MP. Juntos hemos creado un ámbito del que me da mucho gusto formar parte.

Finalmente, a mis pilares, que son mis padres Lucrecia y Darío, mi hermano Gabriel, y fundamentalmente mi esposa Diana, quien es el regalo que Dios ha añadido a mi vida en este último tramo del camino.

A todos ellos GRACIAS.

Resumen		1
Abstract		3
Introducció	n y justificación del tema de tesis	5
1 Re	evisión bibliográfica	9
1.1	Fundiciones de hierro con grafito	9
1.1.1	Generalidades	9
1.1.2	Clasificación	12
1.2	Fundamentos de solidificación de aleaciones metálicas	24
1.2.1	Nucleación	24
1.2.2	Crecimiento de la fase sólida	25
1.2.3	Solidificación eutéctica	28
1.2.4 molde	Estructura de solidificación de una aleación metálica solidificada	en un 32
1.2.5 Silicio	Estructura de solidificación en piezas coladas de aleación Alu	minio- 35
1.3 hierro co	Técnicas de estudio de la estructura de solidificación de fundicion n grafito	nes de 38
1.3.1	Técnica DAAS	39
1.3.2	Técnicas de ataque con reactivo color	41
1.3.3	SEM – EBSD	42
1.4	Solidificación de fundiciones de hierro con grafito	43
1.4.1	Solidificación de fundiciones esferoidales	43
1.4.2	Solidificación de fundiciones laminares	47
1.4.3	Solidificación de fundiciones vermiculares	55
1.5 fundicior	Relación entre estructura de solidificación y cavidades de contracc nes de hierro con grafito	ión en 56
1.5.1	Origen y clasificación de las cavidades de contracción	56
1.5.2	Cavidades de contracción en fundiciones de hierro con grafito	60
1.6	Modelado computacional del proceso de colada	64
1.7	Conclusiones de la revisión bibliográfica	65
Objetivos d	el presente trabajo de tesis	67
2 M	etodología experimental	68
2.1	Modelos	68
2.1.1	Modelo A	68

ÍNDICE

2.1.2	Modelo B	69
2.2	Coladas	70
2.3	Composición química	71
2.4	Tratamiento DAAS	72
2.4.1	Determinación del tiempo para el desmoldeo en caliente	
2.5	Preparación metalográfica	
2.6	Ataque con reactivo color	
2.7	Análisis de la orientación cristalina por EBSD	79
2.8	Validación de simulaciones computacionales	79
3 Aná hipereutéctic	álisis de la estructura de solidificación de fundiciones laminares euté as	écticas e 85
3.1	Objetivos particulares	85
3.2	Metodología experimental	85
3.3	Resultados y discusión	87
3.3.1	Macro y microestructura de solidificación	87
3.3.2	Análisis del origen de la austenita eutéctica	95
3.3.3 alumini	Comparación con estudios efectuados para caracterizar la forma	ción del 104
alulilli	o cutectico en las alcaciones / 1-51	104
3.4	Conclusiones	104
3.4 4 Aná	Conclusiones álisis de la estructura de solidificación de fundiciones vermiculares	104 106 108
3.4 4 Aná 4.1	Conclusiones álisis de la estructura de solidificación de fundiciones vermiculares Objetivos particulares	104 106 108 108
3.4 4 Aná 4.1 4.2	Conclusiones álisis de la estructura de solidificación de fundiciones vermiculares Objetivos particulares Metodología experimental	104 106 108 108 108
3.4 4 Aná 4.1 4.2 4.3	Conclusiones álisis de la estructura de solidificación de fundiciones vermiculares Objetivos particulares Metodología experimental Resultados y discusión	104 106 108 108 108 108
3.4 4 Aná 4.1 4.2 4.3 4.3.1	Conclusiones álisis de la estructura de solidificación de fundiciones vermiculares Objetivos particulares Metodología experimental Resultados y discusión Macro y microestructura de solidificación	104 106 108 108 108 110
3.4 4 Aná 4.1 4.2 4.3 4.3.1 4.3.2	Conclusiones álisis de la estructura de solidificación de fundiciones vermiculares Objetivos particulares Metodología experimental Resultados y discusión Macro y microestructura de solidificación Análisis del origen de la austenita eutéctica	104 106 108 108 108 110 110 117
3.4 4 Aná 4.1 4.2 4.3 4.3.1 4.3.2 4.3.3	Conclusiones álisis de la estructura de solidificación de fundiciones vermiculares Objetivos particulares Metodología experimental Resultados y discusión Macro y microestructura de solidificación Análisis del origen de la austenita eutéctica Ubicación de microcavidades de contracción	104 106 108 108 108 110 110 117 120
3.4 4 Aná 4.1 4.2 4.3 4.3.1 4.3.2 4.3.3 4.4	Conclusiones álisis de la estructura de solidificación de fundiciones vermiculares Objetivos particulares Metodología experimental Resultados y discusión Macro y microestructura de solidificación Análisis del origen de la austenita eutéctica Ubicación de microcavidades de contracción	104 106 108 108 108 110 110 117 120 122
3.4 4 Aná 4.1 4.2 4.3 4.3.1 4.3.2 4.3.3 4.4 5 Esta grafito	Conclusiones álisis de la estructura de solidificación de fundiciones vermiculares Objetivos particulares Metodología experimental Resultados y discusión Macro y microestructura de solidificación Análisis del origen de la austenita eutéctica Ubicación de microcavidades de contracción Conclusiones udio de la transición columnar-equiaxial en fundiciones de hie	104 106 108 108 108 110 110 110 117 120 122 rro con 124
3.4 4 Aná 4.1 4.2 4.3 4.3.1 4.3.2 4.3.3 4.4 5 Esta grafito 5.1	Conclusiones álisis de la estructura de solidificación de fundiciones vermiculares Objetivos particulares Metodología experimental Resultados y discusión Macro y microestructura de solidificación Análisis del origen de la austenita eutéctica Ubicación de microcavidades de contracción Conclusiones udio de la transición columnar-equiaxial en fundiciones de hie Objetivos particulares	104 106 108 108 108 110 110 110 117 120 122 rro con 124
3.4 4 Aná 4.1 4.2 4.3 4.3.1 4.3.2 4.3.3 4.4 5 Estr grafito 5.1 5.2	Conclusiones álisis de la estructura de solidificación de fundiciones vermiculares Objetivos particulares Metodología experimental Resultados y discusión Macro y microestructura de solidificación Análisis del origen de la austenita eutéctica Ubicación de microcavidades de contracción Conclusiones udio de la transición columnar-equiaxial en fundiciones de hie Objetivos particulares Metodología experimental	104 106 108 108 108 110 110 110 117 120 122 rro con 124 124 125
3.4 4 Aná 4.1 4.2 4.3 4.3.1 4.3.2 4.3.3 4.4 5 Estu grafito 5.1 5.2 5.3	Conclusiones álisis de la estructura de solidificación de fundiciones vermiculares Objetivos particulares Metodología experimental Resultados y discusión Macro y microestructura de solidificación Macro y microestructura de solidificación Macro y microestructura de solidificación Ubicación de microcavidades de contracción Conclusiones udio de la transición columnar-equiaxial en fundiciones de hie Objetivos particulares Metodología experimental Resultados y discusión	104 106 108 108 108 108 110 110 110 110 120 122 rro con 124 124 125 126
3.4 4 Aná 4.1 4.2 4.3 4.3.1 4.3.2 4.3.3 4.4 5 Esta grafito 5.1 5.2 5.3 5.3.1 L4	Conclusiones Óbjetivos particulares Metodología experimental Resultados y discusión Macro y microestructura de solidificación Macro y microestructura de solidificación Metodología experimental Metodología experimental Resultados y discusión Resultados de las simulaciones efectuadas con MagmaSoft para la	104 106 108 108 108 108 110 110 110 110 120 122 rro con 124 124 125 126 a colada 126

5.3.3 Ubicación de la transición columnar-equiaxial en piezas de fundición laminar de la colada L4					
5.3.4 Ubicación de la transición columnar-equiaxial en piezas de fundición vermicular de la colada V2					
5.3.5 Influencia de las zonas columnares y equiaxiales en la distribución de colonias eutécticas y granos de austenita en piezas de fundición laminar de la colada L4					
5.3.6 Estudio de la transición columnar-equiaxial en fundiciones esferoidales					
5.4 Conclusiones					
Conclusiones generales					
Trabajos futuros					
Publicaciones					
Artículos en revistas internacionales con referato156					
Presentaciones en congresos internacionales 157					
Referencias 159					

RESUMEN

A pesar de ser un material usado desde hace mucho tiempo en gran cantidad de aplicaciones ingenieriles de importancia, aún existen importantes aspectos de la solidificación de las fundiciones de hierro con grafito que no se comprenden acabadamente. A lo largo de los años, los principales trabajos que han abordado el tema se han enfocado fundamentalmente en explicar la influencia de la morfología de grafito (ya sea esta laminar, esferoidal o vermicular) en el mecanismo de solidificación, dejando en segundo plano la influencia de la fase metálica que crece en contacto con el grafito, la cual es la austenita. Sin embargo, el empleo de las últimas técnicas desarrolladas para estudiar la macro y microestructura de solidificación de las fundiciones de hierro con grafito permite revelar la morfología de la austenita, proveyendo herramientas para un análisis más profundo del mecanismo de solidificación. Por este motivo, el presente trabajo de tesis se enfoca en el análisis de la estructura de solidificación de las fundiciones de hierro con grafito laminar y vermicular a partir de la consideración del tamaño y la morfología de los granos de austenita primarios.

Para este análisis se prepararon muestras que fueron austemperizadas directamente luego de la solidificación con el fin de preservar parte de la austenita primaria a temperatura ambiente. Asimismo, se empleó EBSD para revelar las regiones de diferente orientación cristalina de la austenita. De forma complementaria, se revelaron las colonias eutécticas y las últimas zonas en solidificar en la microestructura de las muestras empleando reactivos que revelan los patrones de microsegregación.

Las observaciones revelan que las unidades de solidificación presentes, tanto en las fundiciones de hierro con grafito laminar como vermicular, se encuentran formadas por

1

granos de austenita que han crecido en forma dendrítica, relativamente grandes, los cuales incluyen varias colonias eutécticas en su interior. Todas estas colonias eutécticas tienen la misma orientación cristalina que las dendritas de austenita de las cuales se originaron. Esta observación fue verificada tanto en muestras de composición hipoeutéctica, eutéctica como hipereutéctica. Adicionalmente, se observó que algunas de las muestras obtenidas presentan una marcada transición columnar-equiaxial, lo cual permitió efectuar, por primera vez, una caracterización de la estructura de solidificación en las zonas equiaxiales y columnares, y determinar de modo aproximado las condiciones existentes en la zona de transición entre ambas regiones.

ABSTRACT

Despite being a material used for such a long time in a large number of important engineering applications, there are still important aspects of the solidification of free graphite cast irons that are not completely understood. Over the years, the main works that studied this subject have focused mainly on explaining the influence of graphite morphology (which can be lamellar, spheroidal or compacted) on the solidification mechanism. Nevertheless, the influence of the metallic phase that grows in contact with graphite, which is the austenite, has not been taken into account. However, the use of the latest techniques developed to study the solidification macro and microstructure of free graphite cast iron has allowed to reveal the morphology of austenite, thus providing tools for a deeper analysis of the solidification structure of lamellar and compacted graphite cast iron based on the consideration of the actual size and morphology of the primary austenite grains.

For this study, directly austempered after solidification samples were prepared in order to preserve part of the primary austenite at room temperature. In addition, EBSD was used to reveal the regions of austenite with different crystalline orientation. Furthermore, the eutectic colonies and the last to freeze zones in the microstructure of the samples were revealed by using chemical etchants that reveal the microsegregation patterns.

The studies allow to conclude that the solidification units present both in lamellar and compacted graphite cast irons are formed by relatively large dendritic grains of austenite that include several eutectic colonies inside. All these eutectic colonies have the same crystalline orientation as the austenite dendrites from which they were originated. This was found true for all the produced samples of hypoeutectic, eutectic and hypereutectic composition. Besides, some of these samples presented a narrow columnar-to-equiaxed transition, which allowed for the first time to characterize the solidification structure in the equiaxed and columnar zones, as well as the determination of the conditions that describe the transition between these regions.

INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN DEL TEMA DE TESIS

La fundición de metales es una de las técnicas de fabricación más antiguas conocidas por la humanidad y un método muy directo de producción de piezas metálicas. Las primeras piezas de metal fundido se remontan a la antigua China en el siglo VIII a. C.

El principio de la técnica es simple: se funde el metal, se vacía en un molde que contempla el tamaño y la geometría de la pieza deseada y se deja enfriar. Si bien todos los metales pueden fundirse, los que se emplean mayoritariamente para esta técnica son el hierro, el aluminio, el acero y las aleaciones a base de cobre.

Algunas de las ventajas más importantes de este proceso de fabricación son las siguientes:

- Se puede usar para crear partes de geometría compleja.
- Algunos procesos de fundición pueden producir partes terminadas o semiterminadas, que requieren pocas operaciones subsecuentes de mecanizado para cumplir los requisitos geométricos y dimensionales de la pieza.
- Se pueden obtener piezas de gran tamaño, difíciles de producir por otras técnicas.
- Existen técnicas particulares que permiten la producción tanto para grandes series de piezas como para producción a pequeña escala.

Además, la posibilidad de aproximarse a la geometría y dimensiones finales vuelve a los procesos de fundición una opción muy económica en el caso de que el diseño conlleve una geometría irregular, lo cual constituye otra de sus grandes ventajas respecto de otros procesos. No obstante, este método de fabricación también tiene sus desventajas. Es ampliamente reconocido que las propiedades mecánicas de las piezas fundidas difieren de aquellas obtenidas por otras técnicas, tales como laminación o forja. Posiblemente en las piezas obtenidas mediante la técnica de fusión y colada se encuentre un mayor número y variedad de defectos en comparación a cualquier otro proceso de fabricación. Entre los defectos más comunes se pueden destacar:

- Heterogeneidad química causada por la microsegregación en la solidificación.
- Cavidades de contracción y por gases atrapados.
- Fisuras y discontinuidades, tanto internas como superficiales, producto de tensiones residuales y por falta de fusión.
- Inclusiones metálicas y no metálicas.

Muchos de estos defectos pueden eliminarse mediante un proceso de fusión y colada controlado, un correcto diseño del sistema de alimentación o en un mecanizado posterior. Para prevenir estos aspectos indeseados y poder asegurar un adecuado comportamiento en servicio, la fabricación de piezas obtenidas por fusión y colada requiere, en mayor medida que otras técnicas, de una profunda comprensión del mecanismo de solidificación del metal en el molde. La solidificación es el principal factor que determina las propiedades de los materiales colados, ya que, aunque posteriormente se pueden aplicar tratamientos térmicos, la mayoría de los defectos producidos durante la solidificación no pueden ser corregidos empleando dichos tratamientos.

Los datos revelados por el Censo de Producción Mundial de Metales Colados efectuado en 2016 indican que, pese al creciente empleo del aluminio como material para piezas coladas en las últimas décadas, la producción de piezas coladas de fundición de

6

hierro en la actualidad aún abarca el 70 % en peso de la producción mundial total. Esto se debe en parte al bajo costo relativo de las fundiciones de hierro, pero fundamentalmente a que aún existe un importante conjunto de propiedades físicas y mecánicas satisfechas por este material que no pueden ser alcanzadas por las piezas de aluminio colado.

Como surge del análisis precedente, las fundiciones de hierro son un material altamente vigente en la actualidad, cuyas cualidades y prestaciones podrían incrementarse notablemente a partir de un mejor conocimiento de su mecanismo de solidificación. Particularmente en las fundiciones de hierro con grafito, material que ha sido ampliamente empleado desde hace muchas décadas en diversas aplicaciones en la industria automotriz, agrícola y metalmecánica, es destacable que aún existen importantes aspectos de su estructura de solidificación que no se encuentran completamente comprendidos. Dar respuesta a estos interrogantes permitiría mejorar las prestaciones de este material y ofrecer una alternativa más económica para satisfacer los requerimientos de diversas aplicaciones en las que actualmente se opta por productos forjados o laminados.

A lo largo de los años, los principales trabajos que han abordado el estudio de la solidificación de las fundiciones de hierro con grafito se han enfocado fundamentalmente en explicar la influencia de la morfología de grafito (ya sea esta laminar, esferoidal o vermicular) sobre el mecanismo de solidificación, dejando en segundo plano la influencia de la fase metálica que crece en contacto con el grafito, la cual es la austenita. Esto se debe a que durante muchos años resultó relativamente fácil observar el grafito presente en la microestructura, y en cambio, era prácticamente imposible caracterizar, a temperatura ambiente, la morfología de la austenita primaria. Sin embargo, el empleo de algunas técnicas desarrolladas durante el transcurso de los últimos 20 años para estudiar

7

la macro y microestructura de solidificación de las fundiciones de hierro con grafito hace hoy posible profundizar el estudio de la solidificación contemplando el crecimiento de la austenita.

Por esta razón, este trabajo de tesis se enfoca en analizar la estructura de solidificación de las fundiciones de hierro con grafito laminar y vermicular a partir de la consideración del tamaño y la morfología reales de los granos de austenita primarios, los cuales pueden ser evaluados a partir de las nuevas técnicas desarrolladas.

El análisis de la estructura de solidificación de las fundiciones de hierro con grafito laminar y vermicular que se propone en el presente trabajo de tesis constituye un desafío a nivel científico y tecnológico, tanto por la originalidad y la alta especificidad de los temas, como por las posibilidades de generar tecnologías de interés para segmentos significativos de la actividad industrial nacional, como son la industria de la fundición y la de fabricantes de maquinarias, equipos y autopartes, entre otros. Estos sectores industriales necesitan modernizar y actualizar permanentemente sus tecnologías para enfrentar la creciente competencia. En este sentido, la posibilidad de producir piezas fundidas de muy alta performance en servicio, como asimismo piezas resistentes y livianas, abre todo un abanico de posibilidades para comercializar productos de alto valor agregado tanto a nivel local como en los cada vez más exigentes mercados internacionales.

1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 Fundiciones de hierro con grafito

1.1.1 Generalidades

El término *fundiciones de hierro* describe al conjunto de aleaciones Fe-C que poseen más de 2,14 % de carbono (generalmente entre 2,6 y 3,6 %), las cuales son mayoritariamente utilizadas en procesos de colada para la fabricación de distintos tipos de piezas. De esta manera, las fundiciones difieren de los aceros por su composición (mayor contenido de carbono) y por sus propiedades tecnológicas (mejores cualidades para la colada, poca aptitud para las deformaciones plásticas).

En las fundiciones de hierro la fase metálica que se obtiene a partir de la solidificación es el hierro y, conocido como *austenita*. En cuanto al carbono, en dependencia de la fase rica en este elemento que se forme al solidificar, se distinguen dos grandes tipos de fundiciones [1, 2]:

• *Fundición blanca*: en la cual la fase rica en carbono que se forma durante la solidificación es el denominado carburo de hierro (Fe₃C), también conocido como cementita. Su nombre proviene del color gris claro y brillante característico de su superficie de fractura.

• *Fundición gris* o *fundición con grafito*: en la cual el carbono se encuentra en alto grado o en su totalidad en estado libre en forma de grafito. En este caso, el término "gris" también se deriva del color oscuro característico de su superficie de fractura.

Una fundición blanca se obtiene como el resultado de una solidificación de acuerdo con el diagrama de estado Fe-C metaestable, la cual se ve favorecida por una alta velocidad de enfriamiento y por el agregado de ciertos elementos que promueven la formación de cementita. Por otro lado, si la cinética de la transformación lo permite, es decir, cuando las velocidades de enfriamiento son lentas y el metal está correctamente inoculado, la fundición solidificará de acuerdo al diagrama de estado Fe-C estable obteniéndose estructuras con grafito, ya que termodinámicamente es más estable el estado austenita + grafito que el austenita + cementita. La Figura 1.1 muestra el diagrama de estado del sistema Fe-C metaestable en línea llena y el diagrama de estado del sistema Fe-C estable en línea punteada [3, 4].



Figura 1.1: Diagramas de equilibrio de los sistemas Fe-C metaestable (línea llena) y estable (línea punteada).

La introducción de diversos elementos de aleación a la fundición, llamados grafitizantes, amplía el intervalo entre las temperaturas del eutéctico estable y metaestable, y puede ocasionar la aparición de centros adicionales para la cristalización

del grafito, favoreciendo así en ciertas circunstancias la formación de éste. Dentro de los elementos de aleación que actúan como grafitizantes se pueden mencionar el Si, Ni, Cu, Al y P. El agregado de Si tiene alta importancia práctica en las fundiciones de hierro con grafito, con porcentajes habituales entre 1 y 3 %. Por esta razón también es habitual referirse a las fundiciones de hierro con grafito simplemente como *aleaciones Fe-C-Si*.

Por otro lado, existen otros elementos que promueven la formación de carburos, como el Mn, V, Cr, Mo, W. En la Figura 1.2 se puede observar el efecto de diversos elementos de aleación sobre la temperatura del eutéctico estable y metaestable [5].



Figura 1.2: Efecto de los elementos de aleación sobre la temperatura del eutéctico estable y metaestable.

El carbono equivalente (CE) de una aleación Fe-C-Si se define de la siguiente manera [6]:

$$CE = \%C + \frac{1}{3}\%Si$$

Este concepto es de gran importancia ya que de acuerdo al valor del CE es posible definir qué tipo de aleación se tiene y cuál es la fase que precipita de forma proeutéctica. El valor de CE de 4,3 % corresponde a una aleación de composición eutéctica (Figura 1.1). En el caso de las aleaciones hipoeutécticas (CE < 4,3 %) la primera fase en precipitar

es la austenita, mientras que para una hipereutéctica (CE > 4,3 %) la primera fase en precipitar es cementita o grafito según sea el tipo de fundición (blanca o gris) [7].

La *inoculación* es uno de los procesos más importantes y ampliamente utilizados en la producción de fundiciones de hierro con grafito. Es usada para evitar la formación de carburo metaestable en secciones delgadas, y ayuda a contrarrestar las variaciones en los materiales de carga y en la práctica de la colada. La capacidad de una fundición para solidificar de acuerdo al diagrama Fe-C estable aumenta al inocular ya que esto provee centros de nucleación para el grafito. El FeSi es frecuentemente usado para esto; sin embargo, ni el Fe ni el Si son inoculantes. Estos elementos actúan como portadores de otros elementos tales como el Ca, Ba, Al, Sr, B y Zr los cuales están presentes en concentraciones relativamente bajas en la fundición y pueden llegar a actuar como centros de nucleación para el grafito [8, 9].

1.1.2 Clasificación

La manera más común para clasificar las fundiciones de hierro con grafito es mediante la especificación de la morfología de grafito dominante en su microestructura. De esta manera, es posible determinar tres principales familias de fundiciones de hierro con grafito (Figura 1.3) [1]:

• Fundición laminar o gris: en la cual el grafito se presenta en forma de láminas.

• *Fundición esferoidal* o *nodular*: en la cual el grafito se presenta en forma de nódulos o esferoides.

• *Fundición vermicular* o *compacta*: en la cual el grafito se presenta en forma de "vermes" (gusanos), intermedia entre la del grafito nodular y laminar.



Figura 1.3: Principales morfologías de grafito en fundiciones de hierro. (a) Grafito laminar. (b) Grafito esferoidal. (c) Grafito vermicular [10].

Una segunda clasificación de las fundiciones de hierro con grafito se basa en la fase preponderante en su matriz metálica. El diagrama de la Figura 1.1 muestra que la austenita (γ) no es estable a temperatura ambiente, sino que por debajo de los 800 °C esta fase experimentará diversas transformaciones dependiendo de las condiciones de enfriamiento. Así, un enfriamiento lento podrá conducir a la transformación $\gamma \rightarrow \alpha +$ Grafito, de acuerdo al equilibrio estable. En cambio, enfriamientos más rápidos podrán llevar a la transformación en estado sólido $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$, conocida como *transformación perlítica*, correspondiente al equilibrio metaestable. Otros ciclos de enfriamiento podrán generar microestructuras no contempladas en el equilibrio estable o metastable, como la bainita y la martensita. De esta manera, dependiendo de la velocidad de enfriamiento y de la presencia de diversos elementos de aleación es posible obtener distintas matrices metálicas a temperatura ambiente, siendo algunas de las principales las que se listan a continuación [5]:

• Matriz ferrítica: La ferrita (hierro α) es una solución sólida de carbono en hierro en la cual se pueden disolver cantidades apreciables de Si y algo de Mn, Cu y Ni. Es relativamente blanda, dúctil, de baja resistencia mecánica y con pobre resistencia al desgaste, buena tenacidad a la fractura, relativamente buena conductividad térmica y buena maquinabilidad. Una matriz ferrítica puede ser obtenida *as cast* (directamente de la colada sin necesidad de algún tratamiento térmico) pero a menudo es el resultado de un tratamiento térmico de recocido.

• Matriz perlítica: La perlita es una mezcla mecánica de ferrita y cementita, que se forma a partir de la transformación de la austenita por debajo de la temperatura eutectoide. Una matriz perlítica presenta mayor resistencia, pero menor ductilidad y maquinabilidad que una matriz ferrítica. El contenido de C en un acero perlítico no aleado es de 0,8 %. En las fundiciones de hierro con grafito la concentración de C en la austenita antes de su transformación por enfriamiento es variable, ya que el carbono estará parcialmente disuelto en austenita y parcialmente formando grafito. El contenido de Si, siempre presente en las fundiciones con grafito, y la temperatura inicial de la austenita afectan su contenido de C, pudiendo llegar a ser tan bajo como 0,5 % en fundiciones de alto contenido de Si.

• Matriz ferrítico-perlítica: Esta estructura presenta propiedades mecánicas intermedias entre los dos tipos de matrices descriptos anteriormente. Es la que se obtiene típicamente en condiciones as cast. La ferrita nuclea y crece en la interfase austenita-grafito, ya que el carbono actúa como sumidero del carbono presente en la austenita. Por otro lado, en las regiones más alejadas de los precipitados de grafito la austenita se transforma en perlita [11]. Para el caso de las fundiciones nodulares, una matriz ferrítico-perlítica da lugar a las denominadas microestructuras "ojo de buey".

• Matriz ausferrítica: Se obtiene a partir de un tratamiento térmico de austemperizado. A diferencia de lo que ocurre en el austemperizado de aceros, en las fundiciones de hierro con grafito durante el austemperizado la austenita se transforma, en

14

una primera etapa, en una mezcla de ferrita acicular y austenita metaestable de alto carbono, a la cual se la suele denominar *ausferrita*. En una segunda etapa la austenita se puede descomponer en ferrita + carburos (Figura 1.4), aunque esta transformación no es deseada porque perjudica las propiedades mecánicas del material [12]. La matriz ausferrítica confiere a la fundición excelente resistencia mecánica, muy buena tenacidad y alta resistencia al desgaste.



Figura 1.4: Evolución de la microestructura durante el austemperizado en fundiciones de hierro con grafito y en aceros.

A continuación, se describen en detalle las propiedades y características de las tres familias de fundiciones de hierro ya mencionadas en la clasificación de la Figura 1.3.

1.1.2.1 Fundición laminar

Las fundiciones laminares son también llamadas simplemente "fundiciones grises" debido a que durante muchos siglos fueron la única fundición de hierro con grafito conocida. Son relativamente baratas y fáciles de producir debido a que, en contraposición con otras fundiciones, tienen tolerancias de composición que son fácilmente satisfechas y pocos problemas al colar si los moldes se preparan correctamente. Poseen buena maquinabilidad y las superficies maquinadas son resistentes al desgaste por deslizamiento. Tienen alta conductividad térmica, bajo módulo de elasticidad (comparado con el acero) y buena resistencia al shock térmico. Esto las hace aptas para aplicaciones que requieran esfuerzos térmicos locales y repetitivos. Su principal desventaja es su fragilidad y la baja resistencia en secciones gruesas. Las fundiciones laminares son el tipo más común de fundición de hierro con grafito y el material colado de mayor volumen de producción en peso en la actualidad. Se emplean en aplicaciones en las que la rigidez del componente es más importante que su resistencia a la tracción, tales como blocks de motores, tapas de cilindros, carcasas de bombas y cuerpos de válvulas hidráulicas. Su alta conductividad térmica y capacidad calorífica a menudo se aprovechan para fabricar discos de freno y utensilios de cocina.

Las propiedades de la fundición laminar dependen del tamaño, de la cantidad y distribución de las láminas de grafito y de la estructura de la matriz. Estas características microestructurales dependen del contenido de C y Si, así como del agregado de otros elementos de aleación y de las variables de procesamiento, tales como el método de colada, el tratamiento de inoculación y la velocidad de enfriamiento. Las distintas morfologías de grafito laminar se dividen en cinco clases según la especificación A247 de ASTM, como se muestra en la Figura 1.5.



Figura 1.5: Tipos de grafito laminar. (A) Distribución uniforme, orientación aleatoria. (B) Agrupación tipo roseta, orientación aleatoria. (C) Láminas superpuestas, orientación aleatoria. (D) Grafito interdendrítico, orientación aleatoria. (E) Grafito interdendrítico, orientación preferencial [5].

El grafito tipo A ilustrado en la Figura 1.5 corresponde a una distribución aleatoria de láminas de tamaño uniforme y es la morfología preferible cuando se busca mantener buenas propiedades mecánicas. Para la formación de grafito tipo A se requiere una alta tasa de nucleación que promueva la solidificación eutéctica con grafito. Si se aumenta el subenfriamiento la distribución de las láminas de grafito se refina pasando así del tipo de grafito A al tipo D. Esto puede deberse a una nucleación inadecuada y en casos extremos puede que resulte en la formación de carburos. Una inoculación correcta del líquido con un potencial de grafitización adecuado hace posible evitar estas estructuras indeseadas.

El grafito tipo B forma un patrón tipo roseta. El tamaño de las células o colonias eutécticas resulta grande debido al bajo grado de nucleación. La forma laminar fina en el centro de la roseta se debe a que la solidificación eutéctica comienza con un subenfriamiento grande. La recalescencia eleva la temperatura de crecimiento eutéctico, lo que resulta en una estructura laminar más burda que crece radialmente. La forma de láminas de grafito tipo C ocurre en fundiciones hipereutécticas donde se forma grafito primario (también conocido como grafito kish). La presencia de grafito primario en el líquido puede influir sobre el tamaño de las colonias eutécticas y en la distribución del grafito eutéctico. Como resultado puede verificarse una reducción en la resistencia a la tracción y presentarse picaduras sobre superficies maquinadas. Por el contrario, esta estructura del grafito resulta beneficiosa cuando se requiere una alta conductividad térmica.

El tipo D es un grafito subenfriado fino que se forma cuando la solidificación ocurre con un gran subenfriamiento. Esta estructura usualmente se forma en presencia de Ti y en fundiciones enfriadas rápidamente que contienen suficiente Si para asegurar un potencial de grafitización que sea bastante alto para evitar la formación de carburos a altas velocidades de enfriamiento. Aunque las finas láminas de grafito aumentan la resistencia del eutéctico, esta morfología no es deseable debido a que interfiere en la formación de una matriz completamente perlítica al proveer caminos cortos de difusión para el C, y así favorecer la formación de ferrita.

El grafito tipo E se forma en fundiciones altamente hipoeutécticas que forman una gran red dendrítica de austenita primaria antes de llegar a la solidificación eutéctica. Esta morfología de grafito es clasificada como interdendrítica con orientación preferencial.

1.1.2.2 Fundición esferoidal

En las fundiciones esferoidales o nodulares se obtiene una mayor continuidad en la matriz metálica debido a la morfología aproximadamente esférica (esferoidal) del grafito, lo que da lugar a una resistencia a la tracción y tenacidad mayores que las de la fundición gris ordinaria.

La composición química de las fundiciones nodulares se destaca por su contenido más reducido de S y P, y la presencia de Mg en comparación con una fundición laminar. La adición de Mg, al igual que la de Ce, se emplea para producir grafito esferoidal. Sin embargo, el Mg es más conveniente y económico que el Ce. El Mg necesario para modificar la morfología del grafito de laminar a esferoidal (tratamiento de nodularización) puede ser agregado de varias formas, que incluyen aleaciones de Ni-Mg, Ni-Si-Mg, Fe-Si-Mg o Mg de coque. Los métodos de agregado incluyen la incorporación del Mg en la cuchara de colada, la técnica de la cuchara recubierta, técnicas en molde y otras. Los agregados son hechos en la medida justa antes de colar, en una cantidad suficiente para producir un contenido de Mg residual entre 0,03 y 0,05 %. La fundición obtenida debe ser inoculada simultáneamente, o posteriormente, al agregado de Mg (postinoculación). El Mg es desoxidante y desulfurizante. Consecuentemente, sólo se modificará la morfología de grafito cuando los contenidos de O y S sean bajos.

Luego del tratamiento con Mg, a medida que transcurre el tiempo de mantenimiento del metal en la cuchara, disminuye el contenido de Mg en la fundición, lo que puede producir que la estructura del grafito resultante luego de la solidificación cambie de nodular a vermicular, y finalmente a laminar. Este fenómeno de decaimiento es conocido con el nombre de *fading*.

Cuando el Mg residual en la fundición de hierro está por encima de 0,04 %, la estructura del grafito será de forma nodular. Con Mg residual menor que 0,015 % el grafito laminar será la principal forma presente. Por lo tanto, el contenido de Mg residual debe exceder en algo el umbral mínimo para obtener una fundición nodular de calidad.

Cada colada de fundición de hierro con grafito esferoidal tiene como meta producir un material con una distribución fina y uniforme de nódulos de forma esferoidal, ya que esto promueve buenas propiedades mecánicas. La distribución de grafito se mide como el número de nódulos por unidad de área en la microestructura. La inoculación es usualmente empleada como medio para aumentar el conteo de nódulos por unidad de área.

Existen varias clasificaciones de la forma del grafito. Por ejemplo, las especificaciones de la ASTM A247 definen siete morfologías básicas de grafito, tal como se muestra en la Figura 1.6. Los tipos I y II tienen poco efecto sobre las propiedades de la fundición. El tipo III es una agrupación de C a menudo encontrada en fundiciones blancas sometidas a un recocido, las cuales reciben el nombre de fundiciones maleables. El tipo IV corresponde a una fundición vermicular o compacta típica. Los tipos V y VI son formas esferoidales degeneradas que a menudo perjudican las propiedades mecánicas. El tipo VII corresponde al grafito laminar el cual es subdividido en los distintos tipos que ya fueron descriptos en la Figura 1.5.



Figura 1.6: Los siete tipos de morfología de grafito definidos en la norma ASTM A247 [5].

La fundición esferoidal es específicamente útil en muchos componentes automotrices, tales como partes de motor, engranajes, bujes, suspensión, frenos y dirección. La mayor parte de los automóviles de todo el mundo hoy poseen un cigüeñal de fundición nodular, en lugar de uno de acero forjado. Esto se debe a la muy buena performance de este material, menor costo que el acero y su alta confiabilidad en servicio.

Además, gran parte de la producción anual actual de fundiciones esferoidales es en forma de tuberías para líneas de agua de alta presión y alcantarillado. En este campo compite con materiales poliméricos como el PVC, HDPE, LDPE y polipropileno, que son mucho más ligeros que el acero o la fundición nodular, pero que siendo menos resistentes, requieren protección contra daños físicos.

Otras aplicaciones industriales importantes incluyen partes de camiones diésel, tractores agrícolas y bombas para pozos petroleros. En la industria de la energía eólica, la fundición nodular se usa para piezas estructurales como marcos de máquinas, ya que es adecuada para formas grandes y complejas sometidas a altas cargas.

Como se observa, las fundiciones nodulares se han venido utilizando ampliamente en muchos mercados industriales importantes en todo el mundo. Actualmente, con el desarrollo permanente de la industria de la fundición, se espera que las aplicaciones de las fundiciones nodulares sean aún más amplias en el futuro.

1.1.2.3 Fundición vermicular

Esta fundición, también llamada compacta, fue originalmente considerada como una forma degenerada de la fundición esferoidal y es sólo en los últimos años que ha sido aceptada comercialmente y usada para cubrir el rango de propiedades mecánicas y físicas existentes entre fundiciones laminares y esferoidales. El grafito vermicular que se encuentra presente en la microestructura de este material puede ser considerado en muchos aspectos como una morfología intermedia entre el grafito laminar y el esferoidal. Esta morfología de grafito corresponde al tipo IV de la ASTM A247 ya mostrado en la Figura 1.6 y se caracteriza por ser más grueso que el grafito laminar y por tener extremos redondeados.

La fundición vermicular se obtiene dentro de un rango estrecho de condiciones, las cuales son intermedias entre las de las fundiciones laminares y esferoidales. Al igual que en la fundición esferoidal, la morfología de grafito se obtiene a través de un tratamiento de nodularización, pero en este caso con un menor contenido de Mg (alrededor de 0,02 % Mg). Un tratamiento deficiente puede llevar a la obtención de grafito laminar, mientras que un tratamiento en exceso puede producir alta nodularidad. Debido a esta angosta ventana para el Mg, la cual además es transitoria, el proceso es relativamente difícil de controlar, lo que hace que la producción de manera continua y estable de las fundiciones vermiculares sea un verdadero desafío. Se ha reportado que la adición de diversos elementos tales como Ce, Al y Ti puede extender la ventana de obtención de grafito vermicular, aunque esta cuestión aún no está completamente esclarecida [13, 14, 15]. Debido a la dificultad para obtener una morfología 100 % vermicular, las distintas normas toleran una presencia importante de grafito esferoidal en la microestructura de las fundiciones vermiculares, tanto como un 20 % en fracción de área en el caso de la ISO 16112, por ejemplo [16]. Por otro lado, la presencia de grafito laminar no es aceptada debido al efecto negativo que esto acarrea sobre las propiedades mecánicas.

Las fundiciones vermiculares exhiben una resistencia a la tracción, rigidez y ductilidad, vida a la fatiga, resistencia al impacto y propiedades a elevada temperatura superiores a las fundiciones laminares con una estructura de matriz similar.

Además, las propiedades físicas proporcionadas por el grafito vermicular son similares a las de las fundiciones laminares, mientras que la maquinabilidad y la conductividad térmica son superiores a la de fundiciones esferoidales.

En la actualidad varios fabricantes de motores emplean las fundiciones vermiculares como material para los principales componentes estructurales de motores de camiones, tales como los blocks y las cabezas de cilindros [17]. Esto se debe a que las presiones en las cámaras de combustión de los motores diésel de inyección directa actuales rondan los 135 bar, mientras que la próxima generación de estos motores apunta a 160 bar y más. Además, las presiones de combustión máximas en aplicaciones de camiones pesados ya superan los 200 bar. En estos niveles operativos, las propiedades de resistencia, rigidez y fatiga de las fundiciones laminares y las aleaciones comunes de aluminio pueden no ser suficientes para satisfacer los criterios de rendimiento y durabilidad requeridos [18]. Esto ha dado lugar al crecimiento del mercado para las fundiciones vermiculares. Además, la buena combinación entre propiedades mecánicas y físicas convierte a la fundición vermicular en una elección ideal para muchas otras aplicaciones, tales como discos de freno, colectores de escape y moldes de lingotes [19, 20].

A modo de resumen, en la Tabla 1.1 se presenta una comparación de algunas de las principales propiedades de las fundiciones laminares, vermiculares y esferoidales.

Propiedad	Fundiciones laminares	Fundiciones vermiculares	Fundiciones esferoidales
Resistencia a la tracción [MPa]	250	450	750
Módulo elástico [GPa]	105	150	160
Elongación [%]	0	1,5	2,5
Conductividad térmica [W/(m.K)]	48	38	32

Tabla 1.1: Principales propiedades de las fundiciones laminares, vermiculares y esferoidales [21].

1.2 Fundamentos de solidificación de aleaciones metálicas

1.2.1 Nucleación

La solidificación de cualquier aleación metálica comienza con la nucleación de la fase sólida, la cual está muy relacionada con el subenfriamiento. La nucleación ocurre durante un tiempo y escala que dificultan su observación directa. De acuerdo a la teoría clásica de nucleación, no es suficiente con que una fase sea termodinámicamente estable, ya que la misma no puede existir sin una interfase con sus alrededores, la cual es energéticamente costosa [22]. Por un lado, la energía obtenida a partir de la transformación de fase dependerá del volumen del cristal formado, mientras que la energía necesaria para la formación de una interfase sólido-líquido dependerá de la superficie de esta interfase. Consecuentemente, cuando se tiene un subenfriamiento positivo, hay un tamaño crítico a partir del cual los embriones sólidos que se formen en el líquido se encontrarán en condiciones favorables para crecer y dar lugar a un cristal de sólido. Este tamaño crítico disminuye al incrementar el subenfriamiento. De esta manera, la nucleación de la fase sólida ocurrirá únicamente cuando el tamaño crítico sea menor al tamaño de los embriones generados [22, 23].

En un proceso de colada convencional, el líquido típicamente solidifica en contacto con un molde sólido, y además contiene una variedad de inclusiones y escoria. De esta manera el costo de establecer una interfase sobre estos elementos usualmente resulta más bajo que el costo de establecerla completamente sobre el líquido.

En general, los elementos que tienen una estructura cristalográfica y distancia entre átomos similares en comparación con la fase que se desea nuclear tienden a actuar como mejores agentes de nucleación [24]. En las fundiciones de hierro, existe una abundante cantidad de potenciales sitios para la nucleación luego de la fusión de los materiales de carga. Además, usualmente se emplean inoculantes para generar sitios de nucleación adicionales [25]. Como ya se mencionó en la sección 1.1, la mayoría de los inoculantes comerciales están basados en FeSi, pero además contienen adiciones de otros elementos, tales como Zr, Ba, Sr, Ca, Al, Ti, Mn y tierras raras [26].

1.2.2 Crecimiento de la fase sólida

Una vez que se ha producido la nucleación, se deben agregar más átomos al cristal para que el crecimiento pueda continuar. Durante este proceso, la interfase sólido / líquido adquiere una estructura específica a escala atómica, cuya naturaleza dependerá de las diferencias en la estructura y en la unión entre las fases líquida y sólida. Durante la solidificación de un material no facetado, como un metal, los átomos se pueden agregar fácilmente a cualquier punto de la superficie y la forma del cristal quedará determinada principalmente por la interacción de los efectos de capilaridad y difusión (de calor y / o soluto). En materiales facetados, tales como el grafito, los planos inherentemente rugosos de alto índice aceptan átomos agregados fácilmente y crecen rápidamente. Como resultado, el cristal permanece limitado por las facetas de crecimiento más lento (planos de bajo índice). Los cristales no facetados y facetados se pueden distinguir en función de la mayor entropía de fusión de estos últimos. Esto se debe a la mayor diferencia en la estructura y en la unión entre las fases sólida y líquida en comparación con los metales, que exhiben solo diferencias muy pequeñas entre las dos fases.

Durante el crecimiento, cualquier interfase estará sujeta a perturbaciones aleatorias causadas por partículas insolubles, fluctuaciones de temperatura o bordes de grano. Una interfase estable se distingue de una inestable por su respuesta a tales perturbaciones. Si la interfase es inestable, las perturbaciones se encontrarán en una situación más ventajosa para el crecimiento y, por lo tanto, aumentarán en importancia. En el caso de una interfase estable, las perturbaciones estarán situadas desfavorablemente y tenderán a desaparecer [22].

En el caso de una aleación, para analizar la estabilidad o inestabilidad de una interfase se debe considerar el flujo de calor en el líquido y también la difusión de soluto en la interfase. Cuando el gradiente de temperatura debido al flujo de calor es mayor que el gradiente de la temperatura de liquidus en la interfase sólido / líquido, esta última será estable y el frente de solidificación resultará plano. Por otro lado, se puede demostrar que la interfase sólido / líquido será inestable siempre que la pendiente de la curva del punto de fusión en la interfase (temperatura de liquidus) sea mayor que la pendiente de la distribución de temperatura real. Esto último se debe al fenómeno usualmente conocido con el nombre de *subenfriamiento constitucional* [22, 27].

Para un subenfriamiento constitucional pequeño, las inestabilidades solo crecerán en la dirección de solidificación, y esto dará lugar a una interfase celular. La transición de un frente de solidificación plano a uno celular ocurrirá para un gradiente de temperatura menor que $G_{p/c}$ (Figura 1.7).



Figura 1.7: Correlación entre el gradiente de temperatura en la interfase y la morfología de la interfase [27].

Sin embargo, a medida que aumenta el subenfriamiento constitucional debido a un gradiente de temperatura más bajo, aumenta el espacio entre las células, y el subenfriamiento constitucional también puede ocurrir en la dirección perpendicular a la dirección de crecimiento. De esta manera, se desarrollarán inestabilidades en los lados de las células, lo que dará como resultado la formación de dendritas. La transición de un frente de solidificación celular a uno dendrítico ocurre en la Figura 1.7 a un gradiente de temperatura $G_{c/d}$. Tanto el crecimiento celular como el dendrítico que ocurre desde la pared en la dirección opuesta al flujo de calor pueden describirse como un *crecimiento columnar*.

Si el subenfriamiento constitucional es aún mayor, podrán aparecer granos equiaxiales en el líquido lejos de la interfase. De acuerdo a la bibliografía [28], el origen de estos granos equiaxiales puede obedecer fundamentalmente a dos mecanismos: 1) Nucleación heterogénea. 2) Fragmentación de las dendritas columnares ya existentes, ya sea por fusión de sus brazos debido a efectos térmicos tales como convección en el líquido o por algún tipo de daño mecánico.

Independientemente del mecanismo que dé origen a los granos equiaxiales, en la Figura 1.7 la transición columnar-equiaxial se indica ocurriendo a un gradiente $G_{d/e}$. En el caso extremo en que el gradiente de temperatura sea nulo, la fuerza impulsora para tener una zona columnar sería muy baja, por lo que en ese caso se esperaría tener una estructura completamente equiaxial [27].

1.2.3 Solidificación eutéctica

Como ya se ha mencionado en la sección 1.2.2, la morfología de la microestructura de solidificación dependerá no solo de las condiciones de enfriamiento, sino también de la composición de la aleación. En función de estas dos variables existen esencialmente dos morfologías de crecimiento básicas que pueden existir durante la solidificación de cualquier aleación. Estas son la morfología dendrítica y la morfología eutéctica (las aleaciones peritécticas crecen de manera dendrítica). Habitualmente en la microestructura de muchas aleaciones metálicas se presenta una mezcla de ambas morfologías [22]. En cambio, las morfologías de crecimiento planas son poco habituales. Habiendo ya explicado el crecimiento dendrítico en la sección anterior, en esta sección se desarrollarán brevemente los fundamentos de la solidificación eutéctica.

La solidificación de un líquido compuesto por dos especies, A y B, cuando la composición es la del eutéctico, procede por transformación del líquido en un sólido compuesto por una mezcla de dos fases ($\alpha + \beta$).

Se han propuesto distintas clasificaciones de los eutécticos, pero a los efectos de este trabajo de tesis nos enfocaremos en clasificarlos de acuerdo a su mecanismo de crecimiento; esto es, en eutécticos cooperativos o divorciados.

1.2.3.1 Eutécticos cooperativos

Durante el crecimiento de una mezcla eutéctica en una aleación binaria, los dos solutos son reyectados simultáneamente al líquido (Figura 1.8). De esta manera, el soluto A se acumula delante de la fase β , mientras que el soluto B se acumula delante de la fase α . Para que el crecimiento continúe, los solutos deberán difundirse a lo largo de la interfase sólido-líquido desde una fase a la otra para ser incorporados en la solución sólida correspondiente. Así, la morfología del eutéctico queda conformada por pequeñas láminas de las fases α y β , tal como se muestra en la Figura 1.8. El espaciado de estas láminas quedará determinado por el equilibrio entre dos factores: la difusión de soluto, que tiende a disminuirlo, y la energía de superficie, que tiende a incrementarlo [22, 27].



Figura 1.8: Morfología de un eutéctico cooperativo de fases α y β [27].

Al subenfriar una aleación por debajo de la temperatura eutéctica habrá una competencia entre las tres posibles estructuras que se pueden formar: fase α , fase β o eutéctico $\alpha + \beta$. La región en el diagrama de fases en la que efectivamente se forma el eutéctico $\alpha + \beta$ recibe el nombre de *zona acoplada* o *zona de crecimiento cooperativo* [29]. La zona acoplada se define como la región en la que las fases α y β cooperan en su crecimiento. La Figura 1.9 muestra que la composición puede variar dentro de la zona acoplada. Si las velocidades de crecimiento de las fases α y β son aproximadamente las mismas con el mismo subenfriamiento, entonces la zona acoplada estará ubicada de forma simétrica en el diagrama de fases por debajo de la temperatura eutéctica. Este es el caso que se indica en la Figura 1.9. La zona acoplada no puede exceder nunca la región delimitada por la extensión de las líneas de liquidus (marcadas con líneas punteadas en la Figura 1.9).



Figura 1.9: Zona de crecimiento cooperativo del eutéctico $\alpha + \beta$ [29].

La zona acoplada y las fases primarias se encuentran separadas por dos curvas que separan la fase α del eutéctico y la fase β del eutéctico, respectivamente. Dentro de los límites de estas curvas (zona gris en la Figura 1.9) las dos fases crecen cooperativamente, por lo que en dicha región el crecimiento será como el esquematizado en la Figura 1.8.
Si los puntos de fusión de los componentes A y B difieren mucho, o si una de las fases crece de manera anisotrópica, la zona acoplada será asimétrica respecto al punto eutéctico tal como se muestra en la Figura 1.10. En este caso el subenfriamiento del líquido con composición eutéctica resulta en solidificación fuera de la zona acoplada, por lo que las dos fases no podrán crecer en forma simultánea aunque la composición sea la del eutéctico. Observaciones adicionales indican que la zona acoplada en tales casos no comienza en el punto eutéctico, sino que comienza a una menor temperatura y a una composición que se desvía hacia el lado del diagrama en que se ubica la fase de menor velocidad de crecimiento, tal como se representa en la Figura 1.10. La zona acoplada se desviará hacia el mismo lado del punto eutéctico en el que se encuentra la fase con la pendiente más pronunciada de la línea de liquidus [29]. Esta observación es especialmente importante para el caso del eutéctico del sistema Fe-C, ya que la pendiente de la línea de liquidus del grafito es mucho más pronunciada que la de la austenita, como se puede observar a partir del diagrama de la Figura 1.1. Esto significa que, en caso de existir una zona acoplada en el sistema Fe-C, la misma debería encontrarse desviada hacia la derecha del punto eutéctico. La discusión de este tema se profundizará en la sección 1.4.



Figura 1.10: Zona acoplada en un sistema asimétrico [29].

1.2.3.2 Eutécticos divorciados

En el caso de los eutécticos divorciados, las dos fases del eutéctico crecen independientemente una de la otra. Esto puede suceder cuando un eutéctico se forma hacia el final de la solidificación de un sistema de dos fases. En tal situación, la segunda fase puede formarse como una única partícula o capa entre las dendritas de la primera fase.

Un caso de eutéctico divorciado que merece especial consideración es el eutéctico entre la austenita y el grafito esferoidal. En este caso, mientras la austenita crece siempre en contacto con el líquido, el grafito esferoidal crece en contacto con el líquido solamente al comienzo de la solidificación. Posteriormente el grafito esferoidal es envuelto por la austenita y el crecimiento de los nódulos se produce sólo por difusión de carbono a través de la austenita sólida [27].

1.2.4 Estructura de solidificación de una aleación metálica solidificada en un molde

Habitualmente, cuando un metal líquido es colado dentro de un molde de geometría simple, se habla de la producción de un "lingote". La estructura de solidificación o "macroestructura" de los lingotes se define por la forma y la distribución de los granos de sólido que se forman. Generalmente se pueden distinguir tres zonas, tal como se muestra en la Figura 1.11.



Figura 1.11: Regiones que se forman en una aleación solidificada en un molde.

En la intercara molde / metal, la velocidad de enfriamiento es más alta debido a la temperatura inicial relativamente baja del molde. Adicionalmente, la superficie del molde puede representar un sitio propicio para la nucleación heterogénea. En consecuencia, en la superficie del molde nuclean muchos granos pequeños que tienen orientaciones aleatorias, lo que da lugar a la formación de una zona equiaxial externa (Zona Chill en la Figura 1.11). Luego, al continuar la extracción de calor a través del molde, los granos de esta zona equiaxial superficial tenderán a crecer paralelos y opuestos al flujo de calor, con morfología dendrítica y brazos alineados en la dirección opuesta al flujo de calor. Sin embargo, no todos los granos estarán orientados cristalinamente en una dirección favorable para su crecimiento. Así algunos granos mejor orientados crecerán más rápidamente y de forma preponderante, lo que lleva a la formación de una zona columnar de mayor tamaño de grano que la zona chill. Durante el crecimiento de la zona columnar se pueden distinguir tres regiones. Estas son el líquido, la zona pastosa (compuesta por líquido más sólido) y la región sólida. La zona pastosa es la región donde se determinan todas las características microestructurales, es decir, la forma, el tamaño y la distribución de las zonas segregadas, de los precipitados y de los defectos de contracción [22, 30].

Luego de la etapa de desarrollo de las dendritas columnares, debido al menor gradiente de temperatura del líquido remanente en el interior de la pieza colada, tal como se explicó en la sección anterior, otras dendritas podrán nuclear y crecer en esta región. Estas dendritas tienden a tomar una forma equiaxial porque su calor latente se extrae radialmente a través del líquido subenfriado que las rodea. La región solidificada que contiene a estos granos dendríticos formados se denomina *zona equiaxial interior* [22, 31]. Se puede ver que, si bien los granos columnares siempre crecen desde las paredes del molde (que actúan como disipador de calor) hacia el interior del mismo en una dirección opuesta a la del flujo de calor, los granos equiaxiales crecen rodeados por líquido subenfriado que actúa como su disipador de calor. Por lo tanto, para el caso de los granos equiaxiales, la dirección de crecimiento y la dirección del flujo de calor son iguales.

1.2.4.1 Transición columnar-equiaxial

De acuerdo a lo expuesto precedentemente, la macroestructura de las fundiciones generalmente consiste de tres zonas bien diferenciadas, que son la zona chill, la zona columnar y la zona equiaxial respectivamente. Estas tres zonas pueden o no estar presentes de manera conjunta en la macroestructura. Cuando una pieza fundida contiene tanto granos columnares como equiaxiales, por lo general la transición columnar-equiaxial (TCE) ocurre en una región relativamente angosta.

Se ha encontrado que la TCE depende de parámetros de colada tales como composición de la aleación, tamaño de la pieza, material y temperatura del molde, temperatura de colada e inoculación [32, 28, 33]. En sus trabajos, Hunt [34] afirma que la TCE ocurre cuando el gradiente de temperatura en el líquido alcanza un valor crítico mínimo. Para gradientes de temperatura por encima del valor crítico la morfología de

grano será columnar, mientras que los gradientes por debajo del crítico provocarán la solidificación de granos equiaxiales. Esto se encuentra en total concordancia con lo ya discutido en la sección 1.2.2 a partir de la Figura 1.7.

En sus trabajos experimentales, Weinberg encontró valores del gradiente crítico de 0,10 °C/mm y 0,13 °C/mm en aleaciones de Sn conteniendo 5 % y 15 % de Pb respectivamente [35], y de 0,06 °C/mm en aleaciones de Al con 3 % de Cu [36].

Más recientemente, Ares y Schvezov [37] llevaron a cabo experimentos de solidificación direccional con aleaciones Al-Zn y encontraron que la TCE no ocurre en un plano agudo, sino más bien en una zona que se encuentra definida por un gradiente de temperatura entre -0,338 °C/mm y 0,167 °C/mm.

El estudio de la TCE en fundiciones de hierro con grafito hasta el día de la fecha no se ha podido efectuar de manera directa, ya que los granos dendríticos primarios no se pueden observar a temperatura ambiente. Los pocos trabajos de este tema se han limitado a usar herramientas ingenieriles como el análisis térmico y dilatometría para relacionar la TCE con el concepto de coherencia dendrítica [38]. Con el advenimiento de la técnica DAAS, que será presentada en la sección 1.3.1, sería de esperar que se pueda estudiar de manera directa la TCE en este material.

1.2.5 Estructura de solidificación en piezas coladas de aleación Aluminio-Silicio

Las aleaciones en base a aluminio constituyen el segundo grupo de materiales colados en importancia luego de las aleaciones ferrosas en cuanto a tonelaje se refiere. Estas aleaciones han ganado un importante espacio en las industrias automotriz y aeronáutica. A continuación, se desarrollarán de manera introductoria algunos fundamentos de la solidificación de las aleaciones Al-Si, las cuales son unas de las aleaciones en base a aluminio más comúnmente empleadas y estudiadas. Los fundamentos que se exponen a continuación para estas aleaciones serán tomados a modo de ejemplo de solidificación de un tipo de aleación colada con eutéctico y serán posteriormente considerados para la discusión respecto a la estructura de solidificación de las fundiciones de hierro con grafito.

El diagrama de fases del sistema binario Al-Si se presenta en la Figura 1.12 [39]. Se trata de un diagrama relativamente simple en el que, a temperatura ambiente, hay muy baja solubilidad del Si en Al y también del Al en Si. El eutéctico se encuentra para una composición de 12,6 % Si y una temperatura de 577 °C.



Figura 1.12: Diagrama de fases de la aleación Al-Si.

A diferencia de lo que ocurre en las fundiciones de hierro con grafito, el tamaño de grano es una característica directamente observable en las aleaciones en base aluminio.

Generalmente es deseable contar con un tamaño de grano pequeño y uniforme para obtener propiedades mecánicas óptimas.

Los granos primarios producidos durante la solidificación de aleaciones de aluminio suelen presentar una estructura columnar muy pronunciada. En aquellos casos en los que la solidificación se produce con poca turbulencia del líquido y, consecuentemente, con un gradiente de temperatura elevado, la totalidad de la pieza puede presentar una estructura de grano columnar. Sin embargo, en condiciones normales, con mayor turbulencia, se reporta que algunas dendritas o brazos de dendrita pueden ser separadas por la convección propia del líquido, incorporándose a éste y favoreciendo así la aparición de una estructura equiaxial en el centro de la pieza tan pronto como el líquido remanente se subenfríe (Figura 1.13) [40]. Para el caso de piezas de Al-Si hipoeutécticas obtenidas mediante experimentos de solidificación unidireccional, se ha encontrado que la transición columnar-equiaxial ocurre en un rango de gradiente de temperatura en la interfase líquido / sólido de entre 0,3 y 0,5 °C/mm aproximadamente [41].



Figura 1.13: Sección transversal de un redondo de 150 mm de diámetro correspondiente a una aleación de aluminio 6063 [40].

En la Figura 1.14 se presentan las microestructuras típicas de algunas aleaciones comerciales Al-Si de composición hipoeutéctica, eutéctica e hipereutéctica. La microestructura de las aleaciones eutécticas o cercanas al eutéctico está conformada por cristales facetados de silicio, cuya morfología puede ser acicular o laminar, que se encuentran dispersos en una matriz de aluminio, el cual crece con una morfología dendrítica. La adición en pequeñas cantidades de algunos modificadores, tales como sodio, calcio y estroncio, puede cambiar la morfología acicular del silicio por otra denominada "fibrosa", la cual es no facetada [42].



Figura 1.14: Microestructuras típicas de aleaciones comerciales Al-Si hipoeutécticas, eutécticas e hipereutécticas. (a) Aleación Al-Si hipoeutéctica tipo A319. (b) Aleación Al-Si eutéctica tipo A339. (c) Aleación Al-Si hipereutéctica tipo A390 [42].

1.3 Técnicas de estudio de la estructura de solidificación de fundiciones de hierro con grafito

Como ya se mencionó en la sección 1.1.1, las fases primarias que se obtienen en las fundiciones de hierro con grafito, luego de la solidificación, son austenita y grafito. Sin embargo, los mecanismos operantes durante la solidificación de estas fases primarias siempre han sido un tema particularmente complejo de estudiar debido a la imposibilidad de observar, a temperatura ambiente y mediante técnicas convencionales, la interacción

existente entre la austenita primaria y el grafito. Esto se debe a que, como ya se dijo en la sección 1.1.2, la microestructura as cast de las fundiciones de hierro con grafito se encuentra caracterizada por una matriz compuesta de ferrita y/o perlita, la cual es el resultado de la transformación en estado sólido de la austenita primaria por debajo de la temperatura eutectoide. Esta transformación enmascara completamente la estructura austenítica primaria. Por esta razón, con el fin de estudiar la morfología de la austenita primaria es necesario aplicar técnicas especiales que retengan la información de la austenita de solidificación, tales como los experimentos de solidificación interrumpida por temple [43, 44, 45] o el austemperizado inmediatamente después de la solidificación (DAAS, del inglés "Direct Austempering After Solidification") [46, 47].

1.3.1 Técnica DAAS

La técnica DAAS permite obtener una estructura ausferrítica a temperatura ambiente a partir de la austenita de solidificación. En la Figura 1.15 se observa el ciclo térmico de la técnica DAAS y se lo compara con el de un austemperizado normal.



Figura 1.15: (a) Ciclo térmico de la técnica DAAS. (b) Ciclo térmico de un austemperizado normal [47].

Como se ve en la Figura 1.15a, durante el DAAS la pieza de fundición de hierro con grafito es extraída del molde aproximadamente a 1000 °C y es introducida en un horno para homogeneizar su temperatura alrededor de los 920 °C durante 30 minutos. Posteriormente se lleva a cabo un austemperizado en un baño de sales a 360 °C durante unos 90 minutos.

Como resultado de la aplicación de la técnica DAAS se obtiene una microestructura con una matriz conformada por agujas de ferrita y austenita retenida, en la cual ésta última mantiene la orientación cristalina definida durante la solidificación. El empleo de una alta temperatura de austemperizado (360 °C) permite maximizar el porcentaje de austenita retenida en las muestras.

Finalmente, luego de efectuar el corte y pulido de las muestras, es posible revelar la estructura de los granos de austenita primaria al efectuar el ataque con un reactivo convencional. La Figura 1.16 muestra una macroestructura de solidificación obtenida luego de aplicar la técnica DAAS y empleando Picral (5 %) como agente para atacar la superficie pulida.



Figura 1.16: Macrografía luego de DAAS y Picral (5 %) [47].

Un ciclo térmico de austemperizado normal (Figura 1.15b) no sería de utilidad para este caso ya que la austenita que presenta este tratamiento se encuentra recristalizada y no guarda relación alguna con la austenita original obtenida durante la solidificación.

1.3.2 Técnicas de ataque con reactivo color

Estas técnicas están basadas en la deposición de capas muy finas (aproximadamente 0,04 a 0,5 μ m) de productos de reacción mediante procesos químicos o electroquímicos, que dan origen a diferentes colores en distintas porciones de la microestructura por efecto de interferencia de la luz. El espesor de las capas, que depende de la composición química en un punto dado de la matriz metálica, determina la coloración. Por este motivo, en el caso de muestras microsegregadas, la diferente concentración de elementos de aleación produce capas de distintos espesores que dan origen a los patrones de coloración en correspondencia con los patrones de microsegregación [48].

La solución más habitualmente empleada para revelar la microsegregación del Silicio en fundiciones de hierro con grafito es el reactivo de Motz, compuesto por 10 g de NaOH, 40 g de KOH, 10 g de ácido pícrico y 50 ml de agua destilada [49].

Correctamente empleado, este reactivo ha demostrado su efectividad para revelar la ubicación de los últimos volúmenes en solidificar (Zonas "LTF", del inglés "Last To Freeze"), pobres en Si, y de las dendritas primarias en fundiciones nodulares (ricas en Si) [50]. Asimismo, la aplicación de esta técnica sobre muestras de fundición laminar y vermicular ha permitido caracterizar la interacción entre la austenita y el grafito en las denominadas "colonias eutécticas" que presentan estos materiales [51, 52, 53].

En la Figura 1.17 se muestra la microestructura de una pieza de fundición nodular atacada mediante esta técnica, en la que las zonas LTF se encuentran contorneadas con color amarillo producto de la menor concentración de Si en dichas regiones.



Figura 1.17: Micrografía resultante luego de efectuar el ataque con reactivo color sobre una muestra de fundición nodular [46].

1.3.3 SEM – EBSD

La técnica de EBSD (*Electron backscatter diffraction*) permite obtener información cristalográfica de muestras pulidas utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM). A medida que el haz de electrones del SEM impacta la superficie de una muestra inclinada, los electrones se dispersan elásticamente por debajo de la superficie. Los electrones difractados forman patrones de Kikuchi en una pantalla fluorescente, lo que permite identificar la orientación cristalina del sólido. Cuando una muestra policristalina es escaneada por el haz de electrones se obtiene información sobre la orientación cristalina en cada punto [54]. Por lo tanto, al escanear una determinada porción de una muestra se revela la morfología de los granos, formados por porciones de igual orientación cristalina.

La técnica de EBSD ha demostrado ser una excelente herramienta para la determinación de la orientación cristalográfica de los granos de austenita en fundiciones de hierro [55, 56], ya que ha permitido verificar que los granos revelados mediante la técnica DAAS efectivamente se corresponden con volúmenes de austenita que tienen una

misma orientación cristalina. En la Figura 1.18 se muestra un mapa de orientación cristalina, obtenido mediante EBSD, correspondiente a una muestra de fundición laminar previamente sometida a la técnica DAAS. Se observa que mediante esta técnica es posible distinguir las regiones de diferente orientación cristalina para la austenita.



Figura 1.18: Mapa EBSD obtenido para una muestra de fundición laminar previamente sometida a la técnica DAAS [55].

1.4 Solidificación de fundiciones de hierro con grafito

1.4.1 Solidificación de fundiciones esferoidales

Los primeros modelos físicos desarrollados para explicar el modo de solidificación de las fundiciones nodulares proceden de trabajos enfocados en llevar a cabo la simulación computacional de la solidificación de este material [57, 58, 59], razón por la cual hacían uso de diversas simplificaciones que facilitaran el modelado numérico. Estos trabajos proponían la nucleación y crecimiento de la fase austenita directamente sobre los nódulos de grafito, habiendo estos nucleado previamente en el líquido, dando así lugar a la formación de unidades cuasi-esféricas de austenita cuyo tamaño se consideraba del orden de los precipitados de grafito, tal como se muestra en la secuencia de solidificación del eutéctico de la fundición nodular mostrada en la Figura 1.19. Debido a que cada unidad o grano de austenita abarca un único nódulo de grafito, este modelo de la solidificación de las fundiciones nodulares recibió posteriormente el nombre de "modelo uninodular".



Figura 1.19: Secuencia de solidificación del eutéctico de la fundición esferoidal de acuerdo al modelo uninodular [47].

Por otro lado, hubo autores que en paralelo empezaron a proponer la nucleación y crecimiento independiente de las fases austenita y grafito a partir del líquido, considerando un crecimiento dendrítico para la austenita [60, 61]. Esto dio lugar a la elaboración de un nuevo modelo físico para la solidificación de las fundiciones nodulares que, para diferenciarlo del anterior, recibió el nombre de "modelo plurinodular". De acuerdo al modelo plurinodular (Figura 1.20), durante la solidificación eutéctica de las fundiciones nodulares se produce la nucleación y crecimiento independiente del grafito y de la austenita. La austenita crece con un patrón dendrítico, y al entrar en contacto con los nódulos de grafito estos son envueltos por los brazos de las dendritas de austenita, momento a partir del cual dichos nódulos no crecen más en contacto con el líquido. El posterior crecimiento de las dendritas de austenita define el tamaño final de los granos de austenita, los que tendrán varios nódulos de grafito en su interior. De ser cierta la hipótesis

del modelo plurinodular, la forma de las regiones LTF en la microestructura de las fundiciones nodulares debería observarse tal como el área roja mostrada en la Figura 1.20c, y no como el área roja que se muestra en la Figura 1.19c.



Figura 1.20: Secuencia de solidificación del eutéctico de la fundición esferoidal de acuerdo al modelo plurinodular [47].

Posteriormente Rivera et al [50] aplicaron técnicas de ataque con reactivo color sobre piezas de fundición nodular para poder localizar las zonas LTF en su microestructura, encontrando así que el patrón de microsegregación resultante evidenciaba que los granos de austenita contenían varios nódulos de grafito en su interior (Comparar la Figura 1.17 con la Figura 1.20c). Esto permitió en primera instancia validar el denominado modelo plurinodular como hipótesis correcta para explicar la solidificación de las fundiciones nodulares.

Sin embargo, este modelo físico tuvo que ser corregido cuando, mediante la aplicación de la técnica DAAS, Boeri y Sikora pudieron revelar por primera vez la macroestructura de solidificación de muestras de fundición nodular [62]. En dichas macroestructuras ellos encontraron que los granos de austenita tenían un tamaño que era varios órdenes de magnitud superior al previsto de acuerdo a la Figura 1.20, ya que los mismos eran en muchos casos visibles incluso a ojo desnudo (ver Figura 1.16). Cada uno de estos granos contenía una vasta cantidad de nódulos en su interior y no sólo unos pocos como se

suponía hasta el momento. Las zonas LTF no necesariamente delimitaban un grano de otro, sino que se las encontraba mayoritariamente en el interior de los grandes granos de austenita.

De esta manera, mediante esta nueva información obtenida a partir del empleo conjunto de las técnicas DAAS y de ataque con reactivo color, fue posible comprender y caracterizar la estructura de solidificación de las fundiciones nodulares de distintas composiciones. Esto ha permitido postular un modelo de solidificación para este tipo de fundiciones que tiene sustento a partir de la evidencia experimental.

El modelo en cuestión (Figura 1.21) propone que la estructura de solidificación de las fundiciones nodulares presenta un patrón dendrítico, tanto para composiciones hipoeutécticas, eutécticas e hipereutécticas. Asimismo, se plantea que la solidificación eutéctica comienza con la nucleación independiente de austenita dendrítica y nódulos de grafito. A medida que la fracción sólida se incrementa, los brazos dendríticos entran en contacto con los nódulos y los envuelven. De esta manera, la austenita se mantendrá en contacto con el líquido circundante, pero no así los nódulos de grafito, cuyo crecimiento posterior se producirá por difusión de carbono desde el líquido hacia los nódulos, a través de la capa de austenita formada. Por su parte, las dendritas de austenita crecerán hasta un tamaño relativamente grande definiendo así el tamaño del grano, por lo que las unidades de solidificación estarán entonces formadas por grandes dendritas de austenita que contienen un gran número de nódulos de grafito en su interior [46, 47].



Figura 1.21: Esquema de solidificación del eutéctico de la fundición esferoidal [63].

1.4.2 Solidificación de fundiciones laminares

A pesar de ser un material relativamente antiguo, todavía hay aspectos importantes de la solidificación de las fundiciones laminares que no se comprenden completamente. Los primeros trabajos de Morrogh y Oldfield en 1959 [64] empleaban dibujos para dar cuenta de la existencia de grandes dendritas de austenita que interactuaban con las células o colonias de grafito laminar formando redes tridimensionales complejas que definían la estructura de solidificación. Uno de estos dibujos se muestra, a modo de ejemplo, en la Figura 1.22.



Figura 1.22: Esquema de una colonia de grafito laminar interactuando con dendritas de austenita, Morrogh y Oldfield (1959) [64].

Más allá de este conocimiento inicial, Oldfield [65] continuó su investigación llevando a cabo experimentos de solidificación interrumpida en fundiciones laminares y obtuvo muestras parcialmente solidificadas que aparentemente mostraban la existencia de unidades de solidificación independientes conformadas por austenita y grafito, denotadas por algunos autores desde entonces como "granos eutécticos". Como los brazos de las dendritas de austenita no eran directamente observables en el plano de pulido de la muestra, varios autores empezaron a especular sobre la existencia de un tipo de austenita que no era de origen dendrítico [66, 67, 68], lo que, de acuerdo a esta especulación, daría lugar a unidades de solidificación como las que se muestran en la Figura 1.23.



Figura 1.23: Representación habitual de las unidades de solidificación de las fundiciones laminares en la forma de "granos eutécticos" [29].

A partir de este momento, se hizo popular la idea de que existían dos tipos diferentes de austenita, es decir, una austenita dendrítica que es el resultado de la solidificación proeutéctica, y una austenita no dendrítica producida durante el crecimiento cooperativo de esta fase con el grafito en el eutéctico [69]. Varios autores entonces empezaron a intentar explicar qué condiciones favorecían el crecimiento de uno u otro tipo de austenita en las fundiciones laminares.

Hillert, en sus discusiones acerca del conocimiento actual de la solidificación de las fundiciones laminares [70], señaló que los primeros experimentos de solidificación interrumpida mostraron que la solidificación de las fundiciones laminares comienza con la precipitación de dendritas de austenita, las cuales interactúan con los precipitados de grafito para entonces formar unidades cuasi esféricas llamadas células o colonias [71, 72]. Pero este autor también señala que a medida que aumenta el CE, el grafito debe ser la primera fase en precipitar y las dendritas de austenita no deberían formarse, dando así lugar a una solidificación en forma de granos eutécticos tal como la representada en la Figura 1.23. Sin embargo, se debe destacar que los estudios experimentales de este tema encuentran dendritas de austenita para CE tan altos como 5,2 % [73].

Asimismo, Fredriksson [74, 29] describió la solidificación del eutéctico formado por grafito tipo A y austenita en las fundiciones laminares como un eutéctico degenerado, en el que la austenita crece como dendritas. Como consecuencia de las diferentes velocidades de crecimiento del grafito laminar y de la austenita durante la solidificación, la zona acoplada del eutéctico Fe-C es asimétrica, tal como se muestra en la Figura 1.24.



Figura 1.24: Esquema de la zona de crecimiento acoplado en la fundición laminar de acuerdo a Fredriksson [74, 29]. El tamaño de la zona acoplada (área sombreada) cambia en función de las velocidades de crecimiento de cada fase.

En la década de 1980 [49], el advenimiento de las técnicas de ataque color descriptas en la sección 1.3.2 permitió revelar las primeras y últimas regiones en solidificar en la microestructura de las fundiciones de hierro con grafito. Gracias a esta herramienta fue posible identificar claramente las unidades eutécticas observadas por primera vez por Oldfield, así como los ejes primario y secundario de las dendritas de austenita [50]. Sin embargo, los resultados de estas micrografías a color no pudieron determinar si las dendritas de austenita y las unidades eutécticas eran parte de una misma unidad de solidificación o si se producían mediante procesos separados de nucleación y crecimiento.

En la década del 2000, la técnica DAAS permitió obtener información clave sobre la solidificación de las fundiciones de hierro con grafito. La existencia de grandes granos de austenita visibles a ojo desnudo, a veces con una marcada transición columnar-equiaxial, pudo ser comprobada gracias a esta herramienta (Figura 1.25) [51]. Estos grandes granos se encontraban presentes en la macroestructura de las fundiciones laminares independientemente del valor del CE.



Figura 1.25: Macroestructura de solidificación de muestra de fundición laminar revelada mediante la técnica DAAS [51].

De esta manera, así como ocurrió en el caso de las fundiciones esferoidales, los resultados obtenidos tanto por medio de la técnica DAAS como por ataque con reactivo color dieron sustento experimental a una nueva explicación de la solidificación de las fundiciones laminares [51, 55]. Esta explicación propone que para las fundiciones laminares la solidificación eutéctica comienza con la nucleación y el crecimiento de forma independiente de dendritas de austenita y de grafito en forma de láminas. A medida que crecen las dendritas, éstas interactúan con las láminas de grafito, conformando unidades de solidificación que se pueden describir como granos de austenita con una subestructura dendrítica que contienen una gran cantidad de unidades de grafito laminar en su interior. Este mecanismo también se ha propuesto para explicar la solidificación de las fundiciones laminares hipo e hipereutécticas [75, 76]. A diferencia de la fundición esferoidal, en la que el grafito es rápidamente encapsulado por los brazos de austenita, en la fundición laminar el grafito y la austenita forman "células" o "colonias" eutécticas en las que ambas fases crecen en contacto con el líquido y presentan un crecimiento

cooperativo [55]. Esta propuesta establece que la austenita que interactúa con el grafito en las colonias eutécticas es la proveniente de los brazos dendríticos que existían antes de que se dé el crecimiento cooperativo de ambas fases. De esta manera, la existencia de un nuevo evento de nucleación de austenita durante el eutéctico queda descartada de acuerdo a este modelo [77]. La Figura 1.26 esquematiza el modo de solidificación descripto.



Figura 1.26: Esquema de la solidificación eutéctica de la fundición laminar [55].

La explicación anterior es la actualmente aceptada para describir la solidificación de las fundiciones laminares hipoeutécticas. Sin embargo, para el caso de las fundiciones laminares eutécticas e hipereutécticas, varios autores se mostraron reacios a aceptar que toda la austenita presente en las fundiciones laminares de estas composiciones proviniese de las dendritas primarias y continuaron insistiendo en la existencia de austenita no dendrítica en las unidades eutécticas [29, 78, 79]. Quizás esto fue promovido por la consideración de la literatura clásica previa al 2000 [67, 68], cuando la técnica DAAS aún no se había desarrollado, y aún no había evidencia de los grandes granos de austenita tales como los revelados en la Figura 1.25.

De esta manera, en la actualidad todavía existen algunas controversias importantes relacionadas con el mecanismo de solidificación de las fundiciones laminares, ya que, en línea con los comentarios de los trabajos clásicos de Hillert, Stefanescu y Angus [67, 80, 70] algunos otros trabajos actuales también establecen que la austenita puede crecer con una morfología no dendrítica para el caso de composiciones eutécticas e hipereutécticas [2]. En estos casos, la solidificación de las fundiciones laminares a menudo se describe como dominada por la presencia de colonias o células eutécticas, considerando estas como arreglos aproximadamente esféricos de austenita y grafito que pueden nuclear como unidades independientes en el líquido, tal como ya se mostró esquemáticamente en la Figura 1.23. Algunos de estos estudios incluso no hacen ninguna referencia a la presencia e influencia de las dendritas de austenita, afirmando que a partir de cada núcleo austenítico se forma una única célula eutéctica [78].

Recientemente, Stefanescu [81, 82] ha propuesto una explicación más avanzada de la solidificación de las fundiciones laminares en un trabajo que intenta conciliar la evidencia experimental obtenida a partir de la aplicación de la técnica DAAS (Figura 1.25), con la clásica representación de la solidificación presentada en la Figura 1.23. Esta teoría afirma que todas las células eutécticas nuclearán y crecerán como unidades independientes principalmente en el líquido, pero además reconoce la presencia de una cantidad limitada de austenita primaria que puede solidificar independientemente de las células eutécticas, dependiendo de la velocidad de enfriamiento. De esta manera Stefanescu denomina a las células o colonias eutécticas como "granos eutécticos" y afirma que en las fundiciones laminares eutécticas e hipereutécticas solidificadas a bajas tasas de enfriamiento, tales como las obtenidas en la zona equiaxial central de cualquier pieza fundida, estas unidades eutécticas deberían conformar granos independientes cuya orientación cristalográfica difiere de la del grano primario de austenita. Este razonamiento lleva a la conclusión de que debería haber pequeños granos eutécticos (tales como los que se presentan en la Figura 1.23), de diferente orientación cristalográfica, ubicados dentro de los grandes granos de austenita observados a simple vista luego de la aplicación de la técnica DAAS

(Figura 1.25). La Figura 1.27 describe esquemáticamente el mecanismo de solidificación propuesto por Stefanescu.



Figura 1.27: Esquema de solidificación propuesto por Stefanescu para las fundiciones laminares eutécticas [81, 82].

De la comparación de los modelos presentados en la Figura 1.26 y en la Figura 1.27 surge que actualmente hay una clara discrepancia en la literatura que explica el modo de solidificación de las fundiciones laminares eutécticas e hipereutécticas. Dicha discrepancia radica fundamentalmente en la consideración o no de la existencia de granos eutécticos de austenita de origen no dendrítico. Por un lado, el modelo de la Figura 1.26 considera que la austenita que crece en las colonias eutécticas proviene de las dendritas de austenita primaria, por lo que las colonias tendrán la misma orientación cristalina que la dendrita de la cual se originaron. Por otro lado, el modelo de la Figura 1.27 afirma que las colonias son parte de un nuevo evento de nucleación que ocurre durante el eutéctico,

por lo cual las colonias conforman un grano eutéctico independiente, con una orientación cristalina diferente a la de la austenita primaria.

1.4.3 Solidificación de fundiciones vermiculares

La cantidad de información disponible en la literatura con relación al modo de solidificación de la fundición vermicular es notoriamente más escasa que la de las otras dos fundiciones de hierro con grafito mencionadas precedentemente. Para el caso de la fundición vermicular no hay estudios de su macroestructura de solidificación, mientras que los estudios de microsegregación son escasos.

Los mayores avances en cuanto a la comprensión de la solidificación de este material se lograron a partir de estudios de solidificación interrumpida por temple. Loper et al [14, 83] llevaron a cabo estudios de este tipo, determinando que en las fundiciones vermiculares el grafito precipita inicialmente en una forma esférica que se degenera durante la solidificación eutéctica y posteriormente se convierte en grafito vermicular. Esta es la explicación más comúnmente aceptada en la bibliografía para establecer el origen del grafito vermicular.

Mampaey [84] también empleó la técnica de solidificación interrumpida sobre fundiciones vermiculares, encontrando que durante la solidificación eutéctica algunas de las puntas de las partículas de grafito vermicular permanecen en contacto directo con el líquido. Este hallazgo sugiere que la austenita y el grafito vermicular presentan un crecimiento cooperativo o acoplado, de manera análoga a lo establecido para la fundición laminar en la sección 1.4.2.

Otras observaciones han sugerido que en el caso de las fundiciones vermiculares es la austenita la fase liderante durante el crecimiento cooperativo con el grafito vermicular, a diferencia de lo que ocurre en las fundiciones laminares en las que es el grafito la fase que se adelanta más hacia al líquido durante el crecimiento cooperativo. En algunos casos, la austenita se adelanta hasta un punto tal que sólo un pequeño canal conecta la punta del grafito vermicular con el líquido, particularmente durante las últimas etapas de la solidificación [85].

Recientemente, Vazehrad et al [53, 86] han empleado ataque con reactivo color como herramienta para caracterizar la microestructura de las fundiciones vermiculares. Mediante su estudio pudieron determinar que existen dos tipos diferentes de nódulos de grafito que coexisten en la microestructura con el grafito vermicular. Estos dos tipos diferentes de nódulos difieren en su tamaño y patrón de microsegregación circundante. Sus observaciones indican que el grupo de nódulos de mayor tamaño ha crecido en las primeras instancias de la solidificación, mientras que el grupo de nódulos de menor tamaño ha crecido en las regiones intradendríticas correspondientes a las LTF.

Como se observa de la presente revisión bibliográfica, las fundiciones vermiculares presentan alto grado de similitud con las fundiciones laminares en algunos de los aspectos principales de su mecanismo de solidificación. Por este motivo, sería de esperar que al dar respuesta a los interrogantes planteados en cuanto al mecanismo de solidificación de las fundiciones laminares se logre también encontrar información vital para comprender la solidificación de las fundiciones vermiculares.

1.5 Relación entre estructura de solidificación y cavidades de contracción en fundiciones de hierro con grafito

1.5.1 Origen y clasificación de las cavidades de contracción

La transformación de fase que sufre el metal durante la solidificación y el posterior enfriamiento está acompañada por cambios de volumen, en general contracciones, que pueden generar defectos en las piezas coladas. Tales defectos tienen consecuencias negativas en la economía de la producción de estos materiales, que van desde elevados costos de retrabajado hasta el descarte de la pieza. Para obtener piezas de alta resistencia mecánica y elevada confiabilidad en servicio, es crítico asegurar que sean estructuralmente sanas.

El metal en estado líquido ocupa un volumen mayor que en estado sólido, siendo éste un problema importante a la hora de colar el metal en un molde.

Hay tres diferentes tipos de contracciones que deben ser contempladas para obtener una pieza libre de cavidades de contracción, las cuales son ilustradas en la Figura 1.28. Las mismas son la contracción en estado líquido, la contracción durante la solidificación y la contracción en estado sólido [87].



Figura 1.28: Contracciones del metal al enfriarse y solidificar [87].

A medida que disminuye la temperatura, el metal en estado líquido se contrae, reduciendo su volumen linealmente. En procesos de colada la contracción del líquido no genera grandes inconvenientes, ya que el líquido que compensa esta reducción en volumen puede ser provisto sin dificultad mediante alimentadores, los cuales son volúmenes de metal líquido dispuestos de modo de compensar las contracciones del metal que se enfría dentro de la cavidad del molde correspondiente a la pieza, mediante la alimentación de nuevo líquido.

En cambio, la compensación o control de la contracción durante la solidificación es bastante más compleja. La reposición o alimentación del volumen de metal que se contrae mediante el flujo de líquido a través de los canales de alimentación es un problema difícil de resolver. Si no se logra esta realimentación, se desencadena la presencia de porosidad como resultado de la nucleación y crecimiento de poros o cavidades.

La etapa final de la contracción en el estado sólido puede causar otra serie problemas. A medida que la temperatura disminuye, la pieza tiende a reducir su tamaño. Esta reducción se puede ver limitada por el molde, o por partes de la misma pieza que hayan solidificado anteriormente y que no permiten una contracción libre. Esto podría conducir a una deformación plástica de la pieza, y a dificultades para predecir la sobredimensión de la misma a fin de obtener las dimensiones finales requeridas. La restricción del molde durante la contracción de estado sólido también puede conducir a problemas más localizados tales como desgarramiento o agrietamiento en caliente de la pieza colada.

Stefanescu [88, 89] clasifica las cavidades de contracción en tres categorías: rechupes concentrados, macrorrechupes dispersos y microrrechupes dispersos o microporosidades.

Los rechupes concentrados se forman debido a la contracción del líquido durante el enfriamiento y al cambio de fase. Pueden ser abiertos a la atmósfera o localizarse en el interior de la pieza colada. Por pieza colada nos referimos al volumen completo de la cavidad del molde que se llena con metal líquido. Esta incluye a la pieza deseada y al denominado "sistema de alimentación", que tiene por objeto posibilitar un correcto

58

llenado y la producción de una pieza sana. Usualmente los rechupes concentrados son previstos por el diseñador, quien con su diseño dirige la solidificación de forma tal que estos defectos se formen en los alimentadores o mazarotas del sistema de alimentación, y no en la pieza propiamente dicha. De esta manera, estos defectos no ocasionan problemas porque son descartados durante la separación de la pieza del sistema de colada y alimentación.

Los macrorrechupes dispersos generalmente aparecen en zonas aisladas de la pieza o como cavidades irregulares interconectadas, producto de la falta de alimentación durante la solidificación. Comúnmente se localizan en los "centros térmicos" o porciones de la pieza que solidifican más lentamente. Pueden ser observados a ojo desnudo luego de seccionar la pieza, ya que presentan tamaños del orden del milímetro. Las paredes de estos tipos de defectos son rugosas y contornean la estructura de las dendritas de austenita. Estos defectos también pueden ser eliminados por medio de adecuados diseños de mazarotas o montantes.

Los microrrechupes dispersos presentan dimensiones del orden de los micrones y se encuentran generalmente dispersos en la pieza. Usualmente se forman entre las colonias eutécticas o brazos de dendritas hacia el final de la solidificación. Solamente pueden ser observados con el uso de microscopios. Stefanescu plantea que el origen de los microrrechupes es complejo y es resultado de la incapacidad de alimentación, combinado con la reyección de gas desde el líquido durante la solidificación [88]. Por estas razones, los microrrechupes son difíciles de eliminar con prácticas comunes de fundición, particularmente en fundiciones de hierro hipoeutécticas.

Si bien se presume que en las fundiciones de hierro con grafito los microrrechupes pueden afectar las propiedades mecánicas de las piezas coladas de la misma manera que

59

lo hacen los macrorrechupes dispersos, actualmente existe un desconocimiento del umbral a partir del cual el tamaño y ubicación de estas microcavidades comienzan a producir un detrimento evidente en las propiedades mecánicas.

La presencia de microporosidad en piezas coladas constituye un problema multivariable de compleja resolución. Para evitar la presencia de microcavidades, es imprescindible primero comprender su proceso de formación durante la solidificación del metal.

1.5.2 Cavidades de contracción en fundiciones de hierro con grafito

Las fundiciones de hierro con grafito que incluyen carbono a partir de 3,6 % presentan un aumento en el volumen del sólido respecto del líquido que le da origen, en contraposición con la conducta esperada en la mayoría de las aleaciones metálicas. Este efecto se debe a que la solidificación involucra la precipitación de dos fases, la austenita y el grafito. El grafito posee baja densidad, y, de esta manera, compensa y aún supera la contracción experimentada al precipitar austenita. Este fenómeno se denomina *expansión grafítica*, y se encuentra representado en la Figura 1.29. Esta expansión grafítica disminuye en cierta medida la alimentación extra necesaria, ya que compensa la contracción debida al enfriamiento. Este fenómeno no se da en fundiciones blancas donde se obtiene cementita y no grafito [87].



Figura 1.29: Cambio volumétrico vs carbono equivalente [87].

Sin embargo, la expansión grafítica no logra resolver completamente el problema de las microcavidades de contracción en las fundiciones de hierro con grafito. Esto se debe a que, durante la solidificación, mientras el volumen sólido se expande, muchas regiones con líquido remanente quedan despresurizadas, favoreciendo así la formación de cavidades en dichas zonas. La forma de la geometría y la extracción de calor afectan la manera en que se desarrolla la solidificación y por tal motivo la expansión grafítica puede no alcanzar algunas áreas ubicadas entre los brazos dendríticos, las cuales son difíciles de alimentar al expandirse el material sólido [90].

De esta manera, el aprovechamiento de la expansión grafítica será diferente dependiendo de la morfología de las fases sólidas durante la solidificación. Las fundiciones laminares eutécticas presentan una zona pastosa (coexistencia de líquido y sólido) relativamente angosta, y se produce una importante "piel" de sólido en las paredes del molde, tal como se muestra en el esquema de la izquierda de la Figura 1.30. Al avanzar la solidificación, esta piel aumentará su espesor hacia el interior del molde, evitando que la expansión grafítica sea transmitida al molde. Por esta razón, se ejercerá una presión

considerable hacia el interior de la pieza colada una vez que los canales de alimentación de la mazarota se cierren. Además, debido al hecho de que la zona pastosa es relativamente angosta, la alimentación de líquido ocurrirá fácilmente, por lo que no es de esperar que en las fundiciones laminares aparezcan las microcavidades de contracción, sino hasta las etapas más tardías de la solidificación [88].



Figura 1.30: Diferencias entre la zona pastosa de la fundición laminar (más angosta) y la de la fundición esferoidal (más ancha) y su influencia en la formación de microcavidades de contracción [89].

Por otro lado, tal como se representa esquemáticamente en la parte derecha de la Figura 1.30, las fundiciones nodulares eutécticas generalmente solidifican con una zona pastosa mucho más grande, lo que da lugar a una casi nula formación de piel de sólido en contacto con el molde. De esta manera, la mayor parte de la presión resultante de la expansión grafítica es transferida al molde, y se ejerce muy poca presión hacia el interior de la pieza colada. Por este motivo, se produce una expansión neta de la cavidad del molde, a menos que este sea lo suficientemente rígido, lo que anula los beneficios de la expansión grafítica. Así, en las fundiciones esferoidales es más probable que se formen bolsillos aislados de líquido sobre el final de la solidificación, algunos de los cuales podrán dar lugar a microcavidades de contracción una vez que la solidificación se complete [88, 91, 92, 93].

Debido a la importancia tecnológica de comprender la formación de microcavidades en las fundiciones esferoidales, distintos trabajos se orientaron a relacionar este fenómeno con el mecanismo de solidificación de este material descripto en la sección 1.4.1 [94, 95, 56, 63]. A partir de la aplicación de la técnica DAAS sobre piezas de fundición esferoidal con presencia de defectos se pudo establecer que las microcavidades de contracción dispersas se ubican mayoritariamente en el interior de los granos dendríticos de austenita, tal como se muestra en las partes izquierda y central de la Figura 1.31. Esta nueva información refuta la idea anterior de que los defectos se formaban en los bordes entre diferentes granos de austenita [96]. Asimismo, al analizar microscópicamente las regiones con porosidad luego del ataque con reactivo color (como se muestra con flechas blancas en la parte derecha de la Figura 1.31), se observa que estas se forman en coincidencia con las últimas regiones en solidificar (zonas LTF) en el interior de cada grano de austenita.



Figura 1.31: A la izquierda, macroestructura de solidificación de pieza de fundición nodular con presencia de cavidades de contracción. A la derecha, micrografías de algunas regiones con defectos de contracción luego del ataque color [63].

A diferencia de lo reportado para fundiciones esferoidales, el proceso de formación de cavidades de contracción en el caso de las fundiciones laminares y vermiculares no ha sido estudiado detalladamente hasta el momento. Este es un tema central en este estudio doctoral. Es esperable que los estudios de la macro y microestructura de solidificación de las fundiciones laminares y vermiculares y su relación con el tamaño y localización de las microcavidades de contracción conduzcan a nuevos conocimientos que permitan comprender la formación de estos defectos y evitar así su aparición.

1.6 Modelado computacional del proceso de colada

La simulación del proceso de fundición se desarrolló inicialmente en universidades a partir de principios de los años 70, principalmente en Europa y en los Estados Unidos, y se considera la innovación más importante en la tecnología de la fundición en los últimos 50 años. Desde finales de los años 80, existen programas comerciales que hacen posible que las plantas fundidoras obtengan una nueva visión de lo que sucede dentro del molde durante el proceso de solidificación y enfriamiento [97].

La simulación computacional del proceso de colada utiliza métodos numéricos para determinar la sanidad, macroestructura y a menudo las propiedades de los componentes colados. Para esto se modela el flujo de fluidos durante el llenado del molde, la transferencia de calor, el cambio de estado durante la solidificación y, en algunos casos, los cambios de fase durante el enfriamiento posterior a la solidificación. Esto proporciona una predicción cuantitativa de las propiedades mecánicas de la pieza, de la presencia y ubicación de cavidades de contracción, de las tensiones de origen térmico y la distorsión de la pieza, entre otros. Actualmente estas simulaciones pueden describir con buena aproximación la calidad de un componente colado por adelantado antes de que comience su producción. Así, el sistema de colada puede optimizarse para brindar las propiedades de los componentes requeridos. Esto trae beneficios más allá de una reducción en el muestreo previo a la producción, ya que el diseño preciso del sistema completo de fundición también conduce a ahorros de energía, material y herramientas.

Los distintos softwares disponibles apoyan al usuario en el diseño de componentes, la determinación de la práctica de fusión y el método de colada a través de la fabricación de modelos y moldes, tratamiento térmico y acabado. Esto ahorra costos a lo largo de toda la ruta de fabricación de la pieza fundida. Sin embargo, el desarrollo de modelos numéricos cada vez más precisos requiere de un conocimiento acabado del proceso de solidificación. Muchos de los modelos actuales recurren a aproximaciones ingenieriles para el cálculo de la solidificación, perdiendo así contacto con el proceso físico real. Este estudio de tesis doctoral provee información del proceso de solidificación de fundiciones de hierro con grafito que podrán ser incorporados a los modelos matemáticos con una potencial mejora en su capacidad predictiva.

1.7 Conclusiones de la revisión bibliográfica

La revisión bibliográfica efectuada permite concluir que aún existen importantes vacancias en el conocimiento del proceso de solidificación de las fundiciones de hierro con grafito. En particular, pueden señalarse los siguientes aspectos:

 Discrepancias respecto al origen y morfología de crecimiento de la austenita en las fundiciones laminares eutécticas e hipereutécticas, y en cuanto a la formación o no de granos eutécticos en este material.

- Desconocimiento parcial del modo de solidificación de las fundiciones vermiculares, por falta de trabajos que investiguen de manera conjunta su macro y microestructura de solidificación.
- Desconocimiento del fenómeno de transición columnar-equiaxial en las fundiciones laminares, vermiculares y esferoidales, debido a que sólo recientemente se ha hecho posible visualizar la macroestructura de solidificación de estos materiales.
- Falta de información referente a la relación entre la estructura de solidificación y la ubicación de las microcavidades de contracción en las fundiciones laminares y vermiculares.
OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO DE TESIS

Las conclusiones de la revisión bibliográfica dan sustento a los siguientes objetivos para el presente trabajo de tesis doctoral:

- Estudiar el mecanismo de solidificación de las fundiciones de hierro con grafito laminar y vermicular, con especial énfasis en el análisis de la morfología y estructura de la austenita primaria.
- Determinar la existencia o no de granos eutécticos de austenita de origen no dendrítico en las fundiciones laminares de composición eutéctica e hipereutéctica.
- Determinar el modo de solidificación de la fundición vermicular a partir de evidencia experimental concreta y relacionarlo con la formación de microcavidades de contracción en este material.
- Caracterizar la transición columnar-equiaxial en las fundiciones de hierro con grafito laminar y vermicular.

2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se describe la metodología experimental general utilizada para el desarrollo de esta tesis doctoral. La metodología particular de los distintos experimentos y análisis efectuados será descripta en los capítulos siguientes.

2.1 Modelos

En el desarrollo de las coladas experimentales de esta tesis doctoral se emplearon dos modelos de piezas diferentes, los cuales se diseñaron con objetivos específicos y son descriptos a continuación.

2.1.1 Modelo A

El primer modelo empleado para las coladas experimentales (Modelo A) consiste de una esfera de 60 mm de diámetro a la que se añadió una cresta de 10 mm de espesor para generar regiones de mayor velocidad de enfriamiento en dicho borde. Esta geometría fue adoptada con el objetivo de tener una región con muy baja velocidad de enfriamiento en el centro de la pieza y hacer posible el análisis de la estructura de solidificación en esa región. La Figura 2.1 muestra el modelo diseñado en dos vistas a 90 grados entre sí.



Figura 2.1: Vistas del Modelo A, conformado por una esfera de 60 mm de diámetro con una cresta exterior de 10 mm de espesor.

2.1.2 Modelo B

El segundo modelo empleado para las coladas experimentales (Modelo B) corresponde a un patrón previamente diseñado para estudiar la relación entre la estructura de solidificación y las cavidades de contracción en piezas de fundición nodular [63]. El mismo se compone de tres volúmenes que se pueden manejar por separado después del corte. La Figura 2.2 presenta un esquema del modelo diseñado, indicando los tres volúmenes denominados como V1, V2 y V3.

En este trabajo de tesis este modelo se empleó con el objetivo de hacer posible un análisis de la relación entre la estructura de solidificación y las cavidades de contracción en piezas de fundición vermicular. Además, como este modelo tiene la particularidad de presentar un amplio rango de velocidades de enfriamiento, se decidió adoptarlo para estudiar el fenómeno de transición columnar-equiaxial tanto en fundiciones vermiculares como laminares.



Figura 2.2: Vista del Modelo B indicando los tres volúmenes que lo conforman.

2.2 Coladas

Las coladas experimentales para esta tesis doctoral se llevaron a cabo en la planta piloto de fundición de la División Metalurgia de INTEMA, utilizando un horno de inducción de media frecuencia de 50 kg de capacidad.

Se efectuaron un total de seis coladas de fundición laminar y vermicular empleando los modelos descriptos en la sección anterior. Adicionalmente se agregó una colada de fundición esferoidal para la discusión del Capítulo 5. La Tabla 2.1 detalla el material colado y el tipo de piezas producidas en cada caso.

Colada	Material colado	Piezas coladas	Capítulo en que se emplea
L1	Fundición laminar eutéctica	Modelo A	Cap. 3
L2	Fundición laminar hipereutéctica	Modelo A	Cap. 3
L3	Fundición laminar altamente hipereutéctica	Modelo A	Cap. 3
V1	Fundición vermicular eutéctica	Modelo B	Cap. 4
V2	Fundición vermicular hipereutéctica	Modelo B	Caps. 4 y 5
L4	Fundición laminar hipoeutéctica	Modelo B	Cap. 5
E1	Fundición esferoidal hipoeutéctica	Modelo B	Cap. 5

Tabla 2.1: Detalle de las coladas efectuadas para el presente trabajo.

Para el tratamiento de nodularización de las fundiciones vermiculares (coladas V1 y V2) se añadió 0,6 % en peso de FeSiMg(6%Mg) a través de un tratamiento tipo sándwich, colocando el nodulizante en el bolsillo de una cuchara de tratamiento de 30 kg. En cuanto a la inoculación, en todas las coladas de fundición laminar y vermicular la misma se efectuó "in-stream" con 0,5 % en peso de FeSi(75%Si).

Por su parte, para la colada de fundición esferoidal E1 se empleó nuevamente un tratamiento tipo sándwich para llevar a cabo el tratamiento de nodularización, pero en este caso añadiendo 1,6 % en peso de FeSiMg(9%Mg) como nodulizante. Además, en este caso la inoculación se efectuó "in-stream" con 0,65 % en peso de FeSi(75%Si).

Se utilizó un procedimiento de fusión estándar para todas las coladas. Una vez fundido el metal, se ajustó la composición química y se elevó la temperatura hasta 1500°C, manteniendo el metal líquido a esa temperatura durante 10 minutos. La temperatura de colada fue de 1400 °C. Se emplearon moldes de arena ligada con resina.

2.3 Composición química

.

La Tabla 2.2 indica la composición química de cada colada producida medida con un espectrómetro de emisión óptica BAIRD DV6 perteneciente al laboratorio de análisis

químico de la DMI. En todos los casos se agregaron pequeñas cantidades de Cu y Ni, ya que estos elementos de aleación son necesarios para proporcionar la austemperabilidad necesaria para llevar a cabo el tratamiento DAAS. Adicionalmente, en algunas coladas se añadió Mo con el mismo propósito.

Tabla 2.2: Composición química de cada colada efectuada. Los valores se presentan en porcentaje en peso. CE = Carbono Equivalente.

Colada	%CE	%C	%Si	%Mg	%Mn	%Cu	%Ni	%Mo	%S	%P
L1	4,24	3,25	2,96		0,48	0,67	0,48	0,02	<0,05	<0,05
L2	4,67	3,75	2,75		0,45	0,65	0,79	0,21	<0,05	<0,05
L3	5,23	4,30	2,79		0,45	0,65	0,80	0,21	<0,05	<0,05
V1	4,29	3,38	2,74	0,020	0,17	0,97	0,66	0,02	<0,05	<0,05
V2	4,58	3,53	3,15	0,015	0,18	1,02	0,78	0,02	<0,05	<0,05
L4	3,91	3,04	2,62		0,16	0,87	1,24	0,02	<0,05	<0,05
E1	3,93	3,01	2,76	0,053	0,13	0,85	0,53	0,02	<0,05	<0,05

2.4 Tratamiento DAAS

La técnica DAAS presentada en el apartado 1.3.1 se aplicó sobre todas las muestras coladas para revelar su macroestructura de solidificación. El ciclo térmico empleado se describe en la Figura 2.3.



Figura 2.3: Ciclo térmico del procedimiento DAAS.

Después del llenado de los moldes y una vez que la solidificación del metal en los mismos (puntos 1 y 2 en la Figura 2.3) se ha completado, las piezas coladas fueron desmoldadas cuando su temperatura mínima alcanzó aproximadamente 950 °C (punto 3), y se transfirieron inmediatamente a un horno a 920 °C, donde se mantuvieron durante 30 minutos para permitir la homogenización de su temperatura (punto 4). Transcurrido este lapso, las piezas fueron sometidas a un tratamiento de austemperizado en un baño de sales fundidas a 360 °C durante 90 minutos (punto 5). Finalmente, las piezas se dejaron enfriar a temperatura ambiente (punto 6).

2.4.1 Determinación del tiempo para el desmoldeo en caliente

Para revelar correctamente la macroestructura de solidificación mediante la aplicación de la técnica DAAS es necesario determinar el tiempo adecuado para efectuar el desmoldeo en caliente (paso 3 en la Figura 2.3) una vez que las piezas han sido coladas en los moldes. La determinación del tiempo adecuado es crucial ya que, si se deja enfriar demasiado tiempo la pieza en el molde, la austenita primaria sufrirá la transformación eutectoide, dando lugar a la formación de perlita y/o ferrita, y perdiendo así la posibilidad de observar la estructura de solidificación ya que la transformación eutectoide la enmascara por completo. Por otro lado, si el desmoldeo en caliente se lleva a cabo sin esperar el tiempo mínimo necesario, puede ocurrir que la pieza no esté completamente sólida y que la misma se pierda al abrir el molde o termine de solidificar durante el desmoldeo o permanencia en el horno de homogenización, generando condiciones de solidificación diferentes a las esperadas en cada diseño.

Por estas razones, es necesario determinar con exactitud el tiempo correcto para efectuar el desmoldeo en caliente. El tiempo correcto será aquel para el cual la pieza esté completamente sólida y ninguno de sus puntos alcance la temperatura de la transformación eutectoide.

Con el fin de determinar el tiempo correcto para el desmoldeo en caliente de los modelos A y B, se llevaron a cabo simulaciones computacionales del llenado y solidificación del metal líquido en ambos modelos empleando el software de simulación del proceso de colada MagmaSoft, del cual la Div. Metalurgia del INTEMA dispone de una licencia de uso académico. Los cálculos se presentan a continuación, mientras que la validación que asegura la correspondencia de estos con la realidad se presentará en la sección 2.8.

2.4.1.1 Determinación del tiempo para el desmoldeo en caliente del Modelo A

Empleando el software MagmaSoft sobre la pieza del Modelo A se determinó la evolución de la temperatura y de la fracción de líquido en la pieza en función del tiempo. La Figura 2.4 muestra que para un tiempo de 340 s ya se formó una cáscara superficial de sólido que permite evitar que la pieza se pierda al abrir el molde, por lo que ese valor será adoptado como el tiempo mínimo para efectuar el desmoldeo de la pieza. Por otro

lado, la Figura 2.5 indica que para un tiempo de 500 s el punto más frío se encuentra cercano a los 950 °C, por lo que se adopta este tiempo como el límite máximo para efectuar el desmoldeo. Cabe destacar que, si bien puede haber otros puntos de la pieza que en ese instante se encuentren a una temperatura más baja, los mismos no resultan de importancia para el presente análisis. De esta manera, al analizar estos resultados entregados por el software, se decidió que el tiempo más adecuado para efectuar el desmoldeo en caliente es a los 420 s luego de haber sido colado el metal en el molde, con un margen de \pm 80 s.



Figura 2.4: Fracción de líquido en la pieza del Modelo A a los 340 s de haber colado el metal en el molde.



Figura 2.5: Distribución de temperatura en la pieza del Modelo A a los 500 s de haber colado el metal en el molde.

2.4.1.2 Determinación del tiempo para el desmoldeo en caliente del Modelo B

Siguiendo la misma metodología explicada en la sección anterior, al efectuar el análisis de la evolución de la fracción de líquido en la pieza del Modelo B, se encontró que para un tiempo de 160 s ya es posible contar con una corteza sólida que evite que la pieza se pierda durante el desmoldeo (Figura 2.6), por lo que se considera este instante como el tiempo mínimo para efectuar el desmoldeo en caliente de esta pieza. Por otro lado, la Figura 2.7 indica que para un tiempo de 200 s se observa que el punto más frío se halla cercano a los 950 °C, razón por la cual se adopta este tiempo como el límite máximo para efectuar el desmoldeo en caliente. Por estos motivos, se adoptó un tiempo de desmoldeo de 180 s con un margen de ± 20 s para el caso de las piezas del Modelo B.



Figura 2.6: Fracción de líquido en la pieza del Modelo B a los 160 s de haber colado el metal en el molde.



Figura 2.7: Distribución de temperatura en la pieza del Modelo B a los 200 s de haber colado el metal en

el molde.

2.5 Preparación metalográfica

Para la observación metalográfica, todas las probetas que fueron sometidas al tratamiento DAAS fueron cortadas en su sección media y desbastadas mediante rectificadora de bandera. Luego las superficies se pulieron con lijas al agua de granulometría de 80 hasta 1000. Posteriormente, las muestras se pulieron a espejo con paño húmedo utilizando como abrasivo una suspensión de partículas de alúmina de 0,3 µm. Se las lavó con alcohol y se las atacó con Nital al 2 %. Las microestructuras se analizaron empleando un microscopio óptico Olympus PMG 3. Además, se utilizó un microscopio electrónico FESEM (Field Emission Scattered Electron Microscope) JEOL 7000 operado a 20 KV para realizar el estudio de las microcavidades de contracción.

2.6 Ataque con reactivo color

Las muestras fueron atacadas con el reactivo color descripto en la sección 1.3.2 con el fin de caracterizar la microestructura a través de la observación de la segregación de silicio [49, 50]. El ataque se llevó a cabo durante 60 s a la temperatura de ebullición de la solución.

La microsegregación de Si se produce durante el avance de la solidificación, por lo que la microestructura color obtenida después de la aplicación de este reactivo permite la identificación de las primeras y últimas regiones en solidificar (FTF y LTF respectivamente, de acuerdo a sus siglas en inglés). De esta manera el ataque con reactivo color permite una clara identificación de las colonias eutécticas y las dendritas de austenita.

2.7 Análisis de la orientación cristalina por EBSD

Para efectuar los análisis de la orientación cristalina por EBSD las muestras fueron primeramente sometidas a una etapa de pulido adicional en una pulidora vibratoria utilizando sílice coloidal de un tamaño de partícula de 0,02 µm durante dos horas. Los análisis por EBSD se llevaron a cabo en la Central Analytical Facility de la Universidad de Alabama (USA) empleando un microscopio FESEM Tescan Lyra equipado con un detector EBSD marca EDAX. Las fases indexadas para el análisis fueron austenita y ferrita, dejando el grafito como puntos no indexados.

Con el fin de que el análisis sea visualmente más claro, en el procesamiento posterior solo se graficó la fase austenita en las figuras de polo inverso, y además no se emplearon rutinas de limpieza de datos. Los bordes de grano de alto ángulo se determinaron considerando todas las desorientaciones mayores a 10° entre puntos de austenita indexados adyacentes.

2.8 Validación de simulaciones computacionales

Con el objetivo de obtener resultados acordes con la realidad, las simulaciones computacionales deben ser correctamente validadas a partir de la comparación entre los resultados entregados por el software y los datos de alguna medición experimental efectuada sobre las coladas experimentales.

Para este trabajo de tesis se decidió basar la validación en la comparación de las curvas de enfriamiento obtenidas durante la solidificación. Por este motivo, para las coladas L4 y E1 se coló parte del metal en una copa de análisis térmico, tal como la mostrada en la Figura 2.8, con el fin de relevar curvas de enfriamiento durante la solidificación del metal.

La copa de análisis térmico empleada posee una termocupla tipo K colocada en el interior de un tubo de cuarzo. Al conectar los alambres de la termocupla a una placa adquisidora de datos se hace posible registrar una curva de enfriamiento durante la solidificación de manera experimental.



Figura 2.8: Copa de análisis térmico empleada para registrar la curva de enfriamiento de manera experimental. Sus dimensiones son de 50 x 50 x 65 mm.

En la Figura 2.9 y en la Figura 2.10 se presentan en línea llena las curvas de enfriamiento halladas de manera experimental para la colada L4 y E1 respectivamente.



Figura 2.9: Curva de enfriamiento experimental correspondiente a la colada L4 y curva de enfriamiento obtenida de la simulación en MagmaSoft.



Figura 2.10: Curva de enfriamiento experimental correspondiente a la colada E1 y curva de enfriamiento obtenida de la simulación en MagmaSoft.

Posteriormente, se empleó el software MagmaSoft para llevar a cabo simulaciones computacionales del llenado y la solidificación del metal líquido asignando los parámetros y la composición química de las coladas experimentales L4 y E1.

En primera instancia, se procedió a validar los resultados de las simulaciones computacionales ajustando los parámetros del software de forma tal que la simulación del llenado y solidificación del metal en la copa de análisis térmico brinde una curva de enfriamiento similar a la hallada previamente de forma experimental para cada colada. Las curvas modeladas en MagmaSoft que mejor se ajustaron a cada curva experimental se presentan en líneas punteadas en la Figura 2.9 y en la Figura 2.10.

Como primera medida para asegurar la igualdad de los tiempos de solidificación entre las coladas experimentales y las simulaciones computacionales se ajustó la conductividad térmica de la arena del molde empleada para ambas simulaciones. La curva resultante de la evolución de la conductividad térmica en $\left[\frac{W}{mK}\right]$ en función de la temperatura se presenta en la Figura 2.11.



Figura 2.11: Evolución de la conductividad térmica de la arena en $\left[\frac{W}{mK}\right]$ en función de la temperatura, adoptada para obtener un tiempo de solidificación igual al real en las simulaciones computacionales.

Además, para asegurar la similitud entre las curvas experimentales y las simuladas se debieron afectar de manera diferencial otros parámetros del software, los cuales se listan y describen continuación [98]:

- *Feeding Effectivity*: Este parámetro define el porcentaje de fracción sólida hasta el cual es posible la alimentación de líquido en cada volumen de control calculado. Si la fracción de sólido excede este valor entonces no es posible la alimentación de líquido. Por lo tanto, al incrementar este valor se hace posible evitar la formación de canales cerrados para la alimentación. De esta manera, este parámetro permite tener en consideración la morfología de solidificación.
- *Heat Transfer Coefficient (HTC)*: El coeficiente de transferencia de calor (HTC) entre la pieza y sus alrededores determina la tasa de transferencia de calor desde la pieza hacia los alrededores durante la solidificación y enfriamiento de la misma en el molde. El coeficiente de transferencia de calor varía con la temperatura, por lo que MagmaSoft permite adoptar distintas funciones para describir la evolución

del HTC con la temperatura. En la Figura 2.12 se muestran los HTC "Steel-Sand" y "TempIron" que fueron empleados para las validaciones efectuadas.



Figura 2.12: Coeficientes de transferencia de calor en $\left[\frac{W}{m^2\kappa}\right]$ disponibles en MagmaSoft como función de la temperatura. Arriba, el denominado "Steel-Sand". Abajo, el denominado "TempIron".

- Inoculation Method: MagmaSoft permite modificar el método de inoculación en la pieza colada. Se puede elegir entre tres valores: "Very Good", "Good" y "Fair". En líneas generales, cada uno de estos valores se adopta para las siguientes condiciones de colada:
 - Inoculación en cuchara: "Fair"

- Inoculación "in-stream": "Good"
- Inoculación en molde: "Very Good"
- Treatment Yield: Con este parámetro se pueden variar los valores estándar para "Very Good", "Good" y "Fair" del método de inoculación. Si se configura el Treatment Yield al 90 %, entonces se utiliza el 90 % del valor seleccionado en Inoculation Method. El valor predeterminado es 100 %. El valor de Treatment Yield adoptado puede superar el 100 %.

Los valores adoptados para cada uno de los parámetros descriptos más arriba con el fin de asegurar la validez de las simulaciones se presentan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Parámetros del software MagmaSoft empleados para validar las simulaciones computacionales

de las coladas L4 y E1.

Parámetros de MagmaSoft	Valores adoptados para colada L4	Valores adoptados para colada E1
Feeding Effectivity	100%	25%
Heat Transfer Coefficient	TempIron	Steel-Sand
Inoculation Method	Good	Fair
Treatment Yield	100%	5%

Debido al alto grado de coincidencia entre las curvas experimentales y las modeladas, tanto en las temperaturas como en los tiempos de solidificación, se considera que los modelos de MagmaSoft se encuentran correctamente validados. De esta manera los resultados que se obtengan a partir de las simulaciones computacionales serán representativos de las coladas llevadas a cabo de manera experimental, tanto para el caso de la colada L4 como de la E1.

3 ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA DE SOLIDIFICACIÓN DE FUNDICIONES LAMINARES EUTÉCTICAS E HIPEREUTÉCTICAS

3.1 Objetivos particulares

Como ya se mencionó en la sección 1.4.2, en la actualidad hay autores que plantean la existencia de granos eutécticos en el interior de los granos primarios de austenita para el caso de las fundiciones laminares eutécticas e hipereutécticas. De acuerdo a lo sugerido por estos autores, la orientación cristalina de estas unidades de solidificación propuestas diferiría de la de los granos primarios de austenita.

El objetivo de este capítulo es esclarecer el mecanismo de solidificación de las fundiciones laminares eutécticas e hipereutécticas, determinando fehacientemente la existencia o no de estos granos eutécticos. Para lograr este objetivo, en primera instancia se pretende efectuar un estudio de la macro y microestructura de solidificación de piezas de fundición laminar eutécticas e hipereutécticas empleando las técnicas DAAS y de ataque con reactivo color y, posteriormente, llevar a cabo un análisis por EBSD para estudiar los volúmenes de diferente orientación cristalina en las piezas producidas.

3.2 Metodología experimental

El material empleado para llevar a cabo las actividades de este capítulo es el que se obtuvo de las coladas L1, L2 y L3. Las piezas del Modelo A que se obtuvieron en cada colada fueron seccionadas tal como se indica en el corte que se presenta en la Figura 3.1.



Figura 3.1: Corte efectuado sobre el modelo A.

Las semiesferas resultantes fueron pulidas y atacadas con Nital al 2 % para revelar su macroestructura de solidificación. En esta instancia, se efectuó la medición de la cantidad de unidades de grafito proeutéctico (grafito kish) considerando el valor promedio de diez campos diferentes que fueron inspeccionados para cada muestra. Asimismo, se llevó a cabo la medición del tamaño de grano macroscópico para cada muestra de acuerdo a lo indicado en la norma ASTM E112.

Posteriormente se efectuó el ataque con reactivo color y se analizó la microestructura. La cantidad de colonias eutécticas por unidad de área se midió en las muestras atacadas con reactivo color considerando el valor promedio obtenido de diez campos diferentes.

En la segunda etapa de este trabajo se llevó a cabo el análisis de la orientación cristalina de las muestras de las coladas L1 y L2 por medio de EBSD. Para ello las muestras semiesféricas de estas coladas fueron cortadas en pequeñas secciones de modo tal de poder introducirlas en el microscopio SEM. Cada análisis cubrió un área de 0,75 por 1 mm en pasos de 2 μ m. El análisis se efectuó sobre los granos equiaxiales ubicados en la zona central de las muestras L1 y L2. Con el fin de poder observar la figura de polos inversos de un grano de austenita completo (el cual es del orden de varios milímetros

cuadrados), se unieron las imágenes de varios análisis efectuados sobre regiones contiguas.

Finalmente, se volvió a efectuar el ataque color sobre las secciones cortadas de las muestras de las coladas L1 y L2 para analizar la microestructura en las mismas regiones previamente analizadas por EBSD. Con el fin de poder localizar las mismas regiones para ambos análisis, se realizaron varias indentaciones de microdureza sobre algunos de los bordes de grano observados a simple vista en la macroestructura.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Macro y microestructura de solidificación

La microestructura de la matriz metálica de las muestras que fueron previamente sometidas a la técnica DAAS se muestra en la Figura 3.2 después del ataque con Nital al 2 %. Se observa que el tratamiento térmico de austemperizado involucrado en la técnica DAAS produjo una microestructura compuesta por una mezcla fina de ferrita acicular y austenita, generalmente denominada ausferrita. La presencia de agujas de ferrita relativamente largas en la microestructura, en comparación con las observadas en un tratamiento de austemperizado estándar, es un indicador de que el grano austenítico de partida es el de la solidificación y no el de una muestra recristalizada. Asimismo, se evidencia un paralelismo entre muchas de las agujas de ferrita presentes en la microestructura, aun estando relativamente muy alejadas entre sí. Como existe una relación de orientación cristalina entre la ferrita y la austenita que le da origen, este paralelismo mencionado también constituye una prueba fehaciente de que dichas agujas de ferrita, aunque alejadas, se formaron a partir de una austenita de igual orientación, es decir, a partir de un mismo grano.



Figura 3.2: Microestructura de las muestras sometidas al tratamiento DAAS luego del ataque con Nital al 2 %.

Por su parte, las macroestructuras obtenidas a partir de la aplicación de la técnica DAAS sobre las muestras de las coladas L1, L2 y L3 se presentan en la Figura 3.3. Todas las muestras tienen granos relativamente grandes, independientemente del valor de CE. Cada grano visible se corresponde con una dendrita de austenita primaria de una sola orientación cristalina.

La temperatura relativamente alta empleada en el tratamiento DAAS (ver sección 2.4) permitió maximizar la cantidad de austenita observada a temperatura ambiente. Como ya se mencionó en la sección 1.3.1, esta austenita usualmente se conoce como "austenita retenida" ya que corresponde a la parte de la austenita primaria que se ha conservado en la matriz, a temperatura ambiente, a partir del uso de la técnica DAAS. La austenita retenida mantiene la orientación cristalina definida durante la solidificación, por lo que, después del ataque con Nital al 2 %, su estructura en forma de granos se puede observar macrográficamente.

Las macroestructuras de la Figura 3.3 son similares a las encontradas en otras aleaciones de metales comunes, tales como la ya mostrada en la Figura 1.13 para el caso

de una aleación Al-Si. Algunas zonas de las macroestructuras de la Figura 3.3, particularmente cerca de la superficie y a lo largo de la sección de la cresta, muestran un tamaño de grano mucho más fino como consecuencia de la mayor velocidad de enfriamiento de dichas regiones. También es posible identificar porciones con granos columnares y equiaxiales. El estudio de estas zonas columnares y equiaxiales y de la transición entre ambas regiones se presenta en el Capítulo 5 del presente trabajo de tesis.



Figura 3.3: Macroestructuras de solidificación de las muestras de las coladas L1, L2 y L3.

La microestructura sin ataque de las muestras se presenta en la Figura 3.4. A medida que aumenta el CE, la morfología de grafito laminar cambia del tipo A al C y se hacen presentes grandes precipitados de grafito kish en cantidades considerables, lo que parece verificar que la primera fase sólida que nuclea y crece en el líquido es el grafito, tal como sería de esperar en una muestra hipereutéctica.



Figura 3.4: Microestructuras sin ataque de las muestras de la colada L1 (A), L2 (B) y L3 (C).

A partir de la Figura 3.4 también es posible identificar algunas colonias eutécticas. A medida que aumenta el CE, las láminas de grafito presentes en las colonias tienden a ser rectas, una característica ya reportada para las fundiciones laminares hipereutécticas [73]. Sin embargo, al inspeccionar la Figura 3.4 no hay evidencias de dendritas primarias de austenita en la microestructura.

La Tabla 3.1 lista los valores de tamaño promedio de grano, cantidad de unidades de grafito kish por unidad de área y tamaño de las colonias eutécticas para cada muestra analizada. Como ya se informó en el Capítulo 1, Rivera et al [46, 47] encontraron que el tamaño de los granos es mucho mayor que el de las colonias eutécticas. Para el caso de las muestras investigadas hay, en promedio, unas 130 colonias eutécticas dentro del área plana de cada grano. Además, se debe destacar que existe una cantidad considerable de partículas de grafito kish dentro de cada grano de austenita. Esto sugiere que el grafito primario no es el sitio de nucleación para los granos de austenita, o al menos, que no es un sitio de nucleación muy efectivo para dicha fase. Según la Tabla 3.1, la presencia de grafito kish en las muestras hipereutécticas L2 y L3 no parece influir en la cantidad y el tamaño de los granos de austenita ni de las colonias eutécticas.

Tabla 3.1: Tamaño de grano, cantidad de unidades de grafito kish y colonias eutécticas por unidad de área para las muestras L1, L2 y L3.

Colada	Unidades de grafito kish por mm ²	Colonias eutécticas por mm ²	Tamaño de granos de austenita (ASTM E112)
L1	3	14	M-7.0
L2	33	16	M-6 .0
L3	41	17	M-6.5

La Figura 3.5 presenta algunas áreas representativas de las muestras investigadas después de aplicar el reactivo color. La Figura 3.5a muestra cuán efectivo es el ataque con este reactivo para revelar las colonias eutécticas. Esta figura muestra que, para la muestra hipereutéctica L2, las colonias son casi esféricas y que no hay señal alguna de la presencia de dendritas. Sin embargo, a medida que se examina la muestra con mayor detalle, se encuentran muchas regiones que muestran claramente la interacción de las dendritas de austenita y las colonias eutécticas, tal como se ejemplifica en la Figura 3.5b.

Incluso para la muestra de la colada L3 se pueden encontrar microestructuras similares, tales como las mostradas en la Figura 3.5 c y d, en las que la interacción entre las colonias eutécticas y las dendritas de austenita se hace evidente.



Figura 3.5: Microestructuras luego del ataque color de las muestras de la colada L2, (a) y (b), y L3, (c) y (d).

La existencia de estos grandes granos de origen dendrítico en muestras de composición altamente hipereutéctica constituye un interrogante al que es necesario dar respuesta. Veremos a continuación que a partir del concepto de "zona acoplada" presentado en la sección 1.4.2 de la Revisión bibliográfica y del diagrama que fue presentado en la Figura 1.24 es posible comprender este fenómeno y explicar el modo de solidificación de las fundiciones laminares hipereutécticas. En la mencionada sección se expuso que el crecimiento eutéctico de las fundiciones laminares se lleva a cabo en la

denominada "zona acoplada", la cual constituye la zona en la que el crecimiento cooperativo entre la austenita y el grafito laminar se hace posible. Como ya se señaló, esta zona se encuentra desplazada hacia la derecha de la composición eutéctica producto de la mayor velocidad de crecimiento de la austenita con respecto al grafito laminar para un mismo subenfriamiento. Teniendo en consideración estos conceptos, en la Figura 3.6 se describe cómo evoluciona el contenido de carbono en el líquido a medida que procede la solidificación para el caso de una muestra de fundición laminar hipereutéctica.



Figura 3.6: Evolución del contenido de carbono en el líquido a medida que avanza la solidificación en una muestra de fundición laminar hipereutéctica.

En la Figura 3.6 se parte de un líquido que tiene inicialmente una composición de carbono X_0 (hipereutéctica). La línea roja representa de forma aproximada la evolución del contenido de carbono en el líquido en función de la temperatura. Al descender la temperatura por debajo de la línea de liquidus, la nucleación del grafito proeutéctico tiene lugar en el líquido (Punto 1), dando lugar al crecimiento de grafito con morfología kish,

tal como fue observado en la Figura 3.4 y en la Figura 3.5. A medida que se produce el crecimiento del grafito kish, el líquido se empobrece en carbono. Cuando se llega al Punto 2, el líquido remanente se encuentra lo suficientemente empobrecido en carbono como para que la austenita pueda nuclear en el líquido y crecer tomando la forma de grandes dendritas (Punto 3), tal como lo sugieren las macroestructuras reveladas mediante la técnica DAAS. Finalmente, en la zona de crecimiento acoplado (Punto 4) ambas fases, austenita y grafito, logran crecer en forma simultánea dando lugar a un eutéctico cooperativo. La morfología de la austenita que crece en la zona acoplada con el grafito será cuestión de discusión para la sección siguiente.

De esta manera, debido a que la nucleación de austenita es independiente de la cantidad previa de grafito proeutéctico (tal como surge del análisis de la Tabla 3.1), no sería posible encontrar un contenido de CE lo suficientemente alto como para evitar la nucleación y el crecimiento dendrítico de la austenita a partir del líquido. Mediante este razonamiento se puede explicar por qué, incluso para las fundiciones laminares hipereutécticas, la morfología de la austenita mantiene la forma de grandes granos de origen dendrítico tal como se observa en las macro y microestructuras previamente expuestas.

3.3.2 Análisis del origen de la austenita eutéctica

Como ya fue anticipado, en esta sección se discute, a partir de evidencia experimental concreta, el origen de la austenita eutéctica, entendiendo como tal a la que crece en forma cooperativa con el grafito dentro de la zona acoplada. De acuerdo a lo desarrollado en la sección 1.4.2, existen dos modelos para explicar lo que ocurre con la austenita una vez que se entra a la zona acoplada, los cuales se encuentran sintetizados en la Figura 1.26 y

en la Figura 1.27 respectivamente. De acuerdo a estos modelos, una vez que se alcance el Punto 4 de la Figura 3.6 podría ocurrir alguna de las siguientes alternativas:

- Que continúen creciendo las dendritas de austenita que nuclearon previamente (austenita primaria), las cuales al entrar en contacto con las partículas de grafito laminar crecerán en forma cooperativa con éstas dando lugar a la formación de *células o colonias eutécticas* (Modelo presentado en la Figura 1.26).
- Que se produzca un nuevo evento de nucleación de austenita en el grafito (austenita eutéctica), dando lugar a la formación de *granos eutécticos* (Modelo presentado en la Figura 1.27).

Para determinar si la austenita que crece en el eutéctico procede o no de un nuevo evento de nucleación se hace necesario aplicar EBSD, de forma tal de definir su orientación cristalina y compararla con la de la austenita primaria. Para abordar este análisis, se presentan en la Figura 3.7 las macroestructuras de solidificación de las pequeñas secciones de las muestras de las coladas L1 y L2 que fueron preparadas para su inspección mediante EBSD. Una vez más, el tamaño de los granos de austenita en esta figura hace posible observarlos a simple vista luego del ataque con Nital al 2 %.



Figura 3.7: Macroestructuras de solidificación de las porciones de las muestras de las coladas L1 (A) y L2 (B) empleadas para el análisis por EBSD.

Las figuras de polos inversos obtenidas por EBSD correspondientes a las porciones de las muestras de las coladas L1 y L2 se presentan en la Figura 3.8 y en la Figura 3.9 respectivamente. La orientación cristalográfica de la austenita se muestra con respecto a la dirección X en la superficie de la muestra. Ambas figuras muestran el grafito (puntos no indexados) en blanco y la ferrita en negro. Las marcas blancas en forma de romboides son microindentaciones Vickers que se usaron para relacionar estos mapas de orientación cristalina con las imágenes de microscopio óptico de la Figura 3.10 y de la Figura 3.11.



Figura 3.8: Figura de polos inversos de un grano de austenita completo correspondiente a una muestra de

la colada L1.



Figura 3.9: Figura de polos inversos de un grano de austenita completo correspondiente a una muestra de la colada L2.

Los mapas de orientación cristalina presentados en la Figura 3.8 y en la Figura 3.9 cubren un grano de austenita completo de la zona equiaxial central de las muestras de las coladas L1 y L2 presentadas en la Figura 3.3. De esta manera, la técnica de EBSD revela que los mismos granos visibles a ojo desnudo tienen una orientación cristalina uniforme de austenita. Los bordes entre los granos vecinos están claramente identificados. Estas observaciones confirman los resultados obtenidos mediante la técnica DAAS: Las dendritas de austenita crecen hasta alcanzar tamaños relativamente grandes en las muestras de fundición laminar, y cada grano dendrítico formado contiene muchas unidades de grafito laminar en su interior.

Se puede obtener información adicional sobre las células o colonias eutécticas presentes en la microestructura al aplicar la técnica de ataque con reactivo color. La Figura 3.10A muestra la microestructura con ataque color obtenida para la muestra de la colada L1 en la misma región previamente analizada por EBSD. Las regiones LTF aparecen en naranja en esta figura, contorneando las colonias eutécticas que se observan en verde. La Figura 3.10B presenta la misma microestructura, a la que se le agregaron líneas blancas para marcar los bordes de grano determinados por EBSD. Además, de manera similar a lo que hicieron Ruxanda et al para el caso de fundiciones nodulares [99], el patrón de microsegregación se marcó con líneas azules para poder identificarlo con mayor claridad. Esto permite revelar la forma y el tamaño aproximados de las colonias eutécticas. El mismo procedimiento se siguió para la muestra correspondiente a la colada L2, obteniendo el resultado que se muestra en la Figura 3.11. En ambos casos, es posible observar que se encuentran varias colonias eutécticas dentro de cada región identificada como un grano de austenita por los mapeos EBSD de las Figura 3.8 y Figura 3.9.



Figura 3.10. A. Microestructura de la misma área analizada por EBSD para la muestra de la colada L1 (Ataque color). B. Imagen anterior con las regiones LTF marcadas en azul y los bordes de grano determinados por EBSD marcados en blanco.



Figura 3.11: Microestructura de la misma área analizada por EBSD para la muestra de la colada L2 (Ataque color).

Al comparar las mismas regiones analizadas primero por EBSD (Figura 3.8 y Figura 3.9) y luego mediante micrografía con ataque color (Figura 3.10 y Figura 3.11), se debe destacar que las colonias eutécticas reveladas por ataque color tienen la misma orientación cristalina que el grano de austenita primaria. Esto significa que las colonias eutécticas no son granos independientes, ni siquiera para el caso de las regiones de baja velocidad de enfriamiento que se encuentran en el centro de las esferas de 60 mm de diámetro estudiadas. Por esta razón, se puede confirmar que las colonias o células eutécticas se originan a partir de la interacción de los brazos de las dendritas de austenita primarias con el grafito. En consecuencia, las colonias eutécticas no son unidades que nuclean y crecen independientemente de la austenita primaria, como lo proponen los esquemas de la Figura 1.27. Este hallazgo contradice la explicación propuesta por

Stefanescu et al (ver sección 1.4.2) y refuta la existencia de "subgranos" o "granos eutécticos" para fundiciones laminares de composiciones eutécticas e hipereutécticas.

Por otro lado, a partir de la Figura 3.8 y de la Figura 3.9 surge que los bordes de grano coinciden mayoritariamente con algunos de los patrones de microsegregación, lo que significa que, en esos casos, los bordes de grano también son regiones LTF. Sin embargo, hay excepciones a esto, ya que hay algunas colonias eutécticas, como la que se muestra en la Figura 3.12, que comparten la orientación cristalográfica de dos granos diferentes. En estos casos los bordes de grano no coinciden con ninguna región LTF, tal como se puede confirmar en la Figura 3.13, que muestra una ampliación de una de las regiones de la Figura 3.10. Esto sugiere que, para estos casos, las "rosetas" de grafito laminar que conforman las colonias eutécticas comenzaron a crecer en contacto con el líquido y, durante el crecimiento eutéctico, se pusieron en contacto con dos dendritas de austenita en forma simultánea. De acuerdo con la Figura 3.13, en este caso se estableció un crecimiento cooperativo entre el grafito y ambas dendritas de austenita.



Figura 3.12: Mapa de orientación cristalina correspondiente a la muestra de la colada L2 que presenta una unidad de grafito laminar en contacto con dos granos de austenita diferentes.



Figura 3.13: Ampliación de la Figura 3.10 que muestra una colonia eutéctica (rodeada en azul) ubicada sobre un borde de grano (marcado en blanco).

Finalmente, se puede obtener más información relevante sobre el mecanismo de solidificación de las fundiciones laminares al analizar el interior de los granos de austenita revelados mediante EBSD en mayores magnificaciones, tal como se muestra en la Figura 3.14. A partir de esta observación es posible encontrar regiones relativamente pequeñas de austenita, de diferente orientación cristalina, dentro de un grano más grande (flecha roja, Figura 3.14B). Estas regiones parecen desarrollarse en contacto con las partículas de grafito laminar. Sin embargo, debe señalarse que ninguna de estas regiones abarca una colonia eutéctica completa, sino que están limitadas a unos pocos micrones cuadrados junto a algunas de las láminas de grafito.


Figura 3.14: Mapas EBSD con mayor magnificación correspondientes a las muestras de las coladas L1 y L2. La flecha roja apunta a un cristalito de ~ 50 micrones de orientación cristalina diferente a la de la austenita circundante.

La explicación más probable para establecer el origen de estas pequeñas regiones de diferente orientación cristalina es que las mismas pertenecen a dendritas adyacentes que también se pusieron en contacto con las partículas de grafito observadas. Es significativo que en los mapas EBSD que se muestran en la Figura 3.8, en la Figura 3.9 y en la Figura 3.14, todas estas regiones pequeñas de austenita tienen principalmente una misma orientación cristalina. Esto probablemente significa que pertenecen a distintos brazos de un mismo grano dendrítico. Este grano pudo crecer al lado del que fue revelado por EBSD; es decir, más adentro del plano de pulido o inclusive en la otra mitad de la muestra que se separó mediante el seccionamiento. De la misma manera se puede entender que todas las otras regiones pequeñas con diferente orientación cristalográfica encontradas son pequeñas porciones de otros granos adyacentes. Esto es causado por la interacción 3D existente entre granos vecinos. La Figura 3.15 muestra a modo de ejemplo cómo los granos vecinos y sus protuberancias a veces pueden ser revelados de manera conjunta. En esta figura se observa que las protuberancias del grano "verde" (encerradas por cuadrados amarillos) se encuentran rodeadas por porciones del grano "rosa".



Figura 3.15: Mapa de orientación cristalina de una muestra de la colada L1 que en la que se indica la presencia de protuberancias de un grano de austenita dentro de un grano vecino.

3.3.3 Comparación con estudios efectuados para caracterizar la formación del aluminio eutéctico en las aleaciones Al-Si

Con el objetivo de enriquecer la discusión respecto a estos hallazgos en cuanto al crecimiento de la austenita primaria en la zona acoplada de las fundiciones laminares, en este apartado se presentan los resultados de investigaciones efectuadas para caracterizar la formación del aluminio eutéctico en las aleaciones Al-Si, cuya estructura de solidificación fue brevemente comentada en la sección 1.2.5.

De manera análoga a lo efectuado en este trabajo para el caso de las fundiciones laminares, Nogita y Dahle [100, 101] investigaron el mecanismo de crecimiento del eutéctico en aleaciones Al-Si comparando la orientación cristalina del aluminio eutéctico con la de las dendritas de aluminio circundantes por medio de EBSD. Sus resultados indican que, de manera similar a lo encontrado en este trabajo para las fundiciones laminares, el aluminio eutéctico crece en forma cooperativa con el silicio partir de las dendritas primarias de aluminio, tanto en las aleaciones Al-Si no modificadas como en las fuertemente modificadas con estroncio. En las aleaciones Al-7Si se pudo observar que el eutéctico crece en la forma de un frente plano, mientras que en las aleaciones A356 modificadas con estroncio se encontró una estructura eutéctica más compleja [42].

En la Figura 3.16 se muestran la imagen SEM y el mapa de orientación cristalina obtenido para el caso de una aleación Al-Si modificada con 500 ppm de estroncio. Se puede observar que la orientación cristalina del aluminio eutéctico es coincidente con la de las dendritas de aluminio primario, por lo que esto demuestra que no existe un nuevo evento de nucleación durante el eutéctico Al-Si.



Figura 3.16: Muestra de aleación Al-Si modificada con 500 ppm de estroncio. (a) Imagen de microscopio electrónico de barrido. (b) Mapa EBSD de la misma región [100].

Los resultados de estos estudios efectuados sobre las aleaciones Al-Si dan un soporte adicional a los hallazgos de este trabajo de tesis con relación al crecimiento de la austenita primaria durante el eutéctico de las fundiciones laminares.

De esta manera, las observaciones efectuadas en este trabajo permiten clarificar el mecanismo de crecimiento cooperativo entre la austenita y el grafito laminar, brindando detalles de la interacción entre ambas fases que eran desconocidos hasta el momento, y confirmando el origen dendrítico de la austenita que crece en la zona acoplada.

Estos resultados son de gran importancia práctica, ya que echan por tierra la posibilidad de que la austenita nuclee en el grafito de las colonias eutécticas. En este sentido se debe mencionar que, hasta el presente, existe la idea ampliamente difundida de que al aumentar el conteo de partículas de grafito es posible obtener un grano de austenita más fino. A partir de este nuevo conocimiento queda claro que, para lograr el objetivo de refinar la estructura de solidificación de la austenita, los estudios deben enfocarse en encontrar nuevos inoculantes que promuevan la nucleación de la austenita primaria a partir del líquido.

3.4 Conclusiones

- Se ha verificado que durante la solidificación de fundiciones laminares de CE hasta 5,2 % se forman granos dendríticos de austenita de tamaño relativamente grande. Esto verifica observaciones anteriores obtenidas mediante solidificación interrumpida y otras técnicas [70, 71, 72, 73, 51, 55].
- 2. El grafito kish proeutéctico, que se encuentra ampliamente distribuido en las microestructuras de las coladas L2 y L3, no actúa como un sitio de nucleación

eficaz para la austenita. El conteo de colonias eutécticas por unidad de área tampoco varía cuando está presente el grafito kish.

- Se pudo confirmar que las regiones visibles macroscópicamente como granos luego de la aplicación de la técnica DAAS efectivamente corresponden a volúmenes de diferente orientación cristalina.
- 4. Todas las colonias o células eutécticas tienen siempre la misma orientación cristalográfica que los granos de austenita primarios. Esto es cierto incluso para el caso de fundiciones laminares hipereutécticas solidificadas a bajas velocidades de enfriamiento. Este hallazgo refuta la existencia de "granos eutécticos" o "subgranos" dentro de los granos primarios de austenita.
- 5. La gran mayoría de los bordes de grano de austenita se encuentran en las regiones LTF. En algunos casos menos frecuentes, los bordes de grano de austenita no coinciden con las LTF. En esos casos, se estableció un crecimiento cooperativo entre un precipitado de grafito y al menos dos dendritas de austenita diferentes.

4 ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA DE SOLIDIFICACIÓN DE FUNDICIONES VERMICULARES

4.1 Objetivos particulares

Tal como se mencionó en la sección 1.4.3, la cantidad de información disponible en la literatura en relación con el modo de solidificación de la fundición vermicular es relativamente escasa. Dada la importancia que ha adquirido este material en los últimos años se considera fundamental avanzar en una explicación de los fenómenos que actúan durante su solidificación y esclarecer el mecanismo imperante. Asimismo, la revisión bibliográfica sugiere que el conocimiento actual acerca de la solidificación de las fundiciones vermiculares puede ser profundizado a partir de la aplicación de las técnicas experimentales que se presentaron en la sección 1.3.

Por esta razón, el objetivo de este capítulo consiste en estudiar y caracterizar el modo de solidificación de la fundición vermicular a partir de la evidencia experimental obtenida de la aplicación de las técnicas DAAS y de ataque con reactivo color.

4.2 Metodología experimental

El material empleado para este estudio es el que se obtuvo a partir de las coladas V1 y V2. Las piezas obtenidas corresponden al modelo B, las cuales fueron seccionadas como se indica en la Figura 4.1.



Figura 4.1: Cortes efectuados sobre cada uno de los volúmenes del modelo B.

Las muestras de cada volumen fueron pulidas y atacadas con Nital al 2 % para revelar su macroestructura de solidificación. La determinación de la nodularidad de las muestras se efectuó sobre las micrografías sin ataque por medio de comparación con tablas estándar. También se analizó la presencia de defectos de contracción en los niveles macro y microestructural.

Posteriormente, la microestructura de las muestras se reveló mediante ataque con reactivo color.

Como último paso, se preparó una porción de una pieza de la colada V1 y se le llevó a cabo un análisis de orientación cristalina por medio de EBSD. Cada análisis cubrió un área de 0,75 por 1 mm en pasos de 2 μ m. El análisis se centró en los granos equiaxiales ubicados en la zona central del volumen V1. Con el fin de poder observar la figura de polos inversos de un grano de austenita completo (el cual es del orden de varios milímetros cuadrados), se unieron las imágenes de varios análisis llevados a cabo en regiones contiguas.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Macro y microestructura de solidificación

La Figura 4.2 muestra la morfología del grafito obtenida en las coladas V1 y V2. Se observa que las partículas de grafito encontradas corresponden principalmente a los vermes propios de la fundición vermicular. El promedio de cinco campos por muestra indica que la muestra de la colada V1 tiene una nodularidad del 30 %, mientras que la muestra de la colada V2 tiene una nodularidad del 15 %. Estos valores de nodularidad son consistentes con los porcentajes de Mg determinados por espectrometría en la composición química de cada colada (ver sección 2.3).



Figura 4.2: Microestructuras de las muestras de la colada V1 (izquierda) y V2 (derecha). Sin ataque.

La microestructura de la matriz metálica después del ataque con Nital al 2 % se muestra en la Figura 4.3. Al igual que lo observado en fundiciones laminares, el tratamiento térmico de austempering involucrado en la técnica DAAS condujo a una microestructura de la matriz formada por ferrita acicular y austenita (ausferrita). Las mismas consideraciones efectuadas en la sección 3.3.1 respecto al gran tamaño de las agujas de ferrita y el paralelismo existente entre ellas son también aplicables para este caso. Estas características, que se pueden encontrar en las microestructuras de la Figura 4.3, indican que las agujas de ferrita se formaron a partir de grandes granos de austenita obtenidos en la solidificación y no a partir de austenita recristalizada.



Figura 4.3: Microestructuras de las muestras de la colada V1 (izquierda) y V2 (derecha) luego del ataque con Nital 2 %.

La Figura 4.4 y la Figura 4.5 muestran las macroestructuras obtenidas después de aplicar la técnica DAAS y el ataque con Nital al 2 % en las muestras de las coladas V1 y V2 respectivamente. Estas son algunas de las primeras imágenes publicadas hasta la fecha en las que la macroestructura de solidificación de las fundiciones vermiculares se muestra en forma simultánea con su porosidad de contracción. Se observa una zona con granos equiaxiales pequeños en las porciones con mayor velocidad de enfriamiento de las muestras, seguida de una región con granos columnares mucho más grandes. En algunas de las muestras se observa una zona equiaxial central con una marcada transición columnar-equiaxial.



Figura 4.4: Macroestructura de solidificación de las muestras de la colada V1.



Figura 4.5: Macroestructura de solidificación de las muestras de la colada V2.

Al comparar las macroestructuras de fundiciones vermiculares mostradas en la Figura 4.4 y la Figura 4.5 con las obtenidas en el Capítulo 3 para fundiciones laminares y con las obtenidas en trabajos anteriores para fundiciones nodulares [55, 75, 102], la similitud se hace evidente. De esta manera, tal como se concluyó anteriormente para las fundiciones nodulares y laminares, se puede confirmar que la solidificación de las fundiciones vermiculares también está dominada por la nucleación y crecimiento de dendritas de austenita que alcanzan un tamaño relativamente grande y abarcan una gran cantidad de partículas de grafito en su interior.

Adicionalmente, el examen de la microestructura color de ambas coladas permite revelar la subestructura dendrítica de la austenita, tal como se observa en la Figura 4.6 para el caso de la colada V2. En esta figura casi toda el área mostrada está incluida dentro de un solo grano de las zonas columnares mostradas en la Figura 4.4 y en la Figura 4.5.



Figura 4.6: Microestructura de muestra de la colada V2 luego del ataque con reactivo color.

En la Figura 4.7 se presenta una ampliación de una porción de la Figura 4.6 con el fin de poder localizar las zonas LTF a través de la identificación del patrón de microsegregación del Si. En esta figura las zonas empobrecidas en Si se muestran en color amarillo brillante y aparecen mayoritariamente rodeando los brazos de dendrita. Por otro lado, las regiones verdes en la Figura 4.7, que son relativamente más grandes, presentan cantidades más altas de Si.



Figura 4.7: Microestructura de muestra de la colada V2 a mayor magnificación luego del ataque con reactivo color.

Con el fin de caracterizar la morfología de las regiones de color verde, ricas en Si, algunas de las mismas fueron encerradas con marcadores blancos en la Figura 4.8. Lo que se observa así es una estructura similar a la de las colonias eutécticas reveladas anteriormente en las fundiciones laminares, las cuales surgen del crecimiento acoplado entre la austenita y, en este caso, de las partículas de grafito vermicular. De igual forma que lo establecido en fundiciones laminares, cuando se compara el tamaño de estas colonias eutécticas con el de los granos de austenita encontrados en las macroestructuras de la Figura 4.4 y la Figura 4.5, se encuentra que la diferencia de tamaño entre ambos es clara, por lo que dentro de un solo grano de austenita (que es de origen dendrítico de acuerdo a lo mostrado en la Figura 4.6) se encuentran varias colonias eutécticas. De esta manera, el mecanismo de solidificación encontrado para las fundiciones vermiculares se asemeja al que ya fue reportado en el Capítulo 3 para las fundiciones laminares.



Figura 4.8: Microestructura de muestra de la colada V2 luego del ataque color en la que algunas de las colonias eutécticas fueron rodeadas con marcadores blancos.

Un análisis más detallado de la micrografía color de la Figura 4.8 revela que la secuencia de colores en la matriz indica la manera en que procedió la solidificación, siendo las primeras áreas en solidificar aquellas que aparecen en verde y las zonas LTF las que se muestran en amarillo. En consecuencia, es posible considerar a la Figura 4.8 como una instantánea de la microestructura parcialmente solidificada, siendo el frente de solidificación representado por la interfaz entre las zonas verde y amarilla (áreas rojas). Con esta consideración en mente, es posible observar que el grafito vermicular presente en las colonias eutécticas siempre crece hacia el frente de solidificación, manteniéndose muchas veces en contacto directo con él. Este hecho ha sido indicado en la Figura 4.9, donde algunas puntas del grafito vermicular (marcadas con rectángulos blancos) están visiblemente en contacto con las zonas LTF. Por otro lado, los nódulos de grafito presentes (indicados con rectángulos negros en la Figura 4.10) siempre están envueltos

por un halo verde, lo que indica que fueron envueltos por una capa de austenita sólida en etapas tempranas de la solidificación, ya que esta austenita tiene un alto contenido de Si.



Figura 4.9: Microestructura de muestra de la colada V2 luego del ataque color. Las áreas encerradas en negro muestran nódulos de grafito envueltos por austenita primaria. Las áreas encerradas en blanco presentan partículas de grafito vermicular en contacto con zonas LTF.

Estas observaciones respaldan la hipótesis de que la solidificación de las fundiciones vermiculares de baja nodularidad procede de una manera similar a la propuesta en el capítulo anterior para fundiciones laminares. Esto significa que, después de la nucleación y crecimiento de las dendritas de austenita a partir del líquido, se produce un crecimiento cooperativo entre el grafito vermicular y la austenita, y ambas fases crecen juntas en contacto directo con el líquido remanente, componiendo células o colonias eutécticas, tal como lo propuso anteriormente Mampaey [84] en su análisis de muestras parcialmente solidificadas. Este mecanismo de solidificación es válido independientemente del valor

del CE de la muestra, ya que incluso en la colada hipereutéctica V2 se encuentran grandes dendritas de austenita primaria a partir de las cuales crecen las colonias eutécticas.

4.3.2 Análisis del origen de la austenita eutéctica

De igual manera a lo efectuado en la sección 3.3.2 para las fundiciones laminares, en este apartado se presentan los resultados de los análisis de orientación cristalina por EBSD efectuados sobre una porción de una de las piezas de la colada V1 con el fin de confirmar las observaciones macroscópicas de la Figura 4.4. El análisis se llevó a cabo sobre la zona equiaxial del volumen V1 y el mapa de orientación cristalina obtenido se muestra en la Figura 4.10. En dicha figura la orientación cristalográfica de la austenita se revela mediante una figura de polo inverso con respecto a la dirección Z, normal a la superficie de la muestra.



Figura 4.10: Mapa de orientación cristalina de un grano de austenita correspondiente a la zona equiaxial del volumen V1 de la colada V1.

El mapa EBSD de la Figura 4.10 permite observar un grano central rodeado por otros cuatro granos vecinos de diferente orientación cristalina. Se observan varias colonias de

grafito vermicular en el interior del grano central, de la misma manera que se observó en la sección 3.3.2 para las muestras de fundición laminar. De acuerdo con esta observación, es posible determinar que en el caso de las fundiciones vermiculares las colonias o células eutécticas también tienen la misma orientación cristalográfica que los granos de austenita primaria de los que surgen. Esto significa que las dendritas de austenita conforman la austenita que crece en contacto con el grafito vermicular en las colonias o células eutécticas. Por esta razón, para el caso de las fundiciones vermiculares tampoco sería correcto denotar a las colonias eutécticas como "granos".

Por otro lado, al analizar con más detalle la orientación cristalina en el interior de un grano de austenita, tal como se puede ver en la Figura 4.11, se observan pequeñas protuberancias de diferente orientación cristalina respecto al grano primario. Al igual que para el caso de las fundiciones laminares, la explicación para esta observación radica en la interacción existente entre los granos dendríticos vecinos que provoca que algunos brazos de otros granos aparezcan cuando se observa el interior de un determinado grano.



Figura 4.11: Protuberancias de granos vecinos reveladas en el interior de un grano dendrítico de austenita del volumen V1 de la colada V1.

Sobre la base de los resultados presentados en este trabajo de tesis y los de investigaciones anteriores [55, 56, 84], se propone que el mecanismo de solidificación de las fundiciones vermiculares de baja nodularidad es similar al de las fundiciones laminares. La nucleación y el crecimiento tanto de las dendritas de austenita como del grafito se desarrollan de manera independiente en el líquido. Las partículas de grafito crecen inicialmente en el líquido, pero más tarde, a medida que las dendritas de austenita entran en contacto con ellas, forman colonias eutécticas en las que la austenita y el grafito crecen cooperativamente, manteniéndose ambas fases en contacto con el líquido. De esta manera, los granos dendríticos se desarrollan y crecen en función de la velocidad de enfriamiento de cada sector de las piezas. Las porciones de las piezas expuestas a velocidades de enfriamiento más altas alcanzan un subenfriamiento más grande y muestran una densidad relativamente grande de núcleos de austenita, dando como resultado un tamaño de grano pequeño. Por otro lado, las porciones de enfriamiento más lentas muestran una menor densidad de núcleos de austenita y, por lo tanto, un tamaño de grano más grande. Cada uno de estos granos observados en la macroestructura contiene muchas colonias eutécticas, las cuales tienen la misma orientación cristalina que el grano primario que les dio origen. Asimismo, se observa una transición entre los granos columnares y equiaxiales en las piezas de ambas coladas, la cual se analizará con más detalle en el Capítulo 5.

Las principales características de la solidificación de las fundiciones vermiculares reveladas en esta investigación son muy importantes para los aspectos prácticos. En la actualidad, los paquetes computacionales diseñados para el cálculo del llenado y solidificación de piezas de fundición de hierro con grafito no tienen en cuenta el tamaño real y la forma de las dendritas de austenita, ya que estas características eran desconocidas

119

hasta la fecha. De esta manera, la exactitud de la predicción del flujo de fluido en el intervalo pastoso, así como la evolución de la temperatura y fracción sólida durante la solidificación podría mejorarse sustancialmente mediante la consideración de estos últimos hallazgos.

4.3.3 Ubicación de microcavidades de contracción

Una característica particular que se observa en las macroestructuras de las piezas de fundición vermicular presentadas en la Figura 4.4 y en la Figura 4.5 es la presencia de cavidades de contracción de diferente tamaño. En este sentido, el hecho de poder revelar de manera conjunta la estructura de solidificación y la distribución de la porosidad de contracción permite abordar un análisis de la ubicación de estos defectos en relación a la macro y microestructura de solidificación.

Con respecto a la ubicación de la porosidad, la Figura 4.12 muestra que las cavidades de contracción dispersas presentes en estas piezas de fundición vermicular se encuentran dispuestas en el interior de los granos de austenita y no en los bordes de grano. Esto se observa en la parte izquierda de la Figura 4.12, donde se ha contorneado un grano de austenita de la zona central del volumen V3 de la colada V1 y se ha indicado la ubicación de la porosidad. Además, estas microcavidades se localizan entre los brazos de las dendritas de austenita, tal como se puede observar en la parte derecha de la Figura 4.12 que muestra una imagen SEM en la que los bordes del defecto están contorneados por las puntas de los brazos de las dendritas de austenita.



Figura 4.12: Porosidad de contracción presente el volumen V3 de la colada V1 observada a nivel macro (izquierda) y micro (derecha).

Estos resultados coinciden con los previamente reportados en la sección 1.5.2 para fundiciones nodulares, y sugieren que el origen de estos defectos radica en una alimentación de líquido insuficiente para compensar la contracción que se produce durante la solidificación en combinación con la evolución de gases disueltos en el líquido.

La nucleación de burbujas de gas en la zona pastosa es usualmente favorecida por un contenido de gas que excede la solubilidad máxima en el líquido, y por la baja tensión superficial generalmente presente en el líquido segregado adyacente al frente de solidificación. Adicionalmente, puede haber inclusiones empujadas y concentradas en el interior del líquido residual por el avance del frente de solidificación, que se pueden constituir en núcleos eficaces para la porosidad si tienen la particularidad de ser "no mojadas" [27, 87].

El crecimiento de la porosidad se ve favorecido por la contracción que ocurre durante la solidificación, la cual viene acompañada de una disminución de la presión en dicha región. Si la presión es lo suficientemente baja, cualquier burbuja que haya logrado nuclear en la zona pastosa actuará como sustrato para la formación y crecimiento de una microcavidad por contracción [27]. La cavidad de contracción crecerá así desalojando líquido y contorneando el sólido preexistente, tal como se observa en la Figura 4.12.

Estos aspectos revelados en cuanto a la formación de las microcavidades de contracción en fundiciones vermiculares y su relación con la macro y microestructura de solidificación se consideran fundamentales como un primer paso para diseñar modelos computacionales que permitan determinar con mayor precisión las regiones de las piezas más propensas a la aparición de estos defectos.

4.4 Conclusiones

- La estructura de solidificación de las fundiciones de hierro con grafito vermicular se caracteriza por la presencia de grandes granos dendríticos de austenita que, después del uso de la técnica DAAS, pueden observarse a simple vista, tal como se demostró anteriormente para las fundiciones de hierro con grafito laminar y esferoidal.
- 2. Se ha encontrado que la solidificación de las fundiciones vermiculares de baja nodularidad procede de una manera similar a la de las fundiciones laminares. Durante la solidificación de las fundiciones vermiculares se produce una nucleación y crecimiento inicialmente independientes de la austenita y del grafito a partir del líquido. Luego, a medida que avanza la solidificación, se establece un crecimiento cooperativo entre ambas fases, formando colonias eutécticas en las que la austenita y el grafito vermicular crecen juntos en contacto directo con el líquido remanente.

 Las microcavidades de contracción en piezas de fundición vermicular son mayoritariamente intragranulares y se localizan entre los brazos de las dendritas de austenita.

5 ESTUDIO DE LA TRANSICIÓN COLUMNAR-EQUIAXIAL EN FUNDICIONES DE HIERRO CON GRAFITO

5.1 Objetivos particulares

La posibilidad de revelar la macroestructura de solidificación de piezas de fundición de hierro con grafito abre la puerta para abordar el estudio de la transición columnarequiaxial en estos materiales. Este tema constituye una cuestión de interés científico que ha sido poco estudiada hasta la fecha, y su análisis podría brindar la posibilidad de generar un avance tecnológico significativo en la producción de piezas de fundición de hierro con grafito. En este sentido, es conocido que la estructura columnar es generalmente indeseada en las piezas metálicas coladas producto de la anisotropía que la misma induce en las propiedades mecánicas. Por esta razón, resulta importante comprender qué factores influyen en el desarrollo de una estructura completamente equiaxial.

El objetivo de este capítulo es estudiar la ubicación de la zona de transición columnarequiaxial para el caso de las fundiciones laminares y vermiculares y relacionarla con el concepto de gradiente de temperatura crítico, tal como fue presentado en la sección 1.2.4.1. Para ello se analizarán macroestructuras obtenidas mediante la técnica DAAS y se hará uso de simulaciones computacionales. Asimismo, se pretende caracterizar algunas de las diferencias microestructurales fundamentales a ambos lados de la zona de la transición columnar-equiaxial para el caso de las fundiciones laminares. Como cierre del capítulo se hace una extensión al caso de las fundiciones esferoidales, con el objetivo de caracterizar la transición columnar-equiaxial en la totalidad de las fundiciones de hierro con grafito.

5.2 Metodología experimental

Para este estudio se emplearon inicialmente las piezas de las coladas L4 y V2, cuya composición química se presentó en la Tabla 2.2. La colada L4 corresponde a una fundición laminar hipoeutéctica, mientras que la colada V2, que ya fue empleada para el análisis del Capítulo 4, corresponde a una fundición vermicular hipereutéctica. Las piezas que fueron coladas en ambos casos corresponden al modelo B descrito en la sección 2.1.2, el cual está compuesto por tres volúmenes de diferente geometría.

Las muestras de ambas coladas fueron sometidas inicialmente al tratamiento DAAS, lo que permitió revelar su macroestructura de solidificación con la presencia de granos equiaxiales y columnares, así como también con una marcada transición columnarequiaxial.

Luego, las muestras de los tres volúmenes de la colada L4 se sometieron a ataque con reactivo color. Las regiones seleccionadas para el análisis fueron de varios milímetros por lado, abarcando desde el borde de las piezas hasta el centro de las mismas, de manera tal de incluir la transición columnar-equiaxial en cada uno de los tres volúmenes. En las regiones columnar y equiaxial pertenecientes a cada volumen se determinó la cantidad de colonias eutécticas y de granos de austenita por unidad de área mediante el método de intercepción descrito en la norma ASTM E112-12.

Posteriormente, se empleó el software MagmaSoft para llevar a cabo simulaciones computacionales del llenado y la solidificación del metal líquido asignando los parámetros y la composición química de las coladas experimentales L4 y V2. De esta manera se logró calcular la velocidad de enfriamiento y el gradiente de temperatura para cada punto de las piezas de ambas coladas. MagmaSoft realiza por defecto los cálculos de estos dos parámetros a 2 °C por encima de la temperatura de liquidus [98].

Finalmente, en base a los resultados obtenidos para las coladas L4 y V2, se decidió extender el análisis para incluir las muestras de la colada de fundición esferoidal hipoeutéctica E1, cuyas piezas también corresponden al modelo B descrito en la sección 2.1.2. Las muestras de la colada E1 fueron igualmente sometidas al tratamiento DAAS, lo que permitió revelar su macroestructura de solidificación con la presencia de granos equiaxiales y columnares, así como también con su correspondiente transición columnar-equiaxial. Posteriormente, se empleó nuevamente el software MagmaSoft para llevar a cabo simulaciones computacionales del llenado y la solidificación del metal líquido asignando los parámetros y la composición química de la colada experimental E1, la cual también fue presentada en la Tabla 2.2.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Resultados de las simulaciones efectuadas con MagmaSoft para la colada L4

Los resultados del gradiente de temperatura determinado mediante MagmaSoft punto a punto para los tres volúmenes de la colada L4 se presentan en la Figura 5.1. El resultado muestra que el gradiente de temperatura se incrementa desde el centro de cada volumen, donde tiene un mínimo, hacia los bordes.



Figura 5.1: Gradiente de temperatura para la pieza de la colada L4 determinado mediante MagmaSoft.

Asimismo, la velocidad de enfriamiento en los distintos puntos de la pieza de la colada L4 se presenta en la Figura 5.2. De forma similar a lo observado para el gradiente de temperatura se encuentra que, como era de esperarse, la velocidad de enfriamiento es mínima en el centro de cada volumen y aumenta al acercarse a los bordes.



Figura 5.2: Velocidad de enfriamiento para la pieza de la colada L4 determinada mediante MagmaSoft.

5.3.2 Resultados de las simulaciones efectuadas con MagmaSoft para la colada V2

De manera análoga, se calculó el gradiente de temperatura y la velocidad de enfriamiento para la pieza de la colada V2. Se debe mencionar que no fue posible efectuar la validación directa de las simulaciones de esta colada, debido a que no se pudo relevar una curva de enfriamiento experimental para este caso. Por este motivo, al efectuar la simulación computacional de esta colada, se optó por emplear la misma configuración de los parámetros de MagmaSoft que fue utilizada para la colada de fundición laminar L4, la cual se detalló en la Tabla 2.3. A partir de los resultados del Capítulo 4 quedó en evidencia que las fundiciones laminares y vermiculares tienen muchas similitudes en su modo de solidificación, lo que sugiere que emplear los mismos parámetros para el modelado computacional de ambos materiales es una aproximación razonable.

Los resultados correspondientes a la colada de fundición vermicular V2 se presentan en la Figura 5.3 y en la Figura 5.4. Se observa que, tanto para el gradiente de temperatura como para la velocidad de enfriamiento, los gráficos siguen la misma tendencia ya observada para la colada L4. Sin embargo se puede notar que, en el caso de la colada V2, se obtienen valores ligeramente mayores del gradiente de temperatura en comparación con la colada L4, lo cual será posteriormente relacionado con el tamaño de la zona equiaxial en estas muestras.



Figura 5.3: Gradiente de temperatura para la pieza de la colada V2 determinado mediante MagmaSoft.



Figura 5.4: Velocidad de enfriamiento para la pieza de la colada V2 determinada mediante MagmaSoft.

5.3.3 Ubicación de la transición columnar-equiaxial en piezas de fundición laminar de la colada L4

En la parte izquierda de la Figura 5.5, Figura 5.6 y de la Figura 5.7 se muestran las macroestructuras de solidificación correspondientes a cada volumen de la colada L4, obtenidas luego de la aplicación de la técnica DAAS. Sobre cada macroestructura se ha marcado manualmente, mediante una línea, la posición de la transición columnarequiaxial. Al igual que lo encontrado en las coladas analizadas con anterioridad, se observa que estas macroestructuras presentan granos de austenita relativamente grandes con una marcada transición entre los granos columnares y los equiaxiales. Como era de esperarse, las regiones con una velocidad de enfriamiento mayor muestran un tamaño de grano más pequeño, mientras que un tamaño de grano mucho mayor se encuentra en las porciones con menor velocidad de enfriamiento.



Figura 5.5: Macroestructura del volumen V1 de la colada L4, sobre la que se ha marcado en rojo la posición de la transición columnar-equiaxial (a). A la derecha se muestran en rojo las regiones del volumen V1 que tienen un gradiente de temperatura menor a 0,6 °C/mm (b), 1,2 °C/mm (c) y 1,8 °C/mm (d) de acuerdo al cálculo efectuado por MagmaSoft.



Figura 5.6: Macroestructura del volumen V2 de la colada L4, sobre la que se ha marcado en rojo la posición de la transición columnar-equiaxial (a). A la derecha se muestran en rojo las regiones del volumen V2 que tienen un gradiente de temperatura menor a 0,6 °C/mm (b), 1,2 °C/mm (c) y 1,8 °C/mm (d) de acuerdo al cálculo efectuado por MagmaSoft.



Figura 5.7: Macroestructura del volumen V3 de la colada L4, sobre la que se ha marcado en rojo la posición de la transición columnar-equiaxial (a). A la derecha se muestran en rojo las regiones del volumen V3 que tienen un gradiente de temperatura menor a 0,6 °C/mm (b), 1,2 °C/mm (c) y 1,8 °C/mm (d) de acuerdo al cálculo efectuado por MagmaSoft.

Por otro lado, las partes b, c y d de la Figura 5.5, Figura 5.6 y Figura 5.7 muestran los gráficos de las zonas con gradiente de temperatura menor a 0,6 °C/mm, 1,2 °C/mm y 1,8 °C/mm respectivamente (las cuáles aparecen en color rojo) determinadas mediante las simulaciones efectuadas en MagmaSoft. Por su parte, las zonas que aparecen en color gris en las partes b, c y d de dichas figuras corresponden a valores de gradiente de temperatura superiores a 0,6 °C/mm, 1,2 °C/mm y 1,8 °C/mm respectivamente. A partir de la Figura 5.5, Figura 5.6 y Figura 5.7 es posible concluir que hay alto grado de coincidencia entre las zonas equiaxiales encontradas experimentalmente y las zonas con gradiente menor a 1,2 °C/mm (Partes c de la Figura 5.5, Figura 5.6 y Figura 5.7).

En consecuencia, del análisis anterior se puede concluir que para todos los volúmenes de la colada L4 existe un mismo valor de gradiente de temperatura a partir del cual los granos columnares, que comenzaron a crecer con un gradiente más alto cerca de las paredes del molde, detienen su crecimiento, dando lugar a la nucleación y crecimiento de granos equiaxiales en el líquido remanente con valores de gradiente de temperatura menores. Este valor de gradiente de temperatura es el gradiente crítico al cual ocurre la transición columnar-equiaxial, y para el caso de las piezas de la colada de fundición laminar hipoeutéctica L4 tiene un valor cercano a los 1,2 °C/mm.

5.3.4 Ubicación de la transición columnar-equiaxial en piezas de fundición vermicular de la colada V2

El mismo análisis de la sección anterior se empleó para caracterizar la ubicación de la transición columnar-equiaxial en las piezas de fundición vermicular hipereutéctica obtenidas en la colada V2. En la parte izquierda de la Figura 5.8, Figura 5.9 y Figura 5.10 se presentan nuevamente las macroestructuras de los volúmenes V1, V2 y V3 de la colada V2, que ya fueron presentadas en la Figura 4.5, indicando ahora mediante una línea la transición entre las zonas columnares y equiaxiales. A simple vista es posible observar que, en comparación con las macroestructuras de la colada L4 presentadas en la Figura 5.5, Figura 5.6 y Figura 5.7, las zonas equiaxiales de las muestras de la colada V2 son más pequeñas que las de la colada L4. Este hecho guarda relación con los resultados de gradiente de temperatura presentados en la Figura 5.1 y en la Figura 5.3, donde se puede observar que los valores de gradiente de temperatura son mayores en la colada V2 que en la colada L4 a lo largo de todo el volumen de las piezas. En las partes b, c y d de la Figura 5.8, Figura 5.9 y Figura 5.10 se presentan nuevamente las zonas con gradiente de temperatura menores a 0,6 °C/mm, 1,2 °C/mm y 1,8 °C/mm respectivamente, esta vez calculadas para la composición química de la colada V2.



Figura 5.8: Macroestructura del volumen V1 de la colada V2, sobre la que se ha marcado en rojo la posición de la transición columnar-equiaxial (a). A la derecha se muestran en rojo las regiones del volumen V1 que tienen un gradiente de temperatura menor a 0,6 °C/mm (b), 1,2 °C/mm (c) y 1,8 °C/mm (d) de acuerdo al cálculo efectuado por MagmaSoft.



Figura 5.9: Macroestructura del volumen V2 de la colada V2, sobre la que se ha marcado en rojo la posición de la transición columnar-equiaxial (a). A la derecha se muestran en rojo las regiones del volumen V2 que tienen un gradiente de temperatura menor a 0,6 °C/mm (b), 1,2 °C/mm (c) y 1,8 °C/mm (d) de acuerdo al cálculo efectuado por MagmaSoft.



Figura 5.10: Macroestructura del volumen V3 de la colada V2, sobre la que se ha marcado en rojo la posición de la transición columnar-equiaxial (a). A la derecha se muestran en rojo las regiones del volumen V3 que tienen un gradiente de temperatura menor a 0,6 °C/mm (b), 1,2 °C/mm (c) y 1,8 °C/mm (d) de acuerdo al cálculo efectuado por MagmaSoft.

A partir de la observación de la Figura 5.8, Figura 5.9 y Figura 5.10, es posible determinar que nuevamente el valor de 1,2 °C/mm describe con buena aproximación la ubicación de la transición entre las zonas columnar y equiaxial de cada uno de los tres volúmenes la colada V2.

Este hallazgo indica que, bajo las condiciones experimentales evaluadas, existe un gradiente de temperatura crítico que define la transición columnar-equiaxial, y que es el mismo para una fundición laminar eutéctica que para una fundición vermicular hipereutéctica.

5.3.5 Influencia de las zonas columnares y equiaxiales en la distribución de colonias eutécticas y granos de austenita en piezas de fundición laminar de la colada L4

La Figura 5.11, Figura 5.12 y Figura 5.13 muestran las microestructuras luego del ataque con reactivo color en la zona columnar de cada uno de los volúmenes de la colada

L4. Una vez más se puede ver que, después de este ataque, las colonias o células eutécticas se vuelven visibles y aparecen rodeadas por las zonas LTF, las cuales presentan un color mucho más brillante. Asimismo, se hace visible una extensa red de brazos dendríticos primarios y secundarios de austenita. Se observa que una misma dendrita de austenita da origen a varias colonias eutécticas, las cuales tendrán la misma orientación cristalina que la dendrita de la cual se originan, tal como se explicó en el Capítulo 3.



Figura 5.11: Microestructura luego del ataque color de la zona columnar del volumen V1 de la colada L4.



Figura 5.12: Microestructura luego del ataque color de la zona columnar del volumen V2 de la colada L4.



Figura 5.13: Microestructura luego del ataque color de la zona columnar del volumen V3 de la colada L4.

En la Figura 5.14, Figura 5.15 y Figura 5.16 se presentan las microestructuras con ataque color sobre un área que abarca desde el borde hasta el centro de cada volumen de la colada L4. La ubicación de la transición columnar-equiaxial se marcó sobre la microestructura a partir de la comparación minuciosa con las macroestructuras de la Figura 5.5, Figura 5.6 y Figura 5.7. Estas figuras revelan que no hay un cambio brusco en la estructura ni en el tamaño de las colonias eutécticas como resultado de la transición columnar-equiaxial.

Columnar zone length = 7.7 mm





Figura 5.14: Microestructura de las regiones columnar y equiaxial del volumen V1 de la colada L4. Las líneas azules indican la transición columnar-equiaxial.



Columnar zone length = 9.8 mm

Figura 5.15: Microestructura de las regiones columnar y equiaxial del volumen V2 de la colada L4. La línea azul indica la transición columnar-equiaxial.
Columnar zone length = 6.9 mm



Figura 5.16: Microestructura de las regiones columnar y equiaxial del volumen V3 de la colada L4. La línea azul indica la transición columnar-equiaxial.

Con el objetivo de relacionar el conteo de colonias eutécticas y de granos de austenita con la velocidad de enfriamiento en cada región de las piezas evaluadas, se empleó el resultado de velocidad de enfriamiento obtenido mediante MagmaSoft que fue presentado en la Figura 5.2. En base a dicho resultado se pudo calcular la velocidad de enfriamiento promedio de cada región en cada uno de los tres volúmenes evaluados. Los resultados de dicho cálculo se presentan en la Tabla 5.1. Como ya se mencionó en la sección 5.3.1, los resultados indican que para cada uno de los volúmenes la velocidad de enfriamiento siempre es mayor en la zona columnar que en la zona equiaxial.

Tabla 5.1: Velocidad de enfriamiento promedio para la zona columnar y equiaxial de los volúmenes V1, V2 y V3 de la colada L4, calculada mediante MagmaSoft.

Volumen	Velocidad de enfriamiento en zona columnar [ºC/s]	Velocidad de enfriamiento en zona equiaxial [ºC/s]
V1	7,2	5,6
V2	2,4	1,9
V3	3,3	2,5

Por otra parte, la Tabla 5.2 presenta la cantidad de colonias eutécticas por unidad de área determinada a partir de la Figura 5.14, Figura 5.15 y Figura 5.16. Se observa que en todos los casos hay una mayor cantidad de colonias eutécticas por unidad de área en la zona columnar que en la región equiaxial. Esto significa que el tamaño de las colonias en la zona columnar es menor que el tamaño de las colonias en la zona equiaxial para las muestras analizadas.

Volumen	Colonias en zona columnar [mm ⁻²]	Colonias en zona equiaxial [mm ⁻²]	
V1	5,0	3,3	
V2	5,3	2,7	
V3	4,0	2,0	

Tabla 5.2: Cantidad de colonias por unidad de área en los volúmenes V1, V2 y V3 de la colada L4.

La Figura 5.17 presenta la evolución de la cantidad de colonias eutécticas por unidad de área en función de la velocidad de enfriamiento promedio calculada en la Tabla 5.1, tanto en las regiones columnares como en las equiaxiales. Se observa que, si bien la cantidad de colonias eutécticas por unidad de área es mayor en las zonas columnares que en las equiaxiales, no hay una relación evidente entre la cantidad de colonias eutécticas y la velocidad de enfriamiento.

De esta manera, el menor tamaño observado para el caso de las colonias eutécticas en la zona columnar con respecto a las de la zona equiaxial podría deberse al menor desarrollo de los brazos dendríticos secundarios de la austenita en las zonas columnares. Así, al producirse el contacto entre los brazos dendríticos y las partículas de grafito laminar, las colonias eutécticas que se formen en la zona columnar resultarán de menor tamaño que las que se formen en la región equiaxial, donde los brazos dendríticos pueden desarrollarse de forma extensa en cualquier dirección.



Figura 5.17: Cantidad de colonias eutécticas por unidad de área en función de la velocidad de enfriamiento, tanto para las zonas columnares (en naranja) como para las zonas equiaxiales (en verde).

Por otro lado, la Tabla 5.3 indica la cantidad de granos de austenita por unidad de área para los volúmenes V1, V2 y V3. En este caso también se encuentra que hay una mayor cantidad de granos por unidad de área en la zona columnar que en la zona equiaxial, pero solo para los dos volúmenes con la velocidad de enfriamiento más baja (V2 y V3). Para el caso de V1, que es el volumen con la velocidad de enfriamiento más alta de acuerdo a la Tabla 5.1, los granos de austenita son más pequeños en la zona equiaxial que en la zona columnar. Esto se observa como una inversión en el cociente de la cuarta columna de la Tabla 5.3 para el caso del volumen V1.

Tabla 5.3: Cantidad de granos de austenita por unidad de área para los volúmenes V1, V2 y V3 de la

colada L4.

Volumen	Granos en zona columnar [mm ⁻²]	Granos en zona equiaxial [mm ⁻²]	Cociente granos Columnares/Equiaxiales
V1	0,5	1,0	0,53
V2	0,8	0,1	6,53
V3	0,7	0,2	3,24

En cuanto al efecto de la velocidad de enfriamiento, la Figura 5.18 muestra que la cantidad de granos equiaxiales y columnares por unidad de área sí está influenciada por este factor. Con el aumento de la velocidad de enfriamiento, la cantidad de granos equiaxiales aumenta mientras que la cantidad de granos columnares permanece casi constante.



Figura 5.18: Cantidad de granos de austenita por unidad de área en las zonas columnares y equiaxiales de la colada L4 en función de la velocidad de enfriamiento.

A partir de los resultados de la Tabla 5.3 y la Figura 5.18, surge que la velocidad de enfriamiento es un factor clave que influye en el tamaño de los granos equiaxiales de las fundiciones laminares, pero no en el tamaño de sus granos columnares, al menos dentro de las condiciones experimentales evaluadas.

5.3.6 Estudio de la transición columnar-equiaxial en fundiciones esferoidales

En los apartados anteriores se pudo determinar que la zona de la transición columnarequiaxial en las piezas de fundición laminar y vermicular estudiadas se encuentra caracterizada por un mismo valor de gradiente de temperatura. A partir de estos resultados se considera de interés evaluar cuál es el gradiente de temperatura crítico para el caso de las fundiciones esferoidales, de forma tal de poder caracterizar la transición columnarequiaxial en las tres principales familias de fundiciones de hierro con grafito.

Por esta razón, el objetivo de esta sección es estudiar la ubicación de la zona de transición columnar-equiaxial para el caso de las fundiciones esferoidales y relacionarla con el concepto de gradiente de temperatura crítico, tal como ya se hizo para las fundiciones laminares y vermiculares. Para ello en los apartados subsiguientes se presenta el análisis de las macroestructuras de solidificación de las piezas de fundición esferoidal correspondientes a la colada E1 y se hace uso nuevamente de las simulaciones computacionales para determinar el gradiente de temperatura en las geometrías evaluadas.

5.3.6.1 Resultados de las simulaciones efectuadas con MagmaSoft para la colada El

Los resultados del gradiente de temperatura determinado mediante MagmaSoft punto a punto para los tres volúmenes de la colada E1 se presentan en la Figura 5.19. Tal como se observó para las muestras de las coladas L4 y V2, el resultado muestra que el gradiente de temperatura se incrementa desde el centro de cada volumen, donde tiene un mínimo, hacia los bordes.



Figura 5.19: Gradiente de temperatura para la pieza de la colada E1 determinado mediante MagmaSoft.

Asimismo, la velocidad de enfriamiento en los distintos puntos de la pieza de la colada E1 se presenta en la Figura 5.20. De forma similar a lo descripto con anterioridad se encuentra que la velocidad de enfriamiento es mínima en el centro de cada volumen y aumenta al acercarse a los bordes.



Figura 5.20: Velocidad de enfriamiento para la pieza de la colada E1 determinada mediante MagmaSoft.

5.3.6.2 Ubicación de la transición columnar-equiaxial en piezas de fundición esferoidal de la colada El

En la parte a de la Figura 5.21, Figura 5.22 y de la Figura 5.23 se muestran las macroestructuras de solidificación correspondientes a cada volumen de la colada E1, obtenidas luego de la aplicación de la técnica DAAS. Al igual que lo efectuado anteriormente, sobre cada macroestructura se ha marcado mediante una línea la posición de la transición columnar-equiaxial. Nuevamente, se observa que estas macroestructuras presentan granos de austenita relativamente grandes con una marcada transición entre los granos columnares y los equiaxiales. Las regiones con una velocidad de enfriamiento mayor muestran un tamaño de grano más pequeño, mientras que se observa un tamaño de grano mucho mayor en las porciones con menor velocidad de enfriamiento.



Figura 5.21: Macroestructura del volumen V1 de la colada E1, sobre la que se ha marcado en rojo la posición de la transición columnar-equiaxial (a). Luego se muestran las regiones del volumen V1 que tienen un gradiente de temperatura menor a 0,6 °C/mm (b), 1,2 °C/mm (c) y 1,8 °C/mm (d) de acuerdo al cálculo efectuado por MagmaSoft.



Figura 5.22: Macroestructura del volumen V2 de la colada E1, sobre la que se ha marcado en rojo la posición de la transición columnar-equiaxial (a). Luego se muestran las regiones del volumen V2 que tienen un gradiente de temperatura menor a 0,6 °C/mm (b), 1,2 °C/mm (c) y 1,8 °C/mm (d) de acuerdo al cálculo efectuado por MagmaSoft.



Figura 5.23: Macroestructura del volumen V3 de la colada E1, sobre la que se ha marcado en rojo la posición de la transición columnar-equiaxial (a). Luego se muestran las regiones del volumen V3 que tienen un gradiente de temperatura menor a 0,6 °C/mm (b), 1,2 °C/mm (c) y 1,8 °C/mm (d) de acuerdo al cálculo efectuado por MagmaSoft.

Por otro lado, en las partes b, c y d de la Figura 5.21, Figura 5.22 y de la Figura 5.23 se muestran los gráficos de las zonas con gradiente de temperatura menores a 0,6 °C/mm, 1,2 °C/mm y 1,8 °C/mm respectivamente (las cuáles aparecen en color rojo) determinadas

mediante las simulaciones efectuadas en MagmaSoft. Las zonas que aparecen en color gris en las partes b, c y d de dichas figuras corresponden a valores de gradiente de temperatura superiores a 0,6 °C/mm, 1,2 °C/mm y 1,8 °C/mm respectivamente. Nuevamente se puede concluir a partir de la Figura 5.21, Figura 5.22 y Figura 5.23 que hay una buena coincidencia entre las zonas equiaxiales encontradas experimentalmente y las zonas con gradiente menor a 1,2 °C/mm.

En consecuencia, del análisis anterior surge que para todos los volúmenes de la colada E1 existe un mismo valor de gradiente de temperatura crítico que define la ubicación de la transición columnar-equiaxial. Este resultado se vuelve aún más significativo cuando se compara con el obtenido en las secciones 5.3.3 y 5.3.4 para las muestras de fundición laminar y vermicular analizadas, y se encuentra que el valor de gradiente de 1,2 °C/mm describe con buen grado de coincidencia la ubicación de la zona de la transición columnar-equiaxial para todas las muestras de fundición de hierro con grafito analizadas en este trabajo.

Estos hallazgos revelan que, dentro de las condiciones experimentales evaluadas, el gradiente de temperatura crítico que define la transición columnar-equiaxial en las fundiciones de hierro es independiente de la morfología de grafito presente en la microestructura. Esto parece indicar que este fenómeno se halla gobernado fundamentalmente por el crecimiento de las dendritas de austenita primarias, y que la morfología del eutéctico no tiene influencia alguna en el mismo. Esto se debe a que tanto las fundiciones que tienen un eutéctico cooperativo (como ocurre con las fundiciones laminares y vermiculares) como las que tienen un eutéctico divorciado (como es el caso de las fundiciones nodulares) presentan el mismo gradiente de temperatura crítico que caracteriza la transición columnar-equiaxial.

Se debe destacar que, en comparación con los valores de gradiente de temperatura críticos reportados en la sección 1.2.4.1 para diversas aleaciones, e inclusive con los correspondientes a las aleaciones Al-Si descriptos en la sección 1.2.5, los valores de gradiente de temperatura críticos encontrados en este trabajo para describir la transición columnar-equiaxial en las fundiciones de hierro con grafito son notoriamente más altos. De corroborarse estos hallazgos con posteriores experimentos, este hecho significaría que en las fundiciones de hierro con grafito podría obtenerse una estructura completamente equiaxial con relativamente mayor facilidad que en otras aleaciones metálicas, lo que podría brindar una ventaja competitiva adicional a estos materiales.

5.4 Conclusiones

- 1. Se encontró que un mismo valor de gradiente de temperatura crítico define la transición columnar-equiaxial para todas las muestras de fundición de hierro con grafito analizadas, independientemente de su morfología de grafito y de la geometría de la pieza colada. El valor de gradiente de temperatura crítico hallado mediante simulaciones computacionales con MagmaSoft es de 1,2 °C/mm. En todos los casos las zonas columnares tienen un gradiente de temperatura más alto que el crítico, mientras que las zonas equiaxiales tienen un valor por debajo del crítico.
- 2. Para las muestras de fundición laminar analizadas, el tamaño de las colonias eutécticas en la zona columnar es menor que el tamaño de las colonias eutécticas en la zona equiaxial. Por otro lado, el tamaño de los granos equiaxiales disminuye marcadamente con el aumento de la velocidad de enfriamiento, mientras que el

tamaño de los granos columnares se mantiene casi invariable al aumentar la velocidad de enfriamiento, dentro de las condiciones experimentales evaluadas.

CONCLUSIONES GENERALES

- Se ha podido estudiar exitosamente la estructura de los granos de austenita primaria en las fundiciones de hierro con grafito laminar y vermicular por medio de la aplicación conjunta de la técnica DAAS, ataque con reactivo color y EBSD. Los resultados permiten esclarecer el mecanismo de crecimiento de esta fase, y aportan información trascendental para la comprensión del modo de solidificación de estos materiales.
- Se ha verificado que durante la solidificación de las fundiciones laminares de composición hipoeutéctica, eutéctica e hipereutéctica se forman granos dendríticos de austenita de tamaño relativamente grande. Todas las colonias o células eutécticas de crecimiento cooperativo tienen siempre la misma orientación cristalográfica que los granos de austenita primarios. Este hallazgo refuta la teoría de la existencia de "granos eutécticos" dentro de los granos primarios de austenita.
- Se ha encontrado que la solidificación de las fundiciones vermiculares de baja nodularidad procede de una manera similar a la de las fundiciones laminares. Durante la solidificación de las fundiciones vermiculares se produce una nucleación y crecimiento inicialmente independientes de la austenita y del grafito a partir del líquido. Luego, a medida que avanza la solidificación, se establece un crecimiento cooperativo entre ambas fases, formando colonias eutécticas en las que la austenita y el grafito vermicular crecen juntos en contacto directo con el líquido remanente. Asimismo, la macroestructura de las fundiciones vermiculares también se encuentra caracterizada por la presencia de grandes granos dendríticos de austenita.

 Se ha determinado que un mismo valor de gradiente de temperatura crítico define la transición columnar-equiaxial para todas las muestras de fundición de hierro con grafito analizadas, independientemente de la morfología de grafito y del valor del carbono equivalente, así como también de la geometría de la pieza colada. En todos los casos las zonas columnares tienen un gradiente de temperatura más alto que el crítico, mientras que las zonas equiaxiales tienen un valor por debajo del crítico.

TRABAJOS FUTUROS

En base a los resultados de la presente tesis doctoral, se proponen las siguientes actividades como trabajos futuros:

- Efectuar el análisis de la ubicación de la transición columnar-equiaxial en fundiciones de hierro con grafito con otras geometrías coladas en diferentes condiciones, con el fin de determinar cómo varía el gradiente de temperatura crítico en esos casos.
- Estudiar el efecto de inoculantes en la macro y microestructura de piezas de fundición de hierro con grafito nodular, laminar y vermicular, con el fin de encontrar inoculantes que permitan refinar los granos de austenita primaria.
- Estudiar la influencia del tamaño y morfología de los granos de austenita primaria en las propiedades mecánicas de las fundiciones de hierro con grafito nodular, laminar y vermicular.
- 4. Estudiar la formación de microcavidades de contracción en piezas de fundición laminar, y su relación con la estructura de solidificación, a partir de una probeta patrón que sea susceptible a la formación de este tipo de defectos en este material.
- 5. Analizar la ubicación de los defectos de contracción en las fundiciones de hierro con grafito por medio de EBSD, aplicando dicha técnica sobre muestras que revelen de forma conjunta la macroestructura de solidificación y cavidades de contracción.
- 6. Estudiar la influencia del tamaño y ubicación de las microcavidades de contracción en las propiedades mecánicas de las fundiciones de hierro con grafito,

con el objetivo de determinar si existe un umbral de condiciones por debajo del cual el efecto de dichos microdefectos en detrimento de las propiedades mecánicas sea despreciable.

PUBLICACIONES

A continuación se presenta el listado de artículos publicados y trabajos presentados en congresos relacionados con el desarrollo de la presente tesis doctoral.

Artículos en revistas internacionales con referato

- M. López, G. Rivera, J. Massone and R. Boeri, "Study of the solidification structure of compacted graphite cast iron", International Journal of Cast Metals Research, ISSN: 1743-1336 (Online) 1364-0461 (Print), Vol. 29-5, pp. 266-271, 2016. (1)
- M. López, J. Massone and R. Boeri, "Evolution of the Macrostructure of Gray Cast Iron from Eutectic to Hypereutectic Composition", Materials Science Forum, ISSN: 0255-5476, Vol. 925, pp. 110-117, 2018.
- M. López, L. Brewer, J. Massone and R. Boeri, "EBSD Analysis of the Primary Austenite Grains in Lamellar Graphite Cast Iron", Metallography, Microstructure, and Analysis, ISSN: 2192-9270 (Online) 2192-9262 (Print), Vol. 8-3, pp. 386-392, 2019. (2) (3)
- M. López, J. Massone and R. Boeri, "Examination of the Size and Morphology of Austenite Grains in Lamellar Graphite Cast Iron", International Journal of Metalcasting, ISSN: 2163-3193 (Online) 1939-5981 (Print), 2019.
- R. Boeri, M. López, N. Tenaglia and J. Massone, "Solidification, Macrostructure and Shrinkage Formation of Ductile and Compacted Irons", International Journal of Metalcasting (En prensa).

(1) Esta publicación fue galardonada con el premio otorgado por The Worshipful Company of Founders al mejor paper publicado en el International Journal of Cast Metals Research en el bienio 2015-2016.

(2) Esta publicación fue desarrollada gracias a una estancia de investigación subvencionada mediante una beca Fulbright en la Universidad de Alabama, USA.

(3) Esta publicación fue seleccionada como una de las Editor's Choice de la revista en el 2019.

Presentaciones en congresos internacionales

- M. López, G. Rivera, J. Massone and R. Boeri, "Solidification Macrostructure of Compacted Graphite Cast Iron and its relationship with Shrinkage Porosity", 10th International Symposium on the Science and Processing of Cast Iron (SPCI10), Mar del Plata, Argentina, 2014.
- M. López, G. Rivera, J. Massone and R. Boeri, "Relación entre la estructura de solidificación y la porosidad de contracción en piezas de fundición gris", CONAMET-SAM 2015, Concepción, Chile, 2015.
- M. López, G. Rivera, J. Massone and R. Boeri, "Estudio del efecto de inoculantes en la macro y micro estructura de piezas de fundición nodular", SAM-CONAMET 2016, Córdoba, Argentina, 2016.
- M. López, J. Massone and R. Boeri, "Estructura de solidificación de fundiciones de hierro con grafito", SAM-CONAMET 2018, San Carlos de Bariloche, Argentina, 2018.

 M. López, D. Fernandino, R. Boeri and J. Massone, "Influence of shrinkage porosity on fracture under tensile stress in ductile cast iron", The 73rd World Foundry Congress, Krakow, Poland, 2018.

REFERENCIAS

- D. Stefanescu, «Classification and Basic Types of Cast Iron,» de ASM Handbook. Volume 1A: Cast Iron Science and Technology, ASM International, 2017, pp. 13-15.
- [2] J. A. Pero-Sanz Elorz, D. Fernández González y L. F. Verdeja, Physical Metallurgy of Cast Irons, Oviedo: Springer, 2018.
- [3] K. Olen y H. Heine, «A revision of the Fe-C-Si system,» *Cast Metals Research Journal*, vol. 4, pp. 28-43, 1968.
- [4] H. Berns y W. Theisen, Ferrous Materials Steel and Cast Iron, Leipzig: Springer, 2008.
- [5] R. Elliott, Cast Iron Technology, Butterworths, 1988.
- [6] C. F. Walton, The gray iron castings handbook, including data on gray, ductile (nodular), white, and high alloy irons, Cleveland: Gray Iron Founders' Society, 1957.
- [7] ASM International Handbook Committee, ASM Handbook. Volume 1: Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys, ASM International, 1995.
- [8] I. C. H. Hughes, «The importance and practice of inoculation in iron castings production,» *Solidification Technology in the Foundry and Cast House*, pp. 223-231, 1980.
- [9] H. Fredriksson, «Inoculation of Iron-base Alloys,» *Materials Science and Engineering*, vol. 65, pp. 137-144, 1984.
- [10] ISO, «ISO 945-1:2017. Microstructure of cast irons. Part 1: Graphite classification by visual analysis,» 2017.
- [11] J. Lacaze, «The Austenite-to-Pearlite/Ferrite Transformation,» de ASM Handbook. Volume 1A: Cast Iron Science and Technology, ASM International, 2017, pp. 107-110.
- [12] R. Boeri, «The Austenite-to-Ausferrite Transformation,» de ASM Handbook. Volume 1A: Cast Iron Science and Technology, ASM International, 2017, pp. 114-118.

- [13] J. Powell, «A review of some recent work on compacted graphite irons,» *The British Foundryman*, pp. 472-483, 1984.
- [14] E. Pan, K. Ogi y C. Loper, «Analysis of the solidification process of compacted/vermicular graphite cast iron,» AFS Transactions, vol. 90, pp. 509-527, 1982.
- [15] J. Hrusovsky y J. Wallace, «Effect of composition on solidification of compacted graphite iron,» *Transactions of the American Foundrymen's Society*, vol. 93, pp. 55-86, 1985.
- [16] ISO, «ISO 16112: Compacted (vermicular) graphite cast irons Classification,» 2017.
- [17] F. Indra y M. Tholl, «Compacted graphite iron (CGI) A new material for internal combustion engines,» *Fifth Aachen Colloquium on Vehicles and Automobile Technology*, pp. 331-350, 1995.
- [18] Sintercast, «Compacted Graphite Iron Mechanical and Physical Properties for Engine Design,» 2014.
- [19] A. International, «Compacted graphite Iron Castings,» de ASM Handbook, ASM International, 2008, pp. 872-883.
- [20] S. Dawson, «Compacted Graphite Iron A material solution for modern diesel engine blocks and heads,» *China Foundry*, pp. 241-246, 2009.
- [21] «Sintercast CGI Properties,» [En línea]. Available: https://www.sintercast.com/technology/cgi-properties/. [Último acceso: 9 Enero 2020].
- [22] W. Kurz y D. J. Fisher, Fundamentals of solidification, Trans Tech Publications, 1992.
- [23] I. M. Lifshitz y V. V. Slyozov, «The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions,» *Journal of physics and chemistry of solids*, vol. 19, nº 1-2, pp. 35-50, 1961.
- [24] B. L. Bramfitt, «The effect of carbide and nitride additions on the heterogenous nucleation behavior of liquid iron,» *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 1, nº 7, pp. 1987-1995, 1970.
- [25] W. Oldfield, «A quantitative approach to casting solidification: freezing of cast iron,» ASM Transactions, vol. 59, p. 945, 1966.

- [26] T. Skaland, O. Grong y T. Grong, «A Model for the Graphite Formation in Ductile Cast Iron: part I. Inoculation Mechanisms,» *Metallurgical Transactions A*, vol. 24, nº 10, pp. 2347-2353, 1993.
- [27] D. Stefanescu, Science and Engineering of Casting Solidification, Springer, 2009.
- [28] R. D. Doherty, P. D. Cooper, M. H. Bradbury y F. J. Honey, «On the Columnar to Equiaxed Transition in Small Ingots,» *Metallurgical Transactions A*, vol. 8A, pp. 3697-402, 1977.
- [29] H. Fredriksson y U. Akerlind, Solidification and Crystallization Processing in Metals and Alloys, Wiley, 2012.
- [30] D. Walton y B. Chalmers, «The origin of the preferred orientation in the columnar zone of ingots,» *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, vol. 215, n° 3, pp. 447-457, 1959.
- [31] W. Kurz, C. Bezencon y M. Gäuman, «Columnar to Equiaxed Transition in Solidification Processing,» *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 2, pp. 185-1941, 2001.
- [32] C. Y. Wang y C. Beckermann, «Prediction of Columnar to Equiaxed Transition during Diffusion-Controlled Dendritic Alloy Solidification,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 25A, pp. 1081-1093, 1994.
- [33] L. A. Tarshis, J. L. Walker y J. Rutter, «Experiments on the Solidification Structure of Alloy Castings,» *Metallurgical Transactions*, vol. 2, pp. 2589-2597, 1971.
- [34] J. D. Hunt, «Steady State Columnar and Equiaxed Growth of Dendrites and Eutectic,» *Materials Science and Engineering*, vol. 65, pp. 75-83, 1984.
- [35] R. B. Mahapatra y F. Weinberg, «The Columnar to Equiaxed Transition in Tin-Lead Alloys,» *Metallurgical Transactions B*, vol. 18B, pp. 425-432, 1987.
- [36] I. Ziv y F. Weinberg, «The Columnar-to-Equiaxed Transition in AI 3 Pct Cu,» *Metallurgical Transactions B*, vol. 20B, pp. 731-734, 1989.
- [37] A. E. Ares y C. E. Schvezov, «Influence of Solidification Thermal Parameters on the Columnar-to-Equiaxed Transition of Aluminum-Zinc and Zinc-Aluminum Alloys,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 38A, pp. 1485-1499, 2007.
- [38] P. Svidro y A. Diószegi, «Determination of the Columnar to Equiaxed Transition in Hypoeutectic Lamellar Cast Iron,» *ISIJ International*, vol. 54, nº 2, pp. 460-465, 2014.

- [39] J. L. Murray y A. J. McAllister, «The Al-Si (Aluminum-Silicon) system,» Bulletin of Alloy Phase Diagrams, vol. 5, 1984.
- [40] D. A. Granger, «Solidification Structures of Aluminum Ingots,» de Metallography and Microstructures, Vol 9, ASM Handbook, ASM International, 1989, pp. 629-636.
- [41] M. D. Peres, C. A. Siqueira y A. García, «Macrostructural and microstructural development in Al–Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 381, pp. 168-181, 2004.
- [42] D. M. Stefanescu y R. Ruxanda, «Solidification Structures of Aluminun Alloys,» de ASM Handbook vol. 9 – Metallography and Microstructures, ASM International, 2003.
- [43] F. Mampaey, «Quantification of the solidification morphology of lamellar and spheroidal graphite cast iron,» *International Journal of Cast Metals Research*, vol. 11, pp. 307-312, 1999.
- [44] G. Alonso, D. Stefanescu, P. Larrañaga y R. Suárez, «Understanding Compacted Graphite Iron Solidification through Interrupted Solidification Experiments,» *International Journal of Cast Metals Research*, vol. 20, pp. 1-10, 2016.
- [45] D. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga, E. De la Fuente y R. Suárez, «On the crystallization of graphite from liquid iron-carbon-silicon melts,» *Acta Materialia*, vol. 107, pp. 102-126, 2016.
- [46] G. Rivera, R. Boeri y J. Sikora, «Revealing and characterising solidification structure of ductile cast iron,» *Materials Science and technology*, vol. 18, pp. 691-697, 2002.
- [47] G. Rivera, R. Boeri y J. Sikora, «Research advances in ductile iron solidification,» AFS Transactions, vol. 111, pp. 1-11, 2003.
- [48] E. Beraha y B. Shpigler, «Color metallography,» ASM, 1977.
- [49] M. Motz, «Microsegregation, an easily unnoticed influencing variable in the structural description of cast materials,» *Practical Metallography*, vol. 25, n° 6, pp. 285-293, 1988.
- [50] G. Rivera, R. Boeri y J. Sikora, «Revealing the solidification structure of nodular iron,» *Cast Metals*, vol. 8, pp. 1-5, 1995.
- [51] G. Rivera, R. Boeri y J. Sikora, «Solidification of gray cast iron,» Acta Materialia, vol. 50, pp. 331-335, 2004.

- [52] A. Diószegi, «On Microstructure Formation and Mechanical Properties in Grey Cast Iron,» 2004.
- [53] S. Vazehrad, J. Elfsberg y A. Diószegi, «Study of microstructure and silicon segregation in cast iron using color etching and electron microprobe analysis,» *Materials Characterization*, vol. 104, pp. 132-138, 2015.
- [54] V. Randle y O. Engler, Introduction to Texture Analysis: Macrotexture, Microtexture and Orientation Mapping, CRC Press, 2014.
- [55] G. Rivera, P. Calvillo, R. Boeri, Y. Houbaert y J. Sikora, «Examination of the solidification macrostructure of spheroidal and flake graphite cast irons using DAAS and ESBD,» *Materials Characterization*, vol. 59, pp. 1342-1348, 2008.
- [56] L. Elmquist, K. Soivio y A. Diószegi, «Cast Iron Solidification Structure and how it is related to Defect Formation,» *Materials Science Forum*, vol. 790.791, pp. 441-446, 2014.
- [57] E. Frace, «A computer aided simulation of the kinetics of solidification of eutectic ductile cast iron,» *Physical Metallurgy of Cast Iron, Materials Research Society Symposia Proceedings*, vol. 34, pp. 191-199, 1985.
- [58] H. Fredriksson y I. Svensson, «Computer simulation of the structure formed during solidification of cast iron,» *Physical Metallurgy of Cast Iron, Materials Research Society Symposia Proceedings*, vol. 34, pp. 273-284, 1985.
- [59] G. Lesoult, M. Castro y J. Lacaze, «Solidification of spheroidal graphite cast irons - Physical modeling,» *Acta Materialia*, vol. 46, pp. 983-995, 1998.
- [60] A. Rickert y S. Engler, «Solidification morphology of cast irons,» de *Materials Research Society Symposia Proceedings*, 1985.
- [61] R. Boeri y F. Weinberg, «Microsegregation in ductile iron,» AFS Transactions, vol. 97, pp. 179-184, 1989.
- [62] R. Boeri y J. Sikora, «Solidification macrostructure of spheroidal graphite cast iron,» *International Journal of Cast Metals Research*, vol. 13, pp. 307-313, 2001.
- [63] N. Tenaglia, R. Boeri, G. Rivera y J. Massone, «Study of shrinkage porosity in spheroidal graphite cast iron,» *International Journal of Cast Metals Research*, vol. 29, pp. 112-120, 2016.
- [64] H. Morrogh y W. Oldfield, «Solidification of grey cast iron,» *Iron & Steel*, pp. 431-434, 1959.

- [65] W. Oldfield, «The solidification of hypoeutectic grey cast iron,» Br. Cast Iron Res. Assoc. J., vol. 9, pp. 177-192, 1960.
- [66] G. Ruff y J. Wallace, «Control of graphite structure and its effects on mechanical properties of cast iron,» *AFS Transactions*, vol. 84, 1976.
- [67] H. Angus, Cast Iron: Physical and Engineering Properties, Butterworths, 1976.
- [68] D. Stefanescu, Metals handbook, Casting, ASM International, 1988.
- [69] R. Heine y C. Loper, «On dendrites and eutectic cells in gray cast iron,» AFS Transactions, vol. 77, pp. 185-191, 1968.
- [70] M. Hillert, «Comments on "Eutectic solidification of gray cast iron",» Acta Materialia, vol. 52, pp. 249-250, 2005.
- [71] A. Boyles, Trans. AIME, vol. 125, p. 141, 1937.
- [72] A. Hultgren, Y. Lindblom y E. Rudberg, J Iron Steel Inst, vol. 162, p. 365, 1954.
- [73] H. Hanemann y A. Schrader, *Atlas Metallographicus*, vol. 2.3, 1936.
- [74] H. Fredriksson, «The coupled zone in grey cast iron,» *Metallurgical Transactions A*, vol. 6, pp. 1658-1660, 1975.
- [75] G. Rivera, R. Boeri y J. Sikora, «Growth of eutectic austenite in free graphite cast irons,» *Key Engineering Materials*, vol. 457, pp. 67-72, 2010.
- [76] L. Elmquist, A. Diószegi y P. Svidró, «Influence of primary austenite on the nucleation of eutectic cells,» *Key Engineering Materials*, vol. 457, pp. 61-66, 2011.
- [77] A. Diószegi, V. Fourlakidis y R. Lora, «Austenite Dendrite Morphology in Lamellar Cast Iron,» *International Journal of Cast Metals Research*, vol. 28, pp. 310-317, 2015.
- [78] E. Fras y M. Górny, «Inoculation effects of cast iron,» Archives of Foundry Engineering, vol. 12, pp. 39-46, 2012.
- [79] N. Arab, «Competitive nucleation in grey cast iron,» Archives of Foundry Engineering, vol. 17, pp. 185-189, 2017.
- [80] D. Stefanescu, ASM Handbook. Volume 15: Casting, ASM International, 1998.

- [81] D. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga y R. Suárez, «On the stable eutectic solidification of iron-carbon-silicon alloys,» *Acta Materialia*, vol. 103, pp. 103-114, 2016.
- [82] D. Stefanescu, «Microstructure Evolution during the Liquid/Solid Transformation in Cast Iron,» de ASM Handbook. Volume 1A: Cast Iron Science and Technology, ASM International, 2017, pp. 71-73.
- [83] Y. Li, B. Liu y C. Loper, «Study of the solid–liquid interface during unidirectional solidification of cast iron,» AFS Transactions, vol. 98, pp. 483-488, 1990.
- [84] F. Mampaey, «Influence of compacted graphite on solidification morphology of cast iron,» *AFS Transactions*, vol. 27, pp. 11-17, 2000.
- [85] J. Chen, D. Wu, P. Liu y C. Loper, «Liquid metal channel formation in compacted/vermicular graphite cast iron solidification,» *Transactions of the American Foundrymen's Society*, vol. 4, pp. 537-544, 1986.
- [86] S. Vazehrad, J. Elfsberg y A. Diószegi, «On factors influencing macro shrinkage porosity formation in compacted graphite iron,» *Materials Science Forum*, vol. 790.791, pp. 429-434, 2014.
- [87] J. Campbell, The new metallurgy of cast metals Castings, Elsevier, 2003.
- [88] D. Stefanescu, «Effects of selected metal and mold variables on dispersed shrinkage in SG cast iron,» AFS Transactions, vol. 103, pp. 189-197, 1995.
- [89] D. Stefanescu, «Computer simulation of shrinkage related defects in metals castings,» *International Journal of Cast Metals Research*, vol. 18, n° 3, pp. 129-143, 2005.
- [90] S. Vazehrad, «Shrinkage Porosity Characterization in Compacted Cast Iron Components,» Stockholm, 2011.
- [91] R. Hummer, «A Study of the Shrinkage and Dilatation during Solidification of Nodular Cast Iron - its Relation to the Morphology of Crystallisation,» MRS Online Proceedings Library, vol. 34, 2010.
- [92] M. Hillert, «The Relation between Porosity and Solidification Mechanism in Grey Cast Iron,» MRS Online Proceedings Library, vol. 34, 2010.
- [93] W. Woolley, R. Ruxanda, M. Liliac, M. Fukumoto, D. Stefanescu y C. Heisser, «Factors affecting microshrinkage formaton in thin wall ductile iron,» AFS *Transactions*, pp. 1-13, 2004.

- [94] L. Elmquist y A. Diószegi, «Shrinkage porosity and its relation to solidification structure of grey cast iron parts,» *International Journal of Cast Metals Research*, vol. 23, pp. 44-50, 2010.
- [95] L. Elmquist, A. Diószegi y T. Björklind, «On the formation of shrinkage porosity in gray iron castings,» *Key Engineering Materials*, vol. 457, pp. 416-421, 2011.
- [96] A. Alagarsamy, «Castings defect analysis procedure and a case history,» de *Keith Millis Symposium on Ductile Cast Iron*, 2003.
- [97] B. Ravi, Metal Casting: Computer-aided Design and Analysis, PHI Learning, 2005.
- [98] «MagmaSoft (R) v.5.2.0.10 Help Guide».
- [99] R. Ruxanda, L. Beltran-Sanchez, J. Massone y D. Stefanescu, «On the eutectic solidification of spheroidal graphite iron -an experimental and mathematical approach-,» de *Proceedings of Cast Iron Division, AFS 105th Casting Congress*, Dallas, Texas, 2001.
- [100] A. K. Dahle, K. Nogita, S. D. McDonald, J. W. Zindel y L. M. Hogan, «Eutectic nucleation and growth in hypoeutectic Al-Si alloys at different strontium levels,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32A, pp. 949-960, 2000.
- [101] K. Nogita y A. K. Dahle, «Determination of Eutectic Solidification Mode in Srmodified Hypoeutectic Al-Si Alloys by EBSD,» *Materials Transactions*, vol. 42, n° 2, pp. 207-214, 2001.
- [102] G. Rivera, R. Boeri y J. Sikora, «Searching for a unified explanation of the solidification of cast irons,» de *Eighth International Symposium on the Science and Processing of Cast Iron*, Beijing, 2006.