



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE  
ESCUELA DE INGENIERIA

**SIMULACIÓN TÉRMICO-  
MICROESTRUCTURAL DE LA  
SOLIDIFICACIÓN Y  
TRANSFORMACIÓN EN ESTADO  
SÓLIDO DE LA FUNDICIÓN GRIS**

**ALEJANDRO URRUTIA VALENZUELA**

Tesis para optar al grado de  
Magister en Ciencias de la Ingeniería

Profesor Supervisor:  
**DIEGO JAVIER CELENTANO**

Santiago de Chile, (Agosto, 2013)

© 2013, Alejandro Urrutia Valenzuela



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE  
ESCUELA DE INGENIERIA

# **SIMULACIÓN TÉRMICO- MICROESTRUCTURAL DE LA SOLIDIFICACIÓN Y TRANSFORMACIÓN EN ESTADO SÓLIDO DE LA FUNDICIÓN GRIS**

**ALEJANDRO URRUTIA VALENZUELA**

Tesis presentada a la Comisión integrada por los profesores:

**DIEGO JAVIER CELENTANO**

**JORGE RAMOS GREZ**

**BERND SCHULZ EGLIN**

**JOSÉ RICARDO PÉREZ CORREA**

Para completar las exigencias del grado de  
Magister en Ciencias de la Ingeniería

Santiago de Chile, (Agosto, 2013)

*A mi familia.*

## AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer en primer lugar a mi supervisor de esta tesis, el profesor Diego Celentano, por su apoyo, colaboración y excelente disposición durante el desarrollo de esta investigación. También me gustaría agradecer al Dr. Dayalan Gunasegaram de la Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization de Australia (CSIRO) por sus grandes aportes tanto en la parte experimental como teórica de la investigación, además de su constante motivación. A Natalia Deeva (CSIRO), quien obtuvo los resultados microestructurales a partir de las metalografías. A los profesores miembros de la Comisión de esta tesis: José Ricardo Pérez del Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Jorge Ramos del Departamento de Ingeniería Mecánica y Metalúrgica, y Bernd Schulz de la Universidad de Santiago de Chile por sus comentarios sobre la tesis.

A David Molenaar (CSIRO), al profesor Daan Maijer de la Universidad de British Columbia (Canadá), al profesor Jacques Lacaze de la Universidad Institut National Polytechnique de Toulouse (Francia) y al Dr. Adrián Catalina de Caterpillar Inc. (USA) por sus contribuciones en la tesis.

Al programa experimental asociado a este trabajo que fue llevado a cabo en CSIRO Iron Foundry por T. Kilpatrick, B. Muldowney y B. Washington.

Además, se agradece el financiamiento proporcionado en esta investigación por parte de FONDECYT (Proyectos N° 1095195 y 1130404) y CSIRO Minerals Down Under Flagship.

## INDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA.....	ii
AGRADECIMIENTOS .....	iii
INDICE DE TABLAS .....	vi
INDICE DE FIGURAS.....	vii
RESUMEN.....	ix
ABSTRACT .....	x
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Antecedentes Generales .....	1
1.2 Objetivos .....	4
1.3 Contenido de la Tesis .....	5
2. ESTADO DEL ARTE .....	7
2.1 Introducción .....	7
2.2 Fundiciones de Fierro.....	7
2.2.1 <i>Clasificación</i> .....	7
2.2.2 <i>Fases que componen la fundición gris</i> .....	11
2.2.3 <i>Propiedades físicas y mecánicas</i> .....	13
2.2.4 <i>Solidificación</i> .....	15
2.2.5 <i>Transformación en estado sólido</i> .....	23
2.3 Simulación de Solidificación y Transformación en Estado Sólido de Fundiciones Grises .....	26
2.3.1 <i>Transformación eutéctica</i> .....	27
2.3.2 <i>Transformación eutectoide</i> .....	28
2.3.3 <i>Parámetros de simulación para fundiciones grises</i> .....	29
2.4 Conclusiones .....	33
3. MODELO TÉRMICO-MICROESTRUCTURAL .....	34
3.1 Introducción .....	34

3.2	Modelo Térmico .....	35
3.3	Modelo Microestructural.....	36
3.3.1	<i>Solidificación</i> .....	36
3.3.2	<i>Transformación en estado sólido</i> .....	42
3.4	Conclusiones .....	48
4.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y SIMULACIÓN .....	49
4.1	Metodología Experimental.....	49
4.2	Simulación Numérica.....	51
4.2.1	<i>Formulación de elementos finitos</i> .....	52
4.2.2	<i>Datos de la simulación</i> .....	53
4.3	Conclusiones .....	57
5.	RESULTADOS .....	58
5.1	Introducción .....	58
5.2	Curvas de Enfriamiento.....	58
5.3	Elementos de Aleación y Microestructuras.....	68
5.4	Densidad y Tamaño de las Microestructuras .....	71
5.5	Evolución de las Fases .....	73
5.6	Validación Experimental de las Fases.....	76
6.	CONCLUSIONES.....	79
6.1	Conclusiones .....	79
6.2	Futuras Líneas de Investigación.....	80
	BIBLIOGRAFÍA.....	83

## INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 2-1: Temperatura liquidus para composiciones hipereutécticas .....	30
Tabla 2-2: Temperatura del eutéctico gris .....	30
Tabla 2-3: Temperatura del eutéctico blanco.....	30
Tabla 2-4: Parámetros de nucleación y crecimiento del eutéctico gris .....	31
Tabla 2-5: Calor latente de las distintas transformaciones.....	32
Tabla 4-1: Composición química en porcentaje en peso .....	49
Tabla 4-2: Condiciones iniciales .....	50
Tabla 4-3: Propiedades termofísicas .....	54
Tabla 4-4: Condiciones de borde térmicas.....	55
Tabla 4-5: Propiedades microestructurales de la fundición gris .....	55
Tabla 4-6: Parámetros del material para el eutéctico gris .....	56
Tabla 4-7: Parámetros de ferrita y perlita .....	56
Tabla 5-1: Resultados térmicos experimentales y numéricos para la primera fundición ....	66
Tabla 5-2: Resultados térmicos experimentales y numéricos para la segunda fundición ....	66
Tabla 5-3: Resultados térmicos experimentales y numéricos para la cuarta fundición .....	66
Tabla 5-4: Resultados térmicos experimentales y numéricos para la quinta fundición .....	67
Tabla 5-5: Resultados numéricos de la cuarta fundición para la posición V6 .....	72
Tabla 5-6: Fracciones simuladas en la posición V6.....	75
Tabla 5-7: Fracciones volumétricas en diferentes posiciones de la cuarta fundición .....	77

## INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1-1: Producción mundial de un total de 98.6 millones de toneladas métricas.....	1
Figura 1-2: Micrografías electrónicas de barrido (SEM) para las distintas morfologías del grafito. ....	3
Figura 1-3: Clasificación de los tipos de grafito en fundiciones grises .....	3
Figura 2-1: Micrografía de una fundición blanca .....	8
Figura 2-2: Fotografía de una fundición coquillada.....	9
Figura 2-3: Micrografía de una fundición dúctil.....	9
Figura 2-4: Micrografía de una fundición maleable .....	10
Figura 2-5: Micrografía de una fundición de hierro con grafito compacto .....	11
Figura 2-6: Esquema de la estructura cristalina del grafito.....	12
Figura 2-7: Esquema de la estructura cristalina de la cementita.....	13
Figura 2-8: Propagación del calor a lo largo de las láminas de grafito.....	14
Figura 2-9: Microfracturas producidas por la concentración de esfuerzos .....	15
Figura 2-10: Diagrama de fases Fe-C .....	16
Figura 2-11: Grafito primario.....	18
Figura 2-12: Esquema de crecimiento del grafito .....	19
Figura 2-13: SEM de un grano eutéctico gris .....	20
Figura 2-14: Mecanismo de nucleación de tres etapas para el grafito (a) presentado por Riposan <i>et al.</i> y (b) una micrografía de Sommerfeld <i>et al.</i> ....	21
Figura 2-15: Esquema del crecimiento del eutéctico gris .....	22
Figura 2-16: Micrografía de Ledeburita (a) y cementita tipo plato (b).....	23
Figura 2-17: Sitios preferenciales de nucleación de la ferrita en las láminas de grafito.....	24
Figura 2-18: Micrografía donde se observan las colonias de perlita. ....	25
Figura 2-19: Esquema de crecimiento de la perlita.....	26
Figura 3-1: Solidificación fuera del equilibrio de la fundición de hierro hipereutéctica.....	38
Figura 3-2: Esquema de la interfase sólido/líquido.....	41
Figura 3-3: Esquema del modelo de crecimiento de la ferrita .....	45
Figura 4-1: Dimensiones de las fundiciones mostradas (a) para un cuarto de QuiK-Cup y (b) una vista de corte lateral mostrando los dos cortes hechos para obtener las muestras metalográficas.....	50
Figura 4-2: Posiciones para las micrografías, vista lateral (a) y superior (b) .....	52
Figura 5-1: Curvas de enfriamiento experimentales de las cinco fundiciones.....	61
Figura 5-2: Curvas de enfriamiento experimental y numérica para la primera fundición ...	62
Figura 5-3: Curvas de enfriamiento experimental y numérica para la segunda fundición ..	63
Figura 5-4: Curvas de enfriamiento experimental y numérica para la cuarta fundición.....	64
Figura 5-5: Curvas de enfriamiento experimental y numérica para la quinta fundición .....	65
Figura 5-6: Curvas de enfriamiento experimental y numérica para la cuarta fundición incluyendo la transformación eutectoide.....	68
Figura 5-7: Micrografía (x100) de la cuarta fundición en la posición H3 sin atacar. ....	70
Figura 5-8: Micrografía (x100) de la cuarta fundición en la posición H1 atacada con Nital al 2 %.....	70

Figura 5-9: Evolución del radio y la densidad del eutéctico gris simulados para la cuarta fundición.....	72
Figura 5-10: Simulación de la cuarta fundición para los radios de ferrita y perlita, además del espacio interlaminar del grafito y su grosor.....	73
Figura 5-11: Evolución de las fracciones simuladas de la cuarta fundición .....	75
Figura 5-12: Fracciones de (a) grafito, (b) ferrita y (c) perlita en diferentes posiciones de la cuarta fundición: resultados numéricos y experimentales .....	78

## RESUMEN

La fundición gris es el material más utilizado dentro de las fundiciones, abarcando prácticamente la mitad de la producción mundial. Es por esto que el proceso de solidificación de la fundición gris ha sido objeto de varios estudios de modelación, sin embargo casi todos los modelos disponibles tratan sólo con la composición más utilizada, la hipoeutéctica. Además los modelos relacionados con la fundición de hierro hipereutéctica de grafito laminar, sobre todo para la zona proeutéctica y eutectoide, son bastante difíciles de encontrar en la literatura. Por lo tanto, en esta tesis, junto con presentar las propiedades y características de las fundiciones de hierro además de sus beneficios frente a otros materiales, se propone un modelo térmico-microestructural multiescala para describir la solidificación y transformación eutectoide de una fundición gris con una composición ligeramente hipereutéctica, donde las principales predicciones fueron: (a) las evoluciones de la temperatura, (b) las fracciones de grafito, ferrita y perlita, (c) la densidad y (d) tamaño de grano del eutéctico gris, de la ferrita y de la perlita, (e) el espacio interlaminar promedio del grafito y (f) su grosor. La predicción de las curvas de enfriamiento y las fracciones involucradas para fundiciones con dos diferentes composiciones y dos temperaturas de colada distintas fueron validadas con mediciones experimentales. Además se discuten las diferencias de este modelo con otros desarrollados para composiciones hipoutéticas.

Palabras Claves: Fundición gris, composición hipereutéctica, grafito laminar, solidificación, transformación eutectoide, método de elementos finitos, simulación numérica.

## **ABSTRACT**

Castings made from gray cast iron account for almost half the volume of all castings produced globally. Therefore, the gray cast iron solidification process has been the subject of several modeling studies, however all available models appear to deal with only the more widely used hypoeutectic compositions. Models related to hypereutectic gray iron compositions with lamellar (or flake) graphite, and in particular for the proeutectic and eutectoid zones, are hard to find in the open literature. Hence, in this thesis, along with presenting the properties and characteristics of gray cast iron in addition to their benefits over other materials, a thermal microstructural multiscale model is proposed to describe the solidification and eutectoid transformation of a slightly hypereutectic composition leading to lamellar graphite gray iron morphology. The main predictions were: (a) temperature evolutions, (b) fractions of graphite, ferrite and pearlite, (c) density and (d) size of ferrite, pearlite and gray eutectic grains, (e) average interlamellar graphite spacing and (f) its thickness. The predicted cooling curves and fractions for castings with two different compositions and two different pouring temperatures were validated using experimental data. The differences between this model and existing models for hypoeutectic compositions are discussed.

**Keywords:** Gray cast iron, hypereutectic composition, lamellar graphite, solidification, eutectoid transformation, finite element model, numerical simulation.

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 Antecedentes Generales

Entre todos los tipos de fundiciones, las de hierro son el material más utilizado abarcando un 72 % de la producción mundial, de los cuales dos tercios corresponden a la fundición gris (Figura 1-1) (A Modern Casting Staff, 2012). Esto se debe a su buena colabilidad, capacidad de amortiguamiento, resistencia al impacto térmico y a la compresión, además de tener un bajo costo de producción (Stefanescu, 2005).

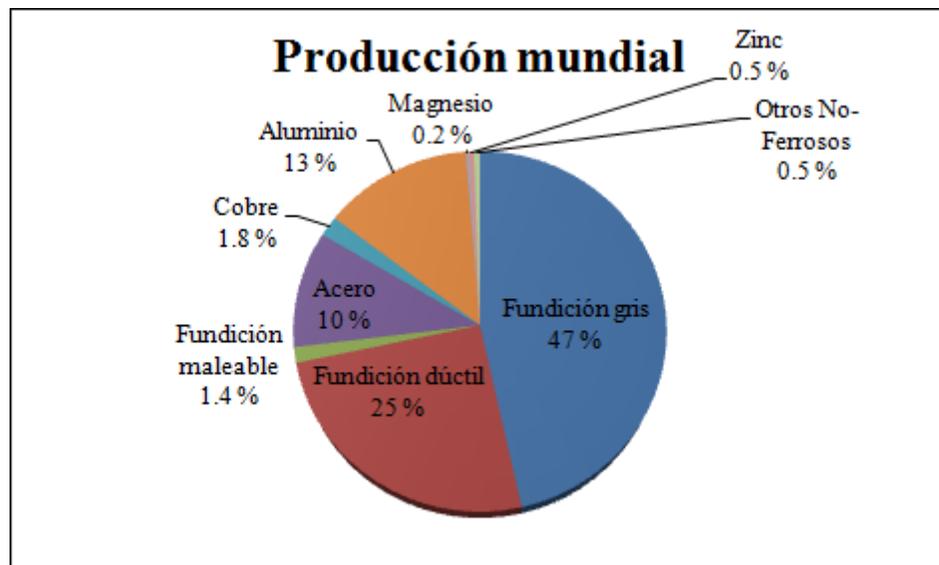


Figura 1-1: Producción mundial de un total de 98.6 millones de toneladas métricas.

La optimización del proceso de fundición mediante simulaciones se hace altamente necesaria, debido a los altos costos, principalmente energéticos, que conlleva la producción de piezas fundidas. Incluso, debido a los grandes

volúmenes de producción, pequeñas mejoras en estos procesos pueden significar grandes ahorros energéticos.

Actualmente la fundición gris es utilizada en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo maquinaria, estructuras y componentes de automóviles (Craig *et al.*, 2002). Dependiendo de la necesidad, las propiedades físicas y mecánicas de las fundiciones de hierro se pueden alterar agregando ciertos elementos que son capaces de cambiar la morfología del grafito desde laminar hasta nodular (*i.e.* esferoidal) (Kim *et al.*, 2009a; Kim *et al.*, 2009b; Alp *et al.*, 2005; Holmgren *et al.*, 2007); ver Figura 1-2. Además de esto, en las fundiciones de hierro con grafito laminar, se pueden obtener distintas formas de láminas al aumentar el carbono equivalente (*CE*) lo suficiente ( $> 4.26\%$ ) como para cambiar la composición de hipoeutética a hipereutética (Rivera *et al.*, 2004). En la Figura 1-3 se pueden observar micrografías con la clasificación de los distintos tipos de grafito laminar, el grafito tipo A se forma en condiciones de bajos subenfriamientos, el tipo B se da en composiciones cercanas al eutético y con subenfriamientos mayores que el anterior, el C se produce en composiciones hipereutéticas y los tipos D y E se producen en composiciones hipoeutéticas con subenfriamientos mayores que en los otros casos.

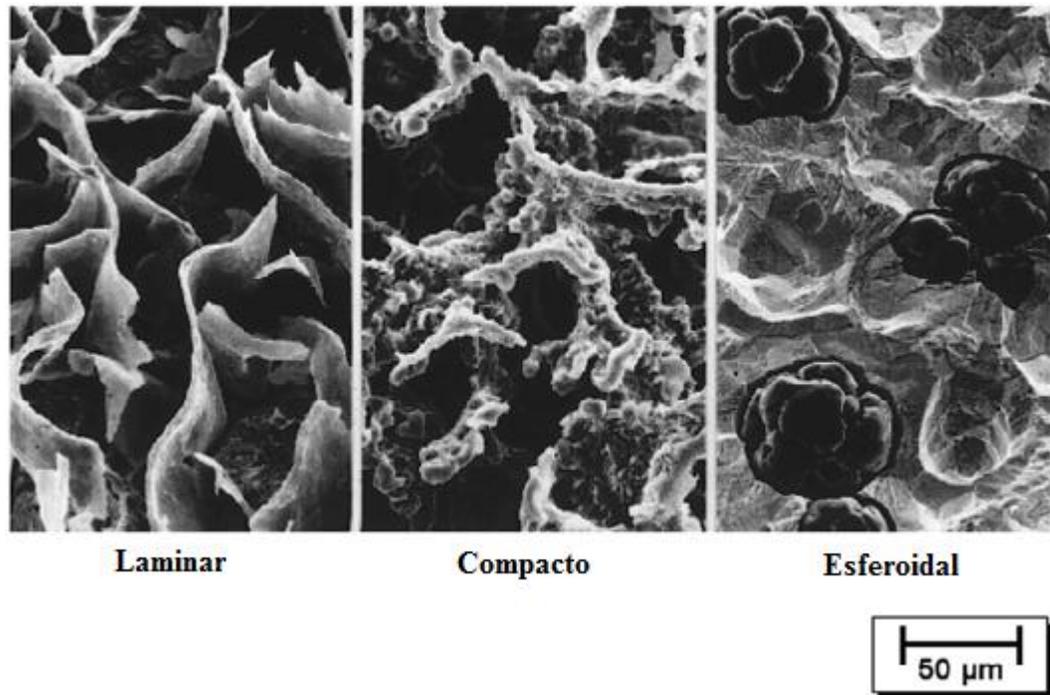


Figura 1-2: Micrografías electrónicas de barrido (SEM) para las distintas morfologías del grafito (Dawson *et al.*, 2001).

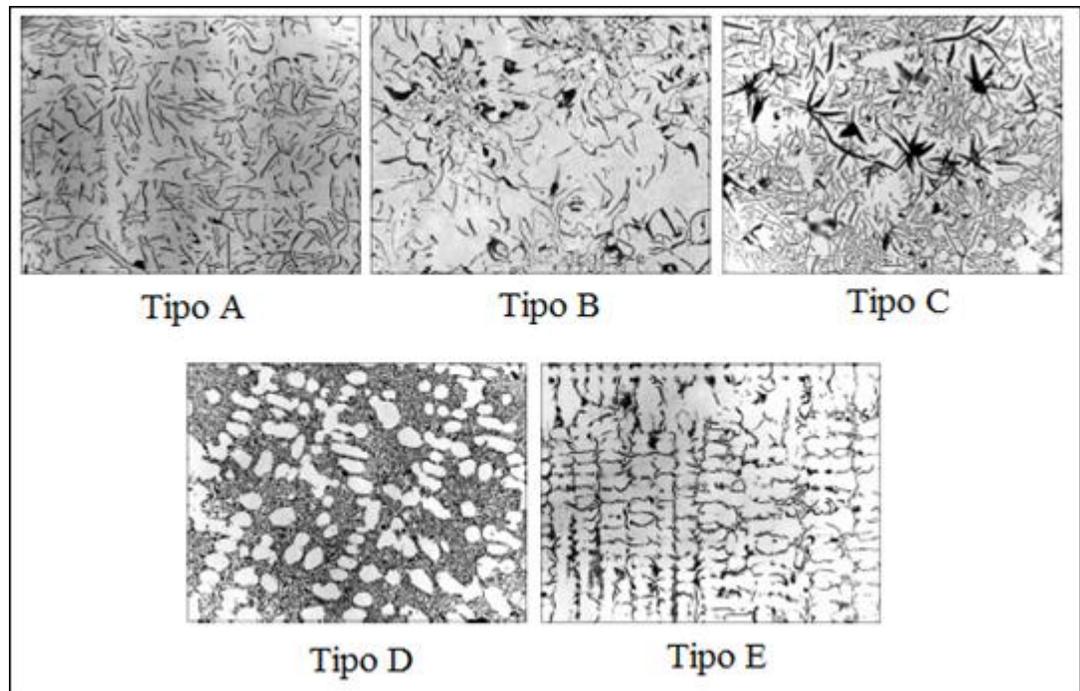


Figura 1-3: Clasificación de los tipos de grafito en fundiciones grises. Adaptada de (Elkem, 2004).

De la revisión bibliográfica a presentar en el Capítulo 2 es evidente la escasez de modelos que recreen la solidificación de fundiciones grises hipereutécticas, además de la transformación eutectoide para fundiciones de grafito laminar, por lo que se hace necesario seguir avanzando en la modelación de estos procesos.

La hipótesis de este trabajo, motivada por los aspectos señalados anteriormente, consiste en que la simulación del proceso de solidificación de fundiciones grises, mediante un modelo térmico-microestructural que incorpore la transformación en estado sólido, permite predecir la respuesta de la aleación bajo diferentes condiciones de operación y, por lo tanto, puede constituir una herramienta de apoyo al diseño de sistemas de fundición.

## **1.2 Objetivos**

En esta tesis se propone un modelo multiescala que es utilizado para simular los procesos de solidificación y transformación en estado sólido de una fundición gris con una composición hipereutéctica. En este contexto, un modelo continuo a nivel macro es acoplado a un modelo micro a través de una función de cambio de fase. El modelo continuo (macro) simula los fenómenos térmicos a través de la ecuación de energía, mientras que el modelo micro incluye las transformaciones proeutéctica, eutéctica y eutectoide, con sus respectivas reacciones estables y metaestables. Además de esto, el modelo eutectoide depende de los resultados obtenidos en la transformación eutéctica, específicamente en las características de

la morfología del grafito (*i.e.* espacio interlaminar y grosor). El modelo es resuelto mediante el método de elementos finitos (FEM), mientras que las simulaciones consideran las diferentes temperaturas de colada y diferentes composiciones de las fundiciones. Los resultados incluyen las curvas de enfriamiento; las fracciones de grafito, ferrita y perlita; la densidad y tamaño de los granos del eutéctico gris, de ferrita y perlita; el espacio interlaminar promedio del grafito y su grosor. El enfoque de esta tesis incluye la formulación matemática del modelo de solidificación y el de la transformación eutectoide, junto con la validación experimental de las curvas de enfriamiento y las fracciones predichas de cada fase para fundiciones con diferentes composiciones y temperaturas de colada.

### **1.3 Contenido de la Tesis**

Esta tesis se divide en seis capítulos, el Capítulo 2 presenta las características de las fundiciones de hierro junto con los mecanismos involucrados en los cambios de fase de la fundición gris, además de una revisión bibliográfica de los distintos modelos de simulación para la solidificación y transformación en estado sólido de ésta. En el Capítulo 3 se desarrolla el modelo térmico-microestructural de los procesos de solidificación y transformación eutectoide de la fundición gris. El Capítulo 4 presenta la metodología experimental con la que se obtuvo los resultados para validar el modelo, también se presenta la simulación numérica con su respectiva formulación del método de elementos finitos y los datos de la simulación. En el Capítulo 5 se analizan los resultados obtenidos mediante las

simulaciones y mediciones experimentales, además se valida el modelo con los resultados obtenidos experimentalmente. Finalmente, en el Capítulo 6 se presentan las conclusiones de la tesis y las futuras líneas de investigación que se pueden realizar a partir de ésta.

## 2. ESTADO DEL ARTE

### 2.1 Introducción

En este Capítulo se presenta la clasificación de las fundiciones de fierro y las fases que lo componen, además de las propiedades de la fundición gris y sus mecanismos de solidificación y transformación en estado sólido. Luego se presentan los modelos existentes para los procesos de solidificación y transformación eutectoide, junto con algunos parámetros necesarios para las simulaciones.

### 2.2 Fundiciones de Fierro

Las fundiciones de fierro son aleaciones de Fe y C que por lo general además contienen Si en cantidades mayores al 1 % en peso.

#### 2.2.1 Clasificación

Estas fundiciones se pueden clasificar en cinco tipos según su nombre comercial:

a) *Fundición gris*

La fundición gris recibe su nombre debido al color de su superficie fracturada, en esta fundición el C solidifica según la transformación estable formando grafito en forma de láminas insertas en una matriz que puede ser de ferrita, perlita o una mezcla de ambas. La gran mayoría de las veces contiene Si, ya que es un elemento altamente grafitizante y en algunos casos puede contener Al, Ni o Cu que también

promueven la formación de grafito, mediante la disolución de los microgrupos de Fe-C formados en el líquido.

b) *Fundición blanca*

La fundición blanca recibe su nombre por la misma razón que la fundición gris, pero a diferencia de la anterior ésta solidifica mediante la transformación metaestable formando carburos de hierro, que en la mayoría de los casos, son del tipo  $\text{Fe}_3\text{C}$ , en la Figura 2-1 se puede observar los carburos de color blanco. A esta fundición a veces se le agregan elementos estabilizadores de carburos como el Cr, el V y el Ti.

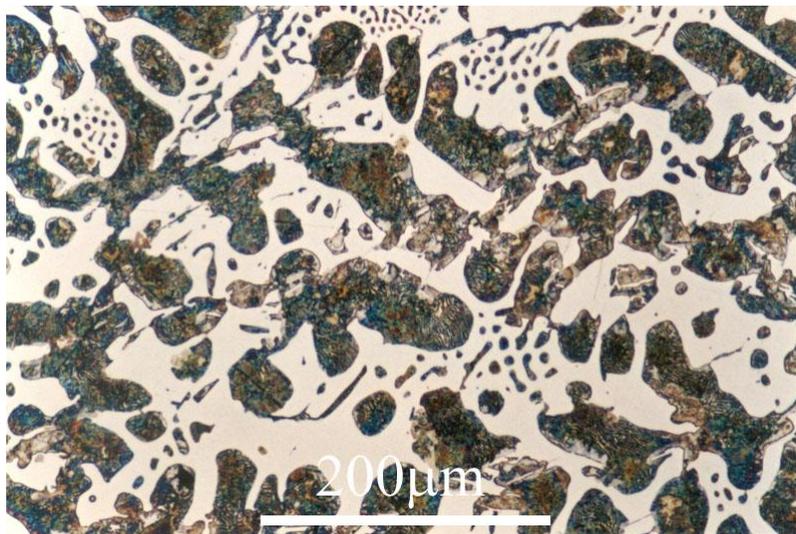


Figura 2-1: Micrografía de una fundición blanca (Cochrane, 2002).

c) *Fundición coquillada*

Es una fundición que combina las fundiciones gris y blanca, es decir, en su exterior es blanca y en su interior es gris debido a las diferencias en las velocidades de enfriamiento de la pieza, se utiliza en aplicaciones que requieran

una mayor dureza superficial para reducir el desgaste, pero que a la vez no pierdan tanta ductilidad como la fundición blanca. En la Figura 2-2 se puede observar esta fundición con ambos colores de fractura, el blanco y el gris.



Figura 2-2: Fotografía de una fundición coquillada (König, 2011).

d) *Fundición dúctil*

Al agregar elementos nodularizantes como el Mg a la fundición gris, el grafito crece de forma esferoidal en vez de laminar como se puede observar en la Figura 2-3. Como su nombre lo dice es una fundición más dúctil que la gris, además de tener una mayor resistencia y resiliencia.



Figura 2-3: Micrografía de una fundición dúctil (Radzikowska, 2005).

e) *Fundición maleable*

Esta fundición se obtiene luego de aplicar un tratamiento térmico a la fundición blanca, en este proceso los carburos de hierro se grafitizan, *i.e.* la cementita se descompone según la reacción  $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$ . El resultado de este proceso es una fundición con mayor ductilidad que la fundición gris.

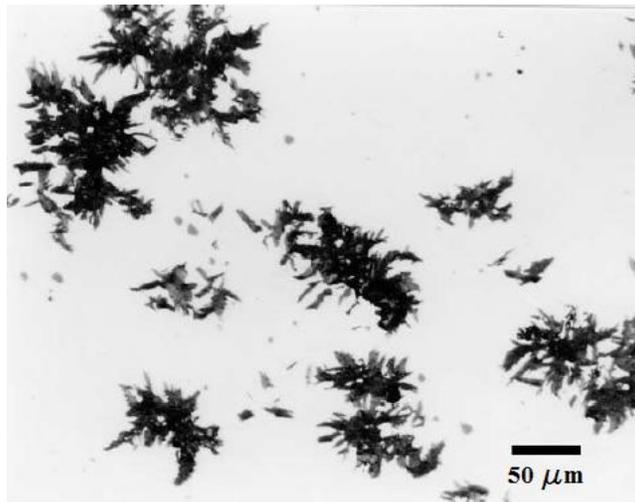


Figura 2-4: Micrografía de una fundición maleable (Radzikowska, 2005).

También existe la fundición con grafito compacto o vermicular, si bien no tiene un nombre comercial, se caracteriza por ser una fundición intermedia entre la fundición gris y la dúctil, ya que la morfología del grafito es una transición entre las láminas y los nódulos (Figura 2-5), por lo que tiene cualidades de ambas fundiciones.

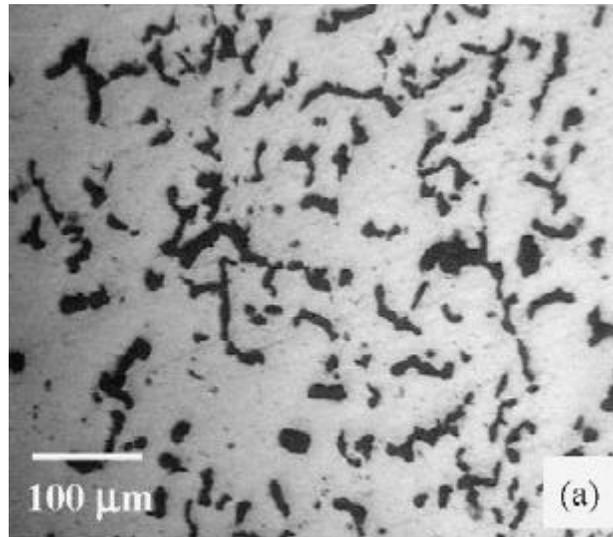


Figura 2-5: Micrografía de una fundición de hierro con grafito compacto (Kim *et al.*, 2009a).

### ***2.2.2 Fases que componen la fundición gris***

Las fases presentes en la fundición gris van cambiando según la temperatura a la que se encuentre, éstas son el grafito, la austenita, la ferrita y la cementita.

El grafito es una forma alotrópica del carbono y tiene una estructura cristalina hexagonal como se observa en la Figura 2-6, en ésta además se pueden apreciar los planos del prisma  $(10\bar{1}0)$  y los basales  $(0001)$ , junto con las direcciones cristalográficas  $a$   $[1010]$  y  $c$   $[0001]$ .

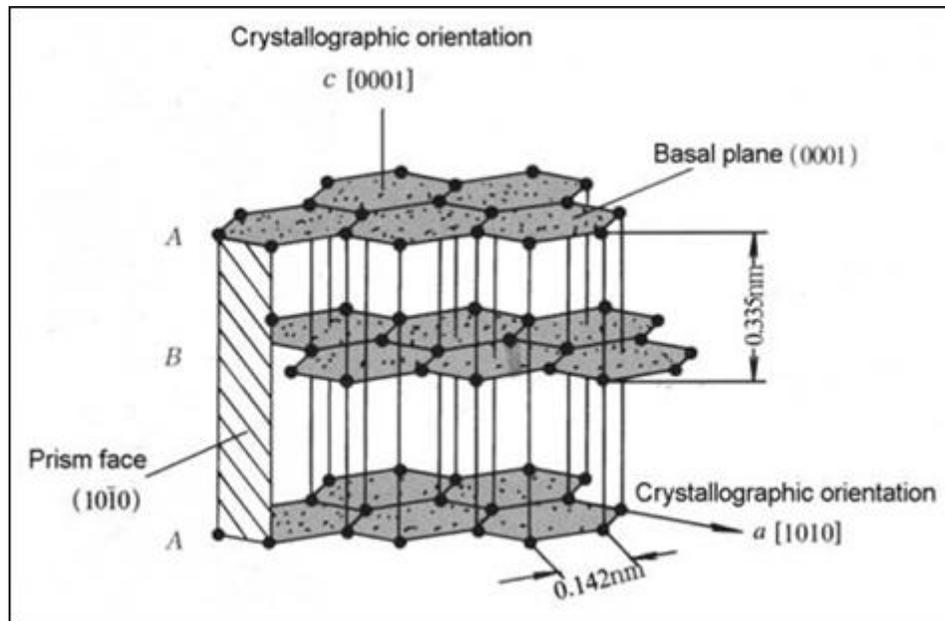


Figura 2-6: Esquema de la estructura cristalina del grafito (Jiyang, 2009b).

La austenita, también conocida como hierro gamma ( $\gamma$ -Fe), es un alótropo de hierro que además contiene C situado en los sitios intersticiales. La austenita posee una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) y puede disolver entre un 2 % de C a la temperatura eutéctica y un 0.8 % C a la temperatura eutectoide.

La ferrita, también conocida como hierro alfa ( $\alpha$ -Fe), es un alótropo de hierro al igual que la austenita, pero con la diferencia de que la ferrita puede disolver sólo hasta un 0.02 % C a la temperatura eutectoide y tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC). A pesar de que la estructura BCC posee una mayor cantidad de sitios intersticiales que la estructura FCC, el menor tamaño de estos sitios en la estructura BCC dificulta la acomodación de los átomos de carbono,

causando que la solubilidad del C en la ferrita sea mucho menor que en la austenita.

La cementita es el carburo de hierro más común en las fundiciones blancas y además es una de las fases que forma la perlita y el eutéctico blanco. La cementita tiene una estructura cristalina ortorrómbica como se puede ver en la Figura 2-7 y está compuesta mayoritariamente por Fe junto con un 6.67 % C.

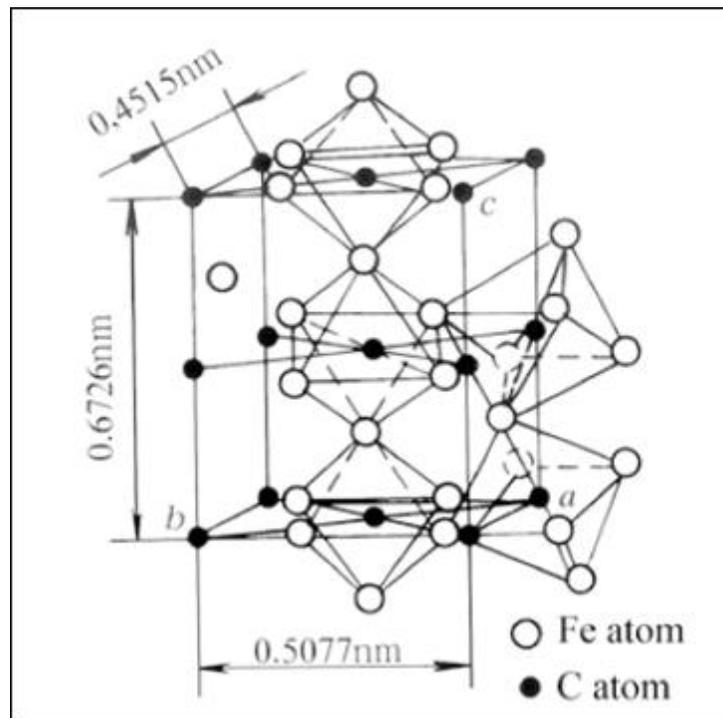


Figura 2-7: Esquema de la estructura cristalina de la cementita (Jiyang, 2011a).

### 2.2.3 Propiedades físicas y mecánicas

Algunos de los beneficios de la composición hipereutéctica son la gran capacidad de amortiguamiento y su buena difusividad térmica, ya que estas propiedades se ven incrementadas cuando las láminas de grafito son más largas y gruesas,

características propias de esta composición (Liu *et al.*, 2004; Hecht *et al.*, 1999). En la Figura 2-8 se puede observar un esquema de la forma en que se propaga el calor a lo largo de los planos basales (0001). Junto con esto, el efecto de contracción producido durante la mayoría de los procesos de solidificación, se ve significativamente reducido al usar esta composición (Larrañaga y Sertucha, 2010), con lo que se obtienen superficies con una menor rugosidad. Sin embargo, las consecuencias de usar esta composición es que las propiedades mecánicas se ven disminuidas, por lo que se obtiene un material con menor dureza y resistencia (Murakami *et al.*, 2006), la menor tenacidad obtenida se debe a que las puntas de las láminas de grafito actúan como concentradores de esfuerzos (Tong *et al.*, 2009) como se puede observar en la Figura 2-9, donde las microgrietas comienzan a crecer justamente a partir de estos lugares.



Figura 2-8: Propagación del calor a lo largo de las láminas de grafito (Kempers, 1966).

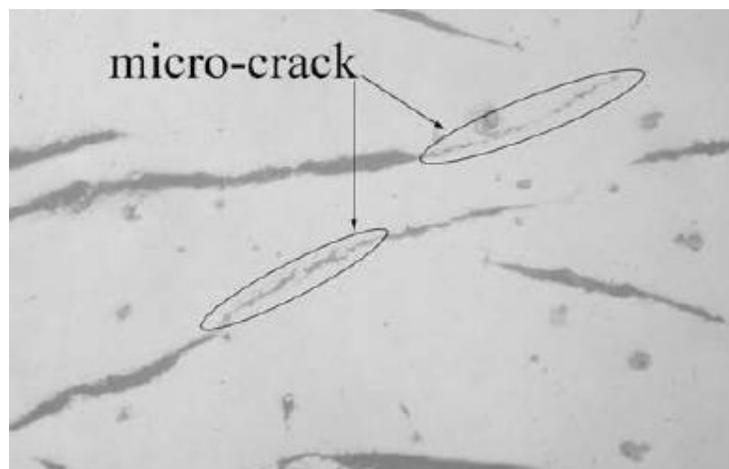


Figura 2-9: Microfracturas causadas por concentraciones de esfuerzos (Tong *et al.*, 2009).

Al aumentar la cantidad de Si se mejora la tenacidad y resistencia al desgaste, pero a la vez disminuye su dureza (Agunsoye *et al.*, 2013). El P es un elemento que por lo general proviene del arrabio, éste aumenta la fluidez de la fundición y cuando se encuentra en cantidades mayores a 0.05 % es capaz de formar esteadita, un eutéctico compuesto por ferrita y fosfuro de hierro ( $\text{Fe}_3\text{P}$ ), el cual endurece la fundición y al mismo tiempo la hace más frágil (Abbasi *et al.*, 2007).

#### **2.2.4 Solidificación**

La microestructura que se obtiene a partir de la solidificación de las fundiciones de hierro va a depender principalmente de la composición del material y de su velocidad de enfriamiento, a la vez esta última va a depender, básicamente, del grosor de la pieza que se esté colando, junto con las características y propiedades físicas del molde.

Cuando la aleación de Fe-C-Si se encuentra bajo la temperatura liquidus, la primera fase que comienza a solidificar va a ser la austenita primaria, para el caso de las composiciones hipoeutécticas, o el grafito primario, en el caso de las hipereutécticas, como se puede observar en el diagrama de fases de la Figura 2-10.

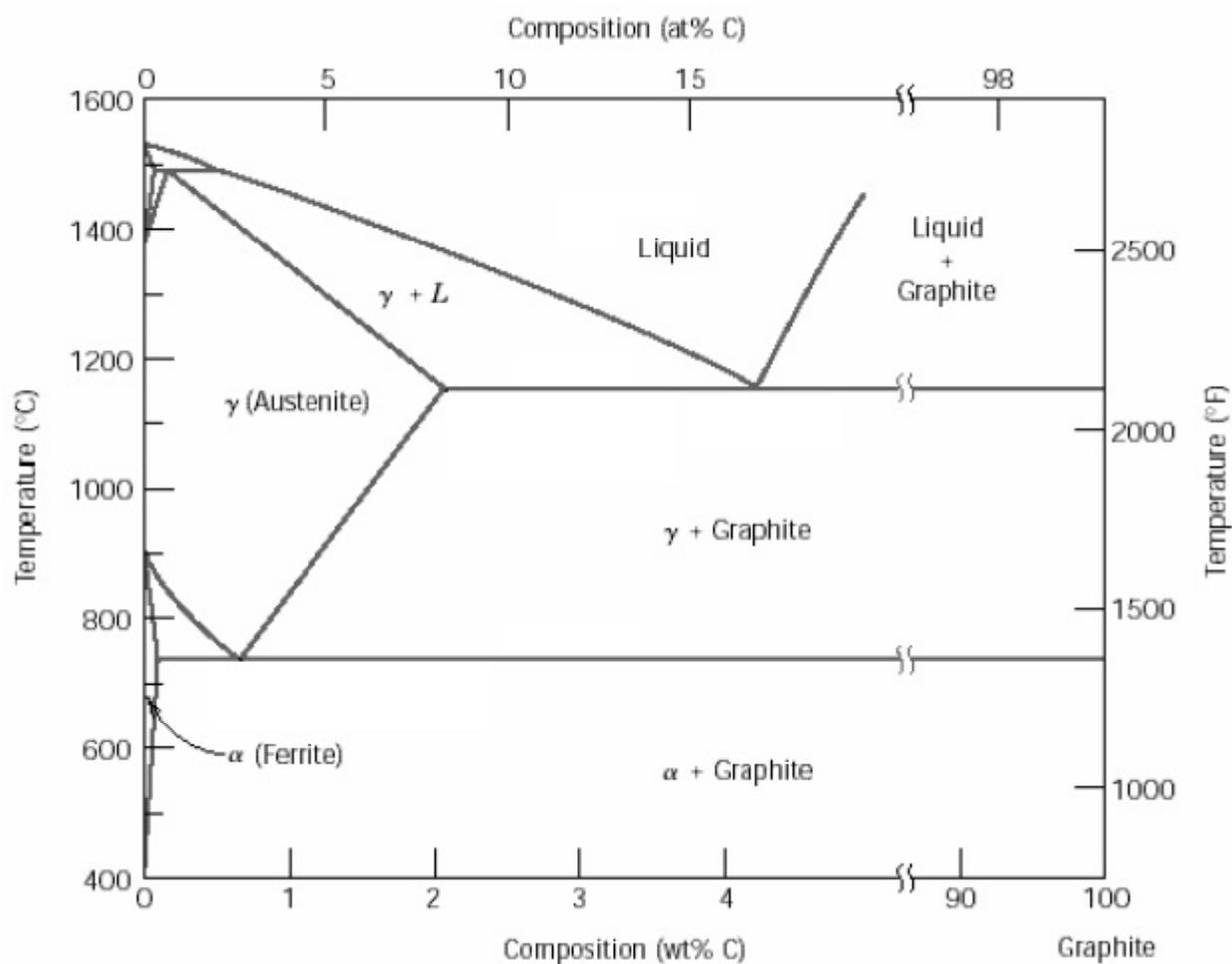


Figura 2-10: Diagrama de fases Fe-C<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> El símbolo  $\gamma$  se utilizará para representar la austenita, a pesar de que ésta esté compuesta por Fe- $\gamma$  y C. Lo mismo para el caso de la ferrita, donde se utilizará el símbolo  $\alpha$ .

Al alcanzar la temperatura eutéctica las principales microestructuras que se pueden formar son el eutéctico gris, en el caso de la transformación estable, y el blanco, para el caso metaestable. Que la fundición de hierro al solidificar siga el sistema estable o metaestable va a depender de la composición y la velocidad de enfriamiento, es decir, no va a depender de si la solidificación ocurre en equilibrio o fuera de él. Ya que así como la cristalización del grafito puede ocurrir sin que se cumpla la condición de equilibrio, a su vez, la formación de cementita no necesariamente requiere que la cristalización ocurra fuera del equilibrio. No obstante, bajo condiciones fuera del equilibrio, la fundición de hierro puede pasar con mayor facilidad desde el sistema estable hacia el metaestable (Jiyang, 2009a).

Bajo la temperatura eutéctica metaestable tanto el eutéctico gris como el blanco pueden nuclear y crecer competitivamente, pero la velocidad de crecimiento del eutéctico blanco es mayor que la del gris, esto se debe a que la formación de carburos (*i.e.* cementita) necesita una difusión de átomos de carbono mucho menor que la formación de grafito (Jiyang, 2011b).

a) *Transformación proeutéctica*

Como en esta tesis se trabajará con una composición hipereutéctica, el grafito (proeutéctico) primario es la primera fase en comenzar a nuclear y crecer. Este tipo de grafito se diferencia del grafito eutéctico por la forma de sus placas, las que son bastante más rectas, además de ser más largas y tener un grosor mayor, como se puede ver en la Figura 2-11.

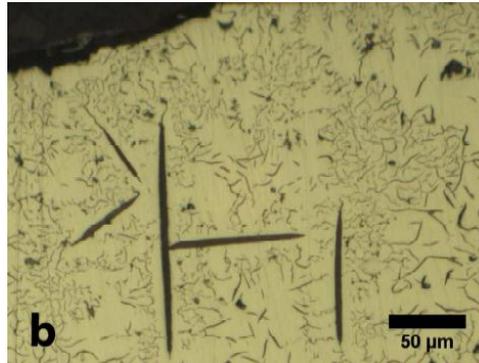


Figura 2-11: Grafito primario (Lacaze *et al.*, 2013).

La nucleación del grafito puede ocurrir tanto en el líquido (Loper y Heine, 1961; Larrañaga y Sertucha, 2010) como en sustratos (Jiyang, 2009b). El grafito crece principalmente mediante un mecanismo en que las partículas de carbono nuclean apoyadas en dos superficies de capas de carbono, es decir, en el plano prismático ( $10\bar{1}0$ ) de una y en el basal ( $0001$ ) de la otra, creciendo en la dirección  $a$   $[1010]$  con lo que se forman las láminas de grafito. La otra opción es mediante un mecanismo de dislocaciones helicoidales que ocurre para el caso del grafito esferoidal, donde éste crece preferentemente en la dirección  $c$   $[0001]$ , ambos mecanismos se muestran en un esquema en la Figura 2-12 (Jiyang, 2009b).

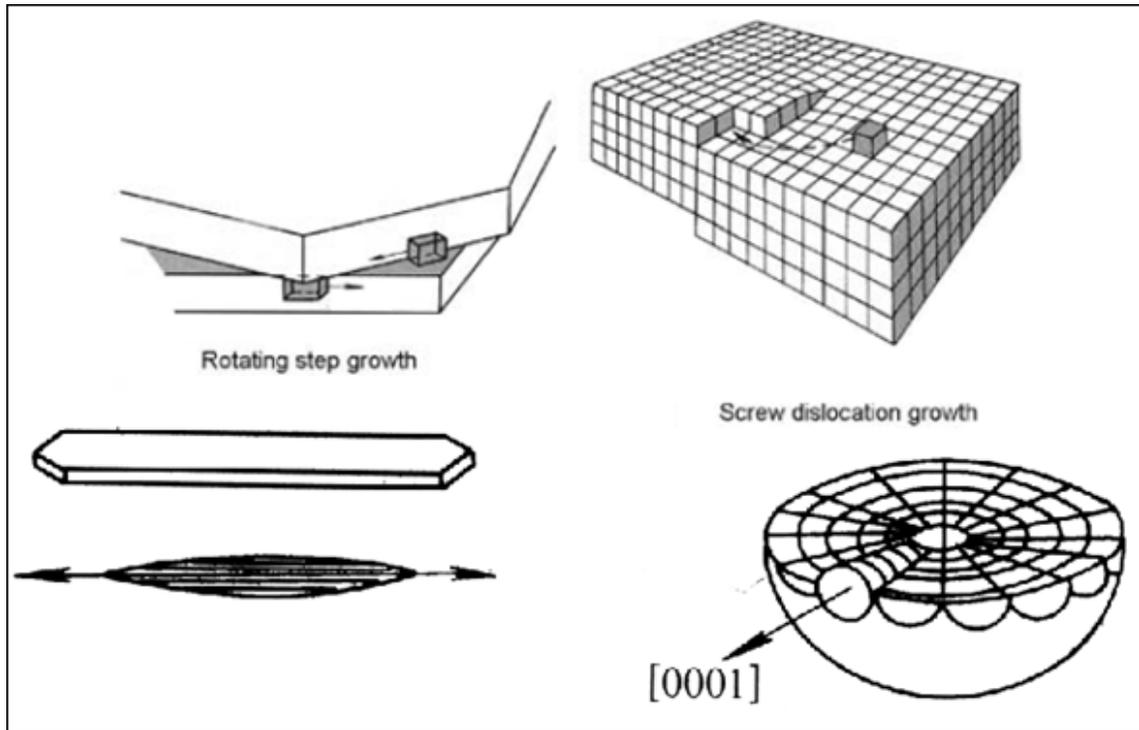


Figura 2-12: Esquema de crecimiento del grafito. Adaptado de Jiyang (2009b) y Jiyang (2010).

b) *Transformación eutéctica estable*

El eutéctico gris corresponde a la transformación estable durante la solidificación, éste tiene una estructura laminar y se clasifica como un eutéctico irregular compuesto por dos fases, la austenita y el grafito (Jiyang, 2009c). En la Figura 2-13 se pueden ver las láminas de grafito de un eutéctico gris que estaba creciendo, además se puede observar que su crecimiento ocurre de forma equiaxial.



Figura 2-13: SEM de un grano eutéctico gris (Fraś *et al.*, 2007).

A la temperatura eutéctica, el grafito puede nuclear tanto en óxidos como en sulfuros complejos (Campbell, 2009; Jianzhong, 1988). Riposan *et al.* (2010) propusieron un modelo de tres etapas para la nucleación del grafito eutéctico en fundiciones grises, en primer lugar nuclean óxidos pequeños que pueden formarse, por ejemplo, a partir de pequeñas cantidades de Al presente en la composición (*i.e.* incluso menores a 0.003 %). Estos óxidos, que pueden ser del tipo  $Al_2O_3$ , sirven como agentes de nucleación para los sulfuros de Mn, ya sean simples como el MnS o más complejos de la forma (Mn,X)S (donde X = Fe, Al, O, Si, etc.), los que envuelven a los óxidos. Y finalmente el grafito utiliza los bordes de los sulfuros como sitios de nucleación gracias al gran parecido entre los sistemas

cristalográficos de ambos (Sommerfeld *et al.*, 2008); en la Figura 2-14 se presenta el mecanismo de nucleación de tres etapas.

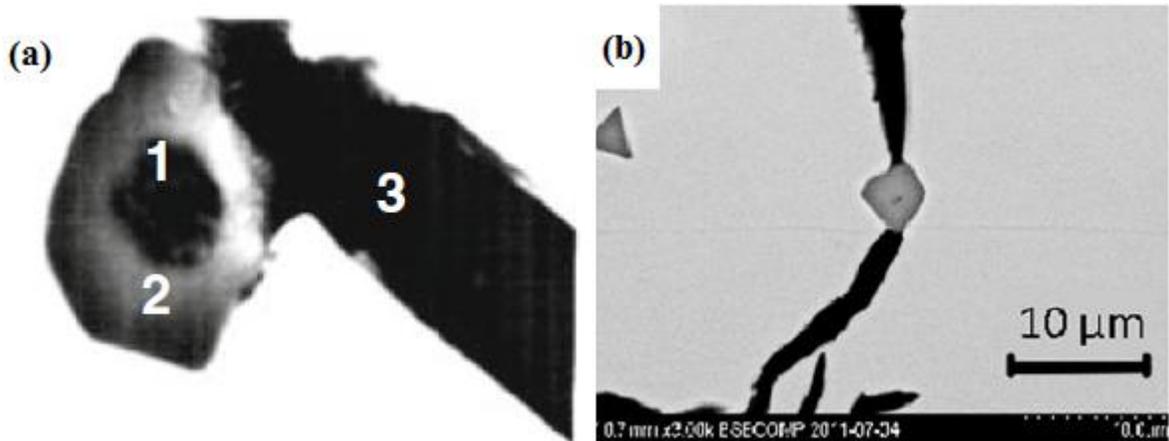


Figura 2-14: Mecanismo de nucleación de tres etapas para el grafito (a) presentado por Riposan *et al.* (2010) y (b) una micrografía de Sommerfeld *et al.* (2008).

Una vez que el grafito comienza a crecer, la austenita nuclea en los planos basales (0001) del grafito (Jiyang, 2009c), sin embargo este proceso no ocurre de forma inversa, es decir, el grafito no nuclea en la austenita, ya que para que esto ocurra se necesitan subenfriamientos mayores a los 200 °C (Mizoguchi y Perepezko, 1997). Sin embargo, Roviglione y Hermida (2004) reportaron que tanto el grafito como la austenita pueden nuclear en su compañero eutéctico, pero no presentan evidencia experimental ni teórica de esta teoría. El crecimiento de ambas fases ocurre de forma cooperativa, donde el grafito es la fase líder y la austenita crece acoplada a éste en forma de dendritas y en la dirección  $c$  [0001]; que exista una fase que lidere el crecimiento se debe a la diferencia de temperatura en el frente de solidificación entre ambas fases. (Jiyang, 2009c). El grafito al crecer rechaza el Si, por lo que la austenita crece en contacto con el líquido abundante en Si, luego,

como el coeficiente de partición del Si en la austenita es mayor que uno, la austenita que está cerca del líquido queda abundante en Si, elemento que disminuye la actividad del C, haciendo que el C que estaba en la austenita cerca del líquido migre en una dirección opuesta al líquido, hacia donde el grafito está creciendo (Roviglione y Hermida, 2004). Este mecanismo se presenta en la Figura 2-15.

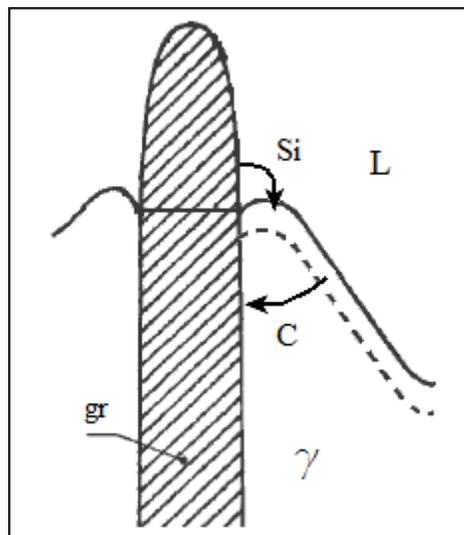


Figura 2-15: Esquema del crecimiento del eutéctico gris.

c) *Transformación eutéctica metaestable*

El eutéctico blanco corresponde a la transformación metaestable, está compuesto por dos fases que son la austenita y la cementita, y puede desarrollar dos posibles microestructuras: la ledeburita y la cementita tipo placa, siendo la primera la más común, ya que la presencia de Si promueve esta estructura por sobre la otra (Jiyang, 2011b), la diferencia entre ambas se presenta en las micrografías de la Figura 2-16.

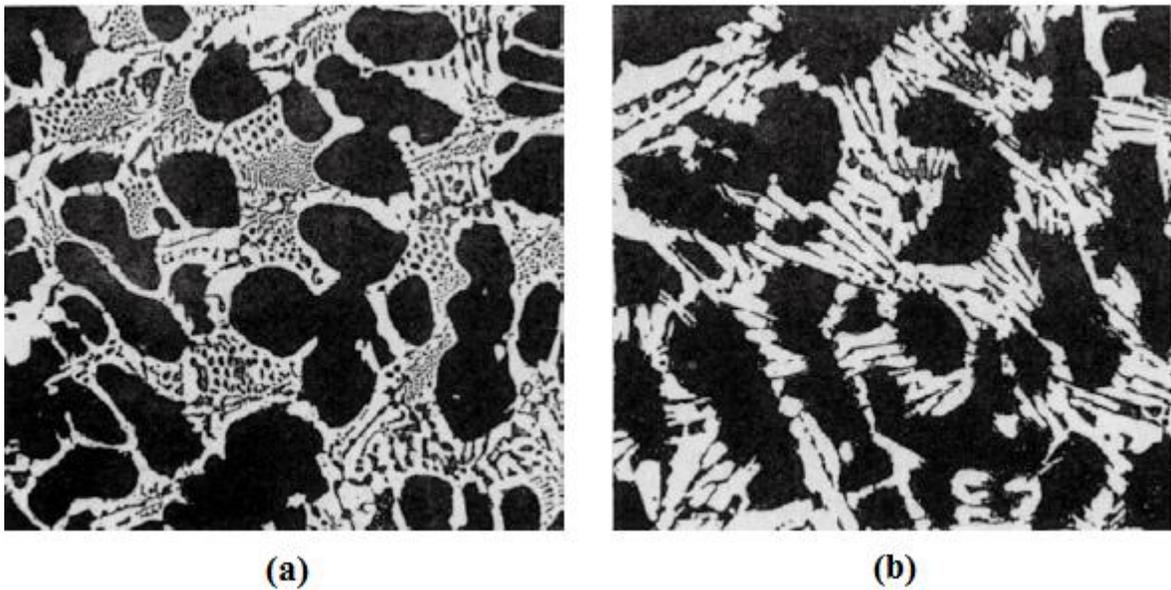


Figura 2-16: Micrografía de Ledeburita (a) y cementita tipo placa (b) (Rickard y Hughes, 1961).

A la temperatura eutéctica metaestable la primera fase capaz de nuclear es la cementita, para luego formar el eutéctico blanco. Ambas fases crecen de forma cooperativa, donde la cementita crece como la fase líder mientras la austenita la sigue (Jiyang, 2011b).

### ***2.2.5 Transformación en estado sólido***

Debido al hecho de que la austenita es inestable a temperatura ambiente, a partir de ésta se producen transformaciones en estado sólido a la temperatura eutectoide y puede formar nuevas fases. Esto resulta en la formación de ferrita más grafito, para el caso de la transformación estable, y en perlita para el caso metaestable, donde la composición y velocidad de enfriamiento serán las variables principales

que definirán las cantidad producida de cada una, ya que ambas nuclean y crecen de forma competitiva (Lacaze y Gerval, 1998).

a) *Transformación eutectoide estable*

La ferrita corresponde al estado estable de la transformación de la austenita a la temperatura eutectoide estable. La ferrita nuclea en las láminas de grafito donde la concentración de Si es alta (elemento que promueve la ferrita) y la de C tiene el valor más bajo (Jiyang, 2009c). Junto con esto, la ferrita nuclea preferentemente en el plano del prisma ( $10\bar{1}0$ ) como se observa en la Figura 2-17, ésta también puede hacerlo en los planos basales (0001), pero su crecimiento es bastante más lento. La ferrita crece mediante un mecanismo de difusión controlado por el flujo de carbono, el cual depende de la morfología del grafito. Los flujos de carbono entre la austenita, la ferrita y el grafito regulan la velocidad de crecimiento de la ferrita (Catalina *et al.*, 2000).

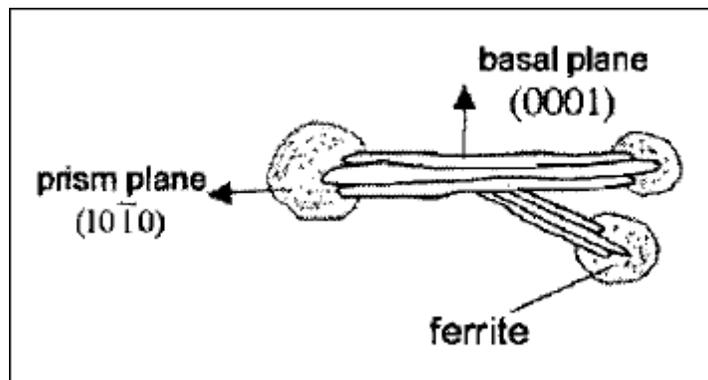


Figura 2-17: Sitios preferenciales de nucleación de la ferrita en las láminas de grafito (Catalina *et al.*, 2000).

b) *Transformación eutectoide metaestable*

La austenita en su transformación metaestable forma una microestructura compuesta por dos fases llamada perlita. Cada grano de perlita está formado por varias colonias, las que a su vez están compuestas por láminas alternadas de ferrita y cementita orientadas en la misma dirección. Si bien el espacio interlaminar es el mismo para las colonias de un mismo grano, su orientación entre las distintas colonias de un grano es distinta como se aprecia en la Figura 2-18 (Carazo, 2012).

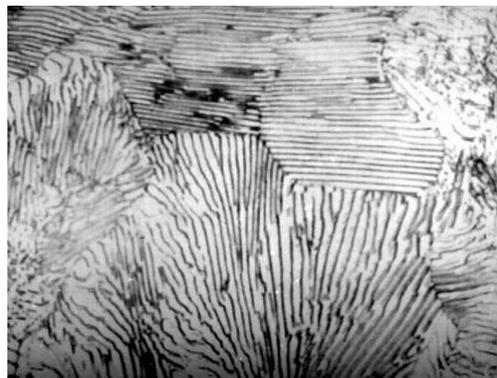


Figura 2-18: Micrografía donde se observan las colonias de perlita.

La teoría de nucleación de la perlita usualmente aceptada es que ésta nuclea en los bordes de grano de austenita o en inclusiones dentro del volumen de austenita. La primera fase en nuclear puede ser tanto la ferrita como la cementita dependiendo de la composición local donde se origina el núcleo (Pandit, 2011). El crecimiento de la perlita es un proceso cooperativo entre la ferrita y la cementita, si bien no hay un consenso general sobre el mecanismo que controla su crecimiento, hay tres teorías principales que podrían explicar este proceso y se presentan en un esquema en la Figura 2-19, éstas son la difusión de carbono hacia la cementita a través del

volumen de austenita ( $J_V$ ), del borde de perlita ( $J_B$ ) y del volumen de ferrita ( $J_{V_\alpha}$ ) (Pandit y Bhadeshia, 2011a).

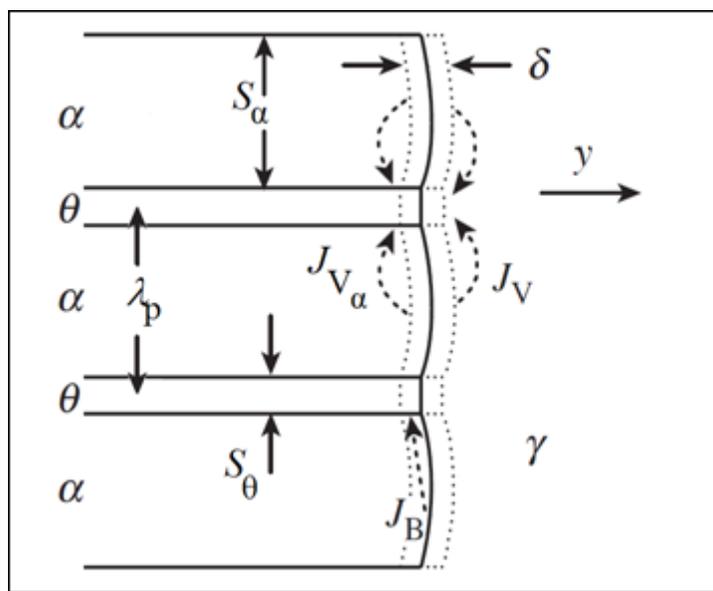


Figura 2-19: Esquema del crecimiento de perlita<sup>2</sup>. Adaptado de Pandit y Bhadeshia (2011a).

### 2.3 Simulación de Solidificación y Transformación en Estado Sólido de Fundiciones Grises

Algunos autores como Boettinger *et al.* (2000) han hecho revisiones en extenso de los mecanismos de solidificación de microestructuras, Asta *et al.* (2009) además presentan los avances en transformaciones en estado sólido. Rafii-Tabar y Chirazi (2002) y Nastac (2004) presentan distintos modelos de solidificación a nivel multiescala (desde nano hasta macro), Stefanescu (2007) presenta los modelos de solidificación y transformación en estado sólido para fundiciones de hierro que se han desarrollado durante las últimas cinco décadas. Boettinger *et al.* (2002) hacen

<sup>2</sup> Los símbolos utilizados  $\theta$ ,  $p$  y  $\delta$  corresponden a la cementita, perlita y espesor del borde respectivamente.

una revisión del método *phase-field* enfocado en la simulación de la solidificación, método que ha ido tomando mayor interés gracias a la mayor capacidad de los computadores. Rappaz *et al.* (2010) presenta una serie de métodos numéricos enfocados en la resolución de problemas de transformación de fases y otros problemas relacionados con la ciencia de materiales.

La solidificación de fundiciones grises ha sido objeto de varios estudios de modelación que apuntan a recrear este proceso. Por ejemplo, Kermanpur *et al.* (2008) simularon el llenado del molde y la solidificación, con un programa de computación, comercial, para obtener los lugares donde se producían porosidades; Shaha *et al.* (2010) predijeron los flujos de calor durante la solidificación utilizando el método de elementos finitos (FEM); Kumar y Kumar (2012) usaron un programa de computación comercial para simular el flujo del fluido, la transferencia de calor y la solidificación para obtener las curvas de enfriamiento.

### **2.3.1 Transformación eutéctica**

En los últimos años también se han desarrollado modelos microestructurales para el análisis de la solidificación de fundiciones grises (Maijer *et al.*, 1999; Kapturkiewicz *et al.*, 2009; Taha *et al.*, 2011; Jabbari y Hosseinzadeh). Jackson y Hunt (1966) desarrollaron un modelo de crecimiento para eutécticos laminares del tipo regular, el cual ha sido la base para los trabajos actuales en eutécticos irregulares como, por ejemplo, el de Magnin y Kurz (1987) quienes quitaron la

condición de isoterma a la interfase sólido/líquido y añadieron un criterio morfológico para la ramificación de las láminas de grafito. Más tarde, Guzik y Kopyciński (2006) realizaron una modificación a este trabajo cambiando la función cúbica que describía la forma de la interfase del eutéctico por una función bicuadrática para capturar mejor la forma de la fase grafito. Catalina y Stefanescu (1996) extendieron la teoría general de Jackson y Hunt para tomar en cuenta la geometría esférica de los granos eutécticos, como es el caso del eutéctico gris, y luego Catalina *et al.* (2003) continuaron este trabajo quitando la suposición de que la interfase sólido/líquido fuera isotérmica. Todos los trabajos mencionados anteriormente fueron, sin embargo, enfocados en la composición más utilizada, la hipoeutéctica. Los modelos existentes que han sido desarrollados para la composición hipereutéctica están disponibles sólo para la fundición nodular, pero incluso éstos a menudo no están validados experimentalmente.

### ***2.3.2 Transformación eutectoide***

Sólo unos pocos modelos tratan con la transformación eutectoide de la fundición gris, ya que gran parte de los modelos eutectoides desarrollados para fundiciones de hierro están enfocados en los de grafito nodular (Lacaze y Gerval, 1998; Carazo *et al.*, 2012a). La mayoría de los modelos de transformación de ferrita en fundiciones de hierro han sido desarrollados para grafitos con morfología nodular, salvo unos pocos enfocados en fundiciones de grafito laminar, *e.g.* Goettsch y Dantzig (1994) usaron una ecuación de crecimiento de ferrita para una fundición

de grafito nodular desarrollada por Stefanescu y Kanetkar (1986a), que adaptaron para usarla en una de grafito laminar, donde además asumieron una ley de nucleación instantánea con un número predeterminado de granos de ferrita; Taha *et al.* (2011) relacionaron la fracción de ferrita con las curvas de enfriamiento a través de una ecuación ajustada a partir de las mediciones experimentales; Catalina *et al.* (2000) desarrollaron leyes de nucleación y crecimiento para fundiciones de hierro con grafito laminar. Para el caso de la transformación de perlita, Catalina *et al.* (2000) propusieron una ley de nucleación y calcularon la velocidad de crecimiento basado en resultados experimentales de diferentes sistemas ternarios; Taha *et al.* (2011) calcularon la fracción de perlita con el mismo método que usaron para la ferrita.

### ***2.3.3 Parámetros de simulación para fundiciones grises***

A continuación se presenta una recopilación de datos necesarios para la simulación del modelo, como las temperaturas de transformación, las leyes de nucleación y crecimiento, y el calor latente de las distintas transformaciones.

#### ***a) Temperaturas de transformación***

Las temperaturas de transformación de fases no se obtienen a través del diagrama de fases en equilibrio, sino que a partir de correlaciones obtenidas experimentalmente para situaciones en que la solidificación ocurre fuera del equilibrio, que es lo más común para los procesos industriales como ocurre en este caso. A continuación se presentan las correlaciones obtenidas por diferentes

autores, para la temperatura liquidus (Tabla 2-1), el eutéctico gris (Tabla 2-2) y eutéctico blanco (Tabla 2-3).

Tabla 2-1: Temperatura liquidus para composiciones hipereutécticas

Autores	Fórmula	Ecuación
Heine (1986)	$T_1 = 389.1 \left( C + \frac{Si}{3} \right) - 503.2$	(2.1)
Lacaze <i>et al.</i> (1998)	$T_1 = 389 C + 0.29Si - 534.5$	(2.2)
Stefanescu y Katz (2008)	$T_1 = 389.1 C + 0.31Si - 505.8$	(2.3)

Tabla 2-2: Temperatura del eutéctico gris

Autores	Fórmula	Ecuación
Chvorinov (1940)	$T_g = 1154 + 5.25 Si - 14.88 P$	(2.4)
Glover <i>et al.</i> (1982)	$T_g = 1135.06 + 13.89 Si - 2.05 Si^2$	(2.5)
Heine (1986)	$T_g = 1154.6 + 6.5 Si$	(2.6)
Lacaze <i>et al.</i> (1998)	$T_g = 1153.7 + 4.865 Si$	(2.7)
Peroza <i>et al.</i> (2005)	$T_g = 1148 + 3.428 Si$	(2.8)

Tabla 2-3: Temperatura del eutéctico blanco

Autores	Fórmula	Ecuación
Lux y Kurz (1967)	$T_c = 1130.56 + 4.06 C - 3.33 Si - 12.58 P$	(2.9)
Glover <i>et al.</i> (1982)	$T_c = 1138.2 - 6.93 Si + 2.5 P - 1.717 Si + 2.5 P^2$	(2.10)
Kagawa y Okamoto (1984)	$T_c = 1148 - 12.55 Si - 10.79 P$	(2.11)
Maijer <i>et al.</i> (1999)	$T_c = 1147.2 - 6.93 Si + 2.5 P - 1.717 Si + 2.5 P^2$	(2.12)
Peroza <i>et al.</i> (2005)	$T_c = 1137.6 + 9.052 Si - 9.572 Si^2$	(2.13)

b) *Nucleación y crecimiento del eutéctico gris*

La ley de Oldfield (1966) es la más utilizada para calcular la nucleación y crecimiento de las fundiciones grises:

$$N_g = A_g \Delta T^{n_g} \quad (2.14)$$

$$\dot{R}_g = B_g \Delta T^{m_g} \quad (2.15)$$

donde  $N_g$  es la densidad de granos del eutéctico,  $A_g$  el parámetro de nucleación,  $n_g$  el exponente de nucleación,  $\dot{R}_g$  la evolución del radio del eutéctico en el tiempo,  $B_g$  el parámetro de crecimiento,  $m_g$  exponente de crecimiento y  $\Delta T_g$  el subenfriamiento del eutéctico. Los parámetros obtenidos de diferentes trabajos se presentan en la Tabla 2-4.

Tabla 2-4: Parámetros de nucleación y crecimiento del eutéctico gris

Autores	$A_g$ núcleos/m <sup>3</sup> °C <sup>n</sup>	$B_g$ m/s °C <sup>m</sup>
Oldfield (1966)	$9.10 \cdot 10^5$ to $7.12 \cdot 10^6$	$2.50 \cdot 10^{-8}$ to $3.45 \cdot 10^{-7}$
Stefanescu y Kanetkar (1986b)	–	$7.25 \cdot 10^{-8}$ to $9.50 \cdot 10^{-8}$
Magnin y Kurz (1987)	–	$3.87 \cdot 10^{-8}$
Thorgrimsson <i>et al.</i> (1987)*	$1 \cdot 10^{(4.25 \cdot CE - 25)}$	–
Magnin y Kurz (1988)	–	$5.95 \cdot 10^{-8}$
Burbelko y Kapturkiewicz (1990)	$3.500 \cdot 10^6$	$3.70 \cdot 10^{-8}$
Tian y Stefanescu (1993)	–	$1.20 \cdot 10^{-8}$ to $3.10 \cdot 10^{-8}$
Goettsch y Dantzig (1994)	$3.663 \cdot 10^7$	$3.84 \cdot 10^{-8}$
Nastac y Stefanescu (1995)	–	$3.00 \cdot 10^{-8}$
Maijer <i>et al.</i> (1999)	$1.286 \cdot 10^7$	$1.60 \cdot 10^{-8}$
Fraś <i>et al.</i> (2005)	–	$10^{-8} \cdot 9.2 - 6.3Si^{0.25}$
Celentano <i>et al.</i> (2005)	$2.486 \cdot 10^7$	$3.20 \cdot 10^{-8}$
Celentano <i>et al.</i> (2006)	$2.570 \cdot 10^6$	$1.60 \cdot 10^{-8}$
Kapturkiewicz <i>et al.</i> (2009)	$3.500 \cdot 10^6$	$5.00 \cdot 10^{-8}$
Yeh <i>et al.</i> (2009)	$5.340 \cdot 10^7$	$3.91 \cdot 10^{-8}$
Burbelko <i>et al.</i> (2011)**	–	$1.00 \cdot 10^{-7}$
Taha <i>et al.</i> (2011)	–	$5.70 \cdot 10^{-7}$

\*  $n_g = 12.56 - 2.15 \cdot CE$   
\*\*  $m_g = 1$   
 $n_g = m_g = 2$  para el resto

Además, Nastac (2004) presentó una ley instantánea de nucleación para el eutéctico gris:

$$N_g = a + b\dot{T} + c\dot{T}^2 \quad (2.16)$$

donde los parámetros  $a = 206\,808$ ,  $b = 5735.6$  y  $c = 3657.17$  están considerados para una fundición con un 3.2 % Si. Chavez *et al.* (2006) al igual que el autor anterior utiliza una ley de nucleación instantánea para el mismo eutéctico:

$$N_g = 2.54 \cdot 10^5 + 3.36 \cdot 10^4 \dot{T}^{3/2} \quad (2.17)$$

c) *Calor latente*

A continuación se presenta la Tabla 2-5 con los valores del calor latente de las distintas transformaciones, los que han sido recopilados de varios trabajos.

Tabla 2-5: Calor latente de las distintas transformaciones

Autores	Eutéctico		Ferrita (kJ/kg)	Perlita (kJ/kg)
	Gris (kJ/kg)	Blanco (kJ/kg)		
Zener (1946)	–	–	–	85.8
Darken y Smith (1951)	–	–	16.3	–
Schurmann y Fischer (1970)	240	–	–	–
Krivanek y Mobley (1984)	260	150	–	–
Stefanescu (1984)	233	213	–	–
Burbelko y Kapturkiewicz (1990)	290	247	–	–
Campbell <i>et al.</i> (1991)	–	–	80.0	80.0
Nastac y Stefanescu (1997)	250	–	–	–
Lacaze y Gerval (1998)	–	–	58.0	58.0
Diószegi y Svensson (2005)	240	–	–	–
Kermanpur <i>et al.</i> (2008)	216	–	–	–
Yeh <i>et al.</i> (2009)	261	–	–	–
Taha <i>et al.</i> (2011)	210	210	58.0	75.8

## 2.4 Conclusiones

En este capítulo se pudo observar la complejidad de las fundiciones de hierro debido a las reacciones estables y metaestables que ocurren durante la transformación sólido-líquido y sólido-sólido, además de las distintas formas que puede adquirir el grafito durante la solidificación. Es por esto que aún no están totalmente claros los mecanismos de nucleación y crecimiento de todas las transformaciones, por lo que aún se realizan experimentos para llegar a un consenso sobre estos procesos. Junto con esto se presentó una revisión bibliográfica con distintos trabajos realizados en la simulación de la transformación eutéctica y eutectoide de fundiciones de hierro con grafito laminar, si bien se pueden observar algunos avances en el desarrollo de modelos para la simulación de estos procesos, aún hay una escasez de éstos enfocados a fundiciones grises, sobre todo para la transformación eutectoide, por lo que se hace necesario desarrollar un nuevo modelo.

### **3. MODELO TÉRMICO-MICROESTRUCTURAL**

#### **3.1 Introducción**

En este capítulo se presenta el modelo térmico-microestructural desarrollado para una fundición gris de composición hipereutéctica. Este modelo se divide en dos partes, un modelo térmico que recrea la transferencia de calor a nivel de macroescala durante todo el proceso de enfriamiento de la fundición, y un modelo a nivel de microescala que toma en cuenta los cambios en la microestructura que ocurren durante la solidificación y las transformaciones sólido-sólido. El modelo térmico se basa en la ecuación de la conservación de energía, la que incluye una función que toma en cuenta los cambios de fase. El modelo microestructural presenta las transformaciones que ocurren durante la solidificación, o sea, la transformación proeutéctica y la eutéctica, donde esta última incluye la reacción estable así como la metaestable, además el modelo presenta la transformación eutectoide, la que también incluye ambas reacciones, la estable y la metaestable. Junto con esto, se presentan las variables termodinámicas utilizadas, las que son dependientes en el tiempo y la composición. Al final del capítulo se presentan las conclusiones, donde se compara el modelo desarrollado con otros modelos realizados para fundiciones grises.

### 3.2 Modelo Térmico

La ecuación de conservación de la energía es resuelta para la fundición y el molde, la que incluye los cambios de fase de la fundición como se presenta a continuación:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \rho L \frac{\partial f_{pc}}{\partial t} = \nabla \cdot k \nabla T \quad (3.1)$$

donde  $\rho$  es la densidad,  $c$  el calor específico,  $T$  la temperatura,  $t$  el tiempo,  $L$  el calor latente específico,  $k$  la conductividad térmica,  $\nabla$  el operador gradiente y  $f_{pc}$  la función de cambio de fase, la cual es cero para el dominio del molde. Las condiciones de borde para este problema son el flujo de calor para los distintos límites expresadas como  $h_{\text{casting-air}} (T_{\text{casting}} - T_{\text{air}})$ ,  $h_{\text{casting-mold}} (T_{\text{casting}} - T_{\text{mold}})$  y  $h_{\text{mold-air}} (T_{\text{mold}} - T_{\text{air}})$ , donde el coeficiente de transferencia de calor efectivo  $h$  incluye los fenómenos de conducción, convección y radiación.

El término de cambio de fase  $f_{pc}$  se calcula respectivamente para la solidificación y la transformación sólida como:

$$\rho L \frac{\partial f_{pc}}{\partial t} = -\rho_{Gr} L_{Gr} \frac{\partial f_{Gr}}{\partial t} - \rho_g L_g \frac{\partial f_g}{\partial t} - \rho_c L_c \frac{\partial f_c}{\partial t} \quad (3.2)$$

$$\rho L \frac{\partial f_{pc}}{\partial t} = -\rho_a L_a \frac{\partial f_a}{\partial t} - \rho_p L_p \frac{\partial f_p}{\partial t} \quad (3.3)$$

donde los subíndices Gr, g, c, a, p, representan al grafito (proeutético) primario, eutéctico gris, eutéctico blanco, ferrita y perlita respectivamente. La fracción

líquida durante la solidificación y la de austenita durante la transformación sólida son

$$f_l = 1 - f_{Gr} - f_g - f_c \quad (3.4)$$

$$f_\gamma = f_g - f_{gr}^{eut} = f_a + f_p + f_{gr} - f_{gr}^{eut} \quad (3.5)$$

respectivamente, donde  $f_{gr}^{eut}$  es la fracción volumétrica de grafito dentro del grano eutéctico al terminar la solidificación y los subíndices l,  $\gamma$ , gr representan el líquido, la austenita y el grafito respectivamente.

### 3.3 Modelo Microestructural

El modelo microestructural consta de un modelo de solidificación y otro de transformación (eutectoide) en estado sólido que son explicados a continuación.

#### 3.3.1 Solidificación

El modelo de solidificación considera las transformaciones proeutéctica y eutéctica, las que corresponden a la formación de grafito primario y de los eutécticos gris y blanco. En esta tesis el modelo térmico-microestructural de Celentano *et al.* (2005) se extiende para una fundición gris de composición hipereutéctica. Las diferencias entre el presente modelo y el hipoeutéctico se discuten al final de este capítulo en la Sección 3.4.

a) *Variables termodinámicas*

Se utilizaron correlaciones basadas en resultados experimentales para el cálculo de las temperaturas de transformación del liquidus (3.6; 3.7), del eutéctico gris (3.8) y del eutéctico blanco (3.9), las que fueron tomadas de las Referencias (Heine, 1986; Stefanescu y Katz, 2008; Maijer *et al.*, 1999 y Glover *et al.*, 1982) respectivamente.

$$T_l = 389.1 \left( C + \frac{Si}{3} \right) - 503.2 \quad 4.26 \leq CE < 4.40 \quad (3.6)$$

$$T_l = 389.1 C + 0.31Si - 505.8 \quad 4.40 \leq CE \leq 4.60 \quad (3.7)$$

$$T_g = 1135.06 + 13.89Si - 2.05Si^2 \quad (3.8)$$

$$T_c = 1138.2 - 6.93 Si + 2.5P - 1.717 Si + 2.5P^2 \quad (3.9)$$

La concentración de carbono en el eutéctico y la máxima concentración de carbono en la austenita (Maijer *et al.*, 1999, Heine, 1986) se calculan como:

$$C_{\text{eut}} = 4.3 - 0.37Si + 0.02Si^2 - 0.5P \quad (3.10)$$

$$C_{\gamma}^{\text{max}} = 2.2 - 0.26Si - 0.01Si^2 \quad (3.11)$$

b) *Transformación proeutéctica*

El modelo propuesto para calcular la fracción de grafito primario (3.12) utiliza la regla de la palanca inversa multiplicada por el máximo teórico de la fracción de grafito primario y por un factor de corrección  $\phi$ . La razón por la que se usa este factor de corrección, se debe al cambio en la composición desde el punto 1 al 2

(ver Figura 3-1) luego de la precipitación de grafito en la zona proeutéctica ocurrido durante la solidificación fuera del equilibrio (Jiyang, 2009a).

$$f_{Gr} = \frac{T - T_g}{T_1 - T_g} f_{max} \cdot \phi \quad (3.12)$$

donde  $f_{max}$  es el contenido de grafito primario para cada composición obtenido al usar la regla de la palanca a la temperatura eutéctica.

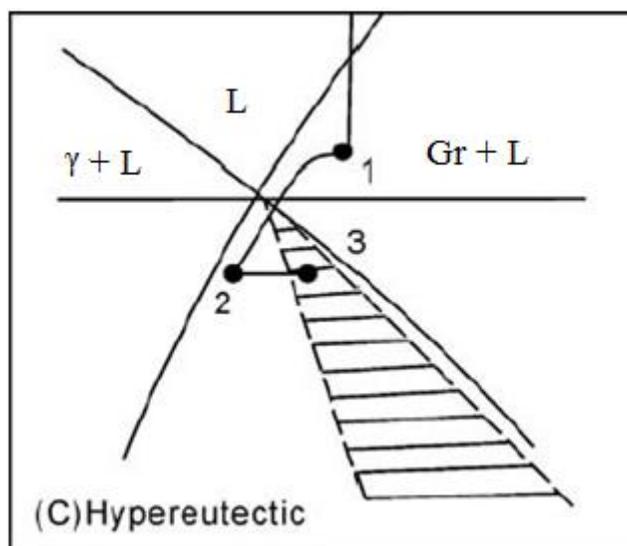


Figura 3-1: Solidificación fuera del equilibrio de la fundición de hierro hipereutéctica (Jiyang, 2009a).

c) *Transformación eutéctica*

Para la nucleación de los eutécticos se utiliza un modelo desarrollado por Oldfield (1966), éste supone una nucleación del tipo continua que comienza a la temperatura eutéctica y termina al comienzo de la recalcificación. La densidad de granos eutécticos  $N_{g/c}$  se calcula mediante:

$$N_{g/c} = A_{g/c} \langle T_{g/c} - T \rangle^{n_{g/c}} \quad (3.13)$$

donde  $A_{g/c}$  es el parámetro de nucleación,  $n_{g/c}$  el exponente de nucleación y  $\langle \cdot \rangle$  el bracket Macaulay ( $\langle x \rangle = x$  if  $x > 0$  and  $\langle x \rangle = 0$  if  $x \leq 0$ ). El modelo de crecimiento utilizado para los eutécticos también fue desarrollado por Oldfield (1966), además por simplicidad no se consideró el efecto de la interferencia entre los granos:

$$\frac{dR_{g/c}}{dt} = B_{g/c} \langle T_{g/c} - T \rangle^{m_{g/c}} \quad (3.14)$$

donde  $R_{g/c}$  es el radio del grano eutéctico,  $B_{g/c}$  es el parámetro de crecimiento y  $m_{g/c}$  el exponente de crecimiento. La Ecuación (3.14) supone que todos los granos crecen de forma uniforme. El espacio interlaminar de grafito durante la transformación eutéctica se puede calcular como:

$$\lambda_{gr} = \frac{2\pi R_g}{N_{gl}} \quad (3.15)$$

donde  $N_{gl}$  es la cantidad mínima de láminas de grafito en el eutéctico que satisface la siguiente expresión (Catalina y Stefanescu, 1996):

$$\Delta T_g \geq K_1 \frac{dR_g}{dt} \lambda_{gr} + \frac{K_2}{\lambda_{gr}} \quad (3.16)$$

donde el lado derecho de la Ecuación (3.16) representa el subenfriamiento de la interfase, este modelo fue desarrollado por Jackson y Hunt (1966) para eutécticos regulares con una interfase de crecimiento isotérmica. Si bien el eutéctico gris es del tipo irregular, este modelo se puede utilizar como una aproximación.  $K_1$  y  $K_2$

son las constantes del material, calculadas mediante (Guzik y Kopyciński, 2006; Catalina y Stefanescu, 1996):

$$K_1 = \frac{\bar{\eta} C_o Pe}{f_\gamma^{\text{eut}} f_{\text{gr}}^{\text{eut}} D_C^\gamma} \quad (3.17)$$

$$K_2 = 2\bar{\eta} \left( \frac{\Gamma_\gamma \sin \Theta_\gamma}{f_\gamma^{\text{eut}} |\eta_\gamma|} + \frac{\Gamma_{\text{gr}} \cos \Theta_{\text{gr}}}{f_{\text{gr}}^{\text{eut}} \eta_{\text{gr}}} \right) \quad (3.18)$$

con  $Pe = 0.3383 f_\gamma^{\text{eut}} f_{\text{gr}}^{\text{eut}} 1.661$  y  $\bar{\eta} = \frac{|\eta_\gamma| \eta_{\text{gr}}}{|\eta_\gamma| + \eta_{\text{gr}}}$ , donde  $C_o$  es la diferencia de concentración de carbono entre la austenita y el grafito,  $f_\gamma^{\text{eut}}$  y  $f_{\text{gr}}^{\text{eut}}$  son las fracciones volumétricas de austenita y grafito en el eutéctico,  $\Gamma_\gamma$  y  $\Gamma_{\text{gr}}$  son los coeficientes Gibbs-Thomson para la austenita y el grafito,  $\Theta_\gamma$  y  $\Theta_{\text{gr}}$  son los ángulos de contacto de una fase con la otra (ver Figura 3-2),  $\eta_\gamma$  y  $\eta_{\text{gr}}$  corresponden al valor de la pendiente de la fase líquida en el diagrama de fases y  $Pe$  es una función para los eutécticos del tipo laminar (Jackson y Hunt 1966; Koçak *et al.*, 2013). El coeficiente para la difusión de carbono en la austenita se calcula como (Lee *et al.*, 2011):

$$D_C^\gamma = 1.46 - 0.36C + 0.509Si - 0.315Mn \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{144.3 - 15C + 0.37C^2 + 4.0507Si - 4.3663Mn}{8.314 \cdot 10^{-3} T + 273.15}\right) \quad (3.19)$$

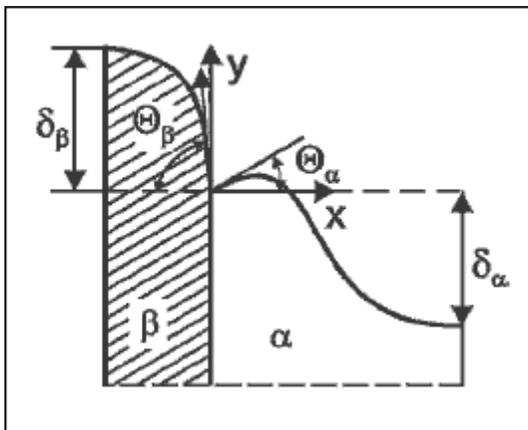


Figura 3-2: Esquema de la interfase sólido/líquido (Guzik y Kopyciński, 2006).

El espacio interlaminar promedio de grafito ( $\Lambda_{gr}$ ) al final de la solidificación eutéctica es (Catalina *et al.*, 2000):

$$\Lambda_{gr} = \frac{1}{R_g} \int \lambda_{gr} \frac{dR_g}{dt} dt \quad (3.20)$$

El grosor promedio de las láminas de grafito ( $\bar{S}_{gr}^{eut}$ ) luego de terminar la solidificación eutéctica sigue creciendo mientras la temperatura disminuye, esto se debe a la disminución de solubilidad de carbono por parte de la austenita (Lacaze y Gerval, 1998), sin embargo este engrosamiento de las láminas de grafito no es considerado en el presente modelo, por lo que el grosor de las láminas al finalizar la solidificación se supone constante hasta el comienzo de la transformación eutectoide y se puede calcular como (Catalina *et al.*, 2000):

$$\bar{S}_{gr}^{eut} = f_{gr}^{eut} \Lambda_{gr} \quad (3.21)$$

La fracción volumétrica de grafito en el grano eutéctico gris, al finalizar la solidificación, se calcula mediante:

$$f_{\text{gr}}^{\text{eut}} = \frac{1}{1 + f_{\gamma/\text{gr}}} \quad (3.22)$$

donde  $f_{\gamma/\text{gr}} = \frac{100 - C_{\text{eut}}}{C_{\text{eut}} - C_{\gamma}^{\text{max}}} \frac{\rho_{\text{gr}}}{\rho_{\gamma}}$  es la razón volumétrica entre la austenita y el grafito

calculada mediante la regla de la palanca, además  $\rho_{\gamma}$  y  $\rho_{\text{gr}}$  son las densidades de la austenita y el grafito. La fracción volumétrica de los eutéticos gris y blanco queda representada por:

$$f_{\text{g/c}} = \frac{4}{3} \pi N_{\text{g/c}} R_{\text{g/c}}^3 \quad (3.23)$$

suponiendo que todos los granos crecen de forma equiaxial. La evolución de las fracciones de grafito y austenita durante la solidificación se calculan como:

$$f_{\text{gr}} = f_{\text{gr}}^{\text{eut}} f_{\text{g}} \quad (3.24)$$

$$f_{\gamma} = (1 - f_{\text{gr}}^{\text{eut}}) f_{\text{g}} \quad (3.25)$$

### 3.3.2 Transformación en estado sólido

El modelo de transformación en estado sólido considera las transformaciones eutectoides estable y metaestable, donde la ferrita y la perlita se forman a partir de la austenita. A diferencia del modelo de solidificación, el cual fue una extensión del trabajo de Celentano *et al.* (2005), este modelo eutectoide es desarrollado por completo en la presente tesis.

a) *Variables termodinámicas*

Las temperaturas de transformación de la ferrita y la perlita fueron tomadas de (Gerval y Lacaze, 2000) y se calculan de la siguiente forma:

$$T_{\alpha} = T_{\alpha}^{\circ} + 18.4Si + 2Si^2 - 14Cu - 45Mn - 24Cr - 27.5Ni \quad (3.26)$$

$$T_p = T_p^{\circ} + 21.6Si + 0.023Si^2 - 21Cu - 25Mn + 13Cr - 33Ni \quad (3.27)$$

Las constantes  $T_{\alpha}^{\circ}$  y  $T_p^{\circ}$  son temperaturas referenciales para la ferrita y la perlita que toman en cuenta el subenfriamiento, debido a la mayor velocidad de enfriamiento que en la Referencia (Gerval y Lacaze, 2000). Las concentraciones de carbono usadas fueron tomadas de la Referencia (Lacaze y Gerval, 1998) a excepción de la última que es de la Referencia (Kapturkiewicz *et al.*, 2005).

$$C^{\gamma/\alpha} = 18.76 - 4.112 \cdot 10^{-2}T + 2.26 \cdot 10^{-5}T^2 + 0.125Si \quad (3.28)$$

$$C_{\text{eud}} = 18.76 - 4.112 \cdot 10^{-2}T_{\alpha} + 2.26 \cdot 10^{-5}T_{\alpha}^2 + 0.125Si \quad (3.29)$$

$$C^{\alpha/\gamma} = 6.7 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-8}T^2 - 2.8 \cdot 10^{-5}T + 1.2 \cdot 10^{-8}T^2 - 4.5 \cdot 10^{-3} Si \quad (3.30)$$

$$C_{\alpha}^{\text{max}} = 6.7 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-8}T_{\alpha}^2 - 2.8 \cdot 10^{-5}T_{\alpha} + 1.2 \cdot 10^{-8}T_{\alpha}^2 - 4.5 \cdot 10^{-3} Si \quad (3.31)$$

$$C^{\alpha/\text{gr}} = C^{\alpha/\gamma} - T_{\alpha} - T \quad 2.9 \cdot 10^{-4} - 2.8 \cdot 10^{-5}Si \quad (3.32)$$

$$C^{\gamma/\theta} = \frac{T - 491.27}{365.95} \quad (3.33)$$

donde la nomenclatura  $C^{i/j}$  representa la concentración de carbono de la fase  $i$  en la interfase  $i/j$ ,  $C_{\text{eud}}$  es la concentración de carbono en el punto eutectoide y  $C_{\alpha}^{\text{max}}$  es la concentración máxima de carbono en la ferrita. Además, la concentración de carbono en la cementita  $C_{\theta}$  se considera constante e igual a 6.67 %.

b) *Transformación eutectoide estable*

En este modelo una ley de nucleación desarrollada por Catalina *et al.* (2000) se usa para calcular la densidad de granos de ferrita. Ésta fue establecida a partir de experimentos hechos en fundiciones grises con composición hipoeutéctica.

$$N_{\alpha} = A_{\alpha} \frac{f_{gr}^{eut} f_g}{\Lambda_{gr}} \quad (3.34)$$

donde  $A_{\alpha}$  es el parámetro de nucleación de la ferrita. Estos mismos autores (Catalina *et al.*, 2000) establecieron un modelo para el crecimiento de la ferrita en fundiciones con grafito laminar, basándose en un modelo desarrollado por Venugopalan (1990) para grafito esférico. Éste supone que los granos de ferrita están distribuidos uniformemente en los granos eutécticos, además tienen una forma hemisférica y crecen a través de un mecanismo de difusión de carbono entre dos placas paralelas de grafito (Figura 3-3). La difusión de carbono ocurre desde la austenita que se encuentra cerca de la interfase ferrita/austenita hacia las láminas de grafito y hacia la austenita que se encuentra alejada del frente de crecimiento de la ferrita.

$$\frac{dR_{\alpha}}{dt} = \frac{1}{R_{\alpha}} \frac{1}{C^{\gamma/\alpha} - C^{\alpha/\gamma}} \left[ D_C^{\alpha} \frac{\bar{S}_{gr}}{2R_{\alpha} - \bar{S}_{gr}} \frac{C^{\alpha/\gamma} - C^{\alpha/gr}}{C^{\alpha/\gamma} - C^{\alpha/gr}} + D_C^{\gamma} \frac{C^{\gamma/\alpha} - C_{eud}}{C^{\gamma/\alpha} - C_{eud}} \left( 1 - \frac{2R_{\alpha}}{\Lambda_{gr}} \right) \right] \quad (3.35)$$

El grano de ferrita comienza a crecer a la temperatura eutectoide estable  $T_{\alpha}$  con un radio inicial  $R_{\alpha}^0$ . El coeficiente de difusión de carbono en la ferrita fue desarrollado por Ågren (1982) y se calcula como:

$$D_C^\alpha = 2 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-10115}{T + 273.15}\right) \cdot \exp\left(0.5898 \left[1 + \frac{2}{\pi} \tan^{-1}\left(\frac{15629}{T_C} - \frac{15309}{T + 273.15}\right)\right]\right) \quad (3.36)$$

donde  $T_C = 1043 - 10Si$  es la temperatura de Curie (Lacaze y Gerval, 1998). Mientras la ferrita va creciendo las láminas de grafito también, a través del mecanismo de difusión explicado anteriormente, por lo que el grosor de las láminas de grafito ( $\bar{S}_{gr}$ ) se puede obtener desde un balance de masa de carbono (Catalina *et al.*, 2000).

$$\frac{d\bar{S}_{gr}}{dt} = \frac{4D_C^\alpha C^{\alpha/\gamma} - C^{\alpha/gr} R_\alpha \rho_\gamma}{\bar{S}_{gr} 100 - C^{\alpha/gr} 2R_\alpha - \bar{S}_{gr} \rho_{gr}} \quad (3.37)$$

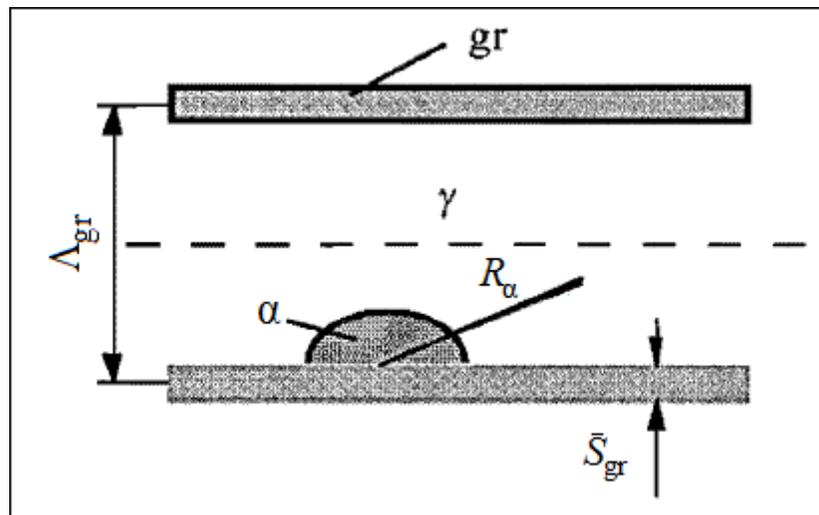


Figura 3-3: Esquema del modelo de crecimiento de la ferrita (Catalina *et al.*, 2000).

Luego, la fracción volumétrica se obtiene a partir de:

$$f_{gr} = \frac{\bar{S}_{gr}}{\bar{S}_{gr}^{eut}} f_{gr}^{eut} f_g \quad (3.38)$$

Finalmente, la velocidad de crecimiento de la fracción de ferrita se puede calcular mediante:

$$\frac{df_{\alpha}}{dt} = 2\pi R_{\alpha}^2 N_{\alpha} \frac{dR_{\alpha}}{dt} \quad (3.39)$$

c) *Transformación eutectoide metaestable*

Para el cálculo de la densidad de granos de perlita se utiliza una ley de nucleación instantánea, la cual supone que el tamaño promedio de estos granos no puede ser mayor que el espacio interlaminar promedio del grafito (Catalina *et al.*, 2000).

$$N_p = A_p \frac{[1 - f_{gr} + f_{\alpha}]}{\pi \Lambda_{gr}} \quad (3.40)$$

donde  $f_{gr}$  y  $f_{\alpha}$  son calculados a la temperatura eutectoide metaestable  $T_p$  y  $A_p$  es el parámetro de nucleación de la perlita. Una teoría de crecimiento de difusión mixta desarrollada por Pandit y Bhadeshia (2011a) es usada en este modelo para calcular la velocidad de crecimiento de la perlita. A pesar de que este modelo fue desarrollado para aceros, se espera que la perlita crezca de una forma similar que en las fundiciones de hierro (Lacaze y Gerval, 1998). Este modelo comienza a la temperatura eutectoide metaestable y toma en cuenta los flujos de difusión de carbono hacia la cementita a través del volumen de austenita y a lo largo de la interfase austenita/ferrita, el flujo a través del volumen de ferrita se consideró despreciable.

$$\frac{dR_p}{dt} = \frac{C^{\gamma/\alpha} - C^{\gamma/\theta}}{C_{\theta} - C_{\alpha}^{\max}} \left( 2D_C^{\gamma} + \frac{12\delta D_C^B}{\lambda_p} \right) \frac{\lambda_p}{S_{\alpha} S_{\theta}} \left( 1 - \frac{\lambda_{cr}}{\lambda_p} \right) (1 - f_p) \quad (3.41)$$

donde  $R_p$  es el radio del grano de perlita,  $\delta$  es el grosor del borde de perlita,  $D_C^B$  es el coeficiente de difusión de carbono en el borde de perlita,  $1-f_p$  toma en cuenta el efecto interferencia entre granos,  $\lambda_p$  es el espacio interlaminar de la perlita,  $S_\alpha$  y  $S_\theta$  son el grosor de las láminas de ferrita y cementita que conforman la perlita (Figura 2-19) y satisfacen la relación  $S_\alpha = 7S_\theta$  (Capdevila *et al.*, 2005). El espacio interlaminar crítico  $\lambda_{cr}$  es el espacio necesario entre las láminas para que se pueda formar la perlita (Pandit y Bhadeshia, 2011a).

$$\lambda_{cr} = \frac{2\sigma^{\alpha/\theta}T_p}{T_p - T} \Delta H \quad (3.42)$$

donde  $\Delta H = -4.4 \cdot 10^3 T^2 + 3.8 \cdot 10^6 T + 1.7 \cdot 10^8$  es el cambio de entalpía durante la transformación perlítica (Pandit, 2011) y  $\sigma^{\alpha/\theta}$  es la energía de la interfase ferrita/cementita. La relación usada entre el espacio interlaminar y el crítico  $\lambda_p = 2\lambda_{cr}$  se obtiene a partir de la maximización de la velocidad de producción de entropía controlada por los modelos de difusión a través del volumen de austenita y de la interfase (Pandit y Bhadeshia, 2011a). La velocidad de evolución de la fracción de perlita se puede calcular con (Catalina *et al.*, 2000):

$$\frac{df_p}{dt} = 2\pi R_p^2 N_p \frac{dR_p}{dt} \quad (3.43)$$

suponiendo un crecimiento de los granos de perlita con forma hemisférica.

### 3.4 Conclusiones

Las principales diferencias entre el modelo de solidificación presentado y el de Celentano *et al.* (2005) del cual fue derivado, es el modelo de la transformación proeutéctica. En aquel trabajo el modelo se hace para una fundición gris, pero de composición hipoeutéctica, en el cual la primera fase que nuclea en la zona proeutéctica es la austenita primaria. A diferencia de esta tesis, en que la primera fase en nuclear es el grafito debido a la composición hipereutéctica usada. Otra contribución de esta tesis es la incorporación de un modelo eutectoide que no se incluyó en el trabajo de Celentano *et al.* (2005). El modelo eutectoide describe los cambios de fase que ocurren durante la transformación en estado sólido. Además de esto, el modelo presentado calcula la información morfológica del eutéctico gris laminar (*i.e.* el espacio interlaminar y el grosor de las láminas), necesaria para modelar la transformación en estado sólido.

## 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y SIMULACIÓN

### 4.1 Metodología Experimental

La Tabla 4-1 muestra las composiciones de cinco fundiciones de hierro que fueron coladas en moldes de arena, donde dos de éstas corresponden a composiciones casi eutécticas (Aleaciones 2 y 5) y las otras tres son ligeramente hipereutécticas (Aleaciones 1, 3 y 4) con un carbono equivalente que excedía por poco los 4.26, valor que corresponde a la composición eutéctica. Además, hay algunos elementos que aparecen en trazas como el Mo, V, Nb, Ti y Al en una cantidad menor a 0.01 % y el Mg menor a 0.005 %. Aparte de esto, las fundiciones no fueron inoculadas.

Tabla 4-1: Composición química en porcentaje en peso

Aleación	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>P</i>	<i>Ni</i>	<i>S</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>CE</i>
1	3.50	3.1	1.31	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	Bal.	4.54
2	3.37	2.9	1.32	0.04	0.03	0.02	0.01	0.01	Bal.	4.35
3	3.41	3.1	1.28	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	Bal.	4.45
4	3.46	3.1	1.32	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	Bal.	4.50
5	3.35	2.9	1.30	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	Bal.	4.33

El carbono equivalente se calcula como  $CE = C + Si + P / 3$

Las dos primeras aleaciones se mantuvieron en un horno a 1450 °C y el resto a 1350 °C. Luego éstas fueron coladas en moldes de resina de arena compacta con forma de copa, conocidas comercialmente como QuiK-Cup (Celentano *et al.*, 2005), las que cuentan con una termocupla tipo-K al centro de la copa; ver Figura 4-1(a).

Las temperaturas iniciales para cada fundición fueron tomadas de las curvas de enfriamiento experimentales, las que fueron medidas por la termocupla recién mencionada y la temperatura ambiente ( $T_{\text{air}}$ ) fue medida con una termocupla externa; ver Tabla 4-2.

Tabla 4-2: Condiciones iniciales

Aleación	Temperatura inicial (°C)	Temperatura ambiente (°C)
1	1358.2	21.0
2	1366.1	20.8
3	1297.4	22.0
4	1286.5	21.0
5	1279.7	21.3

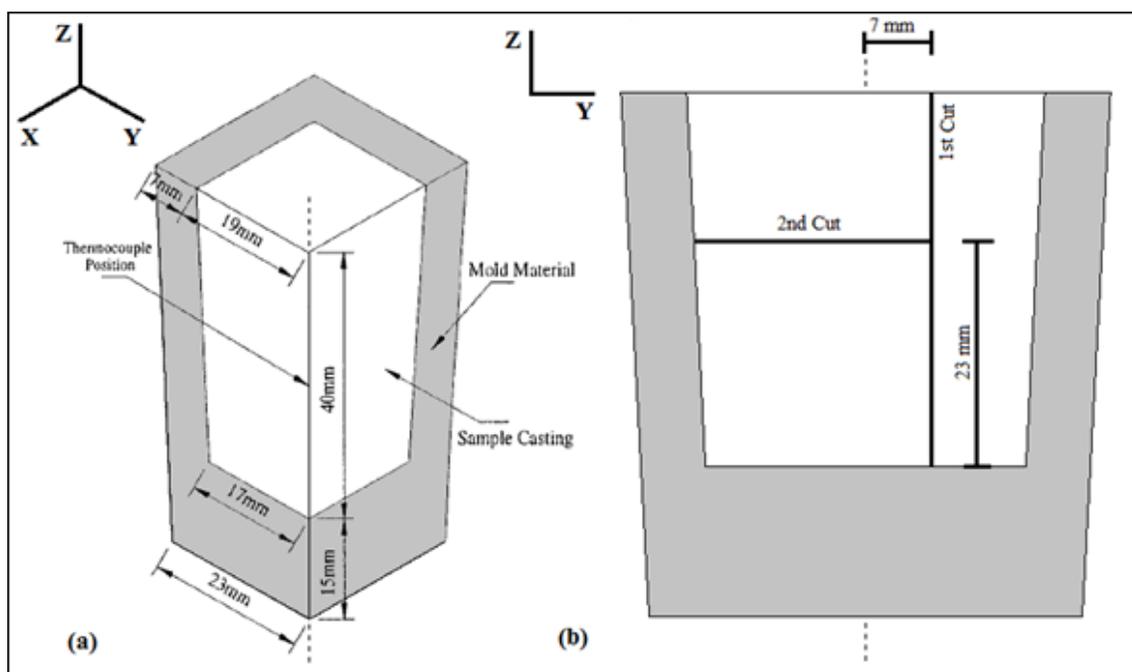


Figura 4-1: Dimensiones de las probetas mostradas (a) para un cuarto de QuiK-Cup (Maijer *et al.*, 1999) y (b) una vista de corte lateral mostrando los dos cortes hechos para obtener las muestras metalográficas.

## 4.2 Simulación Numérica

La cuarta aleación fue preparada para metalografía. Para obtener las muestras, primero se hizo un corte vertical en un plano ligeramente desplazado (por 7 mm) del plano vertical medio, seguido de un corte horizontal (a 23 mm del fondo) a la pieza más grande obtenida luego del primer corte; ver Figura 4-1(b). Las posiciones elegidas para observar la microestructura están señaladas en la Figura 4-2. Las etiquetas usadas para describir estas posiciones tienen una “V” o una “H” como prefijo, dependiendo si se obtuvieron del plano creado por el corte vertical (V) (*i.e.* 1<sup>er</sup> corte) u horizontal (H) (2<sup>do</sup> corte). Estas posiciones fueron elegidas de modo que se pudieran cuantificar las diferencias microestructurales debido a las variaciones a lo largo de la altura y de la distancia desde la pared del molde. Las micrografías tomadas a las muestras, sin atacar y luego atacadas con Nital al 2 %, fueron usadas para obtener las distintas fases en cada lugar. Cinco micrografías diferentes fueron tomadas en cada posición, permitiendo así calcular los promedios y desviación estándar de las fracciones obtenidas en cada lugar.

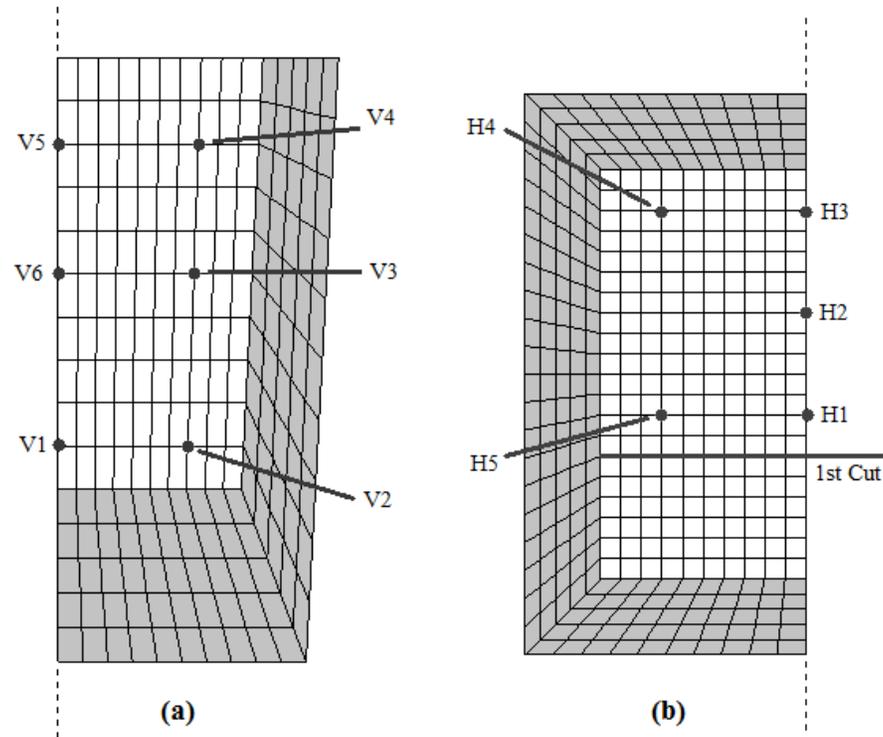


Figura 4-2: Posiciones para las micrografías, vista lateral (a) y superior (b).

#### 4.2.1 Formulación de elementos finitos

A continuación se presenta el modelo térmico en su formulación débil, donde el vector de residuos se escribe como:

$$\mathbf{R} = \mathbf{F} - \mathbf{C}\dot{\mathbf{T}} - \mathbf{K}\mathbf{T} - \mathbf{L}_{pc} = 0 \quad (4.1)$$

donde  $\mathbf{F}$  es el vector de flujo de calor externo,  $\mathbf{C}$  es la matriz de capacidad,  $\mathbf{K}$  la matriz de conductividad,  $\mathbf{L}_{pc}$  el vector de cambio de fase y  $\mathbf{T}$  el vector de temperatura nodal. Las expresiones para los elementos de estos vectores y matrices son:

$$\mathbf{F}^{(e)} = \int_{\Gamma_q^{(e)}} \mathbf{N}^T h T_{\text{air}} d\Gamma_q \quad (4.2)$$

$$\mathbf{C}^{(e)} = \int_{\Omega^{(e)}} \mathbf{N}^T \rho c \mathbf{N} d\Omega \quad (4.3)$$

$$\mathbf{K}^{(e)} = \int_{\Omega^{(e)}} \nabla \mathbf{N}^T k \nabla \mathbf{N} d\Omega + \int_{\Gamma_q^{(e)}} \nabla \mathbf{N}^T k \nabla \mathbf{N} d\Gamma_q \quad (4.4)$$

$$\mathbf{L}_{pc}^{(e)} = \int_{\Omega^{(e)}} \mathbf{N}^T \rho L \frac{\partial f_{pc}}{\partial t} d\Omega \quad (4.5)$$

donde  $\mathbf{N}$  es la matriz de funciones de forma,  $\Omega$  es el dominio,  $\Gamma_q$  es el contorno y los superíndices T y  $(e)$  representan la matriz transpuesta y el elemento. La matriz  $\mathbf{L}_{pc}$  es la encargada de acoplar el modelo térmico con el microestructural mediante la función de cambio de fase  $f_{pc}$  presentada en las Ecuaciones (3.2) y (3.3). La discretización temporal de estas ecuaciones se realizó mediante el método de diferencias finitas usando la regla del trapecio. Para una revisión más detallada del método utilizado, dirigirse a Celentano y Cruchaga (1999).

#### 4.2.2 Datos de la simulación

El espacio de tiempo utilizado para las simulaciones fue de 0.3 s, la malla usada para el cálculo mediante el método de elementos finitos estaba compuesta de 3200 elementos y se puede ver en la Figura 4-2. Las simulaciones se hicieron en forma individual para cada aleación (Tabla 4-1) y la temperatura inicial del molde se supuso igual a la ambiental (Tabla 4-2). Debido a los cortos tiempos involucrados en el llenado de los moldes, éste se consideró instantáneo, lo que implica que no había gradientes de temperatura en la fundición o el molde al comienzo de las simulaciones.

a) *Propiedades térmicas*

Las propiedades termofísicas de la fundición gris que aparecen en la Tabla 4-3 fueron tomadas de Celentano *et al.* (2005) y las del molde de arena de Wolff *et al.* (2003), salvo por la densidad del molde que fue tomada de Shaha *et al.* (2010).

Tabla 4-3: Propiedades termofísicas

	Fundición gris		Molde de Arena (QuiK-Cup)	
	7300		1770	
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )				
Calor específico	<i>T</i> (°C)	<i>c</i> (J/kg °C)	<i>T</i> (°C)	<i>c</i> (J/kg °C)
	20	500	20	725
	600	750	100	860
	800	750	200	1080
	1145	820	340	1250
	1155	840	341	940
			530	1120
			531	1250
			580	1300
			581	1170
Conductividad	<i>T</i> (°C)	<i>k</i> (W/m °C)	<i>T</i> (°C)	<i>k</i> (W/m °C)
	280	44.1	20	0.90
	420	40.9	200	0.77
	560	37.1	400	0.70
	700	33.6	600	0.70
	840	28.1	800	0.77
	980	22.5	1000	0.95
	1120	18.8	1200	1.20
	1250	100.0*	1400	1.59

Las variaciones en *c* y *k* se suponen lineales por tramos entre los rangos de temperatura dados. Por encima de la temperatura mayor, las propiedades permanecen constantes al valor definido por la temperatura más alta, lo mismo se repite para las temperaturas menores al otro extremo.

\*Este valor toma en cuenta el efecto de la convección (Celentano *et al.*, 2006).

Las condiciones de borde (Tabla 4-4) están basadas en Celentano *et al.* (2005) y fueron ligeramente adaptadas ajustándolas a la curva experimental de la cuarta aleación. Además, la transferencia de calor efectiva en el contorno fundición-

molde varía con la temperatura de la superficie de la fundición enfrentada a la pared del molde.

Tabla 4-4: Condiciones de borde térmicas

$h_{\text{casting-mold}}$	$T$ (°C)	(W/m <sup>2</sup> °C)
	1145	420
1155	600	
$h_{\text{mold-air}}$ (W/m <sup>2</sup> °C)	37	
$h_{\text{casting-air}}$ (W/m <sup>2</sup> °C)	57	

b) *Propiedades microestructurales*

Las propiedades microestructurales de la fundición gris se presentan en la Tabla 4-5, los datos fueron tomados de Celentano *et al.* (2005) a excepción del calor latente del grafito primario que fue tomado de Lide (2010).

Tabla 4-5: Propiedades microestructurales de la fundición gris

Eutéctico	Gris	Blanco
Calor latente (J/kg)	220 000	220 000
Parámetro de nucleación (núcleos/m <sup>3</sup> °C <sup>n</sup> )	$2.57 \cdot 10^6$	$2.57 \cdot 10^6$
Exponente de nucleación	2	2
Parámetro de crecimiento (m/s °C <sup>m</sup> )	$2.40 \cdot 10^{-8}$	$4.50 \cdot 10^{-7}$
Exponente de crecimiento	2	2
Calor latente del grafito primario (J/kg)	9 774 000	
Factor de corrección	0.2	

Los parámetros del material, en este caso del eutéctico gris, que se presentan en la Tabla 4-6 están basados en la recopilación hecha por Guzik y Kopyciński (2006). A pesar de que estos datos son para aleaciones de Fe-C, la adición de Si en un 3 %

no se espera que afecte el espacio interlaminar de grafito (Schurmann y Loblich, 1977).

Tabla 4-6: Parámetros del material para el eutéctico gris

Parámetros	Austenita	Grafito
Densidad ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	7510	2300
Pendiente de la fase liquidus ( $\text{K}/\text{pct}$ )	-135	470
Fracción volumétrica en el eutéctico	0.936	0.064
Ángulo de contacto ( $^\circ$ )	10	85
Coefficiente Gibbs-Thomson ( $\text{K m}$ )	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$3.7 \cdot 10^{-7}$
Diferencia en la concentración de carbono entre la austenita y el grafito (%)	97.9	
Coefficiente de difusión de carbono en la austenita ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$4.50 \cdot 10^{-7}$	

Usando estos datos, las constantes del material para el eutéctico gris son  $K_1 = 4.324 \cdot 10^{11} \text{ K s}/\text{m}^2$  y  $K_2 = 2.228 \cdot 10^{-5} \text{ K m}$ . Los parámetros usados para la ferrita y la perlita son presentados en la Tabla 4-7.

Tabla 4-7: Parámetros de ferrita y perlita

Temperatura de referencia de la ferrita ( $^\circ\text{C}$ )	700
Calor latente de la ferrita ( $\text{J}/\text{kg}$ ) *	60 000
Parámetro de nucleación de ferrita ( $\text{núcleos}/\text{m}^2$ ) **	$7.5 \cdot 10^{-10}$
Radio inicial de ferrita (m)	$1 \cdot 10^{-6}$
Temperatura de referencia de la perlita ( $^\circ\text{C}$ )	672
Calor latente de la perlita ( $\text{J}/\text{kg}$ ) *	88 000
Parámetro de nucleación de perlita ( $\text{núcleos}/\text{m}^2$ ) **	$1 \cdot 10^{10}$
Energía de la interfase ferrita/cementita ( $\text{J}/\text{m}^2$ ) ***	0.99
Grosor del borde de perlita (m) ****	$2.5 \cdot 10^{-10}$
Coefficiente de difusión de carbono en el borde de perlita ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) ****	$3 \cdot 10^{-10}$

\* (Carazo, 2012); \*\* (Catalina *et al.*, 2000); \*\*\* (Pandit, 2011); \*\*\*\* (Pandit y Bhadeshia, 2011a)

### **4.3 Conclusiones**

En este capítulo se presentó la metodología experimental con que se obtuvieron los resultados térmicos y microestructurales necesarios para validar el modelo desarrollado, además se presentó la formulación de elementos finitos usada para resolverlo. También se presentaron los datos utilizados en las simulaciones, los que fueron obtenidos a partir de varias referencias.

## **5. RESULTADOS**

### **5.1 Introducción**

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos a partir de las mediciones experimentales y de las simulaciones numéricas. En primer lugar se analizan los resultados de las curvas de enfriamiento experimentales y se validan los resultados obtenidos a partir del modelo. Luego se analizan las microestructuras presentes en las micrografías y se comparan con las obtenidas a partir de las simulaciones. También se presentan los resultados del modelo para la densidad y tamaño de las distintas microestructuras. Finalmente se validan los resultados de las fracciones volumétricas del modelo con las mediciones obtenidas mediante las metalografías.

### **5.2 Curvas de Enfriamiento**

Primero se analizarán las curvas de enfriamiento obtenidas experimentalmente, éstas son presentadas en la Figura 5-1 y se puede observar que, para las dos aleaciones con mayor temperatura de colada (Aleaciones 1 y 2), ocurre un arresto de temperatura que no aparece en el resto de las aleaciones, este arresto ocurre cercano a la temperatura eutéctica y antes de que se produzca el máximo subenfriamiento. Este efecto no puede ser explicado considerando la composición por sí sola, ya que la cuarta aleación no presenta este arresto teniendo prácticamente la misma composición que la primera. Otros autores también han observado dichos arrestos y algunas teorías son presentadas discutidas brevemente

a continuación. En primer lugar, a pesar de que Labrecque y Gagné (2000) asociaron fenómeno con el crecimiento de grafito primario, esta teoría es descartable como la causante de este efecto, ya que el arresto producido debería ser mucho menor que el presentado por las curvas (Chaudhari *et al.*, 1974), además una de estas aleaciones (Aleación 1) al tener una composición casi eutéctica no debería formar grafito primario. Rivera *et al.* (2005) reportaron que algunos autores como Rickert y Engler (1984), Fredriksson y Svensson (1985) y Roviglione y Bolini (1997) proponen mecanismos de solidificación que descartan la presencia de austenita primaria en las composiciones eutécticas e hipereutécticas, pero por otro lado hay otros autores como Hillert (2005), Rivera *et al.* (2008) y Pedersen *et al.* (2006) que reportan la presencia de austenita primaria en composiciones eutécticas e incluso hipereutécticas. Esta presencia de austenita podría ser explicada por el mecanismo de solidificación fuera del equilibrio presentado por Jiyang (2009a) para composiciones hipereutécticas, donde las dendritas de austenita nuclean en el líquido subenfriado (*i.e.* en el punto 2 de la Figura 3-1) antes de que nucleee el eutéctico (la zona marcada donde se encuentra el punto 3). Van de Velde (2004) reportó que los arrestos de temperatura podrían estar relacionados con el contenido de oxígeno presente en la atmósfera cercana a la fundición y en la misma fundición (Henschel y Heine, 1971). Delvasto *et al.* (2011) observaron que si la fundición es sobrecalentada a una temperatura cercana a cierta temperatura crítica, las curvas de enfriamiento presentan algunas anomalías durante la solidificación. Tomando todo esto en consideración, es probable que el arresto de temperatura haya sido causado por la aparición de

austenita, cuya nucleación fue causada por el sobrecalentamiento de la fundición. Sin embargo, debido a la falta de consenso entre las distintas teorías, ninguno de los mecanismos nombrados fue incorporado en el presente modelo. Por consecuencia, el modelo no toma en cuenta este fenómeno.

La tercera aleación no fue considerada en los resultados de las simulaciones debido a su similitud en composición y temperatura de colada con la cuarta aleación, por lo que al no considerarla no influye en el análisis de los resultados. Además, con el resto de las aleaciones se combinan las dos temperaturas de colada (*i.e.* 1350 °C y 1450°C) con las dos diferentes composiciones (*i.e.* eutéctica e hipereutéctica), por lo que los cuatro escenarios posibles son simulados. Los primeros resultados de las simulaciones se presentan en las Figuras 5-2 a 5-5, donde se muestra la evolución térmica al centro de cada aleación y se comparan las curvas de enfriamiento experimentales y numéricas.

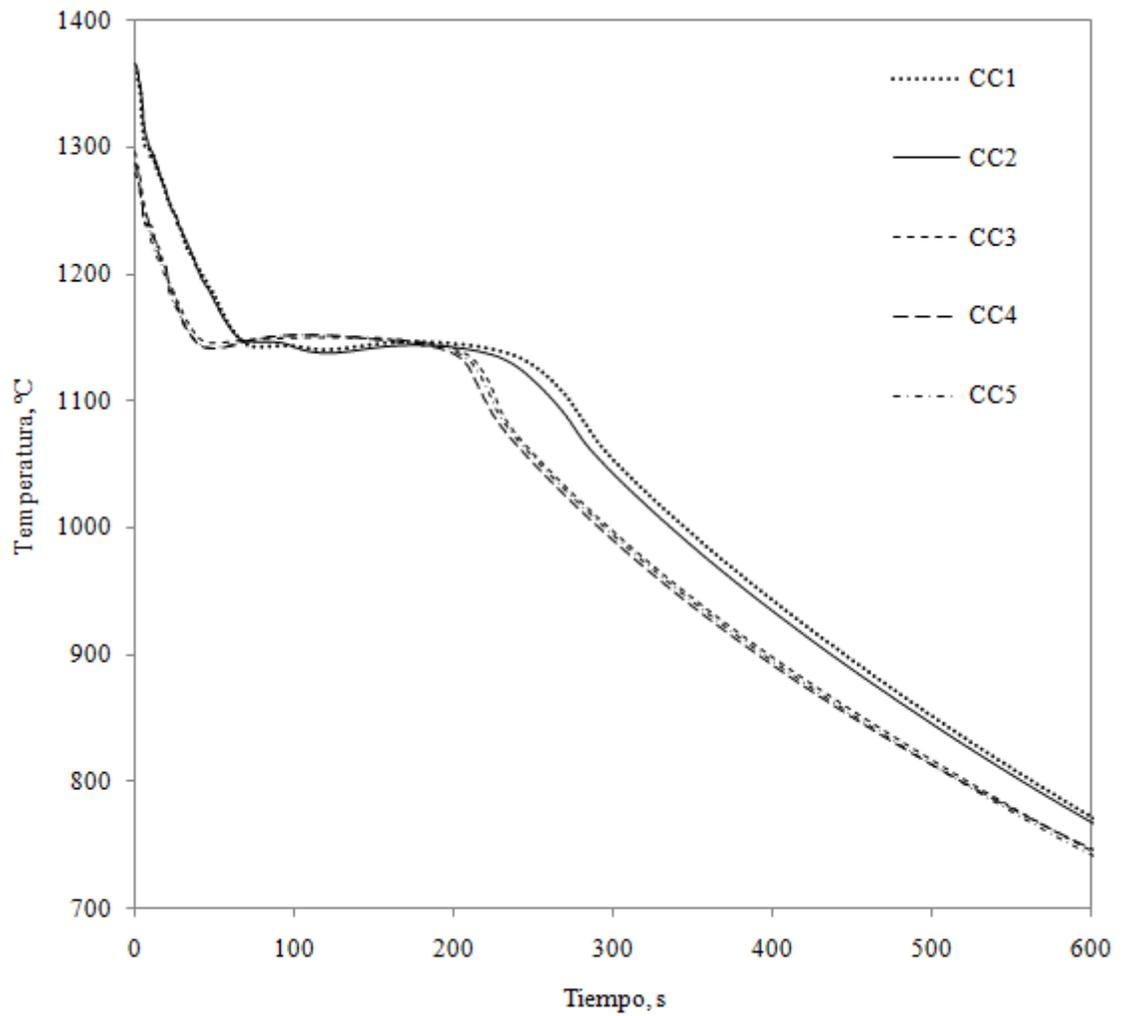


Figura 5-1: Curvas de enfriamiento experimentales de las cinco aleaciones.

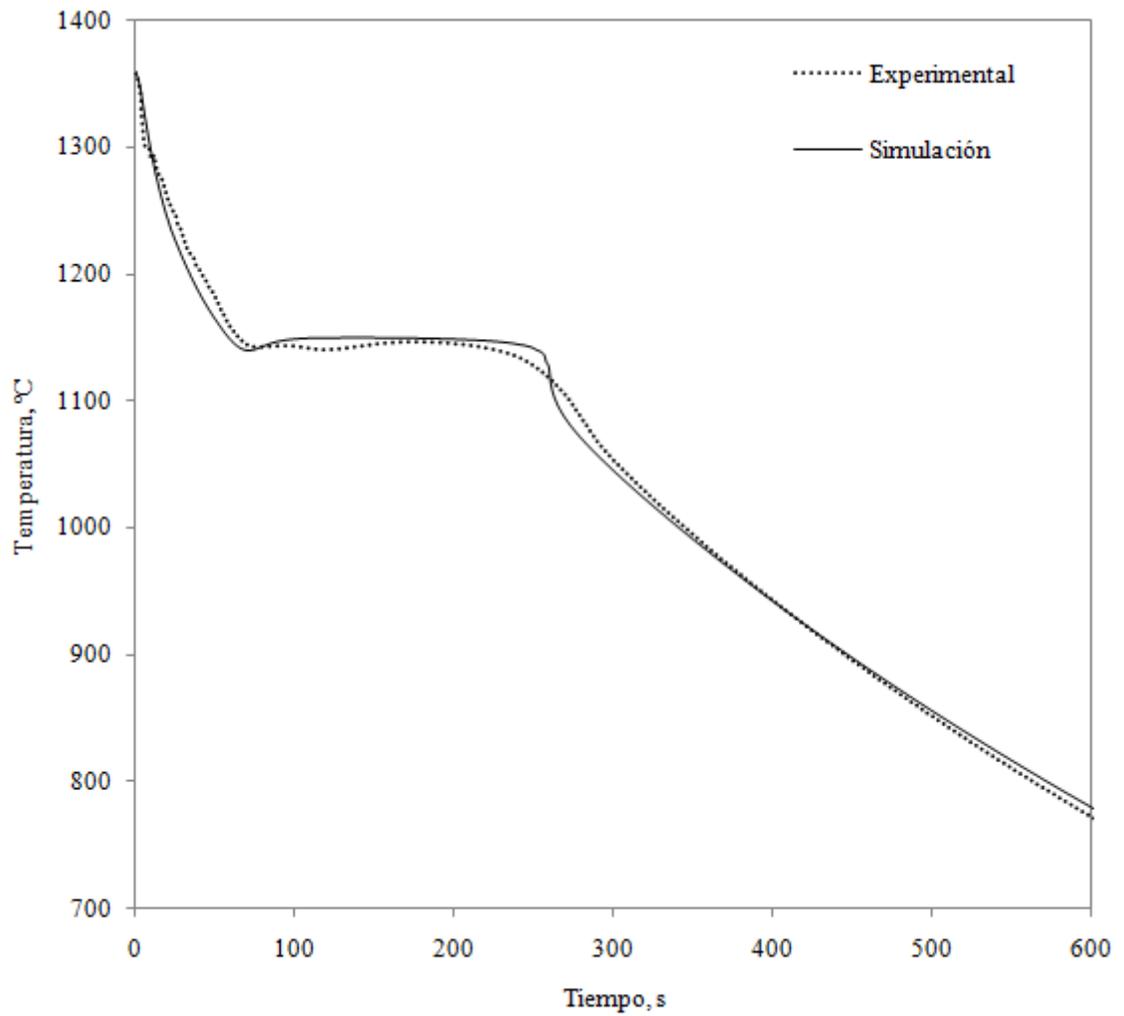


Figura 5-2: Curvas de enfriamiento experimental y numérica para la primera aleación.

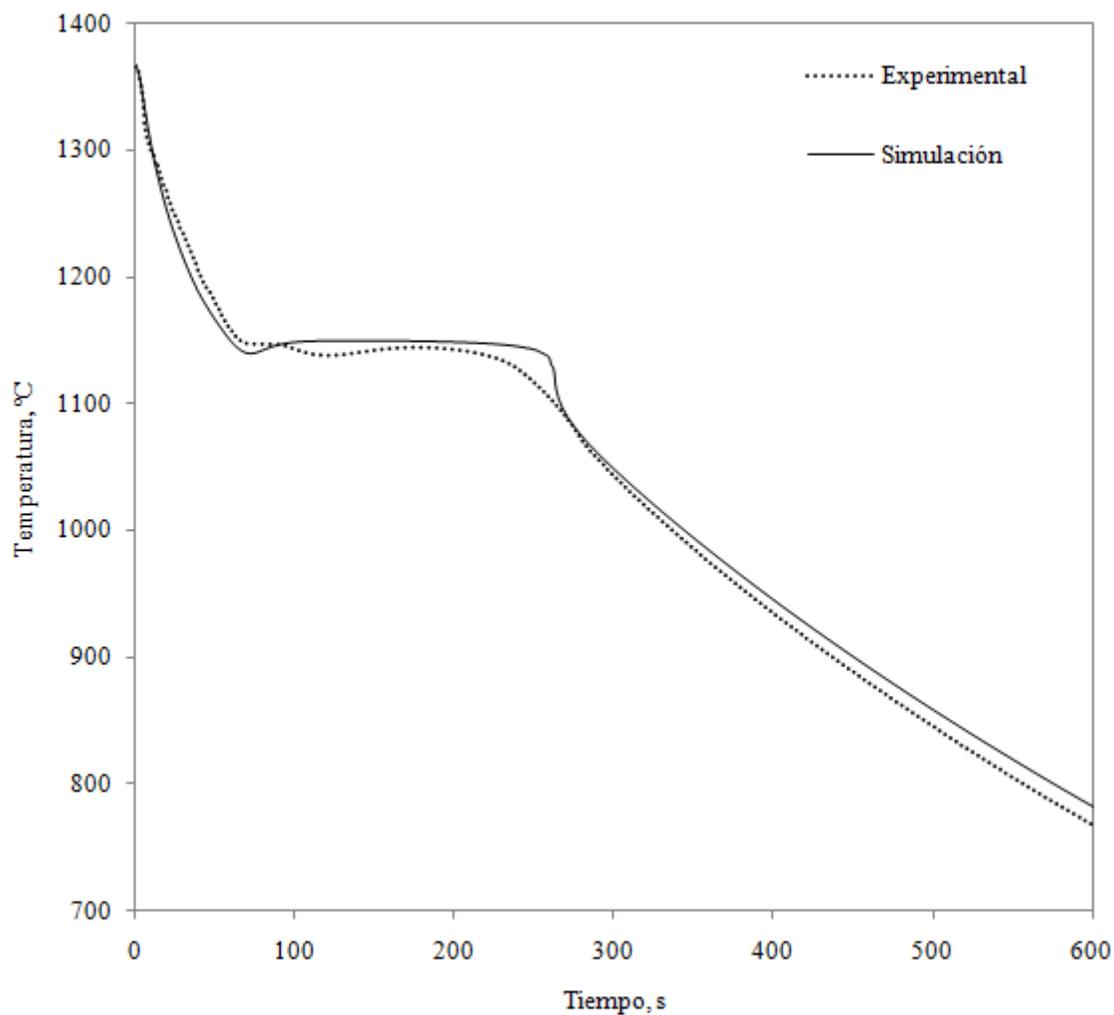


Figura 5-3: Curvas de enfriamiento experimental y numérica para la segunda aleación.

Como se esperaba, las simulaciones para las Aleaciones 1 y 2 no capturan el arresto de temperatura discutido anteriormente, pero aparte de este fenómeno el comportamiento de la solidificación es bien replicado por el modelo. Junto con esto, las curvas experimentales y numéricas para el resto de las aleaciones se ajustan bastante bien, donde la mayor discrepancia entre ambas ocurre al final de la solidificación.

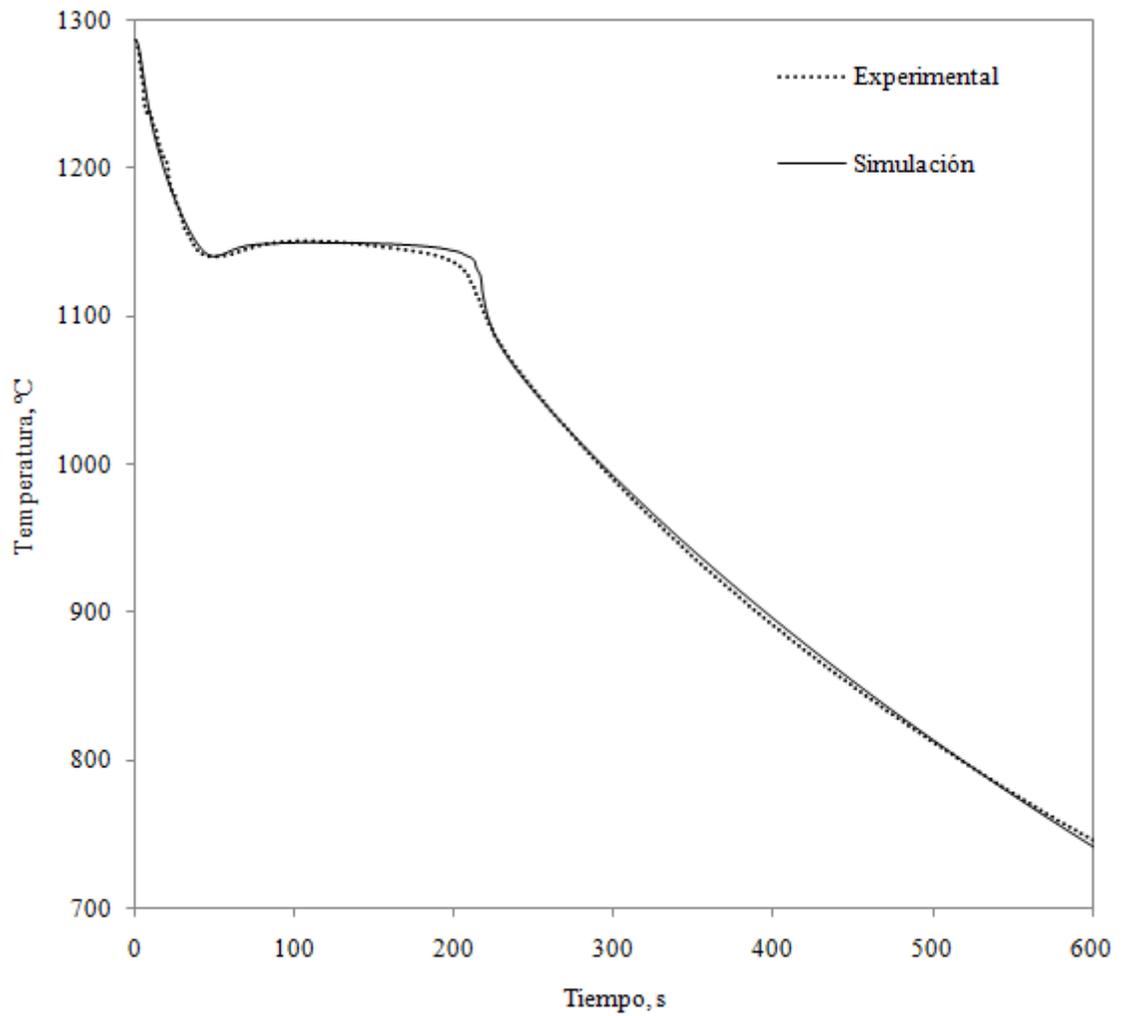


Figura 5-4: Curvas de enfriamiento experimental y numérica para la cuarta aleación.

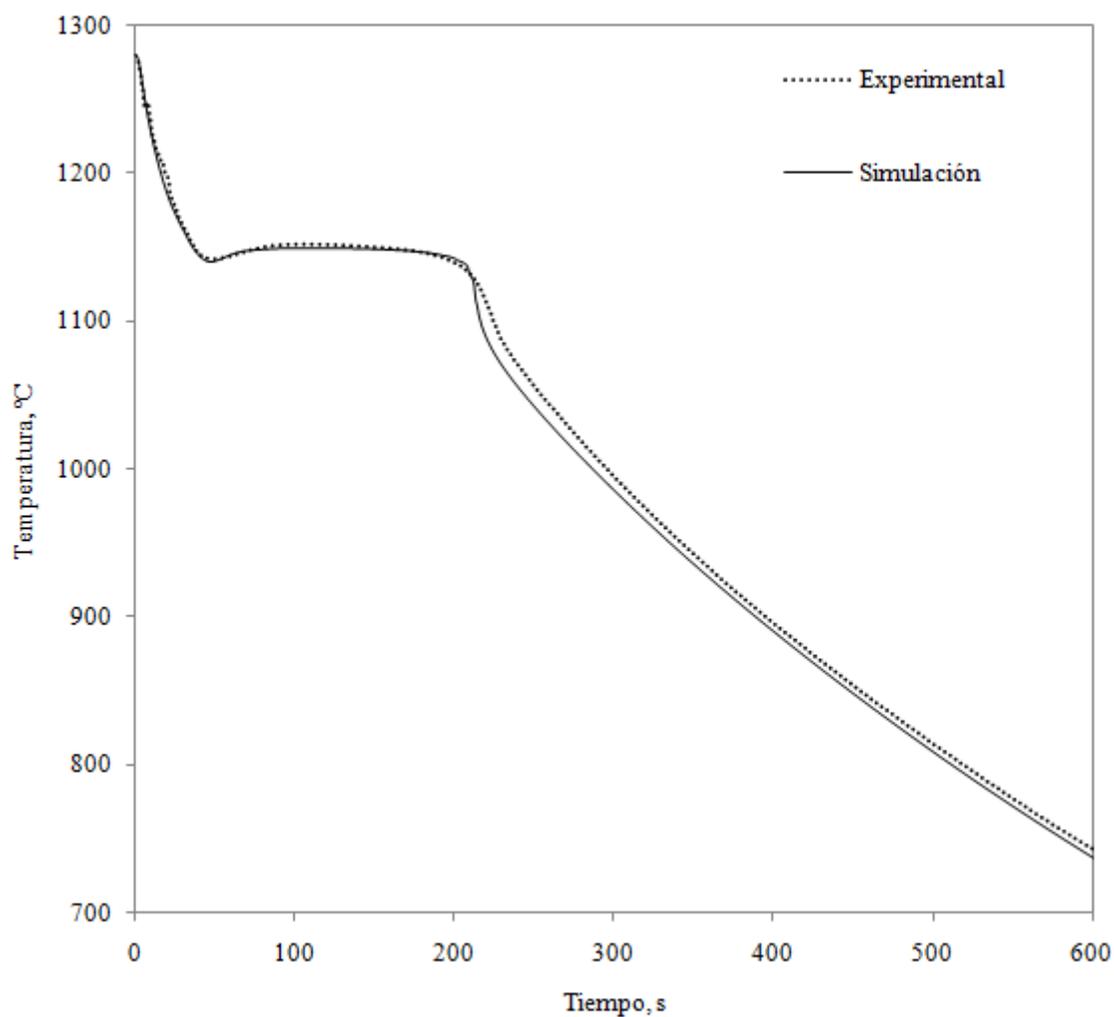


Figura 5-5: Curvas de enfriamiento experimental y numérica para la quinta aleación.

Los resultados térmicos obtenidos a partir de las curvas de enfriamiento son presentados en las Tablas 5-1 a 5-4. Vale la pena destacar que los resultados numéricos obtenidos son muy parecidos a los experimentales en la mayoría de los casos (a excepción de los resultados afectados por los arrestos de temperatura discutidos anteriormente). Por lo tanto, un alto grado de confianza se puede asociar a los valores obtenidos para los parámetros térmicos. Se puede observar además, en los resultados numéricos, que la solidificación termina ligeramente antes de lo

debido; hecho predecible considerando que el efecto de interferencia entre granos no fue incluido en el modelo de transformación eutéctica. Los resultados de la simulación para el subenfriamiento máximo son cercanos a los 20 °C, lo cual es consistente con la literatura (Mizoguchi y Perepezko, 1997).

Tabla 5-1: Resultados térmicos experimentales y numéricos para la primera aleación

Aleación 1	Simulación		Experimental	
	$T$ (°C)	$t$ (s)	$T$ (°C)	$t$ (s)
Liquidus	1231.6	24	1217.0	33
Comienzo del eutéctico	1160.5	53	1160.0	58
Subenfriamiento del eutéctico	1140.4	72	1140.0	118
Recalescencia del eutéctico	1150.3	138	1146.1	175
Fin de la solidificación	1115.6	261	1085.6	280
Subenfriamiento máximo	20.1	–	20.0	–

Tabla 5-2: Resultados térmicos experimentales y numéricos para la segunda aleación

Aleación 2	Simulación		Experimental	
	$T$ (°C)	$t$ (s)	$T$ (°C)	$t$ (s)
Liquidus	1185.7	41	1198.0	41
Comienzo del eutéctico	1160.0	54	1166.0	55
Subenfriamiento del eutéctico	1140.1	73	1138.1	120
Recalescencia del eutéctico	1150.0	140	1144.5	174
Fin de la solidificación	1117.1	263	1082.2	274
Subenfriamiento máximo	19.9	–	27.9	–

Tabla 5-3: Resultados térmicos experimentales y numéricos para la cuarta aleación

Aleación 4	Simulación		Experimental	
	$T$ (°C)	$t$ (s)	$T$ (°C)	$t$ (s)
Liquidus	1215.4	14	1229.0	11
Comienzo del eutéctico	1159.4	34	1160.0	30
Subenfriamiento del eutéctico	1140.4	51	1140.9	48
Recalescencia del eutéctico	1149.5	106	1151.5	109
Fin de la solidificación	1108.2	219	1103.2	218
Subenfriamiento máximo	19.0	–	19.1	–

Tabla 5-4: Resultados térmicos experimentales y numéricos para la quinta aleación

Aleación 5	Simulación		Experimental	
	$T$ (°C)	$t$ (s)	$T$ (°C)	$t$ (s)
Liquidus	1178.3	23	1180.0	23
Comienzo del eutéctico	1160.3	31	1159.0	32
Subenfriamiento del eutéctico	1140.1	48	1142.3	48
Recalescencia del eutéctico	1149.1	109	1152.3	106
Fin de la solidificación	1108.2	215	1104.5	223
Subenfriamiento máximo	20.2	–	16.7	–

De los resultados experimentales, la segunda aleación tiene la mayor temperatura de colada y presenta el mayor subenfriamiento. Al contrario de la quinta aleación que tiene la menor temperatura de colada y a su vez el menor subenfriamiento. Estas observaciones en la relación temperatura de colada–subenfriamiento satisfacen la correlación reportada por Edalati *et al.* (2005). Sin embargo, esta tendencia no se observa en los resultados del modelo.

El efecto causado por la transformación eutectoide en la curva de enfriamiento, al centro de la cuarta aleación, es presentado en la Figura 5-6. Los resultados muestran una buena concordancia entre las curvas de enfriamiento simuladas y las experimentales.

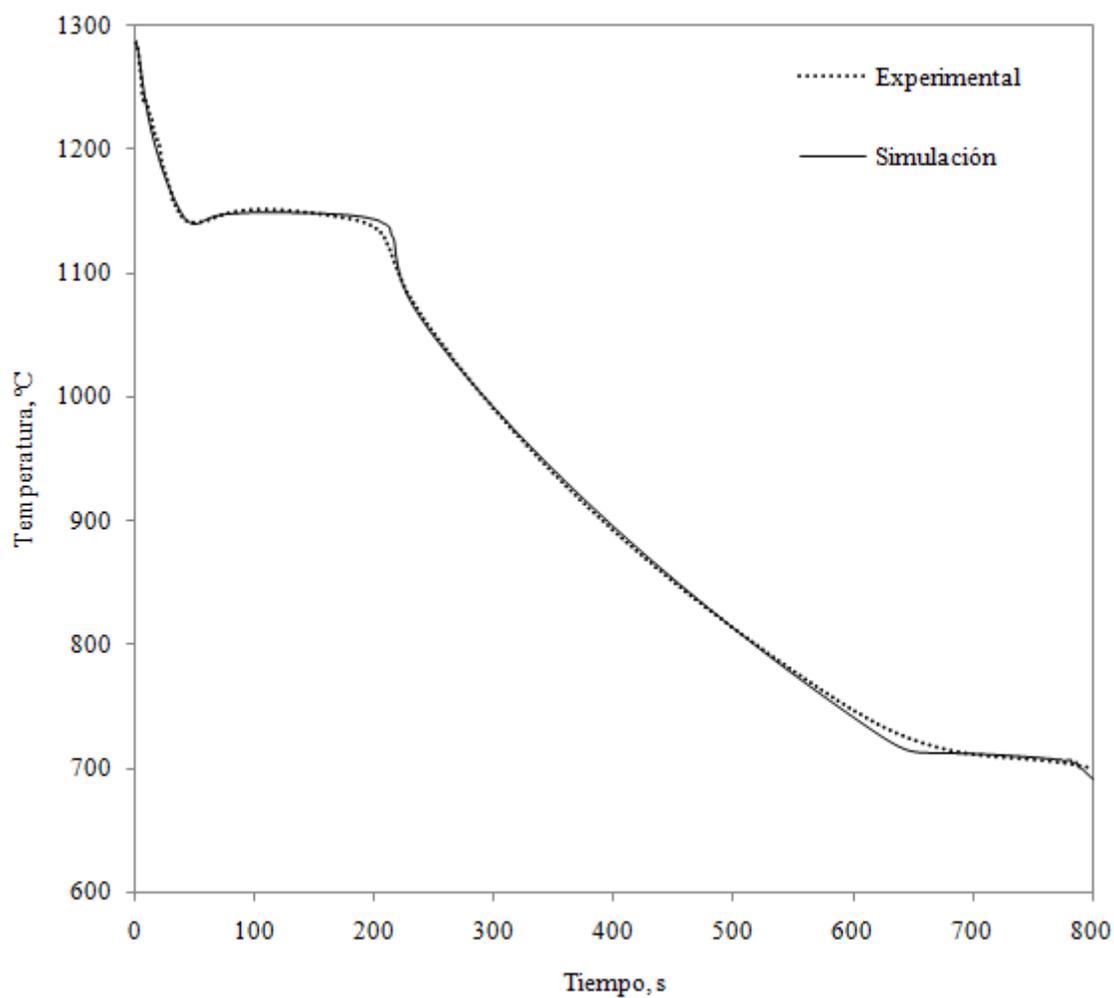


Figura 5-6: Curvas de enfriamiento experimental y numérica para la cuarta aleación incluyendo la transformación eutectoide.

### 5.3 Elementos de Aleación y Microestructuras

Enfocándonos ahora en los aspectos microestructurales, y en primer lugar en los tipos de eutético capaces de formarse en la fundición gris, uno podría esperar la ausencia de eutético blanco, basándose en las bajas velocidades de enfriamiento (Magnin y Kurz, 1988) causadas por la baja conductividad térmica del material del

molde. En efecto, se confirmó la ausencia de eutéctico blanco tanto en los resultados experimentales como en los numéricos, proporcionando un buen grado de confianza en las simulaciones. Además de las bajas velocidades de enfriamiento y la lenta nucleación del eutéctico blanco (Fraś *et al.*, 2005), el que éste no se haya formado en estos experimentos fue ayudado por la composición, donde un alto contenido de Si (un buen agente grafitizante (Khalil-Allafi y Amin-Ahmadi, 2011)) se encontró presente junto con sólo trazas de estabilizadores de carburo como el Cr, V y Mo (*i.e.* menor a 0.05 %), a excepción del Mn (1.32 %, Tabla 4-1) que actúa como un elemento formador de carburos, pero sólo cuando su contenido excede los 3.5 % (Roula y Kosnikov, 2008). En la Figura 5-7 se muestra una micrografía tomada en la posición H3 de una de las muestras antes de ser atacada y en la Figura 5-8 se muestra otra tomada en la posición H1 posterior al ataque con Nital al 2 %, ataque necesario para poder distinguir las distintas fases presentes en la matriz. Estas son acordes a los resultados que uno podría esperar a partir de la composición de las aleaciones (Tabla 4-1) como se discute a continuación.

En la Figura 5-8 se pueden observar las láminas de grafito rodeadas de una matriz ferro-perlítica, esta morfología del grafito es característica de las fundiciones grises en ausencia de elementos capaces de producir la nodularización (Roviglione y Heremida, 2004), al igual como ocurre en este caso en que el Mg, elemento altamente nodularizante (Baranov y Baranov, 2006), se encuentra presente sólo en trazas y muy por debajo de la cantidad necesaria para cambiar la forma del grafito a nodular. En cambio el Si, elemento que promueve la morfología laminar

(Sidjanin *et al.*, 1994) se encuentra en cantidades más abundantes. Si bien el Mn también se encuentra en cantidades significativas, éste no afecta la forma del grafito (Roula y Kosnikov, 2008).

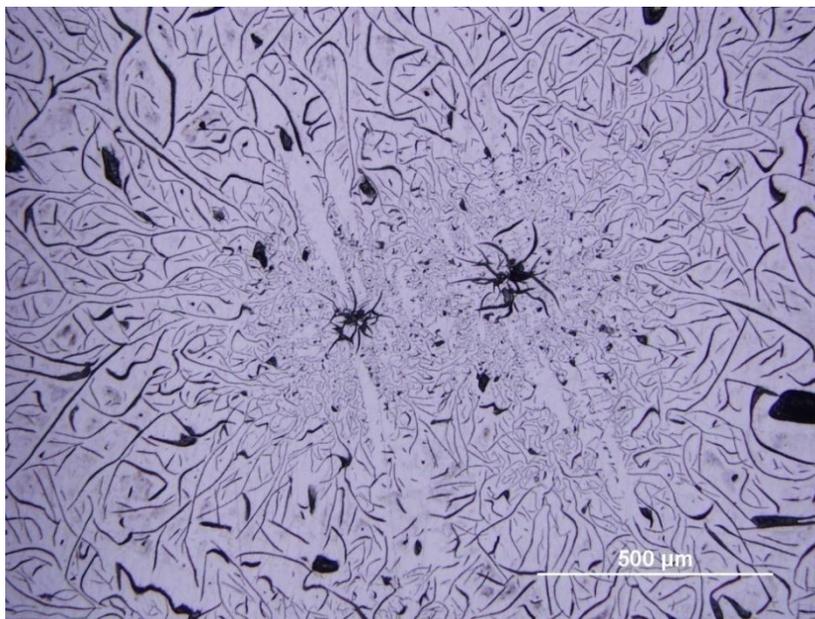


Figura 5-7: Micrografía (x100) de la cuarta aleación en la posición H3 sin atacar.

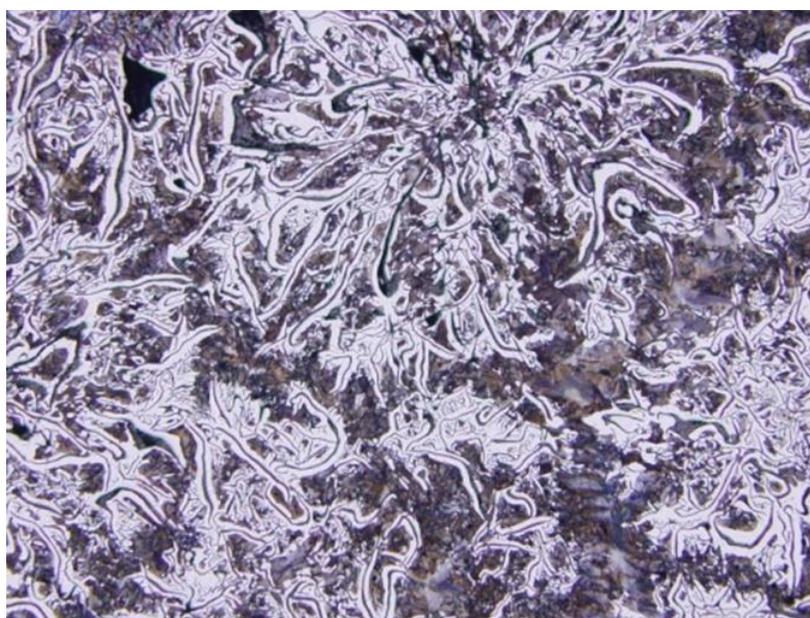


Figura 5-8: Micrografía (x100) de la cuarta aleación en la posición H1 atacada con Nital al 2 %.

#### 5.4 Densidad y Tamaño de las Microestructuras

Los resultados de la simulación para la densidad y tamaño de los granos de ferrita, perlita y eutéctico gris, en la posición V6 de la cuarta aleación, son entregados en la Tabla 5-5 junto con el espacio interlaminar de grafito y su grosor. Además, en las Figuras 5-9 y 5-10 se presenta la evolución de estos resultados en el tiempo, los que están dentro de los rangos esperados. La fracción de grafito primario obtenida mediante las simulaciones es menor a 0.1 %, por lo que puede considerarse despreciable, resultado que se explica por tratarse de composiciones bastante cercanas al eutéctico. Hillert (2005) reportó que para obtener una cantidad considerable de grafito primario era necesario al menos un  $CE = 5.0$  %. El cálculo de grafito primario se basa en el ajuste de las curvas de enfriamiento, bajo la premisa de que éstas se ven afectadas por el calor latente liberado durante la solidificación del grafito proeutéctico. Sin embargo, Çetin y Kalkanli (2005) notaron que este método, a pesar de ser bastante preciso para la reacción eutéctica, no lo es tanto para el cálculo del grafito primario. La explicación a esto podría ser que al momento en que las partículas de grafito primario comienzan a nuclear, el flujo provocado por la convección comienza a transportarlas hacia la parte superior (Stefanescu *et al.*, 1986) debido a su menor densidad respecto del líquido, por lo que durante este proceso, también conocido como flotación, algunas partículas permanecen en la superficie del líquido mientras que otras son expulsadas hacia la atmósfera (Morrogh, 1955). Es por esto que el efecto del calor latente capturado por la termocupla no es tan preciso como el del grano eutéctico, ya que este último no se ve afectado por el fenómeno de flotación (Mampaey,

1997). A pesar de esto, al no haber disponible un método mejor para estimar la fracción de grafito primario, este sencillo método adoptado en el presente trabajo puede ser considerado como una aproximación razonable para este propósito.

Tabla 5-5: Resultados numéricos de la cuarta aleación para la posición V6

Aleación 4 – Posición V6	Radio ( $\mu\text{m}$ )	Densidad (núcleos/ $\text{mm}^3$ )
Eutéctico gris	646.1	0.885
Ferrita	12.2	164708
Perlita	16.4	32264
Espacio interlaminar del grafito ( $\mu\text{m}$ )		29.2
Grosor de las láminas de grafito ( $\mu\text{m}$ )		2.4

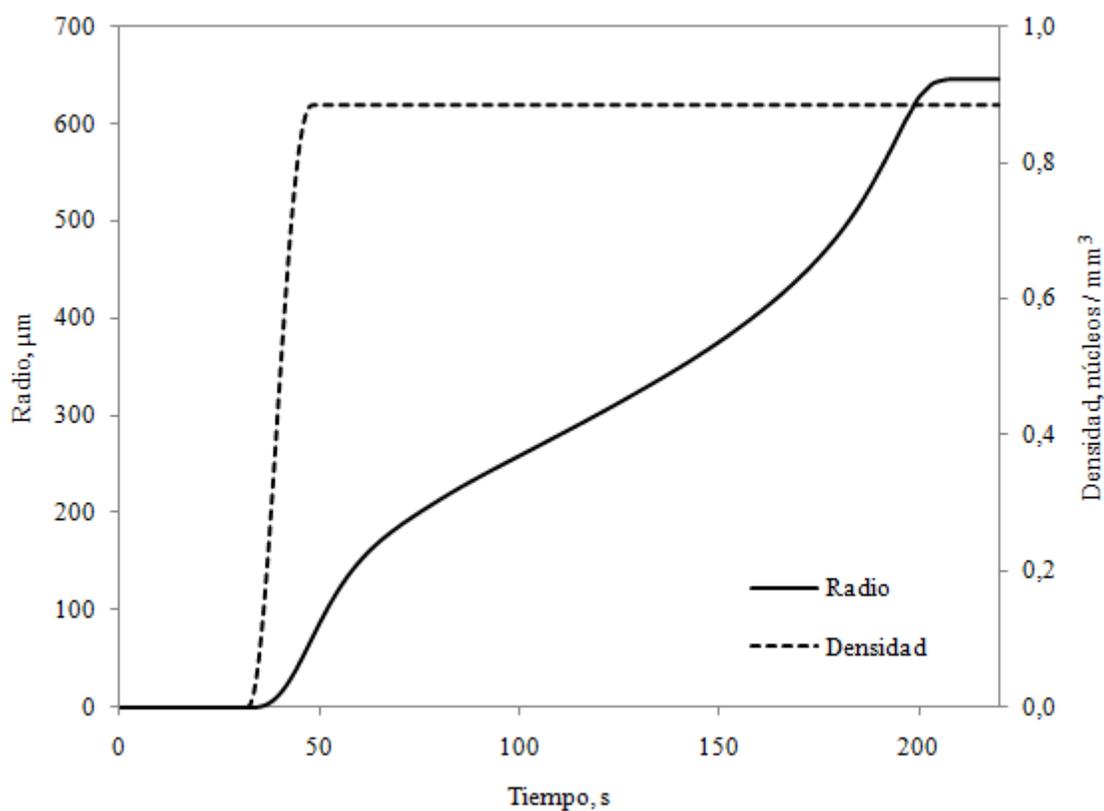


Figura 5-9: Evolución del radio y la densidad del eutéctico gris simulados para la cuarta aleación.

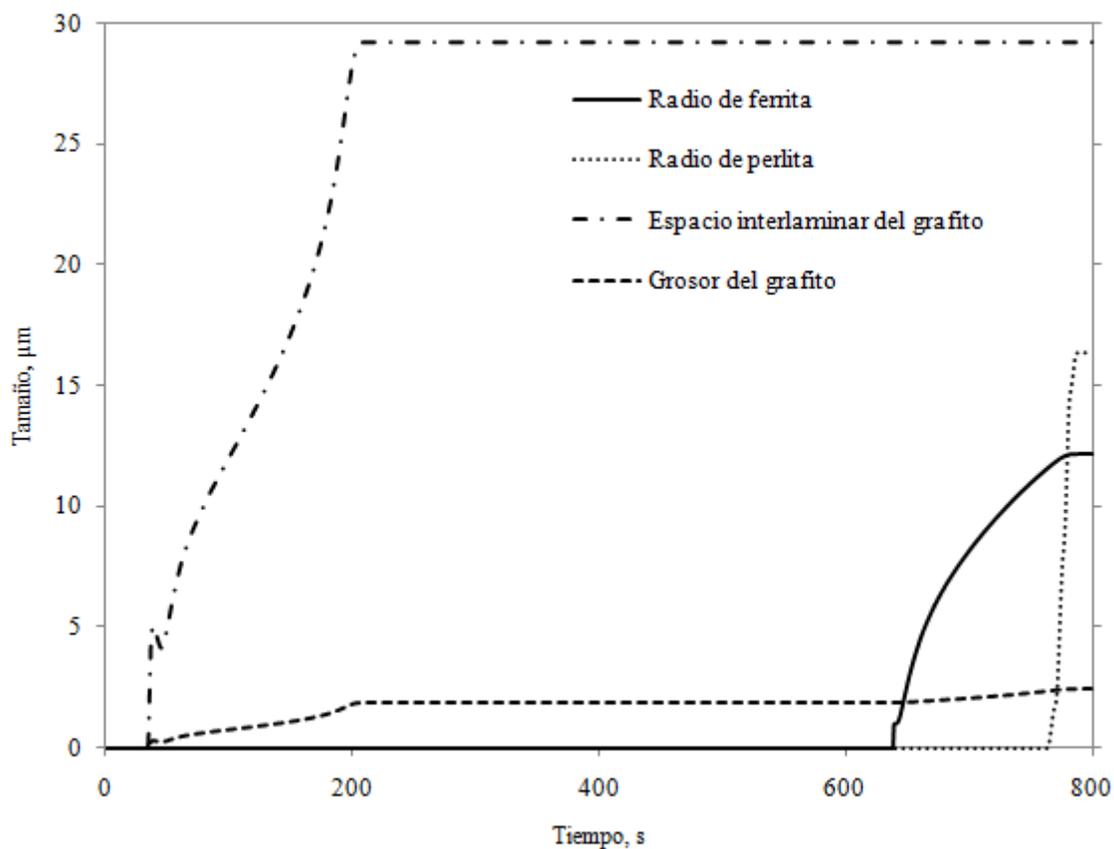


Figura 5-10: Simulación de la cuarta aleación para los radios de ferrita y perlita, además del espacio interlaminar del grafito y su grosor.

## 5.5 Evolución de las Fases

Las fracciones simuladas de grafito, ferrita y perlita en la posición V6 son comparadas para las distintas aleaciones en la Tabla 5-6. Las composiciones ligeramente hipereutéticas (Aleaciones 1 y 4) tienen una mayor cantidad de ferrita que las casi eutéticas (Aleaciones 2 y 5). La evolución en el tiempo y temperatura de las distintas fracciones, en la posición V6 de la cuarta aleación, se presentan en la Figura 5-11. Ocurre un crecimiento competitivo entre la ferrita y la

perlita, donde el Si promueve la formación de la primera (Basso *et al.*, 2012) mientras que el Mn promueve la formación de perlita (Vadiraj *et al.*, 2011). En el modelo de transformación de perlita, el efecto del Mn y el Si no fueron considerados. Se puede observar que la velocidad de crecimiento de la perlita es mayor que la de la ferrita, además de que su crecimiento comenzó cuando la fracción de ferrita ya estaba cerca de alcanzar su máximo valor. El rápido crecimiento de la perlita es causado por la difusión de corto alcance que ocurre entre las láminas de ferrita y cementita que conforman la perlita.

A pesar de que el Mn promueve la perlita, este elemento reduce su velocidad de crecimiento, ya que la difusividad de un soluto sustitucional como el Mn es mucho menor que la de un soluto intersticial como el C. Además, como el mecanismo de difusión del Mn ocurre a lo largo del borde de la perlita, el flujo de C a lo largo de ésta disminuye y, en consecuencia, la velocidad de crecimiento también (Pandit y Bhadeshia, 2011b). Por lo tanto, como las aleaciones contienen una cantidad considerable de Mn, la velocidad de crecimiento real de la perlita puede estar sobreestimada, pero aún así, se espera que ésta sea mayor que la de ferrita. Además de esto, a pesar de que el Si se encuentra en mayores cantidades que el Mn, su efecto en la velocidad de crecimiento de la perlita, por las razones explicadas anteriormente, es despreciable al compararlo con el efecto causado por el Mn cuando la transformación eutectoide ocurre, como en este caso, sobre los 700 °C (Catalina *et al.*, 2000).

Tabla 5-6: Fracciones simuladas en la posición V6

Aleación	Composición	Grafito (%)	Ferrita (%)	Perlita (%)
1	Hipereutética	8.3	63.1	28.6
2	Casi-eutética	8.1	51.0	40.9
4	Hipereutética	8.4	62.0	29.6
5	Casi-eutética	8.2	54.1	37.6

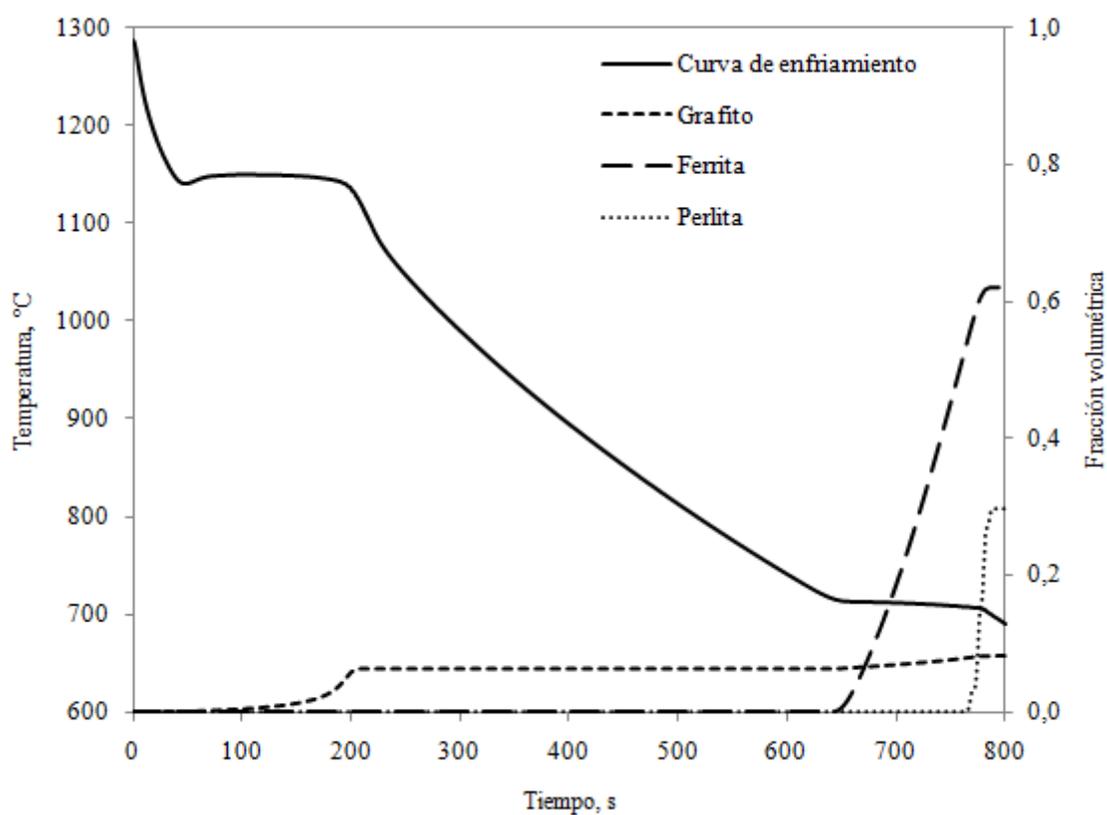


Figura 5-11: Evolución de las fracciones simuladas de la cuarta aleación.

## 5.6 Validación Experimental de las Fases

En la Tabla 5-7 y la Figura 5-12 son comparados los resultados obtenidos mediante la simulación, de las fracciones volumétricas, con las mediciones experimentales en distintas posiciones de la cuarta aleación. Donde se puede observar un parecido razonable entre los resultados experimentales y los numéricos. Además se presentan los valores obtenidos, mediante la simulación, de las velocidades de enfriamiento (CR) durante el término de la solidificación y el comienzo de la transformación eutectoide. Al analizar los resultados entre todas las posiciones verticales, se puede observar que al aumentar la velocidad de enfriamiento, la fracción de perlita también lo hace y, en consiguiente, la de ferrita disminuye. Esto es esperable, ya que mientras mayor sea la velocidad de enfriamiento, menor es el tiempo que tienen los átomos de C para transportarse. Sin embargo, esta tendencia no se observó entre las posiciones horizontales debido a la escasa diferencia entre sus velocidades de enfriamiento. Junto con esto, se puede observar en la Figura 5-12(a) que las fracciones simuladas de grafito son, en general, menores que las medidas experimentalmente. Esto se explica porque el modelo no incluye la difusión de C hacia las láminas de grafito durante el término de la solidificación y el comienzo de la transformación eutectoide, este proceso de difusión debería incrementar la fracción de grafito simulada en un valor cercano al 3 % (Carazo *et al.*, 2012b), obteniéndose resultados más cercanos a los experimentales. De las Figuras 5-12(b) y 5-12(c) se puede observar que las fracciones de ferrita y perlita simuladas predicen de buena manera los resultados experimentales, y además para ambos casos la fracción de ferrita es, en general,

mayor a la de perlita. Finalmente, tanto para los resultados térmicos como microestructurales se puede observar una semejanza razonable entre las predicciones numéricas y las mediciones experimentales.

Tabla 5-7: Fracciones volumétricas en diferentes posiciones de la cuarta aleación

Aleación 4	CR (°C/s)	Grafito (%)		Ferrita (%)		Perlita (%)	
		Sim.	Exp.	Sim.	Exp.	Sim.	Exp.
V1	0.802	16.8 ± 2.4	9.4	50.0 ± 8.6	65.1	33.2 ± 8.3	25.6
V2	0.791	14.5 ± 5.3	9.1	51.6 ± 1.8	57.9	33.9 ± 6.6	33.0
V3	0.840	12.8 ± 1.1	8.8	59.0 ± 6.7	61.0	28.2 ± 6.3	30.2
V4	0.853	11.3 ± 2.0	8.3	57.2 ± 6.0	49.5	31.5 ± 7.2	42.2
V5	0.857	12.2 ± 1.5	8.4	63.9 ± 3.3	55.7	23.9 ± 2.9	35.8
V6	0.844	14.3 ± 3.0	8.4	61.0 ± 7.5	62.0	24.7 ± 5.0	29.6
H1	0.851	13.7 ± 0.9	8.2	51.0 ± 3.5	59.0	35.3 ± 3.5	32.6
H2	0.851	9.8 ± 1.1	8.3	51.0 ± 5.5	59.1	39.2 ± 6.4	32.5
H3	0.847	9.9 ± 3.0	8.9	55.0 ± 3.6	56.5	35.1 ± 5.9	34.4
H4	0.842	8.4 ± 2.3	8.7	49.8 ± 1.0	51.7	41.9 ± 2.0	39.3
H5	0.848	11.2 ± 2.9	8.6	50.7 ± 3.2	58.1	38.1 ± 4.2	33.0

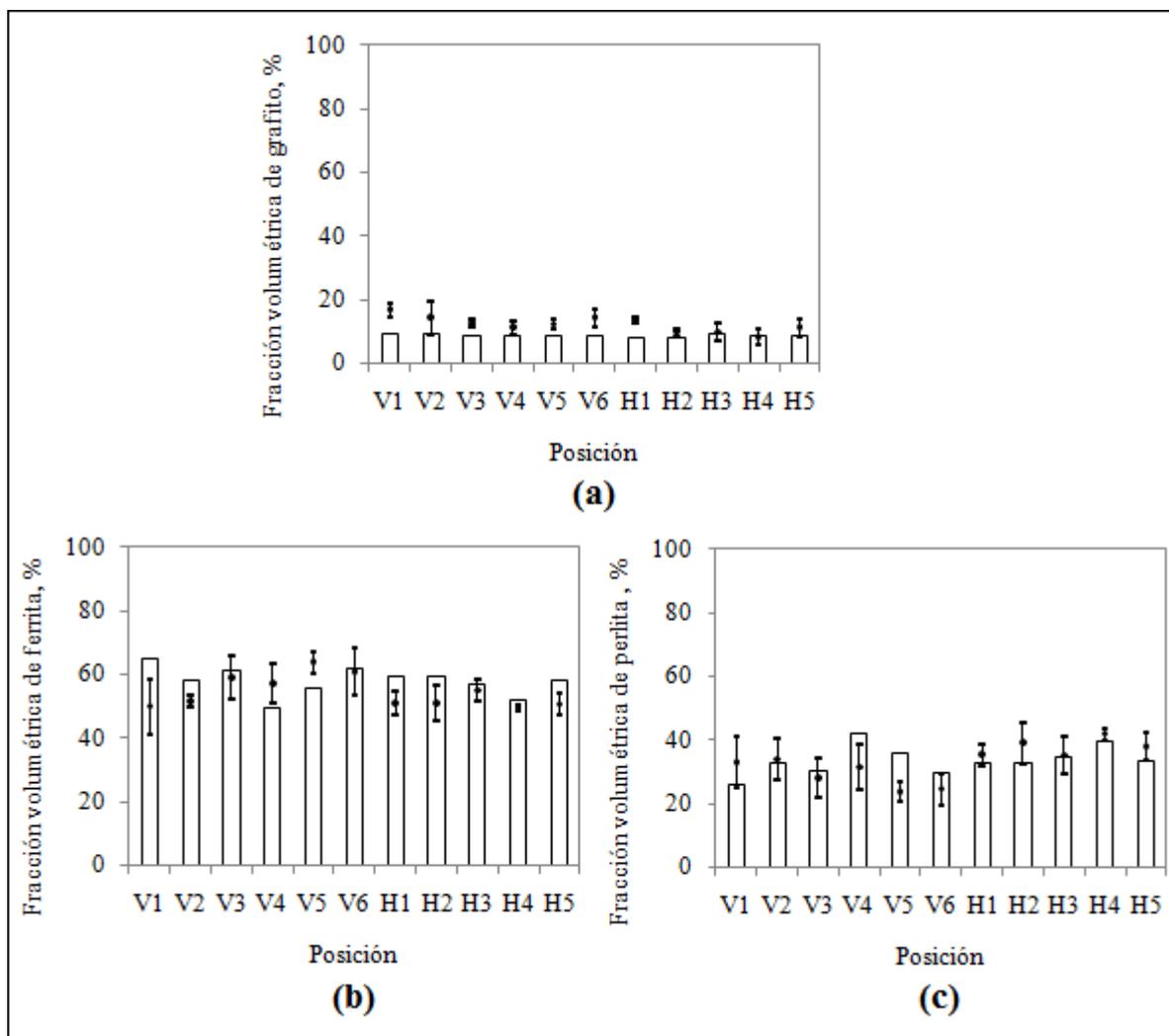


Figura 5-12: Fracciones de (a) grafito, (b) ferrita y (c) perlita en diferentes posiciones de la cuarta aleación: resultados numéricos y experimentales.

## **6. CONCLUSIONES**

### **6.1 Conclusiones**

En este trabajo se presentaron los distintos tipos de fundiciones de fierro con especial énfasis en las propiedades y características de la fundición gris hipereutéctica, además se presentaron los mecanismos de nucleación y crecimiento de las distintas fases y microestructuras que ésta va formando durante el proceso de enfriamiento.

A partir de la revisión bibliográfica se nota una escasez de modelos desarrollados para simular el proceso de solidificación y el de transformación en estado sólido que estén enfocados en el material estudiado, lo que motiva a desarrollar esta tesis, debido a la necesidad de optimizar los procesos de fundición a través de la simulación, para minimizar los costos de éstos.

Un modelo multiescala térmico microestructural para la solidificación y transformación en estado sólido de una fundición gris con una composición hipereutéctica fue desarrollado. De las cinco aleaciones, las cuatro con distintas composiciones o temperaturas iniciales fueron usadas en las simulaciones. Los resultados obtenidos de las simulaciones fueron: la evolución térmica; las temperaturas características con sus tiempos asociados; el subenfriamiento máximo; la densidad y tamaño de los granos de ferrita, perlita y eutéctico gris; el

espacio interlaminar promedio del grafito y su grosor; y las fracciones volumétricas de grafito, ferrita y perlita.

Los resultados numéricos de las curvas de enfriamiento y las fracciones volumétricas fueron validados con las mediciones experimentales. Las dos aleaciones con mayor temperatura de colada mostraron un arresto de temperatura anterior al subenfriamiento máximo en las curvas de enfriamiento experimentales, efecto que no se repitió en el resto de las curvas. Aparte de este fenómeno, los resultados experimentales fueron muy bien previstos por las simulaciones. Además, se analizaron los motivos de la cantidad despreciable de grafito primario y de la ausencia del eutéctico blanco tanto en los resultados experimentales como los simulados.

Los resultados de las simulaciones para las fracciones volumétricas se encontraron dentro de los límites esperados y fueron discutidos en términos de la velocidad de enfriamiento, además de los efectos de los diferentes elementos de aleación en la microestructura.

## **6.2 Futuras Líneas de Investigación**

A continuación se presentan las posibles líneas de investigación que se pueden realizar a partir de esta tesis, junto con las posibles mejoras al modelo:

- (a) La predicción de las propiedades físicas y mecánicas a partir de los resultados microestructurales del modelo.

- (b) La validación experimental del resto de las variables obtenidas a partir del modelo como la densidad y tamaño del eutéctico gris, de la ferrita y la perlita; el grosor y espacio interlaminar de las láminas de grafito; y el espacio interlaminar de la perlita.
- (c) Obtener una relación entre la presencia de austenita primaria y grafito primario para fundiciones grises con composiciones más hipereutécticas.
- (d) Respecto de las mejoras al modelo, se puede agregar un modelo de difusión de carbono entre el final de la solidificación y el comienzo de la transformación eutectoide.
- (e) La condición de interfase sólido/líquido isotérmica desarrollada para eutécticos regulares, se podría eliminar usando un modelo desarrollado para eutécticos irregulares como el desarrollado por Catalina *et al.* (2003), una forma de incorporar este modelo sería cambiando la Ecuación (3.16) por la siguiente:

$$\Delta T_g \geq K_1^{gr} \frac{dR_g}{dt} \lambda_{gr} + K_1^\gamma \frac{dR_g}{dt} \lambda_{gr} + \frac{K_2^{gr}}{\lambda_{gr}} + \frac{K_2^\gamma}{\lambda_{gr}} \quad (6.1)$$

donde las constantes del material toman en cuenta la densidad de las distintas fases. Otra opción es usar el modelo desarrollado por Guzik y Kopyciński (2006) como se presenta a continuación:

$$\Delta T_g \geq K_1 \frac{dR_g}{dt} \lambda_{gr} + \frac{K_2}{\lambda_{gr}} + GE' \lambda_{gr} + G^2 E'' \lambda_{gr}^3 + GE''' \lambda_{gr}^3 \frac{dR_g}{dt} \quad (6.2)$$

con:

$$E' = \bar{\eta} \left( \frac{16f_{\gamma}^{\text{eut}}\Gamma_{\gamma} \ 3 \tan \Theta_{\gamma} - \sin \Theta_{\gamma}}{|\eta_{\gamma}| \ 7G\lambda_{\gamma}^2 \ f_{\gamma}^{\text{eut} \ 2} + 240\Gamma_{\gamma}} + \frac{f_{\gamma}^{\text{eut}} \tan \Theta_{\gamma}}{1.5|\eta_{\gamma}|} + \frac{16f_{\text{gr}}^{\text{eut}}\Gamma_{\text{gr}} \ \tan \Theta_{\text{gr}} + \sin \Theta_{\text{gr}}}{\eta_{\text{gr}} \ 7G\lambda_{\text{gr}}^2 \ f_{\text{gr}}^{\text{eut} \ 2} + 240\Gamma_{\text{gr}}} + \frac{f_{\text{gr}}^{\text{eut}} \tan \Theta_{\text{gr}}}{30|\eta_{\text{gr}}|} \right)$$

$$E'' = \bar{\eta} \left( \frac{8 \ f_{\gamma}^{\text{eut} \ 3} \tan \Theta_{\gamma}}{1.5|\eta_{\gamma}| \ 7G\lambda_{\gamma}^2 \ f_{\gamma}^{\text{eut} \ 2} + 240\Gamma_{\gamma}} + \frac{8 \ f_{\text{gr}}^{\text{eut} \ 3} \tan \Theta_{\text{gr}}}{30|\eta_{\text{gr}}| \ 7G\lambda_{\text{gr}}^2 \ f_{\text{gr}}^{\text{eut} \ 2} + 240\Gamma_{\text{gr}}} \right)$$

$$E''' = \frac{8\bar{\eta}C_o}{D_C^{\gamma}} \left( \frac{f_{\gamma}^{\text{eut} \ 2} \ \Pi_{\alpha} - f_{\gamma}^{\text{eut}} \ Pe}{7G\lambda_{\gamma}^2 \ f_{\gamma}^{\text{eut} \ 2} + 240\Gamma_{\gamma}} + \frac{f_{\text{gr}}^{\text{eut} \ 2} \ \Pi_{\text{gr}} - f_{\text{gr}}^{\text{eut}} \ Pe}{7G\lambda_{\text{gr}}^2 \ f_{\text{gr}}^{\text{eut} \ 2} + 240\Gamma_{\text{gr}}} \right)$$

donde los términos nuevos que aparecen son:  $G$  que es el gradiente térmico y

la función  $\Pi_i = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n\pi} \cdot \sin n\pi f_i$  cuyos valores están tabulados en el

trabajo de Jackson y Hunt (1966).

- (f) Otra propuesta para mejorar el modelo es incluir el mecanismo de difusión ternario desarrollado por Pandit y Bhadeshia (2011b) o combinarlo con el actual, para incluir los efectos del Mn y el Si en el crecimiento de la perlita.

## BIBLIOGRAFÍA

A Modern Casting Staff. (2012). 46<sup>th</sup> Census of World Casting Production. *Modern Casting*, 12, 25-29.

Abbasi, H. R., Bazdar, M. y Halvae, A. (2007). Effect of Phosphorus as an Alloying Element on Microstructure and Mechanical Properties of Pearlitic Gray Cast Iron. *Materials Science and Engineering A*, 444(1-2), 314-317.

Ågren, J. (1982). Computer Simulations of the Austenite/Ferrite Diffusional Transformations in Low Alloyed Steels. *Acta Metallurgica*, 30(4), 841-851.

Agunsoye, J. O., Isaac, T. S., Awe, O. y Onwuegbuzie, A. T. (2013). Effect of Silicon Additions on the Wear Properties of Grey Cast Iron. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 1, 61-67.

Alp, T., Wazzan, A. A. y Yilmaz, F. (2005). Microstructure-Property Relationships in Cast Irons. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 30(2B), 163-175.

Asta, M., Beckermann, C., Karma, A., Kurz, W., Napolitano, R., Plapp, M., Purdy, G., Rappaz, M. y Trivedi, R. (2009). Solidification Microstructures and Solid-State Parallels: Recent Developments, Future Directions. *Acta Materialia*, 57(4), 941-971.

Baranov, A. A. y Baranov, D. A. (2006). On the Modification of Graphitized Cast Iron. *The Physics of Metals and Metallography*, 102(4), 384-390.

Basso, A., Caldera, M., Rivera, G. y Sikora, J. (2012). High Silicon Ductile Iron: Possible Uses in the Production of Parts with “Dual Phase ADI” Microstructure. *ISIJ International*, 52(6), 1130-1134.

Boettinger, W. J., Coriell, S. R., Greer, A. L., Karma, A., Kurz, W., Rappaz, M. y Trivedi, R. (2000). Solidification Microstructures: Recent Developments, Future Directions. *Acta Materialia*, 48(1), 43-70.

Boettinger, W. J., Warren, J. A., Beckermann, C. y Karma, A. (2002). Phase-Field Simulation of Solidification. *Annual Review of Materials Research*, 32, 163-194.

Burbelko, A. A. y Kapturkiewicz, W. (1990). Carbide Formation in Central Zone of Cast Iron Casting. *Solidification of Metals and Alloys*, 16, 41-48.

Burbelko, A., Fraś, E., Gurgul, D., Kapturkiewicz, W. y Sikora, J. (2011). Simulation of the Ductile Iron Solidification Using a Cellular Automaton. *Key Engineering Materials*, 457, 330-336.

- Campbell, J. (2009). A Hypothesis for Cast Iron Microstructures. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 40B(6), 786-801.
- Campbell, P. C., Hawbolt, E. B. y Brimacombe, J. K. (1991). Microstructural Engineering Applied to the Controlled Cooling of Steel Wire Rod: Part III. Mathematical Model-Formulation and Predictions. *Metallurgical Transactions A*, 22A(11), 2791-2805.
- Capdevila, C., Caballero, F. G. y García de Andrés, C. (2005). Neural Network Model for Isothermal Pearlite Transformation. Part II: Growth Rate. *ISIJ International*, 45(2), 238-247.
- Carazo, F. D. (2012). *Modelado Termo-Metalúrgico del Enfriamiento de una Fundición Nodular*. Ph.D. Thesis. Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.
- Carazo, F. D., Dardati, P. M., Celentano, D. J. y Godoy, L. A. (2012a). Thermo-Metallurgical Modeling of Nodular Cast Iron Cooling Process. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43B(6), 1579-1595.
- Carazo, F. D., Dardati, P. M., Celentano, D. J. y Godoy, L. A. (2012b). Modelado de las Transformaciones Difusionales de la Austenita Durante el Enfriamiento Continuo de una Fundición Nodular. *Mecánica Computacional*, 31(12), 1909-1936.
- Catalina, A. V. y Stefanescu, D. M. (1996). Lamellar Growth of Eutectic Equiaxed Grains. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27A(12), 4205-4210.
- Catalina, A., Guo, X., Stefanescu, D. M., Chuzhoy, L. y Pershing, M. A. (2000). Prediction of Room Temperature Microstructure and Mechanical Properties in Gray Iron Castings. *AFS Transactions*, 108, 247-257.
- Catalina, A. V., Sen, S. y Stefanescu, D. M. (2003). A New Analytical Approach to Predict Spacing Selection in Lamellar and Rod Eutectic Systems. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34A(2), 383-394.
- Celentano, D. y Cruchaga, M. (1999). A Thermally Coupled Flow Formulation with Microstructural Evolution for Hypoeutectic Cast-Iron Solidification. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 30B(4), 731-744.
- Celentano, D. J., Cruchaga, M. A. y Schulz, B. J. (2005). Thermal Microstructural Analysis of Grey Cast Iron Solidification: Simulation and Experimental Validation. *International Journal of Cast Metals Research*, 18(4), 237-247.
- Celentano, D. J., Cruchaga, M. A. y Schulz, B. J. (2006). On the Effect of Natural Convection on the Thermal-Microstructural Evolution in Gray Cast-Iron Solidification. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 37B(2), 253-264.

Çetin, A. y Kalkanli, A. (2005). Evaluation of Latent Heat of Solidification of Grey Cast Iron From Cooling Curves. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 44(1), 1-5.

Chaudhari, M. D., Heine, R. W. y Loper Jr, C. R. (1974). Principles Involved in the Use of Cooling Curves in Ductile Iron Process Control. *AFS Transactions*, 82, 431-440.

Chavez, M. R., Amaro, A., Flores, C., Juarez, A. y González-Rivera, C. (2006). Newton Thermal Analysis of Gray and Nodular Eutectic Cast Iron. *Materials Science Forum*, 509, 153-158.

Chvorinov, N. (1940). Theory of Solidification of Castings. *Die Giesserei*, 27, 177-225.

Cochrane, R. F. (2002). Recuperado de <http://core.materials.ac.uk/search/detail.php?id=1402>.

Craig, D. B., Hornung, M. J. y McCluhan, T. K. (2002). In *ASM Metals Handbook Volume 15, Casting*. Metals Park, OH: ASM International.

Darken, L. S. y Smith, R. P. (1951). Thermodynamic Functions of Iron. *Industrial and Engineering Chemistry*, 43, 1815.

Dawson, S., Hollinger, I., Robbins, M., Daeth, J., Reuter, U. y Schulz, H. (2001). The Effect of Metallurgical Variables on the Machinability of Compacted Graphite Iron. *SAE Transactions: Journal of Materials and Manufacturing*, 110, 334-352.

Delvasto, P., Vásquez, E., Sánchez, G., Torres, F. y Quintero Sayago, O. (2011). Enfriamiento de Líquido Hipereutéctico Fe-C-Si: Análisis de Datos Temperatura - Tiempo. *Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica*, 14(28).

Diószegi, A. y Svensson, I. L. (2005). On the Problems of Thermal Analysis of Solidification. *Materials Science and Engineering A*, 413-414, 474-479.

Edalati, K., Akhlaghi, F. y Nili-Ahmadabadi, M. (2005). Influence of SiC and FeSi Addition on the Characteristics of Gray Cast Iron Melts Poured at Different Temperatures. *Journal of Materials Processing Technology*, 160(2), 183-187.

Elkem ASA. (2004). Recuperado de [www.elkem.foundry.com](http://www.elkem.foundry.com).

Fraś, E., Górný, M. y López, H. F. (2005). The Transition from Gray to White Cast Iron during Solidification: Part I. Theoretical Background. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36A(11), 3075-3082.

Fraś, E., Wiencek, K., Górný, M. y López, H. F. (2007). Graphite Nodule and Eutectic Cell Count in Cast Iron: Theoretical Model Based on Weibull Statistics and

Experimental Verification. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38A(2), 385-395.

Fredriksson, H. y Svensson, I. L. (1984). Computer Solidification of the Structure Formed During Solidification of Cast Iron. *MRS Proceedings*, 34, 275.

Gerval, V. y Lacaze, J. (2000). Critical Temperature Range in Spheroidal Graphite Cast Irons. *ISIJ International*, 40(4), 386-392.

Glover, D., Bates, C. E. y Monroe, R. (1982). The Relationships Among Carbon Equivalent, Microstructure and Solidification Characteristics and Their Effects on Strength and Chill in Gray Cast Iron. *AFS Transactions*, 90, 745-757.

Goettsch, D. D. y Dantzig, J. A. (1994). Modeling Microstructure Development in Gray Cast Irons. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25A(5), 1063-1079.

Guzik, E. y Kopyciński, D. (2006). Modeling Structure Parameters of Irregular Eutectic Growth: Modification of Magnin–Kurz Theory. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37A(10), 3057-3067.

Hecht, R. L., Dinwiddie, R. B. y Wang, H. (1999). The Effect of Graphite Flake Morphology on the Thermal Diffusivity of Gray Cast Irons Used for Automotive Brake Discs. *Journal of Materials Science*, 34(19), 4775-4781.

Heine, R. W. (1986). The Fe-C-Si Solidification Diagram for Cast Irons. *AFS Transactions*, 94, 391-402.

Henschel, C. y Heine, R. W. (1971). Some Effects of Oxygen on the Solidification of Cast Irons. *AFS Cast Metals Research Journal*, 7, 93-104.

Hillert, M. (2005). Comments on “Eutectic Solidification of Gray Cast Iron”. *Scripta Materialia*, 52(3), 249-250.

Holmgren, D., Diószegi, A. y Svensson, I. L. (2007). Effects of Carbon Content and Solidification Rate on Thermal Conductivity of Grey Cast Iron. *China Foundry*, 4(3), 210-214.

Jabbari, M. y Hosseinzadeh, A. (2013). Numerical Modeling of Coupled Heat Transfer and Phase Transformation for Solidification of the Gray Cast Iron. *Computational Materials Science*, 68, 160-165.

Jackson, K. A. y Hunt, J. D. (1966). Lamellar and Rod Eutectic Growth. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 236, 1129-1142.

- Jianzhong, L. (1988). Heterogeneous Nuclei of Graphite in Grey Cast Iron. *Materials Science and Technology*, 4(8), 740-744.
- Jiyang, Z. (2009a). Colour Metallography of Cast Iron. *China Foundry*, 6(1), 57-69.
- Jiyang, Z. (2009b). Colour Metallography of Cast Iron. *China Foundry*, 6(2), 152-163.
- Jiyang, Z. (2009c). Colour Metallography of Cast Iron. *China Foundry*, 6(3), 255-267.
- Jiyang, Z. (2010). Colour Metallography of Cast Iron. *China Foundry*, 7(1), 76-88.
- Jiyang, Z. (2011a). Colour Metallography of Cast Iron. *China Foundry*, 8(3), 337-349.
- Jiyang, Z. (2011b). Colour Metallography of Cast Iron. *China Foundry*, 8(4), 447-462.
- Kagawa, A. y Okamoto, T. (1984). Coefficients for Equilibrium Partition of a Third Element Between Solid and Liquid in Iron-Carbon Base Ternary Alloys and Their Relation to Graphitization During Iron-Carbon Eutectic Solidification. *Journal of Materials Science*, 19(7), 2306-2318.
- Kapturkiewicz, W., Fraś, E. y Burbelko, A. A. (2005). Computer Simulation of the Austenitizing Process in Cast Iron with Pearlitic Matrix. *Materials Science and Engineering A*, 413-414, 352-357.
- Kapturkiewicz, W., Fraś, E. y Burbelko, A. A. (2009). Modeling the Kinetics of Solidification of Cast Iron with Lamellar Graphite. *Archives of Metallurgy and Materials*, 54(2), 369-380.
- Kempers, H. (1966). Steelplant Ingot Molds of Nodular Iron. *Giesserei*, 53, 15-18.
- Kermanpur, A., Mahmoudi, S. y Hajipour, A. (2008). Numerical Simulation of Metal Flow and Solidification in the Multi-cavity Casting Moulds of Automotive Components. *Journal of Materials Processing Technology*, 206(1-3), 62-68.
- Khalil-Allafi, J. y Amin-Ahmadi, B. (2011). Influence of Mold Preheating and Silicon Content on Microstructure and Casting Properties of Ductile Iron in Permanent Mold. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 18(3), 34-39.
- Kim, S., Cockcroft, S. L. y Omran, A. M. (2009a). Optimization of the Process Parameters Affecting the Microstructures and Properties of Compacted Graphite Iron. *Journal of Alloys and Compounds*, 476(1), 728-732.
- Kim, S., Cockcroft, S. L., Omran, A. M. y Hwang, H. (2009b). Mechanical, Wear and Heat Exposure Properties of Compacted Graphite Cast Iron at Elevated Temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*, 487(1), 253-257.

- Koçak, Y., Engin, S., Büyük, U. y Maraşlı, N. (2013). The Influence of the Growth Rate on the Eutectic Spacings, Undercoolings and Microhardness of Directional Solidified Bismuthe-lead Eutectic Alloy. *Current Applied Physics*, 13(3), 587-593.
- König, M. (2011). *Microstructure Formation During Solidification and Solid State Transformation in Compacted Graphite Iron*. Ph.D. Thesis. Jönköping University, Sweden.
- Krivanek, R. A. y Mobley, C. E. (1984). A Computer Model for the Solidification of Cast-Iron Chill Tests. *AFS Transactions*, 92, 311-317.
- Kumar, V. y Kumar, A. (2012). Simulation of Cooling Rate of Gray Cast Iron Casting in a Sand Mold and Its Experimental Validation. *Materials Science Forum*, 710, 208-213.
- Labrecque, C. y Gagné, M. (2000). Development of Carbide-Free Thin-Wall Ductile Iron Castings. *AFS Transactions*, 108, 31-38.
- Lacaze, J. y Gerval, V. (1998). Modeling of the Eutectoid Reaction in Spheroidal Graphite Fe-C-Si Alloys. *ISIJ International*, 38(7), 714-722.
- Lacaze, J., Castro, M. y Lesoult, G. (1998). Solidification of Spheroidal Graphite Cast Irons—II. Numerical Simulation. *Acta Materialia*, 46(3), 997-1010.
- Lacaze, J., Valle, N., Theuwissen, K., Sertucha, J., El Adib, B. y Laffont, L. (2013). *Redistribution and Effect of Various Elements on the Morphology of Primary Graphite in Cast Iron*.
- Larrañaga, P. y Sertucha, J. (2010). Estudio Térmico y Estructural del Proceso de Solidificación de Fundiciones de Hierro con Grafito Laminar. *Revista de Metalurgia*, 46(4), 370-380.
- Lee, S., Matlock, D. K. y Van Tyne, C. J. (2011). An Empirical Model for Carbon Diffusion in Austenite Incorporating Alloying Element Effects. *ISIJ International*, 51(11), 1903-1911.
- Lide, D. R. (2010). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (90<sup>th</sup> ed.). Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis.
- Liu, X., Takamori, S. y Osawa, Y. (2004). The Effect of Aluminum Addition on the Damping Capacity of Cast Iron. *Journal of Materials Science*, 39(19), 6097-6099.
- Loper, C. R. y Heine R. W. (1961). Graphite Formation During Solidification of Cast Iron. *AFS Trans*, 69, 583-600.

- Lux, B. y Kurz, W. (1967). *The Solidification of Metals* (Vol. 110). London: The Iron and Steel Institute.
- Magnin, P. y Kurz, W. (1987). An Analytical Model of Irregular Eutectic Growth and Its Application to Fe-C. *Acta Metallurgica*, 35(5), 1119-1128.
- Magnin, P. y Kurz, W. (1988). Competitive Growth of Stable and Metastable Fe-C-X Eutectics: Part II. Mechanisms. *Metallurgical Transactions A*, 19(8), 1965-1971.
- Maijer, D., Cockcroft, S. L. y Patt, W. (1999). Mathematical Modeling of Microstructural Development in Hypoeutectic Cast Iron. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30A(8), 2147-2158.
- Mampaey, F. (1997). Influence of Mould Filling and Natural Convection on the Solidification of Cast Iron. *Advanced Materials Research*, 4-5, 73-88.
- Mizoguchi, T. y Perepezko, J. H. (1997). Nucleation Behavior During Solidification of Cast Iron at High Undercooling. *Materials Science and Engineering A*, 226-228, 813-817.
- Morrogh, H. (1955). Graphite Formation in Grey Cast Irons and Related Alloys. *BCIRA Journal of Research and Development*, 5, 655-673.
- Murakami, T., Inoue, T., Shimura, H., Nakano, M. y Sasaki, S. (2006). Damping and Tribological Properties of Fe-Si-C Cast Iron Prepared Using Various Heat Treatments. *Materials Science and Engineering A*, 432(1-2), 113-119.
- Nastac, L. (2004). *Modeling and Simulation of Microstructure Evolution in Solidifying Alloys*. New York, Boston, Dordrech, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers.
- Nastac, L. y Stefanescu, D. M. (1995). *AFS Transactions*, 103, 329-337.
- Nastac, L. y Stefanescu, D. M. (1997). Stochastic Modelling of Microstructure Formation in Solidification Processes. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 5(4), 391-420.
- Oldfield, W. (1966). A Quantitative Approach to Casting Solidification: Freezing of Cast Iron. *ASM Transactions*, 59, 945-961.
- Pandit, A. S. (2011). *Theory of the Pearlite Transformation in Steels*. Ph.D. Thesis. University of Cambridge, U.K.
- Pandit, A. S. y Bhadeshia, H. K. D. H. (2011a). Mixed Diffusion-controlled Growth of Pearlite in Binary Steel. *Proceedings of the Royal Society A*, 467(2126), 508-521.

- Pandit, A. S. y Bhadeshia, H. K. D. H. (2011b). Diffusion-Controlled Growth of Pearlite in Ternary Steels. *Proceedings of the Royal Society A*, 467(2134), 2948-2961.
- Pedersen, K. M., Hattel, J. H. y Tiedje, N. (2006). Numerical Modelling of Thin-Walled Hypereutectic Ductile Cast Iron Parts. *Acta Materialia*, 54(19), 5103-5114.
- Peroza, G., Figuera, E., Rizzo, N. y Quintero Sayago, O. (2005). Programa Computacional para Evaluar la Solidificación de Hierro Nodular Comercial. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 25(1), 15-22.
- Radzikowska, J. M. (2005). Effect of Specimen Preparation on Evaluation of Cast Iron Microstructures. *Materials Characterization*, 54(4), 287-304.
- Rafii-Tabar, H. y Chirazi, A. (2002). Multi-Scale Computational Modelling of Solidification Phenomena. *Physics Reports*, 365(3), 145-249.
- Rappaz, M., Bellet, M. y Deville, M. (2010). *Numerical Modeling in Materials Science and Engineering*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
- Rickard, J. y Hughes, I. C. H. (1961). Eutectic Structure in White Cast Iron. *BCIRA Journal*, 9(578), 11-25.
- Rickert, A. y Engler, S. (1984). Solidification Morphology of Cast Iron. *MRS Proceedings*, 34, 164-174.
- Riposan, I., Chisamera, M., Stan, S., Hartung, C. y White, D. (2010). Three-Stage Model for Nucleation of Graphite in Grey Cast Iron. *Materials Science and Technology*, 26(12), 1439-1447.
- Rivera, G. L., Boeri, R. E. y Sikora, J. A. (2004). Solidification of Gray Cast Iron. *Scripta Materialia*, 50(3), 331-335.
- Rivera, G. L., Boeri, R. E. y Sikora, J. A. (2005). Reply to Comments on the Solidification of Gray Cast Iron. *Scripta Materialia*, 52(3), 251-252.
- Rivera, G., Calvillo, P. R., Boeri, R., Houbaert, Y. y Sikora, J. (2008). Examination of the Solidification Macrostructure of Spheroidal and Flake Graphite Cast Irons Using DAAS and EBSD. *Materials Characterization*, 59(9), 1342-1348.
- Roula, A. y Kosnikov, G. A. (2008). Manganese Distribution and Effect on Graphite Shape in Advanced Cast Irons. *Materials Letters*, 62(23), 3796-3799.
- Roviglione, A. N. y Biloni, H. (1997). Unidirectional Solidification of Cast Iron: Morphological Changes of Graphite Due to In-Situ Modification. *Advanced Materials Research*, 4-5, 369-376.

Roviglione, A. N. y Hermida, J. D. (2004). From Flake to Nodular: A New Theory of Morphological Modification in Gray Cast Iron. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 35B(2), 313-330.

Schurmann, E. y Fischer, E. (1970). Calorimetric Measurement of Stable and Metastable Solidification in Eutectic Iron-Carbon Alloys. *Giesserei-Forschung*, 22, 39-41.

Schurmann, V. E. y Loblich, H. (1977). The Influence of Freezing Rate and Temperature Gradients on the Formation of Graphite in Eutectic Fe-C and Fe-C-3% Si Alloys. *Giesserei-Forschung*, 29(2), 67-72.

Shaha, S. K., Haque, M. M. y Maleque, M. A. (2010). Prediction of Heat Flow Through Sand Mould and its Verification on the Structure and Property of Gray Cast Iron. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 5(2), 208-213.

Sidjanin, L., Smallman, R. E. y Young, J. M. (1994). Electron Microstructure and Mechanical Properties of Silicon and Aluminium Ductile Irons. *Acta Metallurgica et Materialia*, 42(9), 3149-3156.

Sommerfeld, A., Böttger, B. y Tonn, B. (2008). Graphite Nucleation in Cast Iron Melts Based on Solidification Experiments and Microstructure Simulation. *Journal of Materials Science and Technology*, 24(3), 321-324.

Stefanescu, D. M. (1984). En Fredriksson, H. y Hillert, M., *The Physical Metallurgy of Cast Iron*. Amsterdam: North-Holland.

Stefanescu, D. M. (2005). Classification and Basic Metallurgy of Cast Iron. En *ASM Metals Handbook Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys*. Metals Park, OH: ASM International.

Stefanescu, D. M. (2007). Modeling of Cast Iron Solidification—The Defining Moments. *Metallurgical and Materials Transactions*, 38A(7), 1433-1447.

Stefanescu, D. M. y Kanetkar, C. (1986a). En Srolovitz, D. J., *Computer Simulation of Microstructural Evolution* (pp. 171-188). Warrendale, PA: TMS.

Stefanescu, D. M. y Kanetkar, C. S. (1986b). En Fredriksson, H., *State of the Art of Computer Simulation of Casting and Solidification Processes* (pp. 255-266). E-MRS.

Stefanescu, D. M. y Katz, S. (2008). Thermodynamic Properties of Iron-Base Alloys. En *ASM Metals Handbook Volume 15: Casting*. Metals Park, OH: ASM International.

Stefanescu, D. M., Curreri, P. A. y Fiske, M. R. (1986). Microstructural Variations Induced by Gravity Level During Directional Solidification of Near-Eutectic Iron-Carbon Type Alloys. *Metallurgical Transactions A*, 17A(17), 1121-1130.

- Taha, M. A., El-Mahallawy, N. A., El-Sabbagh, A. M., El-Benawy, T. y Hadla, H. F. (2011). Prediction of Hypoeutectic Gray Iron Microstructure during Solidification and Solid Transformation Using Simple Fourier Model. *Key Engineering Materials*, 457, 293-298.
- Thorgrímsson, J., Fredriksson, H. y Svensson, I. (1987). *Solidification Processing*. London: Institute of Metals.
- Tian, H. y Stefanescu, D. M. (1993). Experimental Evaluation of Some Solidification Kinetics-Related Material Parameters Required in Modeling of Solidification of Fe--C--Si Alloys. En Piwonka, T. S., Voller, V. y Katgerman, L., *Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes* (VI ed., pp. 639-646). TMS.
- Tong, X., Zhou, H., Ren, L., Zhang, W. y Cui, R. (2009). Effects of Graphite Shape on Thermal Fatigue Resistance of Cast Iron with Biomimetic Non-smooth Surface. *International Journal of Fatigue*, 31(4), 668-677.
- Vadiraj, A., Balachandran, G., Kamaraj, M. y Kazuya, E. (2011). Mechanical and Wear Behavior of Quenched and Tempered Alloyed Hypereutectic Gray Cast Iron. *Materials and Design*, 32(4), 2438-2443.
- Van de Velde, C. (2004). *The Hypereutectic Region of the Iron-Carbon Diagram*. Recuperado en Agosto de 2012, de <http://www.ceesvandevelde.eu/hypereutectic.htm>.
- Venugopalan, D. (1990). A Kinetic Model of the  $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Gr}$  Eutectoid Transformation in Spheroidal Graphite Cast Irons. *Metallurgical Transactions A*, 21A(3), 913-918.
- Wolff, H., Engler, S., Schrey, A. y Wolf, G. (2003). Thermophysical Properties of Mold Materials. *Advanced Engineering Materials*, 5(1-2), 55-58.
- Yeh, C., Hwang, W. y Lin, C. (2009). Numerical Simulation on Hardness Distribution for a FC250 Gray Cast Iron Brake Disc Casting and Its Experimental Verification. *Materials Transactions*, 50(11), 2584-2592.
- Zener, C. (1946). Kinetics of the Decomposition of Austenite. *AIME Transactions*, 167, 550-595.